

Температурные зависимости диэлектрических свойств литий-титановой ферритовой керамики

© А.В. Малышев, В.В. Пешев, А.М. Притулов

Томский политехнический университет,
634034 Томск, Россия

E-mail: peshev@tpu.ru

(Поступила в Редакцию 10 декабря 2002 г.
В окончательной редакции 13 мая 2003 г.)

Выполнены измерения температурных зависимостей действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости керамической литий-титановой ферритовой керамики в частотном интервале 10^2 – 10^6 Hz при различных амплитудах измерительного сигнала и уровнях постоянного напряжения смещения. Обнаружены резкие изменения диэлектрических характеристик керамики в узких температурных интервалах. Предполагается участие в поляризационных процессах релаксаторов, переориентация которых обусловлена туннельными переходами электронов внутри пар „двухвалентный ион железа–трехвалентный ион металла“. Возможно, что при определенных условиях переориентация релаксаторов может иметь коллективный характер.

Удельная проводимость σ и комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ^* существенно влияют на распространение электромагнитных волн в феррите и, следовательно, определяют функциональные свойства приборов, изготовленных на основе феррита. В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных исследованию электрофизических свойств ферритов [1–10]. Зависимости σ и ϵ^* от частоты f и температуры T для поликристаллических ферритов принято интерпретировать в рамках модели межслоевой поляризации [1] и межслоевой поляризации с участием поверхностных состояний межзеренных границ [2]. Одной из основных причин возникновения межслоевой поляризации является процесс электропереноса, поэтому механизм электропереноса влияет на ее характеристики. Считают, что электроперенос осуществляется либо движением носителей заряда по примесной зоне [3,4], либо прыжками носителей по локализованным энергетическим уровням за счет электрон-фононного взаимодействия [5]. Прыжковый механизм электропереноса в феррите связывают с наличием двухвалентных ионов железа и электронными переходами между ионами переменной валентности, например, $\text{Fe}^{2+} + \text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Me}^{2+}$ [6]. Установлено, что чем больше концентрация Fe^{2+} , тем больше проводимость и тем больше ϵ' . Исходя из этого, полагают, что такие переходы ответственны как за электроперенос заряда, так и за поляризацию [7–9]. В таком случае можно не привлекать модель Купса, так как перезарядка пар ионов $\text{Fe}^{2+} + \text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Me}^{2+}$ уже является процессом переориентации диполей в переменной поле. Поскольку компоненты пары являются кристаллообразующими ионами, большое значение ϵ' можно объяснить большой концентрацией пар. Если в таких парах переход электрона осуществляется путем туннелирования с участием фононов, то можно ожидать, что характеристическое время поляризации будет зависеть не только от температуры, но и от длительности

действия поляризующего поля (в случае переменного поля — от его частоты) и его напряженности.

Известно, что при большой концентрации электрических диполей возможно спонтанное образование электрических доменов. Поскольку содержание Fe^{2+} изменяется в широких пределах, концентрация диполей также может быть различной. Можно предположить, что большие значения ϵ в феррите обусловлены (наряду с межслоевой поляризацией) поляризацией либо в результате индивидуальной перезарядки пар, либо перезарядкой пар в составе спонтанно образовавшихся электрических доменов, либо перезарядкой пар в составе доменов, возникновение которых индуцировано электрическим полем.

В настоящей работе проводится изучение температурных зависимостей $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ для Li–Ti-феррита на различных частотах и амплитудах измерительного сигнала при наличии и отсутствии постоянного напряжения смещения с целью определения возможного механизма релаксационной поляризации.

Объектом исследования служили ферриты состава $\text{Li}_{0.649}\text{Fe}_{1.598}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.051}\text{O}_4$ с добавкой 0.22 wt% Bi_2O_3 , синтезированные по керамической технологии в производственных условиях и спеченные на воздухе при $T = 1280$ K в течение 120 min. После спекания проводилась двухсторонняя шлифовка образцов от исходной толщины $d = 1$ до 0.22 mm. Образцы имели форму таблеток диаметром 13 mm, на поверхность которых термическим испарением в вакууме наносились серебряные контакты. Диаметр измерительного контакта составлял 5 mm. Таблетки с контактами подвергались нормализующему отжигу при $T = 570$ K в течение $t = 1$ h. Магнитная температура Кюри T_C для данной ферритовой керамики равна 575 K. Проводились измерения емкости C и активной проводимости G , т.е. проводимости, обусловленной как током проводимости, так и той частью тока поляризации, которая совпадает

