

На правах рукописи

Малышев Андрей Владимирович

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ
ЛИТИЙ-ТИТАНОВОЙ ФЕРРИТОВОЙ КЕРАМИКИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2006

Работа выполнена в проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета.

- Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ
Суржиков Анатолий Петрович
- Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,
профессор
Арефьев Константин Петрович
доктор физико-математических наук,
профессор
Найден Евгений Петрович
- Ведущая организация:** научно-исследовательский институт
физики при Ростовском государственном
университете

Защита состоится 22 февраля 2006 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «16» января 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук:

Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Среди множества магнитных материалов, применяемых в технике, особое место занимают ферриты. Благодаря своим электрофизическим свойствам, которые обеспечивают существенное снижение электромагнитных потерь, ферриты на протяжении более полувека не только успешно конкурируют с металлическими магнитами, но и зачастую не имеют альтернативы.

Учитывая функциональную принадлежность ферритовой керамики, исследователи акцентировали основное внимание на изучении ее магнитных свойств. В этом направлении накоплен огромный фактический материал. Разработаны физические модели и теории магнетизма ферритов. Вместе с тем электрофизическим свойствам ферритов уделялось существенно меньшее внимание. По состоянию на данный момент не существует единого мнения о физической природе явлений, происходящих при поляризации поликристаллических ферритов. Экспериментальные результаты анализируются в рамках различных классических представлений (теорий релаксации Дебая и Вагнера-Купса). Однако некоторые результаты не укладываются в рамки этих моделей диэлектрической релаксации, что привело к появлению ряда их модификаций, а также к выдвиганию гипотезы о возможности реализации в ферромагнитных системах сегнетоэлектрических свойств.

Современное развитие и совершенствование электронной техники сопровождается все бóльшим ужесточением требований к свойствам ферритовых материалов. При этом все чаще возникает необходимость в магнитных материалах узкоспециального назначения, обладающих определенным сочетанием электрофизических и магнитных свойств. Сказанное в полной мере относится к ферритовой керамике, на основе которой разрабатываются фазовращатели, используемые в современных РЛС.

В качестве наиболее перспективных материалов для дискретных быстродействующих фазовращателей рассматриваются ферриты на основе литиевой шпинели. Физические свойства этого класса феррошпинелей изучены на недостаточном уровне. Особенно это касается их электрофизических свойств, определяющих распространение электромагнитных волн в материале. Существенный прогресс в создании такого рода высококачественной ферритовой керамики невозможен без глубокого исследования в них электрофизических явлений и понимания их физической сути.

Поэтому, изучение основных закономерностей и природы диэлектрической релаксационной поляризации в Li-Ti ферритовой керамике является одной из актуальных задач.

Особенностью настоящей работы является то, что в ней учтена наметившаяся современная тенденция в подходе к анализу диэлектрической дисперсии в ферритах. Она основана на гипотезе, которая допускает возможность возникновения в магнитоупорядоченных материалах особого упорядоченного состояния в электрической подсистеме, сопровождающегося формированием свойств, подобных сегнетоэлектрическим.

Надо отметить, что исследования, направленные на поиск и изучение материалов, сочетающих в себе ферромагнитные и сегнетоэлектрические свойства и обладающих рядом технически ценных характеристик, являются одним из передовых направлений в области физики ферритов. При этом магнитоупорядоченные материалы типа литиевых феррошпинелей являются перспективными объектами для подобных исследований.

На основании изложенного формулируются цель и задачи работы.

Целью работы являлось установление закономерностей и природы диэлектрической релаксационной поляризации в поликристаллических литий-титановых ферритах.

Для достижения цели в работе были поставлены и решались следующие **задачи**:

1. На основе измерений температурных зависимостей удельной электрической проводимости в широком диапазоне частот определить важнейшие параметры, характеризующие электроперенос в литий-титановой ферритовой керамике.
2. Установить температурные и частотные закономерности диэлектрической проницаемости литий-титановых ферритов при различных напряженностях электрического поля.
3. Разработать физическую модель процесса релаксационной поляризации и получить аналитические выражения, аппроксимирующие температурные и частотные зависимости компонентов комплексной диэлектрической проницаемости ферритовой керамики.
4. На основе комплексных исследований диэлектрической нелинейности, диэлектрического гистерезиса, а также теплового эффекта Баркгаузена определить возможность протекания в литий-титановых ферритах поляризационного процесса, характеризующегося сегнетоэлектрическими свойствами.

Связь темы с планом научных работ. Работа является частью научных исследований проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета. Выполняется по единому заказ-наряду Министерства образования РФ: тема 1.80.03 "Исследование процессов формирования сегнетоэлектрического состояния в ферромагнитных материалах".

Научная новизна работы определяется следующим:

1. Впервые установлены температурно-частотные зависимости компонентов комплексной диэлектрической проницаемости литий-титановой ферритовой керамики.
2. На основе предложенной модифицированной модели Дебая определены аналитические выражения, позволяющие удовлетворительно аппроксимировать как температурные, так и частотные экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости.
3. Впервые показано, что в литий-титановой ферритовой керамике реализуется механизм релаксационной поляризации, основанный на индуцированном

электрическим полем сегнетоподобном состоянии феррита. В указанном состоянии феррит проявляет диэлектрическую нелинейность, гистерезис и тепловой эффект Баркгаузена.

