

Диэлектрическая релаксация в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Cr}$

© Т.В. Панченко, Л.М. Карпова, В.М. Дуда

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 8 июля 1999 г.
В окончательной редакции 7 октября 1999 г.)

В диапазоне звуковых частот и области температур 300–800 К исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных Cr. Наблюдается ряд диэлектрических аномалий и близкая к линейной зависимость Коула–Коула. Результаты обсуждаются с привлечением представлений о прыжках электронов и экранировании возникающей поляризации за счет релаксации локальных искажений кристаллической решетки.

В обширных исследованиях кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (ВМО, где $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) их интересным диэлектрическим свойствам уделено мало внимания. Приведены значения высокой диэлектрической проницаемости $\epsilon = 30\text{--}160$ при комнатной температуре [1–4], можно отметить сильную зависимость ϵ от технологических факторов, определяющих содержание собственных дефектов в этих кристаллах [2–4]. Для ряда висмут-оксидных кристаллических соединений увеличение ϵ связывают с ростом содержания Bi_2O_3 [4]. Показана перспективность кристаллов ВМО для техники СВЧ [5].

Температурно-частотные характеристики $\epsilon(\nu, T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(\nu, T)$ как в диапазоне $\nu = 10^2\text{--}10^4$ Hz, так и на СВЧ демонстрируют наличие вблизи 4.2 К аномалий, характерных для "виртуальных" сегнетоэлектриков [4–6]. Аномалии связываются с релаксационными процессами с малым значением потенциального барьера для релаксаторов $E_a \simeq 0.05$ eV [5]. Эта величина E_a согласуется с оценкой энергии активации $E_a = 0.044$ eV "дипольных" примесей, обуславливающих релаксационный максимум $\epsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ в области $T = 20\text{--}40$ К на звуковых частотах [6]. Отмечается корреляция между "силой" релаксации этих примесей и интенсивностью желтой окраски кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) [6]. В этой же области температур в кристаллах BGO и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) наблюдалось затухание ультразвука, усиливающееся с введением Cr [7] и ослабляющееся с введением Ga и Al [8].

Особенности $\epsilon(\nu, T)$ и $\text{tg } \delta(\nu, T)$, характерные для релаксационной поляризации, наблюдались также вблизи комнатной температуры (кристаллы BSO, звуковые частоты [9]). Описаны взаимно коррелирующие аномалии внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ и $\epsilon(T)$ в области $T = 500\text{--}700$ К ($\nu = 10^3$ Hz), зависящие от вида примеси (Al или Cr) и отжига кристаллов BSO в вакууме [10]. Предполагается, что за них ответственны диполи типа "примесь–вакансия" с тригональной симметрией положения в решетке.

Исследования статической термостимулированной поляризации и деполяризации кристаллов BSO выявили участие квазидиполей в формировании или разрушении термоэлектрического состояния. При этом вклад квазидипольного механизма поляризации растет при легирова-

нии BSO ионами Al, Ga, Cr и Mn [11,12]. Термоэлектрическое состояние кристаллов BSO:Al, BSO:Ga характеризуется также значительным усилением аномалий $\epsilon(\nu, T)$ и $\text{tg } \delta(\nu, T)$ в области $T = 400\text{--}800$ К [13].

Таким образом, в широкой области температур $T = 4\text{--}800$ К дефекты кристаллов ВМО проявляют себя в релаксационных процессах, которые можно связать с квазидипольной поляризацией. Представляет интерес дальнейшее исследование природы этих процессов, а также возможности управлять ими за счет легирования. Важными в этом плане представляются переходные металлы группы железа, являющиеся многозарядными примесными ионами, образующими глубокие центры сильной локализации, способные к эффективному взаимодействию с высокополяризуемой кристаллической решеткой ВМО.

В данной работе представлены результаты исследования процессов диэлектрической релаксации в кристаллах BSO:Cr, приведенных в термоэлектрическое состояние.

1. Детали эксперимента

Оптически однородные кристаллы BSO:Cr были выращены методом Чохральского, содержание Cr варьировалось в пределах 0.0004–0.02 wt%, общее содержание неконтролируемой примеси не превышало 10^{-3} wt%. Образцы были приготовлены в виде полированных брусков размерами $(0.5\text{--}1.5) \times 3 \times 7$ mm. На поверхности 3×7 mm, вырезанной в плоскости (001), методом катодного распыления в вакууме наносились Pt-электроды. Для приведения к равновесному начальному состоянию электронной подсистемы образцы перед измерениями прогревались на воздухе до 800 К с последующим медленным (~ 2 суток) охлаждением до комнатной температуры.

