

# Низкочастотный динамический отклик висмут-стронциевого феррита $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$

© А.А. Пронин, В.И. Торгашев\*, А.А. Буш\*\*, Б.П. Горшунов, А.А. Волков, А.С. Прохоров

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Москва, Россия

\* Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,  
Ростов-на-Дону, Россия

\*\* Институт информатики Московского государственного института радиотехники, электроники и автоматики,  
Москва, Россия

E-mail: apronin@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 26 мая 2008 г.)

Впервые выполнены панорамные измерения динамического отклика поликристаллических образцов перовскитоподобного твердого раствора  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  в диапазоне частот 10 Hz–1 GHz при температурах 100–300 K. Рассматриваются эффект „колоссальной диэлектрической проницаемости“ и влияние электрических контактов на результаты измерений. Показано, что частотные зависимости диэлектрической проницаемости и динамической проводимости образцов  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  могут быть описаны в рамках модели универсального диэлектрического отклика (UDR).

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-02-16199-а и 08-02-00549-а) и программы Президиума РАН „Квантовая макрофизика“.

PACS: 72.80.Ng, 73.40.Ns, 77.22.Gm, 77.84.Bw

## 1. Введение

Интерес к изучению материалов, демонстрирующих „колоссальную диэлектрическую проницаемость“ (CDC — colossal dielectric constant), в первую очередь обусловлен возможностью создания на их основе новых классов микроэлектронных устройств, например таких, как емкостные элементы динамической памяти с произвольным доступом [1]. Однако, несмотря на многочисленные сообщения о наблюдении больших значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon \geq 10^4$  в диэлектрических или относительно высокоомных полупроводниковых материалах, в том числе таких, как  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [2,3],  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{2.7}\text{BO}_{7.33}$  [4],  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  [5],  $\text{LaTiO}_3$  [6] или  $\text{CdF}_2$  [7], вопрос о природе механизма усиления поляризуемости подобных систем является предметом дискуссий. Так, в [8] утверждается, что высокие значения диэлектрической проницаемости в достаточно широком температурном диапазоне (что важно с точки зрения практического применения) должны иметь электронное происхождение, причем к числу наиболее вероятных микроскопических механизмов относятся формирование волн зарядовой плотности, электронное сегнетоэлектричество или близость системы к переходу металл–диэлектрик. В то же время CDC в таких веществах, как  $\text{CdF}_2$ ,  $\text{La}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{SrNbO}_{3.41}$  или  $\text{Gd}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$ , по мнению авторов [8], в основном обусловлена релаксационными эффектами в обедненных слоях в окрестности контактов, используемых для измерений импеданса на радиочастотах, или на границах зерен в поликристаллических или керамических образцах.

Известно, что релаксационные механизмы дебаевского типа приводят к появлению ступенек на частотной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$  и динамической проводимости  $\sigma(\omega)$  в ограниченном частотном интервале (1–2 декады), в то время как в большинстве упомянутых выше систем наряду с особенностями частотных зависимостей диэлектрического отклика, характерных для максвелл-вагнеровской релаксации, наблюдается заметный дополнительный дисперсионный вклад в более широком диапазоне частот. Подобное поведение может свидетельствовать о наличии широкого спектра времен релаксации и обычно хорошо описывается в рамках модели универсального диэлектрического отклика (UDR — universal dielectric response) [9]. Подчеркнем, что эмпирические формулы UDR позволяют не только количественно интерпретировать экспериментально наблюдаемое увеличение проводимости образцов с ростом частоты ( $\sigma \sim \omega^s$ ,  $s < 1$ ) [4,6,8], но и высокие абсолютные значения низкочастотной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \sim \omega^{s-1}$ ).

Ранее в [10] методами оптической и субмиллиметровой спектроскопии нами была исследована дисперсия диэлектрических констант в висмут-стронциевом феррите  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  — перовскитоподобном твердом растворе с переменной валентностью. Обнаружено большое несоответствие диэлектрических проницаемостей, измеренных контактным способом ( $\epsilon \approx 5000$  на частоте 1 kHz) и с помощью бесконтактных квазиоптических методов ( $\epsilon \approx 45$  в ТГц-диапазоне). Для выяснения этого вопроса в настоящей работе впервые выполнены панорамные измерения динамического отклика на поликристаллическом образце  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  в широком частотном диапазоне 10 Hz–1 GHz при температурах 100–300 K.