Научно-практическая значимость работы:

1. Полученные аналитические выражения могут использоваться для расчета значений компонентов комплексной диэлектрической проницаемости при заданных рабочей частоте и температуре поликристаллического литий-титанового феррита. На способ определения диэлектрических параметров поликристаллического феррита получено положительное решение о выдаче патента РФ.
2. Разработаны оригинальные методики для изучения диэлектрического гистерезиса и теплового эффекта Баркгаузена в ферритовой керамике.
3. Установленные закономерности электрофизических свойств и разработанные на их основе физические модели процессов поляризации являются вкладом в разделы физики твердого тела - "физика диэлектриков", "сегнетоэлектричество" и могут являться основой для разработки рекомендаций по применению литий-титанового феррита в различных электронных устройствах.
4. Результаты исследований важны для развития физических представлений о механизмах релаксационной поляризации в поликристаллических ферритах, и найдут применение для создания новых сегнетомагнитных материалов.

Полученные результаты могут использоваться в учреждениях и организациях, занимающихся как научными исследованиями в области физики твердого тела, физической химии и химии оксидных систем (НИИ "Домен" г.Санкт-Петербург, Институт химии твердого тела УрО РАН и др.), так и разработкой составов, технологий и производством керамики широкого класса назначений (НПО "Вымпел" г. Москва).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Энергия активации электропроводности поликристаллического литий-титанового феррита, измеренная на постоянном токе и в диапазоне радиочастот, не зависит от частоты и равна высоте межзеренного потенциального барьера (МПБ), величина которого определяется избыточным содержанием кислорода в области границы по отношению к зерну. Транспорт носителей заряда внутри объема зерна происходит с более низким, по сравнению с высотой МПБ, значением энергии активации.
2. Диэлектрическая релаксационная поляризация в поликристаллическом литий-титановом феррите преимущественно обусловлена электронными туннельными переходами внутри пар разнозарядных кристаллообразующих ионов $Fe^{2+} + Me^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Me^{2+}$. В процессах поляризации принимают участие пары ионов с различным расстоянием между центрами локализации электронов, что является причиной изменения "эффективного" уровня насыщения в температурных и частотных зависимостях диэлектрической проницаемости.

3. Замена параметров τ_0 и ε_s в классических выражениях Дебая частотно-убывающими функциями позволяет учитывать участие в поляризационном процессе пар ионов с различным расстоянием. Полученные в рамках этого приближения аналитические выражения удовлетворительно аппроксимируют экспериментальные температурно-частотные зависимости компонентов комплексной диэлектрической проницаемости феррита.
4. Электрическое поле повышенной напряженности (более 80 В/см) вызывает переход литий-титанового феррита в сегнетоподобное состояние в интервале температур $T=475\dots575$ К. В указанном состоянии феррит проявляет температурный и диэлектрический гистерезис, а также тепловой эффект Баркгаузена.

Достоверность полученных в диссертации результатов и обоснованность научных положений подтверждается: корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, применением современных прецизионных автоматических мостовых измерителей иммитанса, согласованностью результатов по измерению электрических характеристик различными методами; достаточным объемом экспериментальных данных, комплексным характером подхода к изучению сегнетоподобных свойств феррита.

Личный вклад автора. Результаты работы получены лично автором. Автор формулировал цели и задачи исследований, разрабатывал установки и методики для проведения измерений, проводил эксперименты и теоретические расчеты, обобщал результаты и делал выводы.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были изложены и обсуждены на следующих научных конференциях: Всероссийская научная конференция "Перспективные материалы, технологии, конструкции" (Красноярск, 2000-2001); Всероссийская конференция "Решетниковские чтения" (Красноярск, 2001-2002); Всероссийская школа-семинар молодых ученых "Современные проблемы физики и технологии" (Томск: СФТИ, 2001); Международная научно-практическая конференция "Современная техника и технологии" (Томск: ТПУ, 2001-2004); Всероссийская научная конференция студентов-физиков ВНКСФ (2001-2003); Международная научно-техническая конференция "Полимеры", "Тонкие пленки", "Молодые ученые" (Москва: МИРЭА, 2001-2003); Международная конференция "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (Кемерово: КемГУ, 2001, 2004); Международная научная конференция "Радиационно-термические процессы в неорганических материалах" (Томск: ТПУ, 2002, 2004); Международное совещание "Радиационная физика твердого тела" (Севастополь, 2003-2005); Международная конференция по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ (Томск: ТПУ, 2003); Международная школа-семинар "Физика конденсированного состояния" (Усть-Каменогорск, 2004); Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (Пенза: ПГУ, 2005); Международной научной конференции "Физика электронных материалов" (Калуга, 2005); Международная научно-практическая конференция "Фундаментальные проблемы функционального материаловедения,

пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий" (Ростов-на-Дону, 2005).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы изложены в 43 публикациях, из них 6 статей в центральных журналах. Получено 1 положительное решение о выдаче патента на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 170 страницах и состоит из введения, пяти глав, основных результатов и списка используемой литературы из 133 наименований. Диссертация содержит 43 рисунка и 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, представлены цель работы, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, а также научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор литературных данных по физико-химическим свойствам ферритов, а также особенностям их диэлектрической релаксационной поляризации.