Зависимости $\epsilon(\nu, T)$ и $\text{tg } \delta(\nu, T)$ исследовались в интервале частот $\nu = 10^2\text{--}10^5$ Hz в области температур $T = 300\text{--}800$ К с помощью моста Е8-2, внешнего генератора синусоидального напряжения Г3-118 и осциллографа С1-64А в качестве нуль-индикатора. Измерения выполнялись в режиме линейного нагрева образцов со

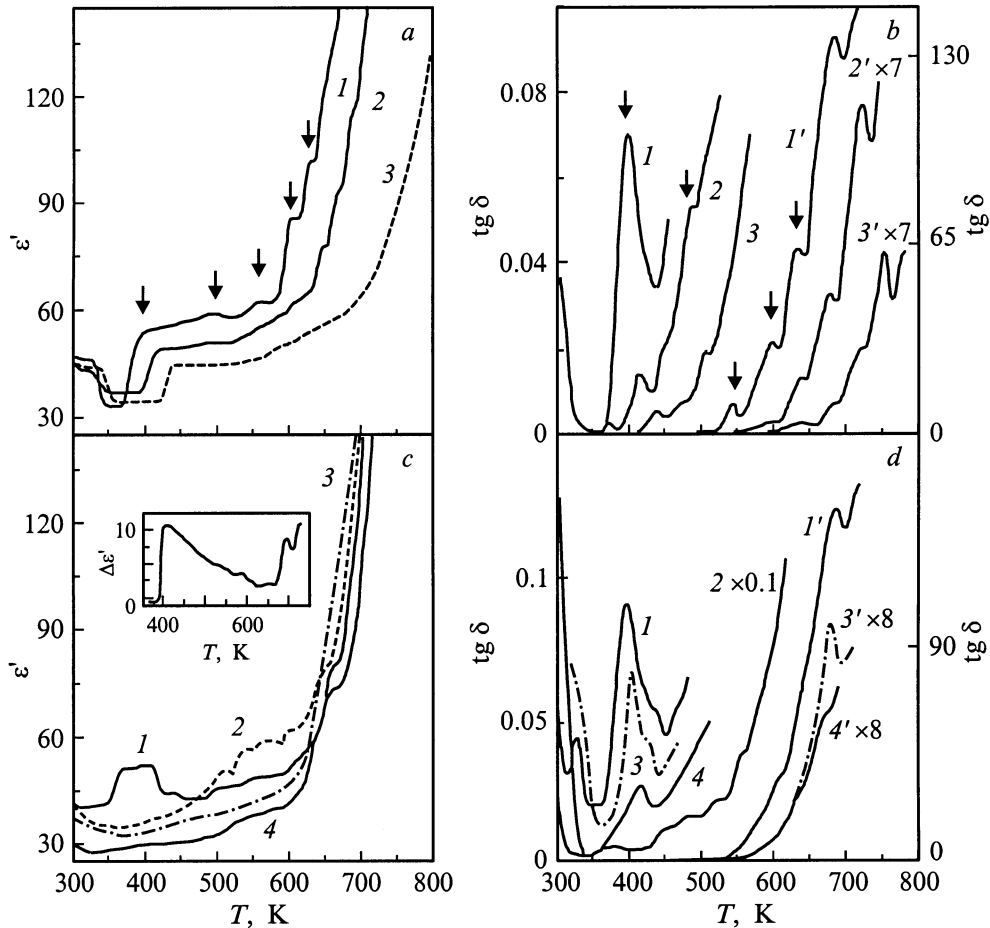


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ (a, c) и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$ (b, d) кристаллов BSO:Cr (0.03 mass.% Cr, $d = 0.9$ mm): a, b — для одинаковых условий предварительной поляризации $U_p = 100$ V, $T_p = 300$ K при варьировании частоты измерительного поля $\nu = 5 \cdot 10^2$ (a, 1; b, 1, 1'), 10^3 (a, 2; b, 2, 2') и $3 \cdot 10^3$ Hz (a, 3; b, 3, 3'); c, d — на частоте $\nu = 5 \cdot 10^2$ Hz при варьировании условий предварительной поляризации $U_p = 300$ V, $T_p = 370$ K (c, 1; d, 1, 1'), $U_p = 100$ V, $T_p = 420$ K (c, 2; d, 2); $U_p = 300$ V, $T_p = 300$ K (c, 3; d, 3, 3'); $U_p = 100$ V, $T_p = 520$ K (c, 4; d, 4, 4'); на вставке — низкотемпературный пик $\varepsilon'(T)$, выделенный из кривой a, 2; кривые 1', 2', 3', 4' отнесены к правым, остальные кривые — к левым осям.