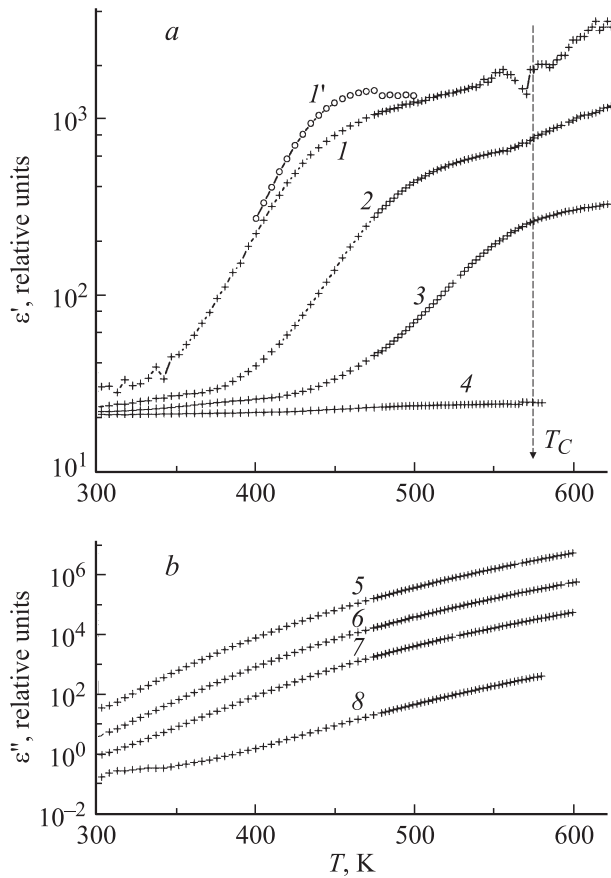


Рис. 1. Температурные зависимости ϵ' (a) и ϵ'' (b), полученные с $U_{\text{test}} = 56$ мВ на различных частотах (f , Hz: 10^2 — 1', 1, 5; 10^3 — 2, 6; 10^4 — 3, 7; 10^6 — 4, 8) в процессе нагревания (1–8) и охлаждения (1').

по фазе с электрическим полем. Температурный интервал измерений составлял 300–600 К. Нагревание и охлаждение образцов в процессе измерений осуществлялось со скоростью 2 К/мин. Частота измерительного сигнала была $f = 100, 10^3, 10^4$ (мост Е7-14) и 10^6 Hz (мост Е7-12). Значения ϵ' и ϵ'' вычислялись по общеизвестным формулам: $\epsilon' = C \cdot d / (S \cdot \epsilon_0 \cdot \text{tg } \delta = G / (\omega \cdot C)$, $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg } \delta$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ω — круговая частота поляризующего поля, $\text{tg } \delta$ — тангенс угла диэлектрических потерь.

На рис. 1 представлены температурные зависимости ϵ' , ϵ'' , измеренные при амплитуде измерительного сигнала $U_{\text{test}} = 56$ мВ. Из рис. 1, a видно, что процесс поляризации имеет не менее двух стадий и что уровень насыщения (ϵ'_{sf}) величины $\epsilon' = F(T)$ на низкотемпературной стадии зависит от частоты и уменьшается с ее увеличением. Далее будем рассматривать только наиболее четко выраженную низкотемпературную стадию. Отсутствие релаксационных пиков на зависимостях $\epsilon'' = F(T)$ (рис. 1, b) свидетельствует о том, что ток проводимости значительно превышает активную составляющую релаксационного тока. Температурные зависимости проводимости $C(T)$, из которых рассчитывались значе-

ния ϵ'' , практически не зависят от частоты. Измерения проводили как в процессе нагревания, так и в процессе охлаждения образцов. Кривые $\epsilon'' = F(T)$ совпадают для прямого и обратного температурного хода. Зависимости $\epsilon' = F(T)$ имеют незначительный гистерезис на частоте 100 Hz, которые уменьшается с увеличением частоты.

Отметим, что температурные зависимости ϵ' достаточно хорошо можно аппроксимировать в рамках модели межслоевой поляризации. Поскольку в этом случае доминирующей причиной является ток проводимости, энергия активации E_a релаксационного процесса должна быть равной энергии активации $E_{a\sigma}$ процесса электропереноса. Значение E_a , полученное из $\epsilon'(T)$ в рамках этой модели, равно 0.36–0.38 eV. Однако зависимости $\epsilon''(T)$ можно описать только с энергией активации $E = (0.7–0.74)$ eV $> E_a$. Поскольку и $E_a \neq E_{a\sigma}$, и температурные зависимости проводимости образцов $G(T)$ практически одинаковы для разных частот, экспериментальные зависимости ϵ' , ϵ'' и большие значения ϵ' нельзя объяснить межслоевой поляризацией.