Рассмотрены механизмы электропереноса в поликристаллических феррошпинелях и наиболее известные модели релаксационной поляризации: Вагнера-Купса и Дебая. Проанализированы недостатки модели релаксационной поляризации Вагнера-Купса (модели зерен и прослоек). Показано, что решающее влияние на диэлектрические свойства ферритов оказывают двухвалентные ионы железа Fe^{2+} . Отмечено отсутствие единого взгляда на физическую природу поляризационных явлений в ферритах. Показано, что диэлектрические свойства литиевых феррошпинелей практически ранее не изучались.

Проанализированы данные экспериментальных исследований, указывающие на существование в некоторых ферритах поляризационного механизма, связанного с сегнетоэлектрическим упорядочением ионов в кристаллической фазе керамики. Показано, что такие результаты могут представлять несомненный интерес для выяснения природы большой ϵ' некоторых ферритов, а также разработке на их основе новых сегнетомагнитных материалов. В заключении кратко описаны основные физические свойства сегнетоэлектрических материалов.

На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе дана характеристика объектов исследования и представлено описание основных экспериментальных методик.

Объектом исследования являлась литий-титановая феррошпинель марки ЗСЧ-18, синтезированная по керамической технологии из механической смеси оксидов и карбоната. Заготовки формовались в виде плоских дисков холодным односторонним прессованием. Основная часть исследований выполнена на образцах керамики базового типа, спеченных на воздухе в стандартной лабораторной печи сопротивления типа МПЛ-6 "ХимЛабо" с программируемым терморегулятором "ВАРТА" в течение $t_{СП}=2$ часов при

температуре $T_{СП}=1283$ К. В ряде экспериментов использовалась керамика, спеченная при других технологических режимах.

По данным рентгенофазного анализа полученные после спекания образцы представляли собой по структуре частично обращенную шпинель. Химический состав феррита: $Li_{0,649}Fe_{1,598}Ti_{0,5}Zn_{0,2}Mn_{0,051}O_4$, параметр решетки $a=8,368$ Å.

Средний размер зерна спеченной ферритовой керамики – 30 мкм. Плотность образцов – (4,23...4,25) г/см³, пористость (4...5)%. Спеченные образцы имели форму плоских дисков диаметром 13 мм и толщиной 1 мм.

Для изучения неоднородного распределения значений энергии активации объемного электропереноса по глубине спеченных образцов применялся двухзондовый метод измерения сопротивления растекания при последовательном удалении тонких слоев ферритового образца. Измерения проводились в диапазоне температур 300...625 К.

Для измерений диэлектрических характеристик по типу плоскопараллельного конденсатора и обеспечения однородности объемных электрических свойств феррита спеченные образцы подвергались двусторонней механической шлифовке (конечная толщина образца 230 мкм). Затем, термическим испарением в вакууме на поверхностях каждого образца наносились дисковые серебряные электроды диаметром 5 мм (толщина ~1 мкм). Результаты измерений ВАХ образцов с серебряными электродами при различных температурах свидетельствуют о невыпрямляющих свойствах контакта "серебро-феррит". Разработанная методика подготовки образцов литий-титанового феррита обеспечивала корректность их диэлектрических измерений.

Объемная электропроводность ферритовых образцов на постоянном и переменном токе (в диапазоне радиочастот) измерялась двухэлектродным методом в диапазоне температур 300...625 К.

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (или удельной проводимости σ_a) феррита в области СВЧ были выполнены с помощью резонаторного метода измерения параметров сегнетоэлектриков совместно на оборудовании научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова (г. Москва). Частотная зависимость получена при температуре 375 К в диапазоне частот от 0,5...2,5 ГГц (длина волны СВЧ излучения 12...60 см). Температурная зависимость получена на одной частоте (1,4 ГГц) в диапазоне $T=300...525$ К.

Значения компонентов ϵ' и ϵ'' комплексной диэлектрической проницаемости определялись из прямых измерений емкости C и полной проводимости G образцов в форме плоских конденсаторов мостовым методом с помощью собранной измерительной установки на базе измерителей иммитанса LCR-819, E7-14, E7-12. Измерения проводились в диапазоне температур $T=77...650$ К и частот электрического поля (12...10⁵) Гц. Линейный нагрев измерительной ячейки производился источником питания постоянного тока под управлением программируемого электронного терморегулятора "ВАРТА" ТП-403.

Полевые зависимости величины поляризации получали "квазистатическим" методом при варьировании напряженности постоянного внешнего поля

смещения E_p , задаваемого при помощи источника постоянного тока, подключенного к измерителю иммитанса E7-14 ("квазистатические" петли гистерезиса). При этом уровень E_p был значительно выше амплитуды переменного измерительного поля. Зависимость величины поляризации P от напряженности поля смещения E_p получали в результате графического интегрирования экспериментальных зависимостей величины емкости C конденсаторной структуры от E_p .

