# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

# А. М. Солодуха, Г. С. Григорян

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 05.02.2010 г.

Методом импедансной спектроскопии исследованы диэлектрические характеристики в параэлектрической фазе твердого раствора (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>. Установлены три механизма диэлектрической релаксации — в приэлектродном слое, в объеме кристаллитов и на их границе. При этом важная роль отводится вакансиям кислорода.

Ключевые слова: керамика, импедансная спектроскопия, кислородные вакансии.

Dielectric characteristics of  $(Ba,Sr)TiO_3$  solid solution in a para-electric phase were investigated by the impedance spectroscopy method. Three mechanisms of a dielectric relaxation (in near-electrode layers, in volumes of crystalline grains and on their borders) and its activation energy were established. Thus the important role was allocated to vacancies of oxygen. Keywords: ceramics, impedance spectroscopy, oxygen vacancies.

#### введение

Уже несколько десятилетий оксидные керамические материалы со структурой перовскита находят широкое применение в электронике как основа для создания различных устройств. Тем не менее, до сих пор многие аспекты электрических процессов в объеме кристаллитов, на их границах, а также в приэлектродных слоях, не имеют ясной физической трактовки. Это объясняется как сложностью самой структуры материала, так и многообразием дефектов в нем. Как было отмечено авторами [1, 2], для монокристаллических И керамических перовскитов характерны диэлектрические аномалии на радиочастотах в широком интервале температур, связанные с наличием кислородных вакансий, которые либо способствуют электронному переносу, формируя центры локализации донорного типа, либо сами перемещаются, давая вклад в ионную составляющую результирующего тока.

В данной работе методом импедансной спектроскопии нами были изучены электрические свойства образцов твердого раствора Ba<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>TiO<sub>3</sub>, который для экспериментальной области температур является параэлектриком.

### ТЕОРИЯ

Известно, что для однородного диэлектрика действительная  $\varepsilon'$  и мнимая  $\varepsilon''$  части ди-

ВЕСТНИК ВГУ. СЕРИЯ: ФИЗИКА. МАТЕМАТИКА. 2010. №1

электрической проницаемости имеют следующий вид [3]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\omega} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\omega}) / (1 + \omega^2 \tau^2), \qquad (1)$$
  
$$\varepsilon''(\omega) = \sigma_{\omega} / \varepsilon_{\omega} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\omega})\omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2). (2)$$

$$\mathcal{E}^{\prime\prime}(\boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\sigma}_{dc} / \mathcal{E}_{0}\boldsymbol{\omega} + (\mathcal{E}_{s} - \mathcal{E}_{\infty})\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\tau} / (1 + \boldsymbol{\omega}^{2}\boldsymbol{\tau}^{2}), (2)$$

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_0 \exp(\boldsymbol{E}_r \,/\, \boldsymbol{k} \boldsymbol{T})\,, \tag{3}$$

$$\boldsymbol{\sigma}_{dc} = \boldsymbol{\sigma}_0 \exp(\boldsymbol{E}_r / kT), \tag{4}$$

где  $\boldsymbol{\omega}$  — циклическая частота,  $\boldsymbol{\varepsilon}_{_{0}}$  — диэлектрическая постоянная,  $\boldsymbol{\varepsilon}_{_{s}}$  — диэлектрическая проницаемость при  $\boldsymbol{\omega} \rightarrow 0$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}_{_{\infty}}$  — диэлектрическая проницаемость при  $\boldsymbol{\omega} \rightarrow \infty$ ,  $\boldsymbol{\sigma}_{_{dc}}$  — удельная проводимость на постоянном токе,  $\boldsymbol{\tau}$  — время релаксации, k — постоянная Больцмана,  $E_r$  — энергия активации процесса релаксации;  $\boldsymbol{\tau}_{_{0}}, \boldsymbol{\sigma}_{_{0}}$  — константы.

