

Диэлектрические свойства литий-титановой ферритовой керамики в широком диапазоне частот

© А.П. Суржиков, С.А. Гынгазов, Е.Н. Лысенко, Т.С. Франгульян, А.В. Малышев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: malyshev@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 30 апреля 2014 г. В окончательной редакции 7 ноября 2014 г.)

Исследованы электрофизические свойства Li-Ti ферритовой керамики со структурой шпинели (химическая формула $\text{Li}_{0.649}\text{Fe}_{1.598}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.051}\text{O}_4$) в диапазоне частот 0.5–2.5 GHz и температур от комнатной до 530 К. Проведены исследования термоэдс образцов ферритовой керамики. Показано, что исследуемый материал имеет электронный тип проводимости. Результаты расчетных исследований позволили интерпретировать электропроводность с использованием „прыжковой“ модели.

Введение

Значения удельной электрической проводимости σ поликристаллического феррита, полученные на постоянном токе, не совпадают с истинной удельной проводимостью, которая определяется химическим составом и объемом зерна ферритовой керамики [1]. Оценить значения истинной σ можно в диапазоне частот, соответствующих участку насыщения частотной зависимости удельной проводимости. Считается, что при таких условиях высокие значения сопротивления межзеренных границ шунтированы их емкостной составляющей. Тогда можно принять, что величина σ ферритовой керамики в диапазоне высоких частот совпадает с величиной σ , полученной для монокристалла такого же состава на постоянном токе. Также оценить величину истинной σ можно и при измерениях в условиях сверхнизких температур жидкого азота или водорода [2]. В этом случае сопротивление материала уже настолько высокое, что даже в диапазоне радиочастот удается измерить величину истинной σ .

Для аналогичного состава Li-Ti ферритовой керамики ранее авторами работы [3] были проведены измерения диэлектрических свойств в диапазоне частот 100 Hz–1 MHz и температур 100–600 К. Получено, что в диапазоне температур 300–600 К значения σ не зависят от частоты приложенного поля и совпадают со значениями σ , полученными на постоянном токе. При этом значения энергии активации проводимости, измеренные на переменном токе, оказались меньше чем те, что были получены на постоянном токе. Судя по этому, значения энергии активации в этом случае характеризуют проводимость в объеме зерен феррита, за исключением влияния их поверхностных слоев.

С учетом вышеупомянутых данных, можно предположить, что в исследуемой ферритовой керамике дисперсия величины σ может наблюдаться в области сверхвысоких частот (СВЧ). Поэтому для исключения влияния высокоомных поверхностных слоев зерен на проводимость Li-Ti ферритовой керамики в настоящей

работе исследования диэлектрических свойств проводились в диапазоне СВЧ.

1. Методика эксперимента

Исследования диэлектрических свойств проведены в диапазоне частот 0.5–2.5 GHz и температур 300–530 К с помощью метода резонаторного измерения параметров сегнетоэлектриков [4]. Согласно этой методике, диэлектрические параметры образцов рассчитываются через известные параметры резонатора.

Образцы Li-Ti ферритовой керамики состава: $\text{Li}_{0.649}\text{Fe}_{1.598}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.051}\text{O}_4$ были изготовлены в виде таблеток с высотой и диаметром порядка 1–2 мм, с металлическими электродами из серебра с нанесением вжиганием пасты. Для измерений использовались два типа ферритов с различным временем спекания на воздухе: № 1 — 1380 К, 7 h и № 2 — 1380 К, 2 h.

Образцы, полученные таким способом, характеризуются разной степенью окисления межзеренных границ с высоким значением энергии активации удельной проводимости.

Для определения величины концентрации носителей тока (n) обоих типов образцов и типа проводимости использовался метод измерений термоэдс.

2. Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по частотной зависимости показывают слабое уменьшение величины ϵ' с ростом частоты, в СВЧ-диапазоне наблюдается незначительная дисперсия ϵ' .

Значения ϵ'' и активной составляющей проводимости g_a определялись следующими выражениями:

$$\epsilon'' = \epsilon' \text{tg} \delta, \quad g_a = \epsilon'' \epsilon_0 \omega, \quad (1)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, ω — круговая частота, равная $\omega = 2\pi f$.

На рис. 1 представлена температурная зависимость σ для образцов № 1. Можно отметить, что значение энергии активации электрической проводимости, полученное на постоянном токе ($E_\sigma = 0.2 \text{ eV}$), значительно выше значения E_a , измеренного в диапазоне СВЧ ($E_a = 0.06 \text{ eV}$). Схожая зависимость проводимости от температуры наблюдается и для образцов № 2 с $E_\sigma = 0.4 \text{ eV}$ и $E_a = 0.11 \text{ eV}$.

Исследуемые ферритовые образцы обладают полупроводниковыми свойствами, их электропроводность в полулогарифмических координатах линейно увеличивается с повышением температуры. У зависимости вид без изломов, что говорит о присутствии только одного механизма проводимости в исследованном диапазоне температур 300–600 К.