Регистрация теплового эффекта Баркгаузена проводилась с использованием разработанной трансформаторной схемы с электронным запоминающим осциллографом PCS-500 "Velleman", при линейном нагреве и охлаждении образцов феррита как в постоянном электрическом поле с различной напряженностью, так и без его приложения.

В третьей главе представлены результаты исследования электрической проводимости Li-Ti ферритовой керамики в широком диапазоне частот $f=(0..10^9)$ Гц. Постановка данного цикла работ была направлена на определение важнейших параметров, характеризующих электроперенос в литий-титановой ферритовой керамике. Такие данные важны для понимания природы и механизма диэлектрической релаксации.

Первый этап включал измерения температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС α в интервале 300...600 К. Показано, что образцы обладают электронным типом проводимости. Значения α сохраняют свой знак и величину в указанном интервале температур. На основании полученных данных предложен наиболее вероятный механизм электропереноса в феррите: в результате перескоков электронов по локализованным состояниям ("прыжковый" механизм электропереноса).

Установлено, что в температурном интервале (300...600) К электропроводность феррита растет по экспоненциальному закону с одним значением энергии активации $E_{дс}$. Послойные измерения объемной электрической проводимости на постоянном токе двухзондовым методом сопротивления растекания показали, что электропроводность спеченной ферритовой керамики резко неоднородна по глубине образцов. При этом энергия активации электропереноса обнаруживает сильную зависимость от условий спекания и претерпевает существенные изменения при переходе от приповерхностных слоев к глубинным (рис.1).

Полученные закономерности интерпретированы с позиций диффузионного взаимодействия спекаемых ферритов с кислородом воздушной среды. В результате такого взаимодействия в поверхностных слоях преимущественно окисляются межзеренные границы за счет протекания процесса зернограницной диффузии, а в более глубоких слоях только зерна за счет диффузии кислорода изначально имеющегося на поверхности частиц шихты. Более высокая степень окисления границы по отношению к зерну, и вытекающее из этого различие в концентрациях носителей заряда, приводит к образованию межзеренного потенциального барьера.

В рамках этих представлений энергия активации электропереноса $E_{d\sigma}$ в поликристаллических литий-титановых ферритах на постоянном токе определяется величиной межзеренного потенциального барьера, высота которого зависит от соотношения концентраций кислорода в зерне и в межзеренной прослойке.

Корректность измерений удельной объемной электропроводности по методу сопротивления растекания подтверждена опытами, выполненными с использованием классического двухэлектродного метода по типу плоскопараллельного конденсатора. При этом использовались электрически однородные образцы феррита, неоднородных слоев толщиной около 200 мкм, с напыленными в вакууме серебряными электродами. Определенные двумя методами значения энергии активации электропереноса показали удовлетворительное совпадение. Из температурных измерений величины удельной проводимости σ_d образцов феррита базового типа определены параметры выражения Аррениуса, характеризующие электроперенос на постоянном токе: $E_{d\sigma}=0,67$ эВ, $\sigma_{0d}\approx 4,2\cdot 10^2$ (Ом·см)⁻¹.

Для определения характеристик электропереноса непосредственно в объеме зерна ферритовой керамики реализовывались экспериментальные условия, при которых можно пренебречь влиянием межзеренных прослоек на электропроводность феррита. Идея такого исследования заключалась в следующем. Известно, что в переменном электрическом поле при определенной частоте измерительного сигнала происходит "шунтирование" высокоомных межзеренных прослоек поликристалла. В области достаточно высоких частот емкостное (реактивное) сопротивление прослоек оказывается намного меньше активного. Вследствие этого электропроводность всего поликристалла будет определяться свойствами зерен, а влиянием межзеренного потенциального барьера на границе "зерно-прослойка" можно пренебречь. Характерным признаком такого эффекта может выступать рост величины удельной проводимости феррита σ_a и уменьшение значений энергии активации электропереноса $E_{a\sigma}$ с ростом частоты электрического поля.

Исследования электропереноса в феррите проводились в двух частотных диапазонах: на радиочастотах $f=12\dots 10^5$ Гц (мостовые измерения) и на СВЧ $f=0,5\dots 2,5$ ГГц (резонаторный метод).

Показано, что в диапазоне радиочастот практически отсутствует дисперсия величины σ_a , а значения $E_{a\sigma}$ и σ_{0a} практически совпадают со значениями

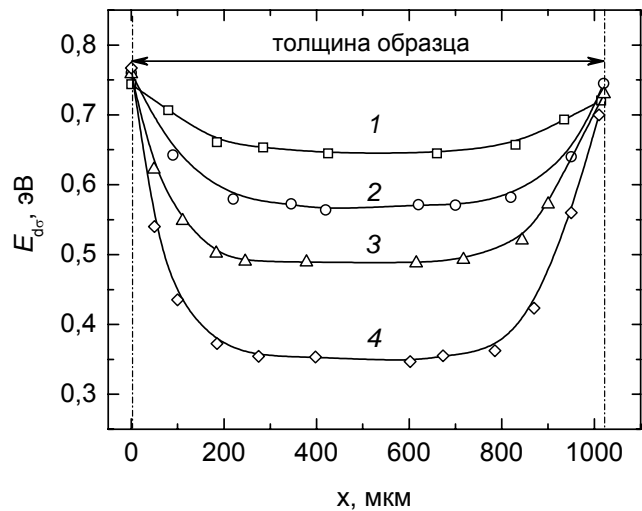


Рис.1 Профили энергии активации процесса электропереноса $E_{d\sigma}$ при различных временах спекания $t_{СП}$ феррита: 1–2 ч; 2–4 ч; 3–7 ч; 4–12 ч. $T_{СП}=1283$ К.

