

04,08

Диэлектрический отклик легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} : \text{Ru}$ в переменном электрическом поле

© В.Т. Аванесян, К.И. Пайма

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 февраля 2016 г.)

Приведены результаты исследования частотных зависимостей емкости и тангенса угла диэлектрических потерь кристаллов силленита $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных рутением, на переменном токе. В интервале частот $5 \cdot 10^2 - 10^5$ Hz установлена дисперсия диэлектрических коэффициентов недебаевского типа и обнаружено резонансное явление. Поляризационные процессы, протекающие в исследуемых образцах, обусловлены релаксаторами, связанными с металл-кислородными вакансиями и структурными элементами, включающими $6s^2$ неподеленную пару электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания 24/14-ПГЗ.

1. Введение

Кубические кристаллы титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ВТО), принадлежащие симморфной пространственной группе I23, обладают уникальным сочетанием физических свойств, перспективных в прикладном значении — электрооптической активностью, значительной фотопроводимостью в видимой и ближней инфракрасной областях спектра и фоторефракцией [1,2]. К одному из эффективных способов повышения фоторефрактивной чувствительности кристаллов силленитной группы относится организация соответствующей дефектной структуры, одним из важных условий существования которой является присутствие примесей. Известно [3], что легирование силленитов определенными элементами может повышать или снижать фотоэлектрическую чувствительность, а также изменять оптические параметры и свойства. Допирование кристалла ВТО металлом платиновой группы рутением (Ru) [4] улучшает его чувствительность и скорость отклика в ближней инфракрасной области спектра. Факторами влияния в этом случае являются определенная концентрация примеси, ее валентное состояние, распределение и положение, занимаемое атомами примеси в структуре кристалла.

Высокое удельное сопротивление силленитов, малая подвижность носителей заряда и наличие широкого спектра локальных состояний обуславливают необходимость применения для их изучения методов, являющихся традиционными как для полупроводников, так и для диэлектриков. Под действием ряда внешних воздействий, например неоднородного освещения поверхности, в фоторефрактивном кристалле может происходить накопление пространственного заряда, обуславливающего, в частности, оптическую память материала [5]. К эффективным методам изучения динамики формирова-

ния зарядовых состояний в кристаллической структуре можно отнести исследование поведения электрических параметров материала на переменном токе [6]. Несмотря на широкую область применения и большой объем выполненных исследований физических свойств кристаллов ВТО, изучению их диэлектрических характеристик уделено недостаточно внимания.

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты изучения процессов диэлектрической поляризации легированных кристаллов титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} : \text{Ru}$ в условиях варьирования частоты электрического поля.

2. Методика эксперимента

Изготовление объемных однородных монокристаллов ВТО проводилось методом TSSGM (top seeded solution growth method [7]) в смешанной атмосфере (85% воздуха и 15% аргона) вдоль кристаллографического направления [001]. Легирование синтезированных кристаллов выполнялось при добавлении в исходный расплав оксида RuO_2 . Концентрация примеси в выращенных кристаллах, установленная методом атомно-абсорбционной спектроскопии, составляла величину порядка $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Изготовленные кристаллические образцы имели форму пластинок размером $7 \times 6 \times 3 \text{ mm}$, параллельных грани (100), и проходили оптическую полировку.

Для определения диэлектрических характеристик в диапазоне частот $f = 5 \cdot 10^2 - 10^5$ Hz применялся прецизионный измеритель иммитанса E7-20 при амплитудном значении тестового напряжения 1 V. В качестве электродов применялась проводящая паста AquaDag E. Все диэлектрические измерения выполнялись при температуре $T = 300 \text{ K}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В ходе выполнения настоящей работы были проведены исследования частотной зависимости емкости C и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), т.е. параметров, определяющих значения компонентов комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (где ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая компоненты ϵ^* соответственно) монокристаллических образцов ВТО, легированных рутением. На рис. 1 приведена частотная зависимость емкости, монотонное уменьшение значений которой в исследуемой области частот свидетельствует о проявлении достаточно слабой релаксационной дисперсии диэлектрической проницаемости ϵ' . Наблюдаемое изменение характера поведения функции $C(f)$ на частотах измерения $f > 3 \cdot 10^4$ Hz может указывать на возникновение резонансного эффекта, причиной которого является формирование в кристаллической структуре барьерных слоев на собственных дефектах дислокационного типа [8]. Согласно [9], толщина указанных слоев d и скорость дрейфа носителей заряда $v_{\text{др}}$ определяют частоту колебаний волны концентрации

$$v = v_{\text{др}}/2d, \quad (1)$$

которая может также коррелировать с частотой перезарядки локальных состояний разной глубины. Толщина рассматриваемого слоя и степень его обеднения носителями зависят от напряженности и частоты электрического поля, при совпадении величины которой со значением v может наблюдаться явление резонанса, приводящее к возрастанию емкости.