Для активной удельной проводимости  $\sigma = Y'd / S$  (где Y' — активная составляющая комплексной проводимости, d — толщина образца, S — площадь электродов) можно записать:

$$\sigma(\omega) = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega \,. \tag{5}$$

В случае керамических образцов, которые не являются однородными объектами, обычно используют эквивалентные схемы. Часто применяется схема двухслойного конденсатора Максвелла—Вагнера [4], состоящая из двух последовательных импедансов, представляющих параллельное соединение емкости и сопротивления каждого из слоев.

Однако нахождение адекватной эквивалентной схемы представляется далеко не тривиальной задачей.

<sup>ⓒ</sup> Солодуха А. М., Григорян Г. С., 2010

### МЕТОДИКА

В данной работе методом импедансной спектроскопии с помощью приборов ВМ-507 Tesla и WK-4270 были изучены электрические свойства керамических образцов твердых растворов  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (x = 0.67) в диапазоне частот  $10^2$ — $10^6$  Гц и температурном интервале 300—800 К. Связь между комплексными значениями импеданса Z, проводимости Y, диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и электрического модуля M выражается следующим образом:

$$\begin{split} &Z=1 \ / \ Y, \ \varepsilon=1 \ / \ (i \omega C_0 Z), \ M=1 \ / \ \varepsilon, \ C_0=\varepsilon_0 S \ / \ d, \\ &\Gamma Д \Theta \ i=(-1)^{1/2} \ . \end{split}$$

Температура измерялась термопарой и определялась с помощью потенциометра постоянного тока ПП-63. Выбранное нами соотношение компонент твердого раствора с одной стороны близко к составу, отвечающему наибольшей электрической проводимости (x = 0,75[5]), а с другой — соответствует точке Кюри 275 К. Все это позволяет проводить эксперимент только в параэлектрической фазе образца и с большей точностью.

Образцы были изготовлены по стандартной керамической технологии в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной около 2 мм. Значение напряженности измерительного поля не превышала 2 В/см, что позволяло использовать формулы для области слабых полей.

Так как на результаты измерений могут оказывать влияние приэлектродные слои, мы использовали два типа электродов: серебрянные электроды, которые наносились вжиганием серебряной пасты (измерения проводили до 800 K), и эвтектику In–Ga, которую втирали в поверхность образцов (измерения проводили до 600 K).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 показаны зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и проводимости при трех значениях частоты измерительного поля для режимов нагрева и охлаждения (образцы с Ад-электродами). Скорость нагрева составляла 1,5 К/мин. Из рисунков видно, что зависимость  $\varepsilon'(T)$  для режимов нагрева и охлаждения практически совпадают. Дисперсия начинается при  $T \ge 500$  К и значительные изменения наблюдаются для  $\varepsilon''(T)$  и Y'(T). После нагрева исчезает сильная дисперсия  $\varepsilon''$  в области низких температур, а также уменьшаются значения в Y' в той же области. При этом для зависимости  $\varepsilon'(T)$  и Y'(T) изменения значений тем сильнее, чем выше частота сигнала. Все это указывает на механизм релаксации, который дает вклад в проводимость, играет заметную роль при низких температурах и разрушается после нагревания.

Аналогичные измерения, проведенные для образцов с In–Ga электродами в режиме нагрева, показывают картину с гораздо менее выраженным вкладом механизма низкотемпературной релаксации.

Эти данные позволили нам предположить, что за релаксационный механизм несет ответственность приэлектродный слой.

Следуя [6], рассмотрим реакцию взаимодействия титаната стронция с оксидом серебра, которая может иметь место при вжигании серебряной пасты. Но если учесть величины ионных радиусов элементов [7] ( $Sr^{2+} = 0,127$  нм,  $Ag^+ = 0,113$  нм,  $Ba^{2+} = 0,143$  нм), то процесс замещения иона Sr ионом Ag более вероятен, чем для Ba, так как ионный радиус Sr меньше ионного радиуса Ba, и искажение решетки меньше. Тогда можно предположить, что протекает следующая реакция

SrTiO<sub>3</sub> +  $\frac{x}{2}$  Ag<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Sr<sup>+2</sup><sub>1-x</sub>Ag<sup>+1</sup><sub>x</sub>(Ti<sup>+4</sup><sub>1-2x</sub>, Ti<sup>+3</sup><sub>2x</sub>)O<sup>-2</sup><sub>3-x</sub> $\Box_x^{+1}$ , где знаком  $\Box^{+1}$  обозначена однозарядная кислородная вакансия.