Данные рис. 1, a невозможно объяснить в рамках модели Дебая, так как ϵ'_{sf} зависит от частоты. Напомним, что в этой модели постоянная времени $\tau(T)$ релаксационного процесса не зависит от длительности поляризующего импульса напряжения и, следовательно, от частоты измерительного сигнала, поэтому величина ϵ'_{sf} равна статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и не зависит от f , даже если существуют распределения для E_a и предэкспоненциального множителя τ_0 . Таким образом, когда $\tau(T) = \text{const}(f)$, для любой частоты измерительного сигнала всегда (теоретически) существует температурный интервал, в котором практически все релаксаторы участвуют в переориентации и величина ϵ' достигает значения одного и того же значения ϵ_s .

Если же поляризация обусловлена переориентацией электрических доменов в сегнетоэлектриках [11] или релаксаторов, переориентация которых связана с туннелированием носителей заряда [5] между центрами локализации, то количество диполей, участвующих в этом процессе, ограничивается длительностью действия поляризующего поля. В таком случае ϵ'_{sf} является убывающей функцией частоты, что и видно из рис. 1, a.

Чтобы изучить влияние напряженности поляризующего поля, были получены температурные зависимости ϵ' , ϵ'' , измеренные в тех же частотах при амплитуде измерительного сигнала $U_{\text{test}} = 2800$ мВ (рис. 2). Из рис. 2, a видно, что зависимости $\epsilon' = F(T)$ имеют значительный гистерезис на частоте 100 Hz, который уменьшается с увеличением частоты. Наблюдается аномальное поведение, которое заключается в резком уменьшении значений ϵ' (кривые 1, 1', начиная с $T = 550$ К).

Наличие значительного гистерезиса зависимости $\epsilon' = F(T)$ и резкое падение значений ϵ' (кривые 1, 1' на рис. 2, a) свидетельствуют о том, что феррит, возможно, обладает свойствами, подобными сегнетоэлектрическим свойствам. Однако эти особенности наблюдаются только

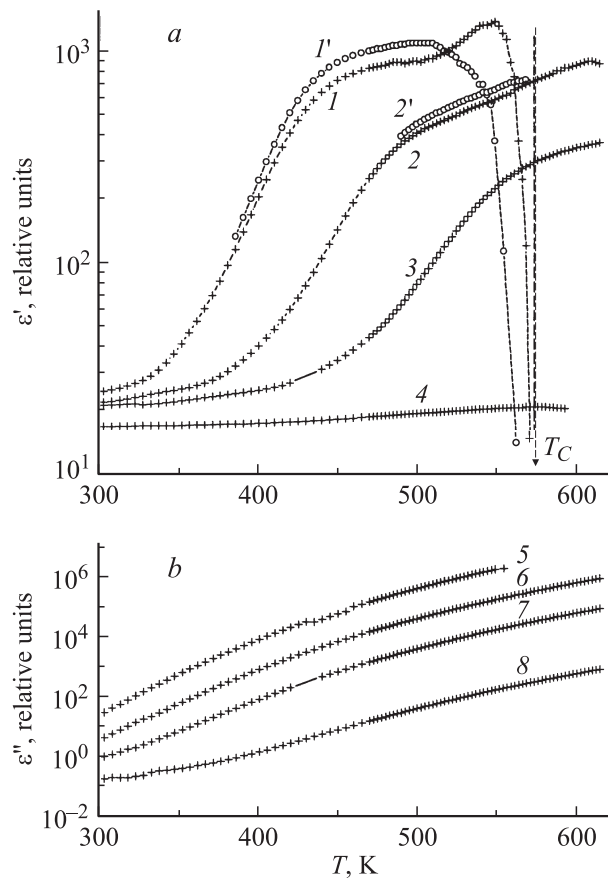


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ' (a) и ϵ'' (b), полученные с $U_{test} = 2800$ mV на различных частотах (f , Hz: 10^2 — 1', 1, 5; 10^3 — 2', 2, 6; 10^4 — 3, 7; 10^6 — 4, 8) в процессе нагревания (1–8) и охлаждения (1'–8').