Форма экспериментальной кривой $\text{tg } \delta(f)$ для исследуемого образца ВТО (рис. 2) характеризует частотное изменение диэлектрических потерь с учетом вкладов релаксационного механизма и электропроводности кристалла [10]. При $f = 2.5 \cdot 10^3$ Hz кривая $\text{tg } \delta(f)$ проходит через слабовыраженный максимум, а затем носит спадающий характер. На рис. 3 представлена частотная

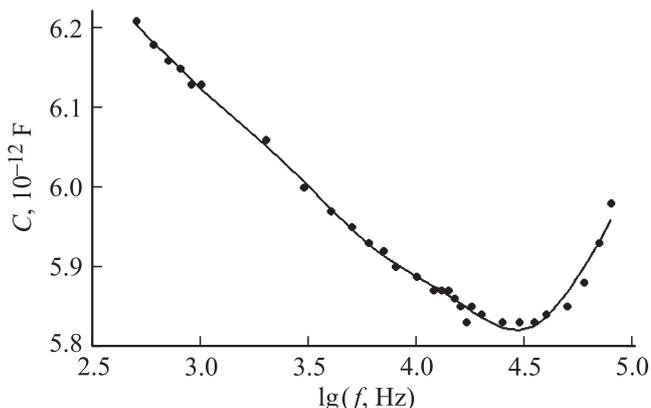


Рис. 1. Частотная зависимость емкости кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ru}$.

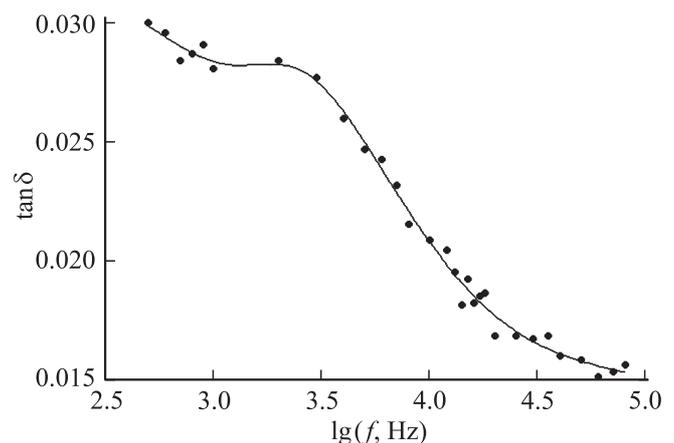


Рис. 2. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ru}$.

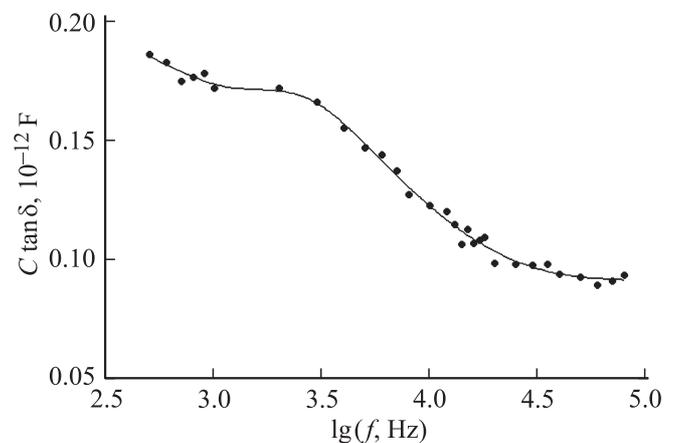


Рис. 3. Частотная зависимость произведения $C \text{tg } \delta$ для кристаллического образца $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ru}$.

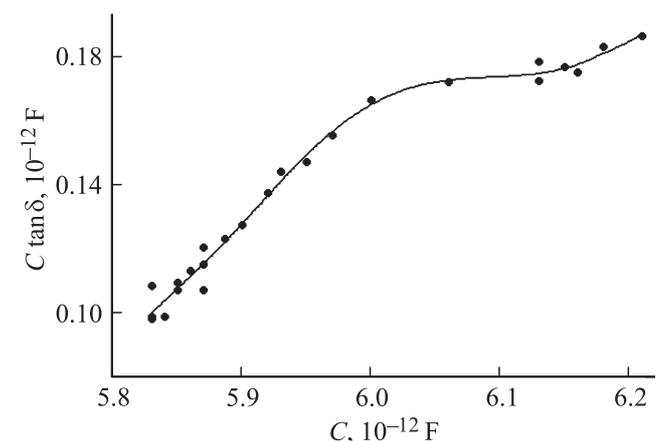


Рис. 4. Диаграмма $C \text{tg } \delta - C$ для кристалла ВТО, легированного рутением.

зависимость произведения $C \cdot \text{tg } \delta$, величина которого пропорциональна фактору потерь $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg } \delta$. Дисперсионная кривая $\epsilon''(f)$ во всем изученном частотном диапазоне также характеризуется отрицательной дис-

персией. На рис. 4 приведена функциональная зависимость $C \operatorname{tg} \delta(C)$, соответствующая диаграмме $\varepsilon''(\varepsilon')$, где $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$, а $\varepsilon' \propto C$. Наблюдаемый искаженный дисперсионный спектр $\varepsilon''(\varepsilon')$ в исследуемой области частот включает зависимости, близкие к линейным, что, согласно [11], допускает интерпретацию, отражающую процесс переноса носителей заряда прыжкового характера. Вместе с тем, полученная диаграмма свидетельствует о наличии набора релаксирующих элементов, отличающихся временами релаксации и способных взаимодействовать друг с другом [12].