скоростью $0.16 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, который задавался с использованием микроЭВМ. Исследовались предварительно неполяризованные и поляризованные образцы. Условия поляризации варьировались в следующих пределах: поляризующее напряжение $U_p = 10\text{--}10^3$ V (напряженность поля $E = 2 \cdot 10^2\text{--}2 \cdot 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$), температура поляризации $T_p = 300\text{--}600$ K, время поляризации 30 min оставалось постоянным. Эти условия обеспечивают формирование термоэлектричного состояния в кристаллах BSO:Cr [12].

2. Результаты и обсуждение

Полученные температурные зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ существенно отличны от наблюдавшихся для нелегированного BSO [4,9,13]. Они имеют явно выраженные особенности, характерные для релаксаци-

онных процессов дебаевского типа с участием многих релаксаторов во всей исследуемой области температур (рис. 1, a, b). В интервале $T_1 = 400\text{--}600$ K видны малоинтенсивный широкий пик $\varepsilon'(T)$ с крутым низкотемпературным и пологим структурированным высокотемпературным склонами и группа пиков $\text{tg } \delta(T)$. При $T > T_1$ наблюдается участок интенсивного, близкого к экспоненциальному, увеличения $\varepsilon'(T)$, на фоне которого тоже имеются (до $T \sim 700$ K) перегибы $\varepsilon'(T)$ и регистрируются максимумы $\text{tg } \delta(T)$.

Температурные положения максимумов пиков $\varepsilon'(T)$, выделившихся в результате вычитания из кривой $\varepsilon'(T)$ ее наиболее высокотемпературного экспоненциального склона (с $E_a = 0.9$ eV), близки к положениям максимумов $\text{tg } \delta(T)$. С ростом частоты измерительного поля пики $\text{tg } \delta(T)$ и $\varepsilon'(T)$ закономерно смещаются к более высоким температурам, а величина ε' и $\text{tg } \delta$ падает. По смещению рассчитывались активационные барьеры

Параметры релаксаторов в кристаллах силико- и германосилленитов

Параметры, найденные по зависимостям $\varepsilon'(T, \nu)$ и $\text{tg } \delta(T, \nu)$					Параметры, найденные по зависимостям $\sigma_{\sim}(T)$, $\sigma_{\sim}(\omega)$ и соотношению (3)		
№ п/п	$T_{i \text{ max}}, \text{K}$	${}^1E_{ai}, \text{eV}$	${}^2E_{ai}, \text{eV}$	ν_0, s^{-1}	T, K	${}^\sigma E_a, \text{eV}$, кристалл, ссылка	n , кристалл, ссылка
1	395	0.69	0.67	10^{11}	~ 300		0.8,* BGO, [14];
2	480	0.72	0.72	$2 \cdot 10^{10}$	~ 300		0.7,* BGO:Cr, [14];
3	550	0.77	0.78	10^{10}	~ 300		0.6,* BSO, [15];
4	595	0.8	0.81	$3.2 \cdot 10^9$	~ 300		0.42,** BSO:Cr
5	635	0.81	0.84	10^9	600–800	0.83, BGO:Cr, [15];	
6	680	0.92	0.94	$2.5 \cdot 10^9$	600–800	1.0, BGO, [15].	

Примечания: $i = 1, 2, \dots, 6$ — № п/п пиков $\varepsilon'(\nu, T)$ и $\text{tg } \delta(\nu, T)$, $T_{i \text{ max}}$ — соответствующие им температуры максимумов при $\nu = 500 \text{ Hz}$; ${}^1E_{ai}$, ${}^2E_{ai}$ — энергии активации, рассчитанные по смещению пиков $\varepsilon'(\nu, T)$ и $\text{tg } \delta(\nu, T)$ соответственно; ${}^\sigma E_a$ — энергия активации электропроводимости на переменном токе для зависимостей $\sigma_{\sim}(T)$; * — значения показателя степени n для зависимостей $\sigma_{\sim}(\omega)$; ** — значение n , полученное в данной работе из соотношения (3) при $T = 300 \text{ K}$.

