

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

С.С.Бацанов\*, В.И.Галко\*\*, К.В.Папугин\*\*

\*ВНИИФТРИ, Менделеево, Московская область

\*\*НПФ "АГРОСТРОЙ, Москва

Установлены зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и электропроводности поликристаллических неорганических материалов от состава, структуры и размерного фактора. Показано, что при неизменной 3D структуре вещества уменьшение размеров зёрен ведёт к росту диэлектрической проницаемости, достигая в нанокристаллических порошках значений  $\epsilon$  порядка  $10^5$ - $10^6$ .

Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (ДЭП) имеют определяющее значение во многих современных разделах радио- и микроэлектроники для создания миниатюрных конденсаторов большой ёмкости, входных электрических устройств, волновых модуляторов, инфракрасных детекторов, радиопоглощающих покрытий, голографических устройств. Для решения этих задач проведены многочисленные исследования, которые установили зависимости ДЭП от состава и структуры веществ, температуры образцов и размерного фактора. Соответствующие измерения проводились либо на монокристаллических образцах – кристаллах, керамике, стёклах, либо на плёночных материалах. Основные результаты экспериментальных и теоретических исследований представлены в настоящем обзоре.

### Влияние состава и структуры на диэлектрическую проницаемость

Согласно уравнению Моссотти-Клаузиуса общая поляризация вещества, помещённого в электрическое поле

$$P = V \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (1)$$

где  $\epsilon$  – это ДЭП и  $V$  – объём тела. Общая поляризация, как известно, состоит из трёх компонент

$$P = P_o + P_a + P_e \quad (2)$$

где  $P_o$  – ориентационная (поворот полярных молекул),  $P_a$  – атомная (смещение атомов в полярных молекулах) и  $P_e$  – электронная (смещение электронов внутри атомов) составляющие. В твердом теле (где невозможен поворот молекул в решетке)  $P_o = 0$ , в ковалентных молекулах (где нет зарядов на атомах)  $P_a = 0$ , тогда в твердых ковалентных веществах  $P = P_e$ . Поскольку согласно Лорентц – Лоренцу

$$P_e = V \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (3)$$

где  $n$  – показатель преломления, для ковалентных тел получаем  $\epsilon = n^2$  (закон Максвелла), для полярных веществ  $\epsilon > n^2$ ; разница  $\epsilon - n^2$  позволяет определять заряды на атомах (см.[1]).

Из сказанного следует, что для повышения ДЭП следует переходить от ковалентных (которые имеют  $\epsilon < 10$ ) к полярным веществам (у которых, как правило,  $\epsilon > 10$ ). Поэтому в качестве материалов с высокими ДЭП в физике диэлектриков и сегнетоэлектриков используются кристаллические вещества, содержащие в своём составе кислород и, следовательно, полярные связи М–О; наибольшее значение ДЭП среди бинарных окислов имеет  $TiO_2$  в форме рутила, где  $\epsilon = 120$ . На примере кислородных соединений титана впервые было установлено влияние структуры на диэлектрические свойства веществ. Так, в [2] показано, что в кристаллических соединениях состава  $MTiO_3$  в структуре перовскита, где  $M = Ca, Sr, Ba$ ,  $\epsilon$  изменяется от 115 до  $> 1000$ , тогда как в структуре ильменита, где  $M = Mg, Zn, Cd$ ,  $\epsilon$  варьирует от 17 до 62. Это различие в значениях ДЭП объясняется “рыхлостью” структуры перовскита, где ион титана в окружении 6О может смещаться в сторону одного из атомов кислорода (“колебаться”), искажая ближний порядок атомов и создавая внутренние дипольные моменты. В случае  $BaTiO_3$  этот фактор проявляется наиболее наглядно, т.к. данное соединение существует в двух кристаллических формах – в тетрагональной и кубической, причём в первой структуре связи  $Ti-O$  внутри кислородного октаэдра немного различаются у разных атомов кислорода, тогда как в кубической форме, в которую тетраго-

нальная переходит при 130°C, все связи Ti–O одинаковы и  $\epsilon$  на порядок меньше [3]. После установления этого факта работы для создания материалов с высокими ДЭП сосредоточились на синтезе веществ перовскитной структуры с максимальным искажением кристаллической решётки. Колоссальные значения ДЭП получены в недавно синтезированных веществах именно с такой структурой: в  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{11.7}\text{F}_{0.3}$   $\epsilon > 6 \times 10^3$  [4], в  $\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4}\text{TiO}_3$   $\epsilon \approx 1.2 \times 10^4$  [5], в  $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$   $\epsilon > 10^5$  [6], в  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  [7]  $\epsilon = 3.6 \times 10^5$ , в  $\text{Sr}_2\text{TiMnO}_6$   $\epsilon \sim 10^5$  [8], наконец, в  $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$  достигнуто значение  $\epsilon \sim 10^6$  [9].