Анализ структурных особенностей кристаллической решетки ВТО [13,14] обнаруживает значительное влияние присутствия $6s^2$ электронов неподеленной пары, принадлежащей катионам V^{3+} , на высокую поляризуемость структуры силленита, формирование дефектных центров и соответствующих локальных состояний в запрещенной зоне. Как известно [15–17], оксидные соединения с содержанием неподеленной пары могут обладать высоким дипольным моментом благодаря ассиметричной конфигурации электронного облака и обуславливать, таким образом, координации, приводящие к нецентрированным или полярным кристаллическим структурам.

Активность поляризационных процессов связана также с генерацией вакансий кислорода в структуре ВТО при возрастании дефицита катионов Ti и соответственно увеличении концентрации дефектов стехиометрии кристалла [13]. В этом случае роль указанных дефектов заключается в реализации релаксационной квазидипольной поляризации, вклад которой усиливается при легировании ВТО примесью Ru, замещающей Ti в кислородном тетраэдре. Вместе с тем, возможность существования рутения, по крайней мере, в девяти валентных состояниях [18], допускает замещение катионов висмута в искаженных кислородных октаэдрах указанной примесью.

В состав квазидиполей, участвующих в ориентационной поляризации, входят также кислородные вакансии, захватившие электроны, способные перемещаться по кристаллу. При этом среднее значение дипольного момента релаксирующих комплексов, согласно [19], может быть определено как

$$p_0 \approx \sqrt{\frac{36kT(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{n\varepsilon_\infty}}, \quad (2)$$

где ε_s и ε_∞ — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости соответственно, а k — постоянная Больцмана.

4. Выводы

В ходе выполнения работы были получены частотные зависимости диэлектрических параметров монокристаллических образцов титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$,

легированных рутением, в знакопеременном электрическом поле. В исследуемых фоторефрактивных кристаллах, в области частот измерительного напряжения $5 \cdot 10^2 - 10^5$ Hz установлена дисперсия диэлектрических коэффициентов, отвечающая релаксационному характеру поляризационного процесса недебаевского типа. Интерпретация низкочастотного диэлектрического отклика учитывает примесный фактор, а также участие релаксаторов, включающих как собственные дефекты кристаллической решетки, формирующие квазидиполи (металл-кислородные комплексы) при замещении катионов металла в структуре ВТО, так и образования, содержащие ионы V^{3+} с неподеленной электронной парой.

Авторы выражают признательность профессору М.М. Господинову (Институт физики твердого тела Болгарской академии наук) за предоставленные образцы монокристаллов.

Список литературы

- [1] О.В. Кобозев, С.М. Шандаров, Р.В. Литвинов, Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков. ФТТ **40**, 2037 (1998).
- [2] М.Г. Кистенева, Е.С. Худякова, С.М. Шандаров, А.С. Акрестина, В.Г. Дю, Ю.Ф. Каргин. Квант. электроника **45**, 685 (2015).
- [3] V. Marinova, E. Goovaerts. Bulg. Chem. Commun. **45**, 218 (2013).
- [4] V. Marinova, S.H. Lin, V. Sainov, M. Gospodinov, K.Y. Hsu. J. Opt. A **5**, S500 (2003).
- [5] I.P. Huignard, F. Hicheron. Appl. Phys. Lett. **29**, 591 (1976).
- [6] И.С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. Наука, М. (1968). 464 с.
- [7] M. Gospodinov, S. Haussühl, P. Sveshtarov, S. Dobрева, A. Sampil. Mater. Res. Bull. **27**, 1415 (1992).
- [8] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев, М.В. Мурадов, Ф.М. Мамедов. ЖТФ **82**, 153 (2012).
- [9] Р.Н. Бекимбетов. Неорг. материалы **38**, 953 (2002).
- [10] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. Материалы электронной техники. Высш. шк., М. (1986). 368 с.
- [11] А.К. Jonsher. Universal relaxation law. Chelsea Dielectrics Press, London (1995). 415 p.
- [12] Т.В. Панченко, Л.М. Карпова, В.М. Дуда. ФТТ **42**, 671 (2000).
- [13] A. Lima, M. Lalic. J. Phys.: Condens. Matter. **25**, 495 505 (2013).
- [14] В.Т. Аванесян, Н.М. Абрамова. ФТТ **57**, 2112 (2015).
- [15] V.T. Avanesyan, V.A. Bordovskii, S.A. Potachev. J. Non-Cryst. Solids **305**, 136 (2002).
- [16] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, S.A. Potachov. Wiley Encyclopedia of electrical and electronics online, photo-dielectric effect. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (2001). P. 44.
- [17] В.Т. Аванесян, М.П. Севрюгина. ФТТ **53**, 881 (2011).
- [18] И.Л. Кнуниязц. Химическая энциклопедия. Сов. энциклопедия, М. (1998).
- [19] В.М. Пашков, Ю.М. Поплавко, В.М. Скориков. ФТТ **26**, 844 (1984).