аналогичных параметров, определенных на постоянном токе. Следовательно, электропроводность феррита в области радиочастот, так же как и на постоянном токе, обуславливается межзерненным потенциальным барьером.

Измерения величины σ_a феррита в диапазоне СВЧ обнаружили значительный рост по сравнению с областью радиочастот. Из температурных измерений σ_a на $f=1,4$ ГГц получено значение $E_{ac}=0,11$ эВ. Можно считать, что такая дисперсия величин σ_a и E_{ac} обусловлена эффектом "шунтирования" высокоомных межзерненных прослоек. Таким образом, измерения электропроводности феррита в области СВЧ позволили определить энергию активации, характеризующую транспорт носителя заряда в зерне.

Четвертая глава посвящена исследованию и анализу процессов диэлектрической релаксации в Li-Ti ферритовой керамике в электрическом поле низкой напряженности ($E_{test}=2,4$ В/см). С этой целью экспериментально изучены температурные (рис. 2) и частотные (рис. 3) зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонентов комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' + i \cdot \epsilon''$.

Их анализ позволил выявить следующие особенности. Зависимость $\epsilon' = F(T)$ (рис. 2а) состоит из двух участков: низкотемпературного (первый тип релаксаторов) и высокотемпературного (второй тип релаксаторов). При этом высокотемпературный участок вносит основной вклад в величину диэлектрической проницаемости феррита и обеспечивает ее высокие значения. В данной работе анализируются физические процессы поляризации соответствующие именно этому участку. Зависимости $\epsilon' = F(T)$ (рис. 2а) и $\epsilon' = F(\omega)$ (рис. 3а) в его области показывают уменьшение "эффективного" уровня насыщения (ϵ'_{sf}) с увеличением частоты измерительного поля f и уменьшением температуры образца T , соответственно. Для зависимостей $\epsilon' = F(T)$ характерен слабый температурный гистерезис при $f=100$ Гц, который уменьшается с увеличением частоты поля (подробно этот эффект будет проанализирован в гл. 5).

Определено значение ϵ' при $T=77$ К. При этой температуре происходит "вымораживание" релаксационной поляризации. Поэтому можно считать, что полученное значение ϵ' характеризует упругие виды поляризации, то есть $\epsilon_{\infty} \approx 21$ отн.ед.

Результаты измерений проанализированы на предмет их соответствия известным классическим моделям релаксации Дебая и Вагнера-Купса. Установлена неприменимость обеих моделей для аппроксимации экспериментальных температурно-частотных зависимостей ϵ' . Данное утверждение основано на следующих фактах.

Расчетные зависимости $\epsilon'(T)$, полученные в рамках этих моделей при различных частотах измерительного поля f достигают одного и того же уровня насыщения тепловой поляризации – ϵ_s . Качественно к аналогичному результату приводят расчеты зависимостей $\epsilon'(\omega)$, соответствующие различным T феррита. Эти факты находятся в противоречии с экспериментальными данными.

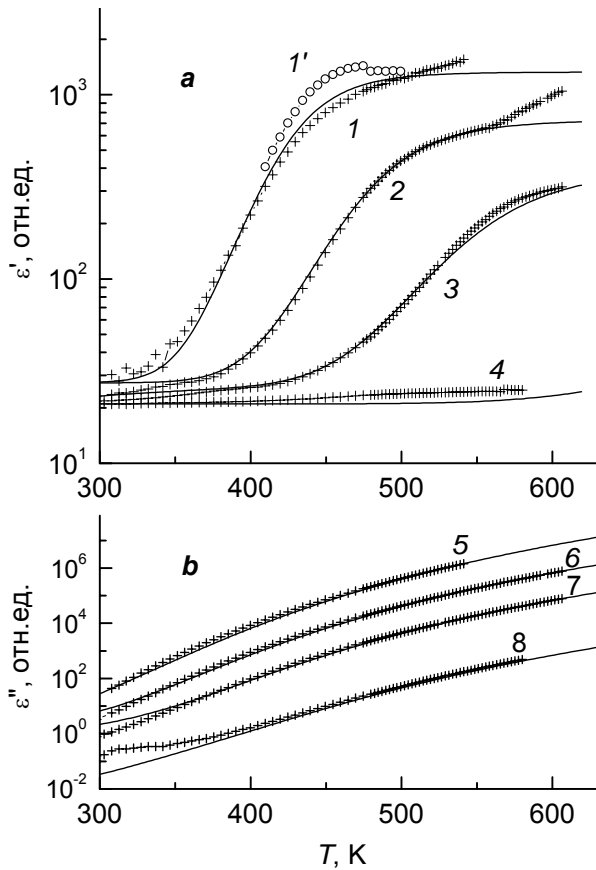


Рис.2 Температурные зависимости ε' (a) и ε'' (b), полученные с $E_{\text{test}} = 2,4$ В/см на различных частотах f , Гц: 10^2 - 1', 1, 5; 10^3 - 2, 6; 10^4 - 3, 7; 10^6 - 4, 8 в процессе нагревания (1 - 8) и охлаждения (1'). Символы – эксперимент, линии – расчетные кривые.