Кроме изложенных классических объяснений этих результатов с позиций геометрического искажения кристаллической решётки, в последнее время особенности ДЭП ряда кристаллических соединений интерпретируются и с точки зрения электронных процессов [10,11].

### **Влияние размерного фактора на диэлектрическую проницаемость**

Если влияние состава и структуры на ДЭП веществ определено достаточно надёжно и дискуссии идут только о механизме явления, то в отношении влияния дисперсности материала высказываются прямо противоположные мнения в трактовке экспериментальных результатов по зависимости ДЭП материалов от размеров их частиц.

Так, все опубликованные теоретические расчёты указывают на уменьшение ДЭП при сокращении размеров кристаллических зёрен или толщины плёнки [12-15]. В основе этих расчётов лежит тот факт, что по мере дробления частиц их структура будет всё более приближаться к молекулярному состоянию, что приведёт к росту ковалентности связи и, следовательно, к сближению  $\epsilon$  и  $n^2$  (см. выше). Поскольку, согласно уравнению Мосса [16],

$$\epsilon^2 \times E_g = \text{const} \quad (4)$$

где  $E_g$  – ширина запрещённой зоны, а  $E_g$ , как правило, растёт при переходе от макро- к нано-материалам [17,18], вывод об уменьшении ДЭП при уменьшении размеров частиц представляется обоснованным. Экспериментальные данные тоже вроде подтверждают такое заключение. Так, по данным [19]

тонко-дисперсный  $\text{BaTiO}_3$  имеет меньшую ДЭП, чем крупнозернистый материал. Танг [20] отмечает, что  $\epsilon$  ( $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ ) также уменьшается по мере уменьшения размера зерна. Аналогичное поведение ДЭП наблюдается при уменьшении размеров плёнки  $\text{SrTiO}_3$  [21].

Вместе с тем, в литературе имеются и прямо противоположные заключения о влиянии размеров зёрен на ДЭП. Так, по данным [22]  $\epsilon(\text{CdS})$  увеличивается обратно пропорционально объёму частиц. Керамика  $\text{BaTiO}_3$  с размером частиц в 1 мкм имеет большую ДЭП, чем крупнозернистый материал [23]. В работе [24] установлено, что нано-размерный GaN имеет гораздо большую ДЭП, чем крупный порошок. Аналогичное увеличение  $\epsilon$  наблюдается при уменьшении размеров частиц  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [25].

Чем обусловлены эти противоречия, каково на самом деле влияние размеров частиц ( $r$ ) на ДЭП поликристаллических материалов? Приведенные выше теоретические оценки зависимости  $\epsilon = f(r)$  справедливы при соблюдении двух условий: 1) атомная структура при дроблении твёрдого тела остаётся неизменной, 2) кратность химической связи при уменьшении размера зерна не изменяется. В действительности, при дроблении кристаллического тетрагонального  $\text{BaTiO}_3$  наблюдается фазовый переход в кубическую форму (с низкой  $\epsilon$ ) не при  $130^\circ\text{C}$ , а значительно раньше: при достижении  $r \leq 0.1$  мкм это превращение осуществляется уже при комнатной температуре [26,27]. Таким образом, наблюдаемое на опыте в титанатах понижение ДЭП при уменьшении размеров зёрен фактически обусловлено снижением температуры фазового перехода тетрагональной в кубическую фазу; в кристаллах других структур зависимость носит прямо противоположный характер. Что касается 2-го условия, то появившиеся при диспергировании кристалла свободные (разорванные) ковалентные связи поверхностных атомов могут замыкаться на соседние атомы и образовывать двойные связи. Это имеет место, например, в нано-кристаллическом алмазе, поверхность которого содержит  $\pi$ -связи, обладающие высокой электронной проводимостью, в результате чего при уменьшении размера частиц  $E_g$  не увеличивается, а падает [28,29].

