

04,06

Антирезонансные диэлектрические спектры: теория и эксперимент

© А.В. Турик^{1,2}, Н.А. Болдырев¹, Е.И. Ситало¹, Л.А. Резниченко¹

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия

² Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: turik1934@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 20 декабря 2016 г.)

Установлено, что в керамиках твердых растворов мультиферроиков $\text{BiFeO}_3\text{--SrTiO}_3$ и $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$, наряду с релаксационными и резонансными диэлектрическими спектрами, возможен еще один, не описанный в литературе, вид спектров — антирезонансные. Выполнено моделирование антирезонансных диэлектрических спектров и получены экспериментальные данные, подтверждающие результаты моделирования. Показано, что для антирезонансных спектров характерна большая энергия активации ($U > 1$ eV). Предположена связь антирезонансных спектров с явлениями прыжковой проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке базовой части гос. задания МОН РФ (проекты № 3.6371.2017/БЧ, № 3.6439.2017/БЧ) с использованием оборудования ЦКП „Электромагнитные, электро-механические и тепловые свойства твердых тел“ НИИ физики ЮФУ.

DOI: 10.21883/FTT.2017.07.44590.448

1. Введение

В керамиках твердых растворов (ТР) на основе мультиферроика феррита висмута $\text{BiFeO}_3\text{--SrTiO}_3$ и $\text{BiFeO}_3\text{--BaTiO}_3$ при высоких температурах нами наблюдались отрицательные значения действительной части $\epsilon^{*'}$ комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon^{*'} - i\epsilon^{*''}$ ($\epsilon^{*''}$ — мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости) в области инфранизких частот. Для объяснения наблюдаемых явлений мы использовали предложенный в [1] подход, основанный на применении эквивалентной схемы замещения керамики параллельно включенными емкостью C и комплексной проводимостью $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$. Такой подход позволяет корректно описать экспериментальные данные, в том числе монотонную зависимость $\epsilon^{*'}$ и $\epsilon^{*''}$ от круговой частоты $\omega = 2\pi\nu$ электрического поля и прохождение действительной части комплексной емкости C^* или комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* керамики через нуль.

2. Теория

Существование отрицательных проницаемостей $\epsilon' < 0$ в металлах и плазме было предсказано в работе [2], но не было измерено вследствие чрезвычайно большого отношения электропроводности к диэлектрической проницаемости. Однако недавно [3,4] вновь возник интерес к механизмам возникновения отрицательной емкости в неупорядоченных твердых телах. Гигантская отрицательная диэлектрическая проницаемость в инфранизкочастотном диапазоне была обнаружена в керамике $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [5]. Авторы [5] предположили, что основным механизмом может

быть механизм заполнения и опустошения ловушек. Ниже 10^{-2} Hz как действительная $|\epsilon'|$, так и мнимая ϵ'' части проницаемости увеличивались при уменьшении частоты ν , и $|\epsilon'|$ быстро достигала величин $|\epsilon'| > 10^6$ на частоте $\nu \approx 10^{-4}$ Hz. При этом действительная часть удельной проводимости $\gamma' \approx \text{const}$. Согласно [1], такое поведение можно промоделировать в терминах цепи конденсатор—резистор [3,4].

Захваченные на ловушки с различной глубиной залегания носители заряда должны для дальнейшего движения преодолевать потенциальные барьеры различной высоты U . Керамика является гетерогенной средой и может быть охарактеризована эффектом запаздывания, который описывается формулой Аррениуса [6]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right). \quad (1)$$

Здесь τ — время релаксации, U — средняя высота потенциального барьера, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана и τ_0 — предэкспоненциальный фактор, обратно пропорциональный частоте малых колебаний захваченного носителя вблизи локального минимума потенциальной энергии. Дальнейшее движение носителей можно интерпретировать путем введения комплексной подвижности носителей и комплексной проводимости [1].

Параллельное включение емкости и проводимости позволяет адекватно описать экспериментальные данные и прохождение через нуль действительной части комплексной емкости C^* и проницаемости ϵ^* . В отличие от гомогенных материалов, характеризующихся действительными величинами емкости и проводимости, емкость и проводимость гетерогенных материалов комплексны и имеют как действительные, так и мнимые части.

Следуя [1], мы будем использовать параллельную цепь с действительной емкостью C и комплексной проводимостью $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$. Комплексный адмитанс Y^* и комплексная емкость C^* такой цепи равны

$$Y^* = \frac{1}{R} + i\omega C = G_1 - iG_2 + i\omega C, \quad C^* = C - \frac{G_2}{\omega} - i \frac{G_1}{\omega} \quad (2)$$

соответственно. При этом действительная $\epsilon^{*'}$ и мнимая $\epsilon^{*''}$ части диэлектрической проницаемости керамики связаны с мнимой γ'' и действительной γ' частями удельной проводимости соотношениями

$$\epsilon^{*'} = \epsilon' - \frac{\gamma''}{\omega\epsilon_0}, \quad \epsilon^{*''} = \frac{\gamma'}{\omega\epsilon_0}, \quad (3)$$

где $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m — проницаемость вакуума. (Здесь и в дальнейшем символами со звездочкой нами обозначены параметры гетерогенной среды — керамики, а символами без звездочки — параметры гомогенных компонентов эквивалентной схемы замещения).