Суммируя полученные экспериментальные данные работы [3] по диэлектрическим свойствам Li-Ti ферритовой керамики аналогичного состава, можно отметить дисперсию значений проводимости σ в диапазоне СВЧ (рис. 2). В самой области СВЧ наблюдается лишь незначительный рост σ с увеличением частоты приложенного поля.

Измеренная на постоянном токе электрическая проводимость отображает свойства поверхностных слоев зерен ферритовой керамики. Тогда величина E_σ имеет высокое значение и определяется высотой межзеренного потенциального барьера.

Значения энергии активации, полученные в области СВЧ, намного меньше значений E_σ и характеризуют внутривязанный процесс.

Подчеркнем, что полученные значения E_a хорошо соответствуют значениям E_σ , полученными авторами для Li-Ti феррита, который спекался в условиях вакуума,

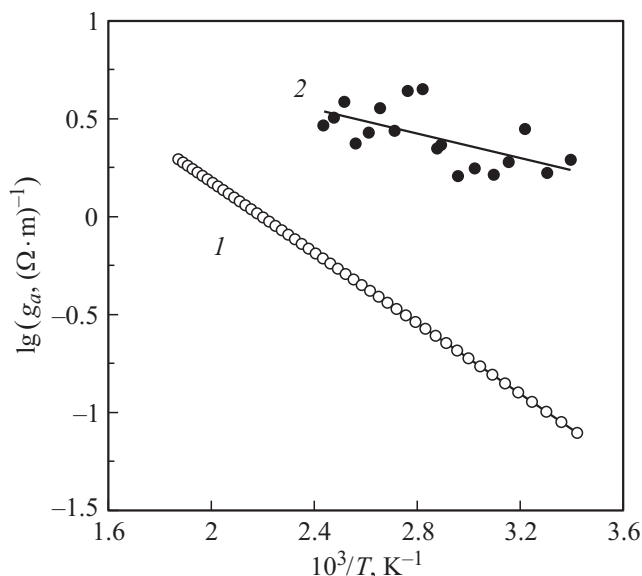


Рис. 1. Температурная зависимость удельной электрической проводимости (образец № 1): 1 — измерения на постоянном токе, $E_\sigma = 0.2 \text{ eV}$, 2 — СВЧ измерения на частоте $f = 1.4 \text{ GHz}$, $E_a = 0.06 \text{ eV}$.

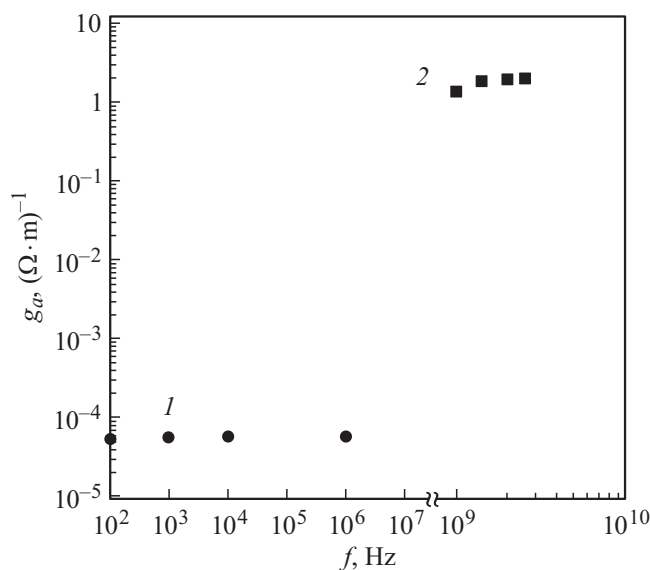


Рис. 2. Частотная зависимость удельной электрической проводимости: 1 — по данным работы [3], 2 — СВЧ измерения на частоте $f = 1.4 \text{ GHz}$.

в этом случае полученная микроструктура не оказывает существенного влияния на проводимость феррита [5]. Также, полученные значения E_a соответствуют численным значениям E_σ , свойственным широкому классу монокристаллических ферритов, где $E_\sigma = 0.03\text{--}0.06 \text{ eV}$ [6].

Рост значений σ ферритовой керамики с температурой и частотой свидетельствует о „прыжковом“ механизме проводимости в исследуемом феррите. Согласно этой модели, σ материала описывается выражением:

$$\sigma = n \frac{e^2 l^2 \nu}{kT} \left(-\frac{E_a}{kT} \right), \quad (2)$$

где n — концентрация носителей заряда, e — заряд электрона, l — длина прыжка (принимается равной 0.3 nm — расстоянию между октаэдрическими позициями), $\nu = 5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ — характеристическая частота, E_a — энергия активации подвижности (для образца № 1 $E_a = 0.06 \text{ eV}$ и для образца № 2 $E_a = 0.11 \text{ eV}$).