Кроме указанных объективных причин, в ряде случаев выводы делаются на основе неправильной трактовки результатов опыта или даже некорректного проведения самого эксперимента. Так, в работе [30] утверждается, что в нано-кремнии ДЭП увеличивается с 6.27 до 8.29 при увеличении размера частиц с 1.7 до 2.4 нм, однако в том же направлении уменьшается плотность порошка с 85% до 66%. Оставляя без рассмотрения вопрос о точности определения плотности порошка ( $\rho$ ), нанесённого на подложку, и размера его частиц ( $r$ ) весовым методом (?), из приведенной авторами таблицы экспериментальных данных следует, что наблюдаемый рост ДЭП обусловлен изменением именно плотности упаковки порошка. Так при переходе от образца *B* к *C*, и от *C* к *D*,  $r$  увеличивается одинаково – на 0.1 нм, а рост  $\epsilon$  происходит по-разному – на 0.41 и 0.16, т.к. по-разному падает при этом плотность – на 5% и 3%, и расчёты  $\epsilon$  по формуле Луйгенга

$$\epsilon_{\text{ex}}^{1/3} = (1 - \rho)\epsilon_{\text{Si}}^{1/3} + \rho\epsilon_{\text{air}}^{1/3} \quad (5)$$

сразу приводят к скачку ДЭП при росте пористости материала. В работе [31] отмечался рост  $\epsilon(\text{CdS})$  при уменьшении  $r$  с 10 до 8 нм, причём измерения ёмкости конденсаторным методом проводились на спрессованных под давлением 50 МПа таблетках порошков без указания плотности образцов. Поскольку достигнуть 100% плотности запрессовки при таком давлении в этом материале невозможно, различия в пористости исследуемых образцов могут изменить не только абсолютные значения ДЭП, но и их относительный порядок  $\epsilon$  при изменении размеров частиц.

Учитывая сказанное, в наших работах [32-35] было изучено влияние размеров кристаллических зёрен на ДЭП порошков с использованием иммерсионного метода при точном определении пористости материалов, и на примерах алмаза, кремния и ионных кристаллов LiF, NaCl, KBr, показано, что уменьшение размеров частиц закономерно увеличивает ДЭП, достигая при переходе к нано-материалам величин порядка  $10^5$ - $10^6$ . Эти результаты были объяснены закономерным изменением (сокращением) расстояний между поверхностными атомами по сравнению с межатомными расстояниями в сле-

дующем более глубоком слое (см.[36-38]), что вызывает деформацию координационного полиэдра и возникновение соответствующих дипольных моментов, ведущих к росту ДЭП. Разницы расстояний между соседними слоями атомов в кристаллических зёрнах порошков значительно – на один или даже два порядка – больше, чем в тетрагональной фазе  $\text{BaTiO}_3$ , следовательно, величины дипольных моментов и рост ДЭП должны быть значительно больше. Наличие поверхностных дипольных моментов в дисперсном алмазном порошке привело к ориентации полярных молекул в контактирующих с ним жидкостях [32]. Существенно, что этот вывод относится только к веществам 3D-структур, тогда как ДЭП кристаллов со слоистой или молекулярной решёткой не зависят от размеров частиц, т.к. здесь между слоями атомов или молекулами действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы и диспергирование тел не сказывается на длинах химических связей атомов и потому не влияет на ДЭП [35].

### **Диэлектрические проницаемости композитов**

Повышение ДЭП веществ, как правило, сопровождается ростом проводимости, что снижает область практического применения этих материалов. Эффективным методом снижения проводимости является создание композиций из веществ с высокими ДЭП и совершенными диэлектриками, коими являются полимерные органические материалы. В этом случае проводящие частицы веществ с высокими ДЭП будут окружены совершенными диэлектриками, что изолирует их и предотвратит передачу тока. В работе [39] приводится обзор исследований по синтезу и свойствам полимерных композитов, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , с высокими технологическими характеристиками. Расчёты авторов показали, что существование сильного электростатического взаимодействия между  $\text{Al}^{3+}$  (из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и отрицательными зарядами атомов кислорода, входящими в состав полимеров, на контактной границе, приводит к росту дипольного момента и поляризации, и соответственно к повышению ДЭП. Этот эффект зависит от поверхности порошка и

максимальным будет у нано-частиц неорганической компоненты. В зависимости от соотношения компонент можно получать разные значения ДЭП и проводимости. Такой приём был использован в работе [40], где BaTiO<sub>3</sub> запрессовывался во фторсодержащие полмеры в объёмной концентрации от 3.6 до 50%. Авторы [41] внедряли углеродные нано-трубки (УНТ) в полиэтилен и установили, что эффективность однослойных УНТ диаметром ~ 4.8 нм и длиной ~ 4.3 мкм на два порядка больше, чем у многослойных трубок диаметром ~ 90 нм и длиной ~ 5.6 мкм. При заполнении матрицы однослойными нано-трубками на 4.5 % получена  $\epsilon = 100$ . Аналогичные по составу композиты исследовались в [42], где установлено повышение сопротивления от  $10^3$  до  $10^6$  Ом/см при уменьшении весовой концентрации УНТ от 0.75 до 0.1%.