релаксаторов

$$E_a = \{kT_{\text{max}1}T_{\text{max}2}/(T_{\text{max}2} - T_{\text{max}1})\} \ln(\nu_1/\nu_2), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, $T_{\text{max}1}$, $T_{\text{max}2}$ — температуры максимумов, ν_1 , ν_2 — соответствующие им измерительные частоты (таблица). По температурным зависимостям времен релаксации $\tau = \tau_0 \exp(E_0/kT)$ для пиков спектров $\text{tg } \delta(T)$ были найдены предельные частоты колебаний релаксаторов $\nu_0 = 1/\tau_0 = 10^{11} - 2.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, значительно меньше предельных частот решеточных колебаний (см. таблицу).

Вычитание из спектров $\varepsilon'(T)$ высокотемпературного экспоненциального вклада позволило также выделить первый низкотемпературный пик (вставка на рис. 1). Его крутой низкотемпературный склон не поддается простому аналитическому описанию, а высокотемпературный — аппроксимируется выражением $\varepsilon'(T) \sim \varepsilon_{\infty} + K/T$, где постоянная Кюри $K = 8 \cdot 10^3 \text{ K}$, а $\varepsilon_{\infty} = 13$ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, характеризующая упругие виды поляризации исследуемых кристаллов.

В области температур $T \geq 350 \text{ K}$, где имеют место аномалии $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$, не удалось получить диаграмму Коула–Коула в виде простых монотонных зависимостей мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от действительной $\varepsilon''(\varepsilon')$, по видимому, это обусловлено значительным различием параметров большого набора релаксаторов.

Релаксаторами в кристаллах BSO:Cr могут быть квазидиполи типа ”примесь–вакансия” с участием Cr. В [10] полагают, что они ответственны за пики внутреннего трения в области $T = 400 - 700 \text{ K}$. Квазидиполи, аналогичные рассмотренным в [10], возникают, если ионы Cr^{3+} замещают M-катионы в центрах кислородных тетраэдров, при этом в одном из узлов должна быть кислородная вакансия V_{O}^- , захватившая электрон (по условию зарядовой компенсации). Перескоки вакансии V_{O}^- в поле многоямого потенциала искаженных кислородных тетраэдров обуславливают участие квазидиполей $\text{Cr}^{3+} - V_{\text{O}}^-$

в тепловой ориентации поляризации. Возможны и другие варианты, поскольку Cr присутствует в нескольких зарядовых состояниях и локализуется, замещая также Bi в искаженных октаэдрах [16].

Принимая во внимание, что перескоки V_{O}^- совершаются в высокополяризуемой кристаллической решетке BSO, полагаем, что эффективное взаимодействие таких квазидиполей через решетку также значительно осложняет характер диаграмм $\varepsilon''(\varepsilon')$. Однако здесь необходимы дополнительные исследования.

Вид спектров $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ зависит от условий предварительной поляризации. Некоторое увеличение поляризующего напряжения и температуры поляризации (до $U_p \sim 300 \text{ V}$, $T_p \sim 400 \text{ K}$) приводит к смещению в сторону низких температур первого (выделенного выше) низкотемпературного пика (с E_{a1}), при этом часть остальных пиков подавляется. По мере дальнейшего роста U_p и T_p разрешение остающихся пиков низкотемпературной группы несколько улучшается, затем пики спектров $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ подавляются во всей исследованной области температур, а значения ε' и $\text{tg } \delta$ уменьшаются. Низкотемпературное смещение первого пика $\varepsilon'(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ можно связать с увеличением внутреннего поля остаточной термоэлектрической поляризации [17], поведение остальных пиков неясно, отметим лишь что их температурное положение не зависит от условий поляризации (рис. 1, c, d).

В области температур, близких к комнатной ($T < 350 \text{ K}$), были получены монотонные диаграммы Коула–Коула. Однако зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ на комплексной плоскости (где ε'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости) не выглядят как классическая полуокружность Коула–Коула (рис. 2). На большой своей протяженности они близки к линейным или же могут быть аппроксимированы лемнискатоподобной дугой, описываемой выражением

$$(\varepsilon^*)^{-1} = (1 + i\omega\tau)^\gamma, \quad (2)$$

где ω — круговая частота, а параметр $\gamma \sim 0.3$ (рис. 2).