Появление разновалентных ионов титаната может приводить к прыжковой проводимости электронов по схеме: e'+Ti<sup>+4</sup> → Ti<sup>+3</sup> (интервалентные переходы). С ростом температуры вакансии заполняются кислородом, и данный механизм электропроводности исчезает.

Влияние приэлектродного слоя необходимо учитывать, чтобы не принять уменьшение проводимости за эффект ПТКС (положительный температурный коэффициент сопротивления), который может наблюдаться в параэлектрической фазе перовскитов за счет изменения высоты потенциального барьера для носителей заряда на границах зерен.

Частотная зависимость  $\sigma(\omega)$  в данной области температур соответствует выражению  $\sigma(\omega) \sim \omega^n$ , где n > 1 ( $n \approx 2$ ). Это говорит в пользу релаксационного механизма дебаевского типа для случая  $\omega \tau \ll 1$  и не дает возможности полагать наличие прыжкового механизма проводимости, так как в последнем случае n < 1.





Рис.1. Зависимость действительной и мнимой компонент комплексной диэлектрической проницаемости и действительной составляющей проводимости от температуры в координатах Аррениуса для трех значений частоты измерительного поля; а — режим нагрева, б — режим охлаждения; значки □, ▲, × относятся к частотам 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> Гц, соответственно. Для удобства значения мнимой компоненты диэлектрической проницаемости умножены на 10<sup>3</sup>

Рассмотрим область средних температур, в которой наблюдаются активационные участки для зависимостей Y'(T) и очень слабая зависимость Y' от частоты. Наклон отрезков прямых (на рис. 1 проводимость представлена в координатах Аррениуса) соответствует энергии активации 0,70 эВ, что хорошо согласуется с данными работы [8], где такое же значение было установлено для керамики SrTiO<sub>3</sub>. Для  $\varepsilon''(T)$  имеет место сильная зависимость  $\sigma_{dc} / \varepsilon_0 \omega$  формулы (2).

Для T < 500 К для зависимости  $\varepsilon'(T)$  отсутствует дисперсия и выполняется закон Кюри—Вейсса [9], что позволяет считать диэлектрический отклик в данной области температур относящимся к кристаллической фазе объема зерна. При T > 500 К для диапазона низких частот наблюдаются отклонения от этого закона, сопровождающиеся сильной дисперсией. Согласно [1], этот механизм связан с наличием кислородных вакансий, приводящих к образованию объемного заряда. Более наглядно появление этого релаксационного механизма можно наблюдать на рис. 2, где показаны изотермы зависимостей мнимых составляющих импеданса и электрического модуля от частоты. Для модели Максвелла— Вагнера эти величины выражаются следующим образом:

$$Z'' = \frac{R_1 \omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{R_2 \omega \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2},$$
$$M'' = \frac{C_0 \omega \tau_1}{C_1 (1 + \omega^2 \tau_1^2)} + \frac{C_0 \omega \tau_2}{C_2 (1 + \omega^2 \tau_2^2)},$$

где  $t_1 = R_1 C_1$ ,  $t_2 = R_2 C_2$ , а  $\omega \tau = 1$  — условие максимума для каждого релаксационного члена.

С ростом T наблюдается смещение максимумов M'' и Z'' в диапазоне высоких частот, причем эти максимумы фиксируются при одинаковых частотах, что указывает на единый механизм. Для представления данных через электрический модуль максимумы видны более отчетливо, и энергия активации этого процесса равная 0,95 эВ уже была нами определена [9].