Колоссальные значения ДЭП детонационного алмаза, установленные в работах нашего коллектива, делают весьма перспективными его композиты с фторсодержащими полимерами для получения материалов с высокими ДЭП и низкой проводимостью.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бацанов С.С. Диэлектрические методы изучения химической связи // Усп. хим. 1982. Т. 51. № 7. С.1201-1224.
2. Вул Б.М. Вещества с высокой и сверхвысокой диэлектрической проницаемостью // Усп. физ. наук. 1967. Т. 93. № 11. С.541-552 (воспроизведено с сокращением из журнала Электричество. 1946. №3. С.12)
3. Smith M.B., Page K., Siegrist Th., et al. Crystal Structure and the Paraelectric-to-Ferroelectric Phase Transition of Nanoscale BaTiO<sub>3</sub> // J.Am.Chem.Soc. 2008. V. 130. № 22. P. 6955–6963.
4. Smith A.E., Calvarese T.G., Sleight A.W., Subramanian M.A An anion substitution route to low loss colossal dielectric CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> // J. Solid. State Chem. 2009. V. 182. № 2. P. 409-411.

5. *Subramanian M.A., Li D., Duan N., et al.* High Dielectric Constant in  $ACu_3Ti_4O_{12}$  and  $ACu_3Ti_3FeO_{12}$  Phases // *J.Solid.State Chem.* 2000. V.151. № 2. P. 323-325.
6. *Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch., et.al.* Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. № 12. 122903.,
7. *Biškup N., de Andrés A., Martinez J.L., Perca C.* Origin of the colossal dielectric response of  $Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3$  // *Phys.Rev.* 2005. V.B72. № 2. P. 024115.
8. *Meher K.R.S.P., Varma K.B.R.,* Colossal dielectric behavior of semiconducting  $Sr_2TiMnO_6$  ceramics. // *J. Appl. Phys.* 2009. V.105. № 3. P. 034113.
9. *Valdez-Nava Z., Guillemet-Fritsch S., Tenailleau Ch., et al.* Colossal dielectric permittivity of  $BaTiO_3$ -based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering // *J.Electroceram.* 2009. V. 22. P.238–244.
10. *Lunkenheimer P., Bobnar V., Pronin A.V., et al.* Origin of apparent colossal dielectric constants // *Phys.Rev.* 2002. V. B66. P.052105
11. *Lunkenheimer P., Fichtl R., Ebbinghaus S.G., Loidl A.* Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  // *Phys.Rev.* 2004. V. B70. P. 172102.
12. *Wang L.-W., Zunger A.* Dielectric Constants of Silicon Quantum Dots // *Phys. Rev.Lett.* 1994. V.73. №7. P. 1039-1042.
13. *Sun C.Q., Sun X.W., Tay B.K., et al.* Dielectric suppression and its effect on photoabsorption of nanometric semiconductors // *J. Phys.* 2001. V. D34. P. 2359-2362
14. *Delerue C., Lannoo M., Allan G.* Concept of dielectric constant for nanosized Systems // *Phys.Rev.* 2003. V. B68. P. 115411.
15. *Delerue C., Allan G.* Effective dielectric constant of nanostructured Si layers // *Appl.Phys.Lett.* 2006. V. 88. № 17. P.173117.
16. *Moss T.S.* A Relationship between the Refractive Index and the Infra-Red Threshold of Sensitivity for Photoconductors // *Proc. Phys. Soc.* 1950. V. B63. № 3. P.167-175.