при больших значениях $U_{test} = 2.8$ V и большой длительности действия поля ($F = 100$ Hz). При приложении переменного поля с большой напряженностью и низкой частотой в определенные промежутки времени может достигаться достаточно высокая концентрация диполей, ориентированных в одном направлении. Взаимодействие между диполями в эти интервалы времени может привести в появлению особенностей поляризации, связанных с коллективным характером переориентации диполей и, возможно, к образованию электрических доменов. Таким образом, мы полагаем, что особенности температурных зависимостей ϵ' обусловлены коллективным характером переориентации диполей в течение некоторой части полупериода переменного поля. Иными словами, электрическое поле периодически индуцирует состояние системы диполей, подобное сегнетоэлектрическому состоянию.

Исходя из изложенного выше, интересно получить температурные зависимости диэлектрических свойств при приложении к образцу постоянного поляризирующего напряжения U_p и переменного измерительного сигнала $U_{test} = 56$ mV $< U_p$. В этом случае измерительный сигнал не изменяет состояния системы диполей и является

только тестовым сигналом, а концентрация диполей ориентированных постоянным полем, не зависит от частоты измерительного сигнала. Ожидается, что с приложением U_p особенности на температурных зависимостях диэлектрических характеристик будут иметь место и при $f > 100$ Hz (в отличие от данных рис. 1, где U_{test} тоже равно 56 mV).

На рис. 3 представлены зависимости $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$, полученные при малом значении U_{test} с $U_p = 0-0.3$ V в процессах нагревания и охлаждения. Измерения проводились с шагом по температуре, равном 2 градуса. Действительно, эти зависимости при $U_p \neq 0$ имеют значительный температурный гистерезис. На кривых $\epsilon'(TR)$ и $\epsilon''(T)$, полученных в процессе нагревания при $U_p \neq 0$, наблюдается скачкообразное увеличение ϵ' и уменьшение ϵ'' в одном и том же температурной интервале 460–530 K. Существуют значения температуры T_{start} и T_{end} , при которых соответственно начинаются и заканчиваются резкие изменения диэлектрических характеристик, причем значения T_{end} монотонно убывают с увеличением U_p . Аналогичные особенности имеют место на температурных зависимостях диэлектрических характеристик, полученных на частоте 10 kHz (рис. 4). Как ожидалось, значения T_{start} и T_{end} при $f = 10$ kHz

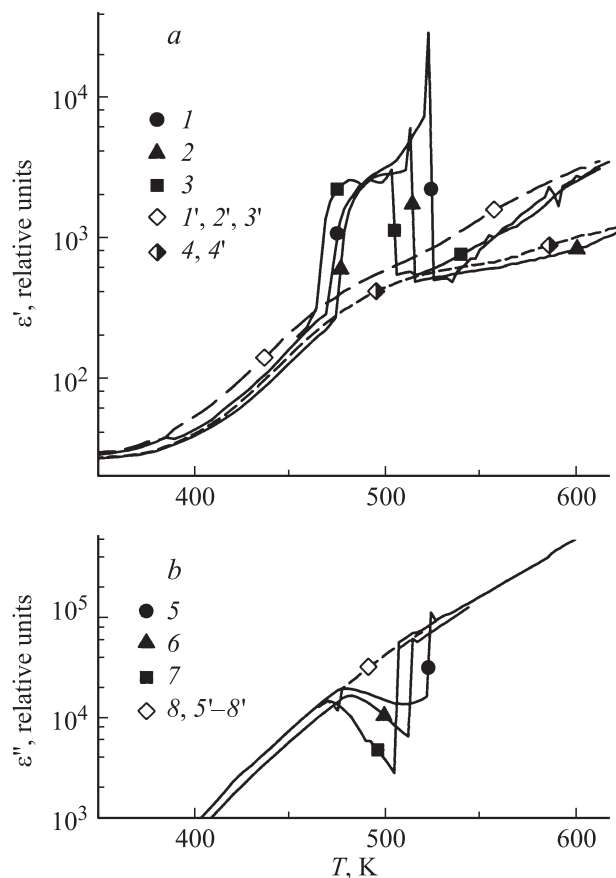


Рис. 3. Температурные зависимости ϵ' (a) и ϵ'' (b), полученные при $U_{test} = 56$ mV, $f = 10^3$ Hz в процессе нагревания (1–8) и охлаждения (1'–8'); U_p (V): 0.2 — 1, 5, 1', 5', 0.25 — 2, 6, 2', 6', 0.3 — 3, 7, 3', 7' и 0 — 4, 8, 4', 8'.