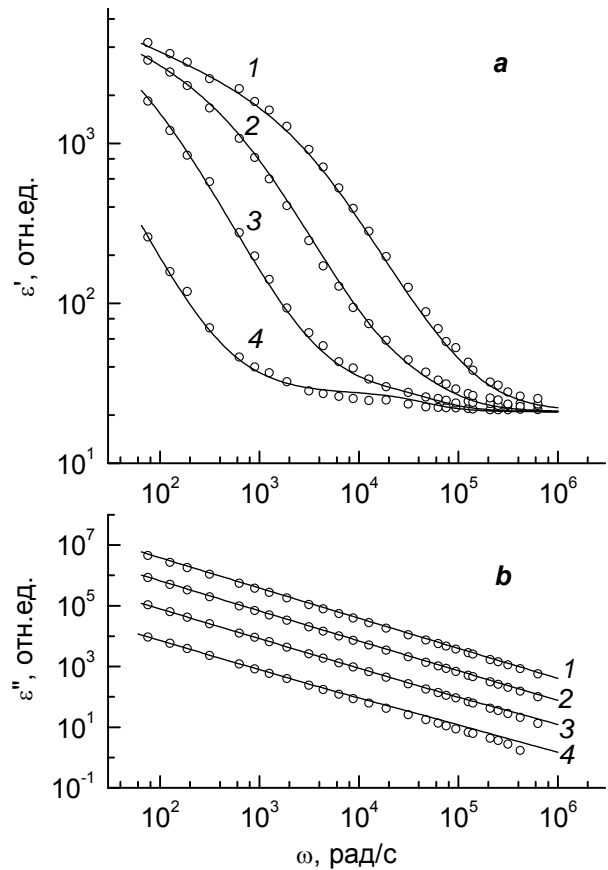


Рис.3 Частотные зависимости ε' (a), ε'' (b) и $\text{tg } \delta$ (c), полученные с $E_{\text{test}} = 5$ В/см при различных температурах образца T , К: 1 - 525, 2 - 475, 3 - 425, 4 - 375.

Установлен дополнительный признак неприменимости модели поляризации Вагнера-Купса по отношению к полученным экспериментальным данным. В рамках этой модели процесс релаксационной поляризации, основанный на перезарядке слоев керамики с различной проводимостью, должен определяться, главным образом, током проводимости. Следовательно, значения энергии активации релаксационного процесса E_a и процесса электропереноса $E_{a\sigma}$ должны быть приблизительно равными. Значение $E_{a\sigma}$, полученное из $\varepsilon' = F(T)$ равно (0,36...0,4) эВ. Однако экспериментальные зависимости $\varepsilon'' = F(T)$ можно аппроксимировать только с энергией активации $E_{a\sigma} = (0,68...0,7)$ эВ $> E_a$.

В работе предложена альтернативная физическая модель процесса релаксационной поляризации литий-титанового феррита на основе электронных туннельных переходов между разнозарядными ионами: $\text{Fe}^{2+} + \text{Me}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Me}^{2+}$. Особенностью модели является то, что она учитывает участие в поляризации пар ионов с различным расстоянием между центрами локализации электронов. В этом случае характеристическое время релаксационной поляризации τ должно зависеть не только от T феррита, но и от частоты измерительного поля. Частотой поля также будет определяться

концентрация пар ионов, участвующих в поляризации. На высоких частотах поля это будут только пары с относительно близким расстоянием между разнозарядными ионами, в которых электрон успевает перейти в результате туннелирования от одного иона к другому. На низких частотах в процесс поляризации вовлекаются пары ионов как с малым, так и с большим расстоянием между ионами. Тем самым обеспечивается более высокая концентрация участвующих в поляризации пар ионов. Следовательно, значения параметров ε'_{sf} и τ_0 с ростом частоты должны уменьшаться.

Для количественной аппроксимации экспериментальных зависимостей компонентов комплексной диэлектрической проницаемости предложено использовать модифицированную модель Дебая, которая учитывает участие в поляризационном процессе пар с различным расстоянием между разнозарядными ионами. Для этого входящие в состав классических выражений Дебая (1, 2) параметры τ_0 и ε'_{sf} заменены частотно-убывающими функциями (3, 4). Необходимость в этом непосредственно вытекает из изложенной выше физической модели релаксационной поляризации в феррите.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega \cdot \tau_1)^2} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_2}{1 + (\omega \cdot \tau_2)^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau_1}{1 + (\omega \cdot \tau_1)^2} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_2) \cdot \omega \cdot \tau_2}{1 + (\omega \cdot \tau_2)^2} + \frac{\sigma_a}{\varepsilon_0 \cdot \omega} \quad (2)$$

$$\tau_0 = A \cdot \omega^{-0,5} \quad (3)$$

$$\varepsilon_s = B \cdot \omega^{-0,26} \quad (4)$$

где показатели степени подобраны эмпирически.