## 2. Методика эксперимента

Образцы  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  получены методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом на установке УРН-2-3П с дальнейшей перекристаллизацией по методике, описанной в [11]. Рентгенографический анализ образцов не выявил наличия примесей посторонних фаз, а измеренная плотность  $6.5 \text{ g/cm}^3$  близка к расчетной для кубической фазы  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{FeO}_{2.75}$  с размером элементарной ячейки  $3.946(2) \text{ \AA}$ . Для измерений использовались диски с диаметром  $\sim 8 \text{ mm}$  и с толщиной  $\sim 0.7 \text{ mm}$ .

Комплексный импеданс образцов измерялся с помощью установки на базе моста переменного тока QuadTech 7600 (рабочая частота от 10 до  $10^6 \text{ Hz}$ ) и анализатора импеданса HP4191A (частоты от  $10^6$  до  $10^9 \text{ Hz}$ ) с комплектом вставок для измерений при низких температурах. Температурные зависимости проводимости образца на постоянном токе измерялись с помощью электрометра Keithley 6517A.

Поскольку для измерений в радиочастотном диапазоне необходимо использовать контакты к образцу, которые могут вносить дополнительный вклад в измеряемый сигнал, сопоставимый с вкладом от образца, измерения в обычно применяемой „конденсаторной“ геометрии электродов были проведены для нескольких типов контактов, включая два типа токопроводящей краски и блокирующие контакты, в качестве которых использовалась тонкая ( $20 \mu\text{m}$ ) пленка из диэлектрика с малыми потерями в исследуемом диапазоне частот (тефлон). Таким образом, сравнивая результаты различных измерений, можно оценить вклад от контактов в том или ином частотном и температурном интервале. С этой же целью измерения проводимости на постоянном токе проводились как двухконтактным методом в той же геометрии контактов, что и при измерениях на переменном токе, так и стандартным методом Ван-дер-Пау.

Отметим, что образование переходов Шоттки в окрестности металлических контактов не только увеличивает общее сопротивление системы „контакты + образец“ на постоянном токе и приводит к фиктивной дисперсии максвелл-вагнеровского типа [6–8], но и может существенно исказить результаты вследствие нелинейности контактов и, как следствие, зависимости измеряемого импеданса от уровня тестового сигнала. С целью дополнительной проверки корректности проведения измерений двухконтактным методом были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) проводящих контактов в двух- и четырехточечном режиме (точки и линии на рис. 1). Из данных рис. 1 следует, что, во-первых, основной вклад в нелинейность ВАХ вносят именно контакты: при измерениях стандартным четырехточечным методом изменение сопротивления при увеличении напряжения от  $200 \text{ mV}$  до  $2 \text{ V}$  не превышает 2–3% и может объясняться эффектом разогрева образца вследствие сильной температурной зависимости сопротивления (рост сопротивления в окрестности нулевого напряжения связан с увеличением погрешности измерений при вычислении сопротивления по

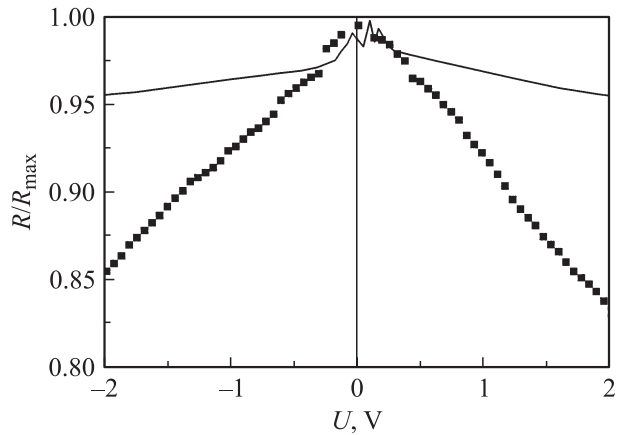


Рис. 1. Зависимость сопротивления образца  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  на постоянном токе от напряжения при использовании двухконтактного (точки) и четырехконтактного (линии) режимов измерений.