17. *Roduner E.* Size matters: why nanomaterials are different // *Chem.Soc.Rev.* 2006. V. 35. № 7. P.583-592.
18. *Batsanov S.S.* Experimental Foundations of Structural Chemistry, Moscow Univ. Press, 2008.
19. *Luan W., Gao L., Kawaoko H., et al.,* Fabrication and characteristics of fine-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics by spark plasma sintering // *Ceram.Intern.* 2004. V. 30. № 3. P.405-410,
20. *Tang X.-G.* Effect of grain size on the electrical properties of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> relaxor ferroelectric ceramics // *J.Appl.Phys.* 2005. V. 97. P. 034109.
21. *He S., Li Y., Liu X., et al.* Correlations between grain size and nonlinear dielectric properties of as-deposited SrTiO<sub>3</sub> thin films // *Thin Solid Films.* 2005. V. 478. № 1-2. P.261-264.
22. *Abdulkhadar M., Thomas B.* Study of dielectric properties of nano-particles of cadmium sulphide // *Phys.Status Solidi.* 1995. V. a150. № 2. P.755-762.
23. *Kim H.T., Han Y.H.* Sintering of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> // *Ceram.Intern.* 2004. V. 30, № 7. P. 1719-1723,
24. *Xu Y.P., Wang W.Y., Zhang D.F., Chen X.L.* Dielectric properties of GaN nanoparticles // *J.Mater.Sci.* 2001. V. 36. № 18. P.4401-4403,
25. *George M., Nair S.S., Malini K.A., et al.,* Finite size effects on the electrical properties of sol-gel synthesized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders: deviation from Maxwell-Wagner theory and evidence of surface polarization effects // *J. Phys.* 2007. V. D40. P.1593-1602.
26. *Uchino K., Sadanaga E., Hirose T.* Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate // *J.Am.Ceram.Soc.* 1989. V.72. № 8. P.1555-1558.
27. *Li X., Shih W.-H.* Size Effects in Barium Titanate Particles and Clusters // *J.Am.Ceram.Soc.* 1997. V. 80. № 11. P.2844-2852,
28. *Hirai H., Terauchi V., Tanaka M., Kondo K.* Band gap of essentially fourfold-coordinated amorphous diamond synthesized from C<sub>60</sub> fullerene // *Phys.Rev.* 1999. V. B60. No 9. P. 6357-6361.

29. *Алексенский А.Е., Осипов В.Ю. Вуль А.Я. и др.* Оптические свойства слоев наноалмазов // ФТТ. 2001. Т.43. № 1. С.140-145.
30. *Pan K., Sun C.Q., Chen T.P., et al.* Dielectric suppression of nanosolid silicon // Nanotechnology. 2004. V.15. P.1802-1806.
31. *Zhou S.-M.* Dielectric properties of phase-size-control CdS nanoparticles // Phys.Status Solidi. 2003. V.a200. № 2. P.423-428.
32. *Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М.* Ориентационная поляризация молекулярных жидкостей при контакте с кристаллами алмаза // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т.88. № 9. С. 686-687.
33. *Гаврилкин С.М., Поярков К.Б., Мацевич Б.В., Бацанов С.С.* Диэлектрические свойства алмазных порошков // Неорган.матер. 2009. Т. 45. № 9. С. 1055-1056.
34. *Поярков К.Б., Гаврилкин С.М., Бацанов С.С.* О поляризации ионных кристаллов // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 11. С. 2185-2186.
35. *Бацанов С.С., Поярков К.Б., Гаврилкин С.М.* Влияние атомной структуры на диэлектрические свойства наноматериалов // Доклады Академии наук. 2009. Т. 428. № 3. С. 322-324.
36. *Pan L.K., Sun C.Q., Tay B.K., et al.* Photoluminescence of Si Nanosolids near the Lower End of the Size Limit // J.Phys.Chem. 2002. V. B106. № 45. P. 11725-11727.
37. *Sun C.Q., Tay B.K., Zheng X.T., et al.* Bond-order–bond-length–bond-strength correlation mechanism for the shape-and-size dependence of a nanosolid // J. Phys.Cond.Matter. 2002. V. 14. № 34. P.7781-7796.
38. *Okazawa T., Nishimura T., Kido Y.* Surface structure and lattice dynamics of KI (001) studied by high-resolution ion scattering combined with molecular dynamics simulation // Phys. Rev., B66, 125402, 2002.
39. *Jacob R., Jacob A.P., Mainwaring D.E.* Mechanism of the dielectric enhancement in polymer–alumina nano-particle composites // J.Mol.Struct. 2009. V. 933. P. 77-85.
40. *Yildirim F.A., Ucurum C., Schlieve R.R., Bauhofer W.* Spin-cast composite

- gate insulation for low driving voltages and memory effect in organic field-effect transistors // *Appl.Phys.Lett.* 2007. V.90. P. 083501.
41. *S.H.Park, P.Thielemann, P.Asbeck, P.R.Bandaru.* Enhanced dielectric constants and shielding effectiveness of, uniformly dispersed, functionalized carbon nanotube composites // *Appl.Phys.Lett.*, 2009. V.94. № 24. P.243111.
42. *E.T.Thostenson, S.Ziaee, T.-W.Chou.* Processing and electrical properties of carbon nanotube/vinyl ester nanocomposites // *Composit. Sci.Techn.* 2009. V.69. P. 801–804.