3. Основные результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены экспериментально полученные с помощью универсального измерительного моста Novocontrol ALPHA High-Resolution Dielectric Analyzer и рассчитанные по приведенным выше формулам диэлектрические спектры исследуемых объектов. Керамики TP $\text{BiFeO}_3\text{-SrTiO}_3$ и $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ синтезировались методом твердофазных реакций обжигом в две стадии с промежуточным помолом [7]. Подгонка экспериментальных данных с помощью формул (2) и (3) для параллельной RC-цепи вполне удовлетворительна. Гиперболическая зависимость $\epsilon^{*'}$ и $\epsilon^{*''}$ от частоты ω — следствие прыжковой проводимости. Причем для возникновения антирезонанса с отрицательной величиной $\epsilon^{*'}$ достаточно, чтобы диэлектрик имел нормальную величину

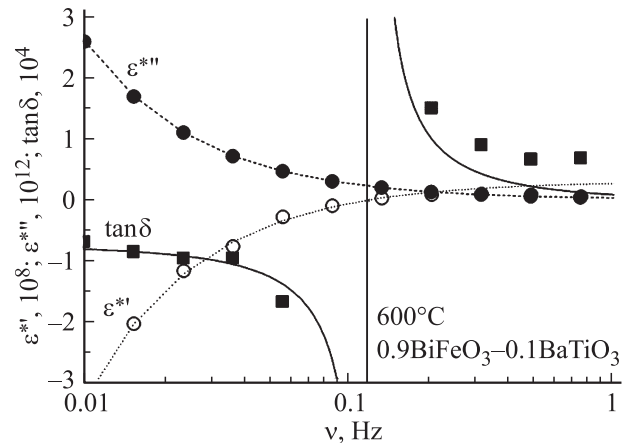


Рис. 2. Полученные экспериментально и рассчитанные по формулам (2) и (3) диэлектрические спектры TP $0.9\text{BiFeO}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$ при температуре 600°C . $\epsilon' = 0.3 \cdot 10^8$, $\gamma' = 1.45 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $\gamma'' = 2.17 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

ну ϵ' , большую γ' и малую γ'' . Критическая частота, на которой $\epsilon^{*'} = 0$, определяется как $\omega_c = 2\pi\nu_c = \gamma''/\epsilon_0\epsilon'$. Частотные зависимости действительной $M'(\omega)$ и мнимой $M''(\omega)$ частей электрического модуля $M = 1/\epsilon^*$ монотонны, причем $M'(\omega) = 0$ при $\omega = \omega_c$. Для антирезонансных спектров характерна большая ($U > 1$ eV) энергия активации, которую можно оценить по формуле Аррениуса (1). Следует отметить, что большие величины удельной проводимости γ' характерны не только для резонансных, но и для релаксационных (вследствие максвелл-вагнеровской релаксации) спектров некоторых близких по структуре к исследуемым TP материалов, таких как керамика $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ [7].

4. Заключение

Установлено теоретически и подтверждено экспериментально, что, наряду с релаксационными и резонансными спектрами диэлектриков, возможен новый, не описанный в литературе, вид спектров — антирезонансные с большой ($U > 1$ eV) энергией активации. Обсуждена связь антирезонансных спектров с явлениями прыжковой проводимости.

Список литературы

- [1] A.V. Turik, A.S. Bogatin. *Func. Mater. Lett.* **8**, 4, 1550035 (2015).
- [2] O.V. Dolgov, D.A. Kirzhnits, E.G. Maksimov. *Rev. Mod. Phys.* **53**, 81 (1981).
- [3] H.L. Kwok. *Solid-State Electron.* **47**, 1089 (2003).
- [4] H.L. Kwok. *Phys. Status Solidi C* **5**, 2, 638 (2008).
- [5] Yu. Kabirov, V. Gavrilyachenko, E. Panchenko, E. Milov, A. Klenushkin. *Adv. Mater. Res.* **705**, 52 (2013).
- [6] Г. Фрëлих. *Теория диэлектриков*. ИИЛ, М. (1960). 252 с.
- [7] А.В. Турик, А.В. Павленко, Л.А. Резниченко. *ФТТ* **58**, 1499 (2016).

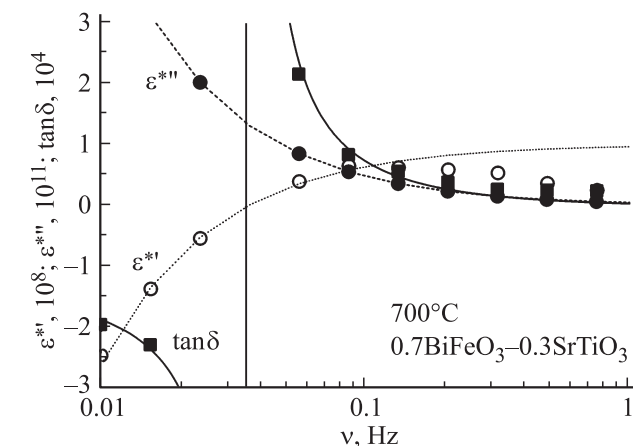


Рис. 1. Полученные экспериментально и рассчитанные по формулам (2) и (3) диэлектрические спектры TP $0.7\text{BiFeO}_3\text{-}0.3\text{SrTiO}_3$ при температуре 700°C . $\epsilon' = 10^8$, $\gamma' = 0.22 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $\gamma'' = 2 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.