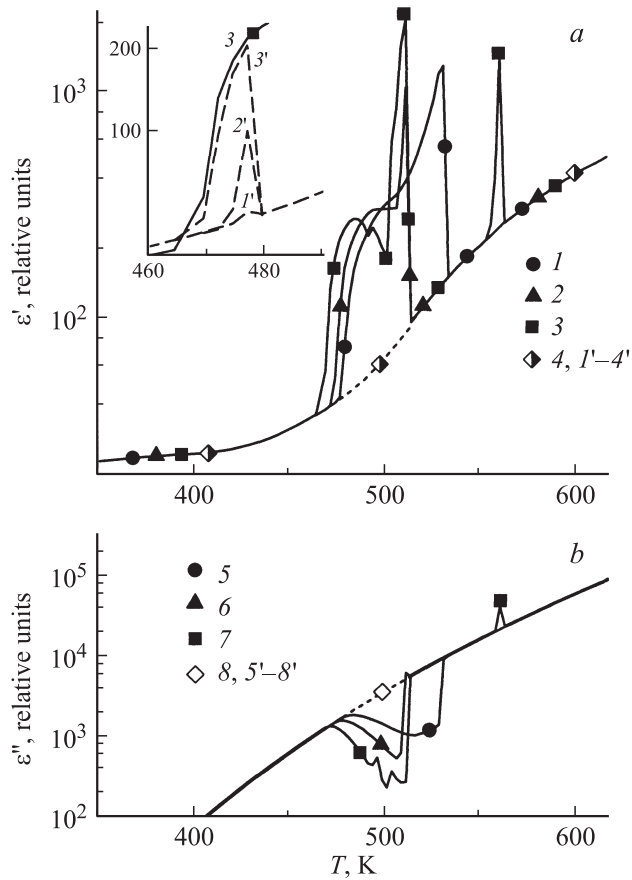


Рис. 4. Температурные зависимости ε' (a) и ε'' (b), полученные при $U_{\text{test}} = 56 \text{ mV}$, $f = 10^4 \text{ Hz}$ в процессе нагревания (1–8) и охлаждения (1'–8'); U_p (V): 0.2 — 1, 5, 1', 5', 0.25 — 2, 6, 2', 6', 0.3 — 3, 7, 3', 7' и 0 — 4, 8, 4', 8'. На вставке показаны особенности зависимостей $\varepsilon'(T)$, измеренных в процессе охлаждения (1'–3'). Также для сравнения представлена часть кривой 3.

равны таким значениям при $f = 1 \text{ kHz}$, т.е. T_{start} и T_{end} зависят от U_p и не зависят от f при малом значении U_{test} . На вставке показаны особенности зависимостей $\varepsilon'(T)$, измеренных в процессе охлаждения.

Итак, установлено, что энергия активации релаксационной поляризации не равна энергии активации процесса переноса заряда, а проводимость не зависит от частоты, т.е. вклад межслоевой поляризации в формирование высоких значений ε' в исследованных частотном и температурном интервалах является малым. Обнаружены резкие изменения диэлектрических характеристик керамики в узких температурных интервалах. Особенности температурных зависимостей диэлектрических характеристик, возможно, обусловлены коллективным характером переориентации диполей, причем такой характер поляризации, по-видимому, индуцирован электрическим полем.

Список литературы

- [1] G.G. Koops. Phys. Rev. **83**, 1, 121 (1951).
- [2] V.P. Miroshkin, Ya.I. Panova, V.V. Pasyukov. Phys. Stat. Sol (a) **66**, 779 (1981).
- [3] Е.П. Свирина. Изв. АН СССР. Серия физ. **34**, 6, 1162 (1970).
- [4] Ш.Ш. Башкиров, А.Д. Либерман, В.В. Парфенов, В.И. Сивянский. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **15**, 3, 516 (1979).
- [5] F.K. Lotgering. J. Phys. Chem. Sol. **25**, 1, 95 (1964).
- [6] V.P. Miroshkin, Ya.I. Panova, T.V. Stakhieva. Phys. Stat. Sol. (a) **66**, 503 (1981).
- [7] A.V. Ramana Reddy, G. Ranga Mohan, D. Ravinder, B.S. Boyanov. J. Mat. Sci. **34**, 3169 (1999).
- [8] G. Ranga Mohan, D. Ravinder, A.V. Ramana Reddy, B.S. Boyanov. Materials Letters **40**, 39 (1999).
- [9] Radha, D. Ravinder. Indian Journal of Pure & Applied Physics **33**, 74 (1995).
- [10] M.A. El Hiti. J. Magn. Magn. Mater. **192**, 305 (1999).
- [11] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981) 736 с.