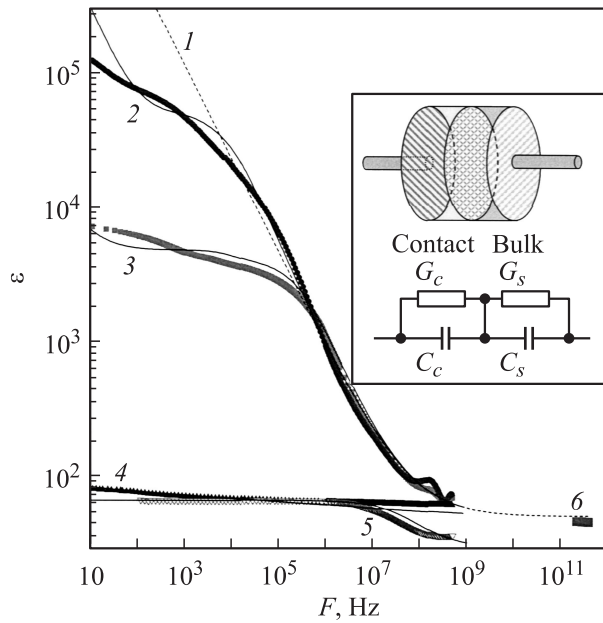
формуле  $R = U/I$ ). Во-вторых, даже при измерении двухконтактным методом с учетом рабочего диапазона напряжений измерителей импеданса ( $< 1 \text{ V}$ ) абсолютная погрешность измерения вряд ли превышает 15–20%, что существенно меньше наблюдаемых дисперсионных эффектов.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты измерений частотных зависимостей диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{eff}}(F)$  и динамической проводимости  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  образца  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  для различных типов контактов при температурах  $T = 100$  и  $300 \text{ K}$  приведены на рис. 2,3 соответственно. Для сравнения там же представлены данные измерений  $\epsilon(F)$  и  $\sigma(F)$  при комнатной температуре бесконтактным способом в ТГц-диапазоне из работы [10]. Поскольку в наших экспериментах для характерных размеров измерительного конденсатора выполнялось соотношение  $\sqrt{S} \gg d$ , где  $S$  — площадь обкладок, а  $d$  — расстояние между обкладками, радиочастотные значения  $\epsilon_{\text{eff}}(F)$  и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  (включающие импеданс контактов) рассчитывались из непосредственно измеряемых емкости  $C$  и проводимости  $G$  по стандартным формулам

$$\sigma = \frac{Gd}{S}, \quad \epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 S}. \quad (1)$$

Как следует из данных рис. 2,3, в случае использования проводящих контактов (кривые 2 и 3) при комнатной температуре наблюдаются „гигантские“ абсолютные значения  $\epsilon_{\text{eff}} \sim 10^4 - 10^5$  в низкочастотной области и сильная дисперсия как  $\epsilon_{\text{eff}}(F)$ , так и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  практически во всем исследованном диапазоне частот (за исключением насыщения на кривых  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  при  $F < 1 \text{ kHz}$ ). Для блокирующих контактов (кривые 5)

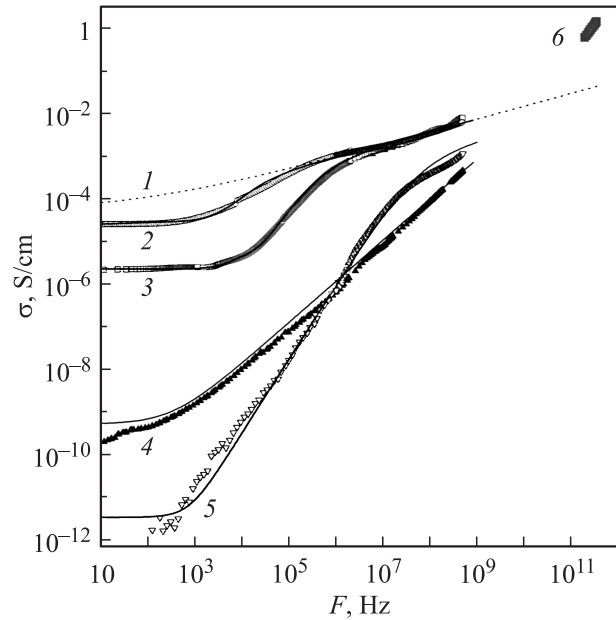


**Рис. 2.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$ . Кривая 1 (пунктирная линия) — диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_s$  образца в модели UDR; 2, 3 — эффективная диэлектрическая проницаемость образца  $\epsilon_{\text{eff}}$  с учетом проводящих контактов различного типа; 4 —  $\epsilon_{\text{eff}}$  при температуре 100 K; 5 —  $\epsilon_{\text{eff}}$  с использованием блокирующих контактов; 6 — диэлектрическая проницаемость в субмиллиметровом диапазоне (по данным [10]). Точки соответствуют экспериментальным данным (все кривые, кроме 4, получены при  $T = 300$  K), линии — расчет диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{eff}}$  в модели UDR (с учетом вклада контактов). На вставке изображена эквивалентная схема измерения „эффективного“ импеданса образца с учетом вклада от контактов.