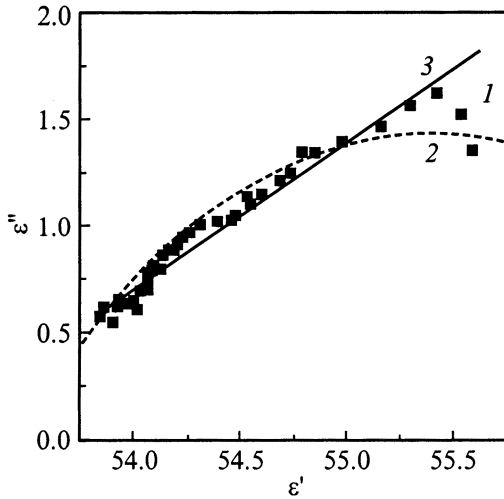


Рис. 2. Диаграмма Коула–Коула для кристаллов BSO:Cr, полученная по экспериментальным данным (1), а также аппроксимированная лемниской (2) и линейной зависимостью (3).

Лемниской вида (2) описывают сильно искаженные дебаевские дисперсионные спектры для комплексной диэлектрической проницаемости ε^* [14]. Экспериментальных данных, подчиняющихся соотношению (2), известно мало и они в основном относятся к полимерам, при этом величина γ трактуется как мера взаимодействия дипольных структурных единиц [17].

Смещение или искажение дебаевских полуокружностей в различных моделях (Коула–Коула, Дэвидсона–Коула, Фуосса–Кирквуда, Фрелиха, Гаврилика–Нагами) тоже задают некими параметрами, аналогичными γ , которые характеризуют либо степень распределения времен релаксации τ , либо меру взаимодействия релаксаторов. Однако перечисленные модели не опираются на конкретный микроскопический механизм поляризации, поэтому физическая природа распределения τ или механизм взаимодействия релаксаторов остаются все же неопределенными.

На данном этапе нам представляется возможным описать полученную близкую к линейной зависимость $\varepsilon''(\varepsilon')$ в рамках универсального для диэлектриков закона Джоншера, основанного на энергетическом подходе [18]. В его модели поляризация связывается с прыжками ионов или электронов по длинным или коротким цепочкам. Дискретное смещение зарядов сопровождается экранированием возникающей поляризации за счет релаксации решетки. При этом справедливо соотношение

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \frac{W_1}{W_2} = \operatorname{ctg}\left(\frac{n\pi}{2}\right) = \operatorname{const}, \quad (3)$$

где $\chi'(\omega)$, $\chi''(\omega)$ — действительная и мнимая части диэлектрической восприимчивости, W_1 — энергия, потерянная за период, W_2 — энергия, запасенная за период, $n = \operatorname{const}$ — некоторый параметр, определяемый наклоном зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ к оси ε' (рис. 2). Согласно

этой модели, n входит в показатель степени, характеризующий частотную зависимость электропроводности на переменном токе в виде

$$\sigma_{\sim}(\omega) \sim \omega^n, \quad (4)$$

где ω — круговая частота при условии, что $0 < n < 1$. Подобные зависимости связывают с прыжковым механизмом проводимости, реализующимся за счет прыжков электронов (дырок) по локализованным энергетическим состояниям вблизи уровня Ферми. Величина n зависит от пространственного и энергетического распределения этих состояний, радиуса локализации их волновых функций и различна при разной мультиплетности, т. е. числе звеньев в цепочке прыжков [19,20].

В связи с тем что в литературе приведены данные, свидетельствующие в пользу прыжковой электропроводности кристаллов BGO [14,21], BSO [15] и BGO, легированных Cr [14], представляло интерес сопоставить некоторые количественные характеристики (полагаем, опираясь на данные [22], что ионный перенос в исследуемых кристаллах несуществен).

Прежде всего следует отметить, что в области $T \leq T_1$ достаточно близки значения n , являющегося показателем степени в частотной зависимости электропроводности (4) и входящего в выражение (3). Сохраняется также следующая тенденция: величина n уменьшается при переходе от кристаллов BGO к BSO и от нелегированных кристаллов BGO или BSO к легированным ионами Cr (см. таблицу). Понижение n связывают с увеличением мультиплетности прыжков (при $n = 0.8$ происходят прыжки между парами локализованных состояний [19]). Таким образом, получаем подтверждение правильности выбранной нами модели и указание на большую, чем парная, мультиплетность прыжков.