ε_∞ – диэлектрическая проницаемость, обусловленная безынерционными процессами поляризации; ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость; $\tau = \tau_0 \cdot \exp[E_a / (k \cdot T)]$ – характеристическое время релаксационной поляризации; τ_0 – предэкспоненциальный фактор; E_a – энергия активации релаксационного процесса для доминирующего по концентрации второго типа релаксаторов; A и B – частотно-независимые параметры, входящие в выражения; $\sigma_a = \sigma_{0a} \cdot \exp[-E_{a\sigma} / (k \cdot T)]$, $E_{a\sigma}$ – удельная проводимость и энергия активации процесса электропереноса на переменном токе; k – постоянная Больцмана; ε_2 – диэлектрическая проницаемость при отсутствии релаксаторов второго типа; ω – круговая частота.

Использование выражений (1-4) для модифицированной модели Дебая позволило удовлетворительно аппроксимировать в результате математической подгонки как температурные, так и частотные зависимости ε' и ε'' (сплошные кривые на рис. 2 и рис. 3), а также определить важнейшие параметры, характеризующие процесс диэлектрической релаксации в феррите (табл. 1).

Таблица 1

Электрофизические параметры литий-титанового феррита на переменном токе ($f = 10^2 \dots 10^6$ Гц)

E_{test} , В/см	τ_{01} , с	U_1 , эВ	ε_2 , отн. ед.	E_a , эВ	A , с ^{0.5}	B , с ^{-0.26}	$E_{a\sigma}$, эВ	σ_{0a} , (Ом·м) ⁻¹	ε_{∞} , отн. ед.
2,4... 115	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$0,08 \pm 0,01$	$27,4 \pm 1$	$0,37 \pm 0,02$	$(2 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	12100 ± 100	$0,68 \pm 0,02$	$(4,86 \pm 0,5) \cdot 10^4$	21

Где E_{test} – амплитуда напряженности измерительного поля; U_1 , τ_{01} – энергия активации релаксационного процесса для первого типа релаксаторов и предэкспоненциальный множитель в выражении для характеристического времени релаксационной поляризации $\tau_1 = \tau_{01} \cdot \exp[U_1/(k \cdot T)]$.

Достоверность значений E_a , определенных с использованием выражений (1-4), подтверждена экспериментально с помощью известной методики, основанной на анализе смещения релаксационных максимумов и перегибов температурной или частотной зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь диэлектрика.

Пятая глава содержит результаты исследований, направленных на определение возможности формирования у литий-титановых ферритов свойств, подобных сегнетоэлектрическим. При решении этой задачи использовался следующий подход.

В общем случае сегнетоэлектрический характер поляризации диэлектриков может быть идентифицирован по целому набору признаков, присущих сегнетоэлектрическим материалам. К ним, в частности, относятся: температурный гистерезис $\varepsilon' = F(T)$, диэлектрическая нелинейность и гистерезис, тепловой эффект Баркгаузена (ТЭБ). Обнаружение таких свойств может служить доказательством формирования в феррите сегнетоподобного состояния. В данной главе приводятся результаты такого рода комплексных экспериментальных исследований.

Изучено влияние напряженности измерительного поля на диэлектрическую релаксацию в феррите. С этой целью были получены температурные зависимости ε' и ε'' в поле повышенной напряженности с $E_{\text{test}} = 115$ В/см (рис. 4).

Анализ этих закономерностей позволил выявить как некоторые общие черты в их поведении по отношению к зависимостям, полученным с использованием низкого уровня тест-сигнала $E_{\text{test}} = 2,4$ В/см (рис. 2), так и существенные отличия. Общность заключается в следующем. Наблюдается частотная зависимость "эффективного" уровня насыщения ε'_{sf} . Экспериментальные кривые удовлетворительно аппроксимируются выражениями для модифицированной модели Дебая с диэлектрическими параметрами, численные значения которых совпадают с приведенными в таблице 1.

Эти факты свидетельствуют о том, что основной механизм поляризации в этих условиях также обусловлен электронными перескоками между разнозарядными ионами.

Однако, наряду с этим зависимости $\epsilon' = F(T)$, полученные в электрическом поле повышенной напряженности, характеризуются определенными диэлектрическими "аномалиями." К ним относятся значительный температурный гистерезис на частоте 100 Гц, который уменьшается с увеличением частоты (рис.4а), а также высокотемпературная стадия роста значений ϵ' в диапазоне $T = 510 \dots 550$ К с последующим резким уменьшением значений ϵ' (рис.4а кривые 1, 1') в диапазоне $T = 550 \dots 570$ К. Согласно литературным данным подобные аномалии характерны для сегнетоэлектрических материалов (СЭ). Такая аналогия в поведении $\epsilon'(T)$ косвенно указывает на формирование в исследуемом феррите состояния, подобного сегнетоэлектрическому. Однако, в отличие от СЭ, в литий-титановом феррите сегнетоэлектрическое состояние способно возникать (индуцироваться) только при воздействии на образцы электрического поля. При этом принципиальное значение имеет величина и частота приложенного электрического поля.