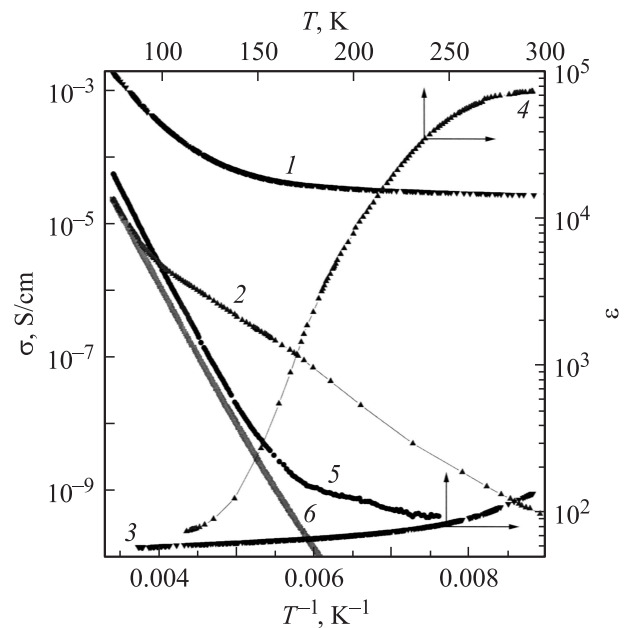
дисперсия  $\epsilon_{\text{eff}}(F)$  обнаружена только в узком диапазоне частот  $10^7 - 10^8$  Hz, в то время как  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  практически во всем диапазоне  $10^2 - 10^9$  Hz увеличивается с ростом частоты. При низкой температуре  $T = 100$  K дисперсия  $\epsilon_{\text{eff}}(F)$  практически отсутствует, а  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  демонстрирует близкий к линейному рост на частотах от  $10^2$  до  $10^9$  Hz.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{eff}}(T)$  и динамической проводимости  $\sigma_{\text{eff}}(T)$  для проводящих контактов на фиксированных частотах  $F = 100$  Hz и 20 MHz и данные по статической проводимости представлены на рис. 4. Температурное поведение динамического отклика (кривые 1-4 на рис. 4) вполне согласуется с результатами кривых 2 на рис. 2, 3. Видно, что при температурах порядка 120 K и ниже  $\epsilon_{\text{eff}}(F)$  для обеих частот практически совпадают, в то время как  $\sigma_{\text{eff}}(T)$  существенно различаются по абсолютной величине, и это различие увеличивается с понижением температуры. На частоте  $F = 100$  Hz  $\sigma_{\text{eff}}(T \sim 300$  K) практически совпадает с  $\sigma_{\text{dc}}$ , измеренной двухконтактным методом, а по абсолютной величине оказывается несколько меньше статической проводимости, измеренной методом Ван-дер-Пау.

Качественно поведение исследуемой системы (для случая проводящих контактов) можно представить следующим образом. Отметим, что статическая проводимость приконтактного барьерного слоя  $G_c$  сравнима с объемной проводимостью образца  $G_s$  (кривые 5 и 6 на рис. 4), в то время как типичная толщина та-



**Рис. 3.** Частотные зависимости динамической проводимости  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$ . Обозначение кривых то же, что на рис. 2.



**Рис. 4.** Температурные зависимости динамической проводимости (1, 2) и диэлектрической проницаемости (3, 4)  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$ , а также температурные зависимости статической проводимости (5, 6). 1, 3 — 20 MHz, 2, 4 — 100 Hz. Статическая проводимость измерена четырехконтактным (5) и двухконтактным (6) методом.