С использованием соотношения (2) можно оценить концентрацию доноров в феррите N_d . В случае прыжковой проводимости эта величина равна концентрации электронов проводимости n , независимой от температуры материала.

Для образца № 1 — $N_d = (7\text{--}8) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Для образца № 2 — $N_d = (5\text{--}7) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Зависимость коэффициента термоэдс (α) от температуры для образца № 1 показана на рис. 3. В интервале температур 300–600 К было установлено отрицательное значение α , которое сохраняет свой знак и величину со средним значением $\alpha = 650 \mu\text{V/K}$ и не зависимо от температуры ферритового образца. Для образца № 2 результаты показали близкие значения α .

Согласно „прыжковой“ модели проводимости, величина E_a равна энергии активации процесса возрастания

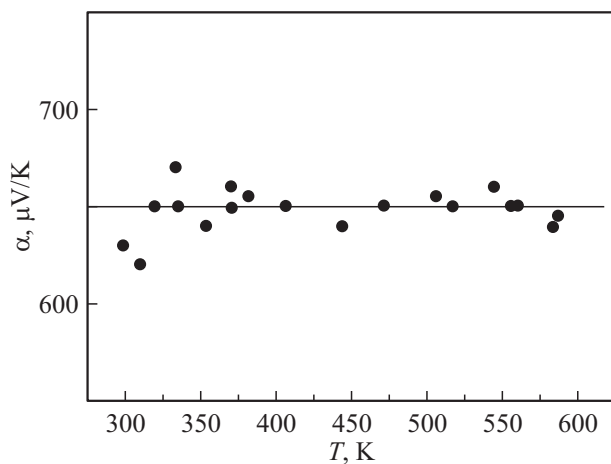


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента термоЭДС.

подвижности носителей. В этом случае используется формула для коэффициента термоэдс [6]:

$$\alpha = \frac{k}{e} L n \left[\frac{N_0}{n} \right], \quad (3)$$

где N_0 — количество металлических ионов в 1 cm^3 . В „прыжковой“ модели электрическая проводимость в феррите осуществляется за счет перескоков электронов между разновалентными ионами одного и того же элемента. Роль донорных центров в октаэдрических позициях решетки в исследуемом феррите играют либо двухвалентные ионы железа, либо комплексы $[\text{Li}^+ - \text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{3+}]$. Из выражения (3) можно видеть, что если величина $N_0 = \text{const}$, то независимость коэффициента α от температуры указывает на слабое изменение числа носителей тока с температурой. Тогда экспоненциальный рост проводимости обусловлен экспоненциальным ростом подвижности носителей тока с увеличением температуры.

Концентрация электронов проводимости, рассчитанная по формуле (3) при $N_0 = 2.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (типичное содержание ионов железа в феррите) и $\alpha = 650 \text{ μV/K}$, составляет $n = 1.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Полученный результат имеет близкое значение к оцененной ранее по выражению (2) величины концентрации доноров $(5-8) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ для образцов Li-Ti феррита обоих типов. Этот факт косвенно подтверждает справедливость принятой модели „прыжковой“ проводимости феррита.

Заключение

Таким образом, экспериментальные результаты показали, что электрическая проводимость, измеренная на постоянном токе, отражает свойства поверхностных слоев зерен поликристаллического Li-Ti феррита. В этом случае величина энергии активации электрической про-

водимости определяется высотой межзеренного потенциального барьера и имеет высокое значение.

Значения энергии активации, полученные на СВЧ, намного меньше энергии активации, измеряемой на постоянном токе, и характеризуют проводимость в объеме зерна.

Измерения термоэдс показали, что образцы Li-Ti феррита в температурном интервале 300–600 К имеют проводимость электронного типа (n -типа).

Электрофизические свойства исследованной ферритовой керамики корректно описываются согласно „прыжковой“ модели электропереноса.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют расширить данные по электропереносу в диапазоне как радиочастот, так и СВЧ для широко применяемого в радиоэлектронике материала — литий-титановой ферритовой керамики.

Работа финансировалась Министерством образования и науки Российской Федерации (государственное задание „наука“).

Список литературы

- [1] Miroshkin V.P., Panova Y.I., Stakhieva A. // Phys. Stat. Sol. A. 1981. Vol. 66. N 2. P. 503–507.
- [2] Verwey E.J.W. Сб. статей Полупроводниковые материалы. М.: ИЛ, 1954. С. 201.
- [3] Суржиков А.П., Пешев В.В., Малышев А.В. // Изв. вузов Физика. 2001. № 7. С. 22–24.
- [4] Швидченко Б.И., Щеткин Н.А., Сибирицев С.Н. // Метрология и точные измерения. 1976. № 12. С. 20–23.
- [5] Суржиков А.П., Гынгазов С.А., Лысенко Е.Н., Франгульян Т.С. // Изв. вузов. Физика. 2008. № 11/2. С. 58–64.
- [6] Свирина Е.П. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1970. Т. 34. № 6. С. 1162–1175.