Интересно отметить, что в [14] для кристаллов BGO:Cr вблизи комнатной температуры наблюдалось превышение мнимой части электропроводности над реальной на 1.5–2 порядка величины. Согласно [19,20], это свидетельствует о слабом перекрытии волновых функций и сильной локализации электронов. Такая ситуация является благоприятной для реализации прыжкового механизма электропроводности и получения диаграмм $\varepsilon''(\varepsilon')$ рассматриваемого типа [18].

Некоторое отклонение полученной зависимости $\varepsilon''(\varepsilon')$ от линейной (рис. 2) указывает на участие дополнительных механизмов поляризации, влияющих также на формирование термоэлектрического состояния в кристаллах BMO.

В области $T > T_1$, где σ_{\sim} кристаллов BGO:Cr экспоненциально растет с температурой и слабо зависит от частоты, имеем корреляцию значений σE_a — энергии термической активации электропроводности σ_{\sim} на переменном токе и значений активационных барьеров E_{a5} , E_{a6} для релаксаторов, наблюдавшихся нами в данной области (см. таблицу). На этом основании, а также принимая во внимание, что ионы Cr в BSO, как и в

BGO, создают акцепторные уровни, повышающие степень компенсации электропроводности на постоянном токе (примерно на 20%), можно предположить, следуя [14], что в области высоких температур доминируют прыжки носителей по длинным цепочкам между локализованными состояниями вблизи валентной зоны. Такая ситуация находит свое отражение в резком увеличении диэлектрической проницаемости с ростом температуры.

Список литературы

- [1] Акустические кристаллы / Под ред. М.П. Шаскольской. Наука, М. (1982). 363 с.
- [2] Б.Н. Литвин, Ю.В. Шалдин, И.Е. Питовранова. Кристаллография **13**, 6, 1106 (1968).
- [3] Г.М. Сафронов, В.Н. Батог, Ю.И. Красилов, В.И. Пахомов, П.М. Федоров, В.И. Бурков, В.М. Скориков. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **6**, 2, 284 (1970).
- [4] А.В. Фирсов, А.А. Буш, А.А. Марьин, С.В. Федотов, В.А. Ломонов, А.А. Майер, В.И. Пополитов, С.Ю. Стефанович, Ю.И. Вевцев. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **21**, 3, 447 (1985).
- [5] В.М. Пашков, Ю.М. Поплавко, В.М. Скориков. ФТТ **26**, 3, 844 (1984).
- [6] J. Link, J. Fontanella, Carl. G. Andeen. J. Appl. Phys. **51**, 8, 4352 (1980).
- [7] P.K. Grewal, M.J. Lea. J. Phys. C.: Solid. State. Phys. **16**, 1, 247 (1983).
- [8] W. Rewald, K. Frick, G.R. Lang, E. Meier. J. Appl. Phys. **47**, 4, 1232 (1976).
- [9] Y.R. Reddy, L. Sirdeshmukh. Phys. Stat. Sol. (a) **103**, 3, K157 (1987).
- [10] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, И.Л. Чертков. ФТТ **34**, 1, 225 (1992).
- [11] Т.В. Панченко, Г.В. Снежной. ФТТ **35**, 12, 3248 (1993).
- [12] Т.В. Панченко, Л.М. Карпова. ФТТ **40**, 3, 472 (1993).
- [13] Т.В. Панченко. ФТТ **39**, 7, 1223 (1997).
- [14] В.И. Калинин, Ж.С. Кучук, Н.Г. Горашенко, А.А. Майер. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **24**, 4, 637 (1988).
- [15] В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. ФТТ **22**, 10, 3149 (1980).
- [16] Т.В. Панченко, Н.А. Труссеева. УФЖ **29**, 8, 1186 (1984).
- [17] Ю.М. Поплавко. Физика диэлектриков. Вища школа, Киев (1980). 397 с.
- [18] A.R. Jonscher. Scientific papers of the Institute of Electricals Engeneering Fundamentals. Seria Wspolpraca **16**, 1, 5 (1977). Wydawnictwo Politechik Wroclawskiej, Wroclaw.
- [19] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1974). 380 с.
- [20] И.В. Кляцкина, И.К. Шлимак. ФТП **12**, 1, 134 (1978).
- [21] В.П. Авраменко, Л.П. Клименко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. ФТТ **19**, 4, 1201 (1977).
- [22] I.A. Kilner, I. Drennan, P. Dennis, B.C.H. Stencle. Solid State Ionics **5**, 2, 527 (1981).