кого слоя ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) гораздо меньше толщины образца ( $\sim 1 \text{mm}$ ). Отсюда можно сделать вывод (см. (1)), что проводимость этого слоя как минимум на порядок выше (а при условии незначительно различающейся диэлектрической проницаемости емкость приконтактного слоя  $C_c$  также гораздо больше емкости образца  $C_s$ ). Считая, что комплексная проводимость эквивалентной схемы „контакты + образец“ (см. вставку на рис. 2) определяется формулой

$$Y = G_{\text{eff}} + i\omega C_{\text{eff}} = \left( \frac{1}{G_c + i\omega C_c} + \frac{1}{G_s + i\omega C_s} \right)^{-1}, \quad (2)$$

получим, что вычисляемое из  $C_{\text{eff}}$  с использованием (1) значение  $\varepsilon_{\text{eff}}$  в пределе низких частот окажется сильно завышенным, а на частотных зависимостях  $\varepsilon_{\text{eff}}(F)$  и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  будут наблюдаться характерные релаксационные „ступеньки“. При понижении температуры сопротивление как контактов, так и образца (и соответственно время релаксации) увеличивается по близкому к активационному закону (кривые 5, 6 на рис. 4), что приводит к быстрому сдвигу этих особенностей в область низких частот, а значение диэлектрической проницаемости оказывается близким к полученному бесконтактными методами значению  $\varepsilon \sim 70$  (рис. 2).

Обращает на себя внимание то, что экспериментальные частотные зависимости  $\varepsilon_{\text{eff}}(F)$  и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  (рис. 2, 3, кривые 2, 3) включают ряд особенностей, не учитываемых описанной выше стандартной картиной максвелл-вагнеровской релаксации, которая определяется формулой (2) в предположении не зависящих от частоты параметров  $G$  и  $C$ . Во-первых, вне областей сильной дисперсии, отвечающей характерному времени релаксации двухслойной системы (2), наблюдается заметный рост  $\varepsilon_{\text{eff}}(F)$  при  $F \rightarrow 0$  и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  при  $F \geq 1 \text{MHz}$ . И, во-вторых, максимальная дисперсия для  $\varepsilon_{\text{eff}}(F)$  и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  обнаруживается в разных частотных интервалах (соответственно около 1–10 MHz и 10–100 kHz), в то время как для стандартного релаксационного механизма эти интервалы должны совпадать.

Количественный анализ подтверждает вывод о невозможности смоделировать формулой (2) поведение частотных зависимостей  $\varepsilon_{\text{eff}}(F)$  и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  системы для случая проводящих контактов, считая величины проводимости и диэлектрической проницаемости контактов и образца не зависящими от частоты. Более того, даже если предположить, что параметры барьера Шоттки, образующегося в приконтактной области, также описываются стандартной релаксационной функцией

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \sigma = \sigma_{\text{DC}} + \frac{\Delta\sigma}{1 + (\omega\tau)^2} \varepsilon_0 \omega^2 \tau, \quad (3)$$

все равно не удастся с удовлетворительной точностью описать экспериментальные данные рис. 2, 3.

Можно показать, что хорошее совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей  $\varepsilon_{\text{eff}}(F)$  и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  получается в том случае, если диэлектрический отклик

образца описывается в рамках модели UDR [9]

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \tan\left(\frac{\pi s}{2}\right) \sigma_0 \omega^{s-1} / \varepsilon_0, \quad \sigma = \sigma_{\text{DC}} + \sigma_0 \omega^s. \quad (4)$$

Результаты численного моделирования  $\varepsilon_{\text{eff}}(F)$  и  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  изображены сплошными линиями на рис. 2, 3. Емкость и проводимость контактов  $C_c$  и  $G_c$  в (2) определялась по формулам (1) и (3), емкость и проводимость образца  $C_s$  и  $G_s$  — по формулам (1) и (4). Значения  $\varepsilon_{\infty} = 45$  и  $\sigma_{\text{DC}} = 55 \mu\text{S/cm}$  были взяты из данных измерений в ТГц-диапазоне и на постоянном токе соответственно, а толщина приконтактного слоя и величины  $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau$ ,  $\sigma_0$  и  $s$  являлись подгоночными параметрами. Исходя из полученных значений параметров модели UDR  $\sigma_0 = 8.5 \mu\text{S/cm}$  и  $s = 0.3$ , можно рассчитать частотную зависимость диэлектрического отклика образца (пунктирная кривая 1 на рис. 2, 3 для температуры  $T = 300 \text{K}$ ). Подчеркнем, что значения подгоночных параметров, полученных путем анализа данных только  $\sigma_{\text{eff}}(F)$  (рис. 3), позволяют с хорошей точностью воспроизвести поведение  $\varepsilon_{\text{eff}}(F)$  (рис. 2). Кроме того, использование полученных из подгонки данных для проводящих контактов значений параметров  $\sigma_0$  и  $s$  вместе с известными характеристиками материала, выбранного для измерений методом блокирующих контактов, также позволяет хорошо описать результаты эксперимента (см. кривые 5 на рис. 2, 3).