ВЕСТНИК ВГУ. СЕРИЯ: ФИЗИКА. МАТЕМАТИКА. 2010. № 1



Рис.2. Изотермы частотной зависимости мнимых частей импеданса и электрического модуля; значки • и  $\diamondsuit$ , • и  $\bigtriangleup$ , • и  $\circlearrowright$ , • и  $\circlearrowright$ , и  $\circlearrowright$ , посятся к температурам 533, 585, 685, 773 К для Z'' и M'', соответственно

При 685 К появляется второй (низкочастотный) максимум на зависимости Z''(T), который также смещается в сторону более высоких  $\omega$  с ростом Т. Энергия активации данного процесса, равная 1,24 эВ была найдена по наклону прямой для зависимости частоты этих максимумов от температуры, построенной в координатах Аррениуса. Данный механизм можно отнести к процессам, связанным с формированием потенциального барьера на границах зерен [10].

#### выводы

Для твердого раствора  $Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO_3$  в области температур 300—800 К имеют место несколько механизмов релаксации, связанных с процессами в приэлектродных областях, в объеме зерен и на их границах. При этом в приэлектродных областях, сформированных вжиганием серебряной пасты, возможно заме-

Солодуха Александр Майорович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики ВГУ, тел. (4732)208-625, 70-49-82, e-mail: asn2@yandex.ru

Григорян Геворг Сергеевич — аспирант кафедры экспериментальной физики ВГУ, тел. (4732)208—625, e-mail gri7287@yandex.ru

щение ионами серебра ионов стронция с образованием однозарядных вакансий кислорода, что приводит к увеличению проводимости на переменном токе. При температурах выше 500 К имеет место релаксация с энергией активации 0,95 эВ, определяемая наличием двухзарядных кислородных вакансий в объеме зерна. При температурах свыше 680 К включается релаксационный механизм с энергией активации 1,24 эВ, наиболее вероятно связанный с процессами на границах зерен.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Bidault O. Space-charge relaxation in perovskites /O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, M. Maglione // Phys. Rev. B.— 1994. — V. 49. —  $\mathbb{N}^{\circ}$  12. — P. 7868—7873.

Ang C. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in  $Bi:SrTiO_3/$  C. Ang, Z. Yu, L.E. Cross // Phys. Rev. B. — 2000. — V. 62. —  $N^{\circ}$  1. — P. 228—236.

 $Opeшкин \ П. \ T. Физика полупроводников и диэлектриков/ П. Т. Орешкин. — М.: Высш. шк. 1977. — 448 с.$ 

*Хиппель А. Р.* Диэлектрики и волны / А. Р. Хиппель. — М.: Изд-во ин. лит., 1960. — 438 с.

*Гуревич В. М.* Электропроводность сегнетоэлектриков / В. М. Гуревич. — М.: Из-во Ком. Станд., 1969. — 383 с.

Фурухата Е. Исследование полупроводников на основе титаната бария / Е. Фурухата // Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энегроиздат, 1982. — С. 107—126.

*Яффе Б.* Пьезоэлектрическая керамика /Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе // М.: Мир. 1974. 288 с.

Neumann H. Maxwell-Wagner relaxation and degradation of  $SrTiO_3$  and  $BaTiO_3$  ceramics/H. Neumann, G. Arlt // Ferroelectrics — 1986. — V. 69. — P. 179—186.

Солодуха А. М., Григорян Г. С. Влияние границ зерен на динамическую электропроводность сегнетоэлектрической керамики титанатов бария-стронция/ А. М. Солодуха, Г. С. Григорян // Вестник ВГУ. Сер. физ., мат. — 2008. — Т. 4, № 1. — С. 93—97.

Waser R. Grain boundaries in dielectric and mixedconducting ceramics / R. Waser, R. Hagenbeck //Acta mater. — 2000. — V. 48.— P. 797—825.

Soloduha Alexander Majorovich — doctor of physical and mathematical sciences, professor of chair of experimental physics VSU, tel. (4732)208-625, 70-49-82 e-mail asn2@yandex.ru

Grigoryan Gevorg Sergeevich — the postgraduate student of chair of experimental physics VSU, tel. (4732)208-625, e-mail gri7287@yandex.ru