Принято считать [9,12], что наблюдение степенного закона дисперсии проводимости вида  $\omega^s$  свидетельствует о наличии широкого спектра времен релаксации, обычно связанного с тем или иным механизмом разупорядочения. Известно, что в сложных металлооксидных комплексах может иметь место локальное нарушение стехиометрии. Кроме того, даже в случае монокристаллических образцов кристаллическая решетка может содержать значительное количество дефектов. Например, в [10] появление дополнительной широкой полосы поглощения в ТГц-диапазоне связывалось со структурным разупорядочением. Отметим, что недавно прямыми структурными методами была продемонстрирована возможность усиления электронной поляризуемости вследствие возникновения структурного разупорядочения на нанометровой шкале [13]. Все эти соображения, безусловно, выглядят вполне реалистичными применительно к исследованным образцам (Bi,Sr)FeO<sub>3-x</sub>, поэтому для уточнения природы релаксационных механизмов в этом соединении представляется необходимым проведение дополнительных структурных исследований, а также измерений динамического отклика монокристаллических образцов.

## 4. Заключение

Основные результаты настоящей работы можно суммировать следующим образом. Во-первых, выполненные в диапазоне частот 10 Hz–1 GHz и температур

100–300 К панорамные измерения динамического отклика поликристаллических образцов  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$  выявили сильную дисперсию и высокие значения низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon \geq 10^4$  при температурах выше 150 К. Во-вторых, показано, что полученные экспериментальные данные можно интерпретировать как результат суперпозиции релаксационного вклада от приконтактной области и собственного динамического отклика образца, описываемого феноменологической моделью UDR, причем оба вклада играют существенную роль в появлении как дисперсии, так и высоких значений диэлектрической проницаемости. Заметим, что микроскопический механизм, ответственный за наблюдаемое поведение динамического отклика, остается невыясненным, что создает предпосылки для продолжения исследований диэлектрических свойств  $(\text{Bi,Sr})\text{FeO}_{3-x}$ .

Авторы благодарны А.И. Ритусу за многочисленные полезные дискуссии и ценные советы.

## Список литературы

- [1] J.F. Scott. *Annual Rev. Mater. Sci.* **28**, 79 (1998).
- [2] C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro, S. Wakimoto, A.P. Ramirez. *Science* **293**, 673 (2001).
- [3] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022910 (2007).
- [4] P. Lunkenheimer, T. Götzfried, R. Fichtl, S. Weber, T. Rudolf, A. Loidl, A. Reller, S.G. Ebbinghaus. *J. Solid State Chem.* **179**, 3965 (2006).
- [5] N. Biškup, A. de Andrés, J.L. Martinez, C. Perca. *Phys. Rev. B* **72**, 024115 (2005).
- [6] P. Lunkenheimer, T. Rudolf, J. Hemberger, A. Pimenov, S. Tachos, F. Lichtenberg, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **68**, 245108 (2003).
- [7] A.I. Ritus, A.V. Pronin, A.A. Volkov, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin. *Phys. Rev. B* **65**, 165209 (2002).
- [8] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **66**, 052105 (2002).
- [9] A.K. Jonscher. *Dielectric relaxation in solids*. Chelsea Dielectrics Press, London (1983).
- [10] В.И. Торгашев, А.А. Волков, А.А. Буш, Е.С. Жукова, С.Н. Мигунов, А.Н. Лобанов, Б.П. Горшунов. *ФТТ* **49**, 1576 (2007).
- [11] А.А. Буш, В.А. Сарин, Д.Г. Георгиев, В.М. Черепанов. *Кристаллография* **45**, 804 (2000).
- [12] S.R. Elliott. *Adv. Phys.* **36**, 135 (1987).
- [13] Y. Zhu, J.C. Zheng, L. Wu, A.I. Frenke, J. Hanson, P. Northrup, W. Ku. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 037602 (2007).