Можно полагать, что при приложении переменного поля с большой напряженностью и низкой частотой в определенные промежутки времени может достигаться достаточно высокая концентрация релаксаторов, ориентированных в одном направлении. Взаимодействие между ними в эти интервалы времени может привести к появлению особенностей поляризации, связанных с коллективным характером переориентации релаксаторов, и, возможно, к образованию электрических доменов.

Такое предположение подтверждено результатами температурных измерений ϵ' и ϵ'' с $E_{\text{test}} = 2,4$ В/см, при приложении к образцу постоянного электрического поля смещения $E_p > 10$ В/см. В основу опытов положены следующие соображения. Полагалось, что постоянное электрическое поле должно способствовать образованию высокой концентрации ориентированных релаксаторов. При этом малая напряженность измерительного переменного поля $E_{\text{test}} = 2,4$ В/см не способна существенно повлиять на состояние системы

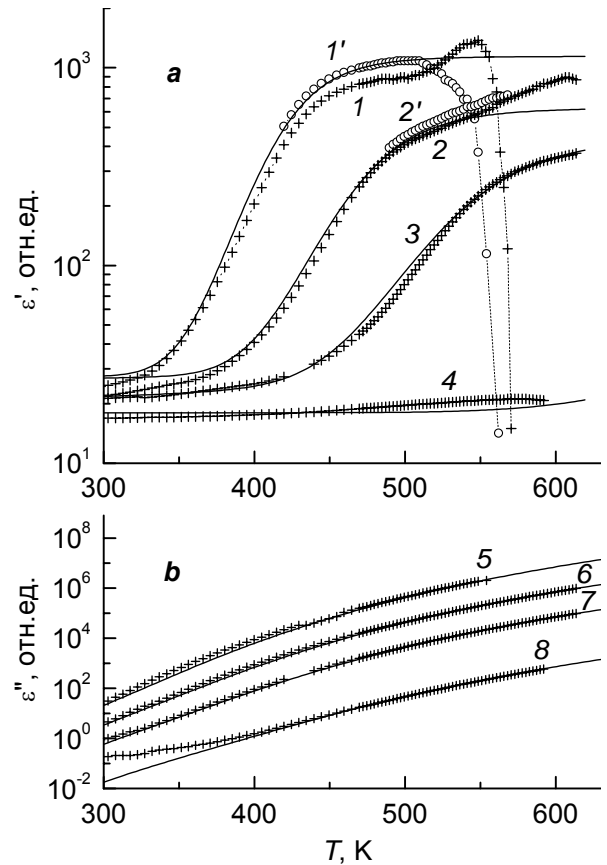


Рис.4 Температурные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б), полученные с $E_{\text{test}} = 115$ В/см на различных частотах f , Гц: 10^2 – 1, 1', 5; 10^3 – 2, 2', 6; 10^4 – 3, 7; 10^6 – 4, 8 в процессе нагревания (1 - 8) и охлаждения (1', 2').

релаксаторов. Поэтому, не зависимо от частоты измерительного поля f при нагреве образцов феррита в постоянном поле смещения должны наблюдаться диэлектрические "аномалии", свойственные СЭ. Действительно, при $T > 460$ К для таких экспериментальных условий обнаружены резкие скачки значений ϵ' и ϵ'' при $f = 1 \dots 10$ кГц.

Обнаруженные "аномалии" диэлектрических характеристик легли в основу гипотезы о возможности протекания в феррите индуцированного электрическим полем дополнительного поляризационного процесса, характеризующегося сегнетоподобными свойствами.

На основании исследования диэлектрической релаксации образцов с различным уровнем проводимости и ϵ' доказано существование прямой связи вероятности возникновения сегнетоподобного состояния с концентрацией ионов Fe^{2+} в феррите. Показано, что с ростом значений удельной проводимости феррита (а значит и концентрации ионов Fe^{2+}), растут значения ϵ' и степень проявления температурного гистерезиса зависимостей $\epsilon' = F(T)$. Такие данные могут означать рост вероятности формирования электрических доменов (сегнетоподобных свойств) в электрическом поле в результате увеличения концентрации релаксаторов в феррите.

Для надежного подтверждения выдвинутой гипотезы и определения условий формирования сегнетоподобного состояния в феррите проведены исследования диэлектрической нелинейности и гистерезиса на основе "квазистатических" полевых измерений величины поляризации P (диэлектрический гистерезис) и регистрации теплового эффекта Баркгаузена.

Диэлектрический гистерезис

Измерения "квазистатических" петель гистерезиса производились при различных температурах образца феррита. Показано, что при низких температурах феррит ведет себя как линейный диэлектрик вплоть до напряженности электрического поля $E_p = 5$ кВ/см. При $T = 425 \dots 475$ К наблюдаются нелинейные зависимости $P(E_p)$, однако гистерезис отсутствует. В интервале $T = 485 \dots 520$ К (рис. 5) наблюдаются нелинейные зависимости со значительным гистерезисом.

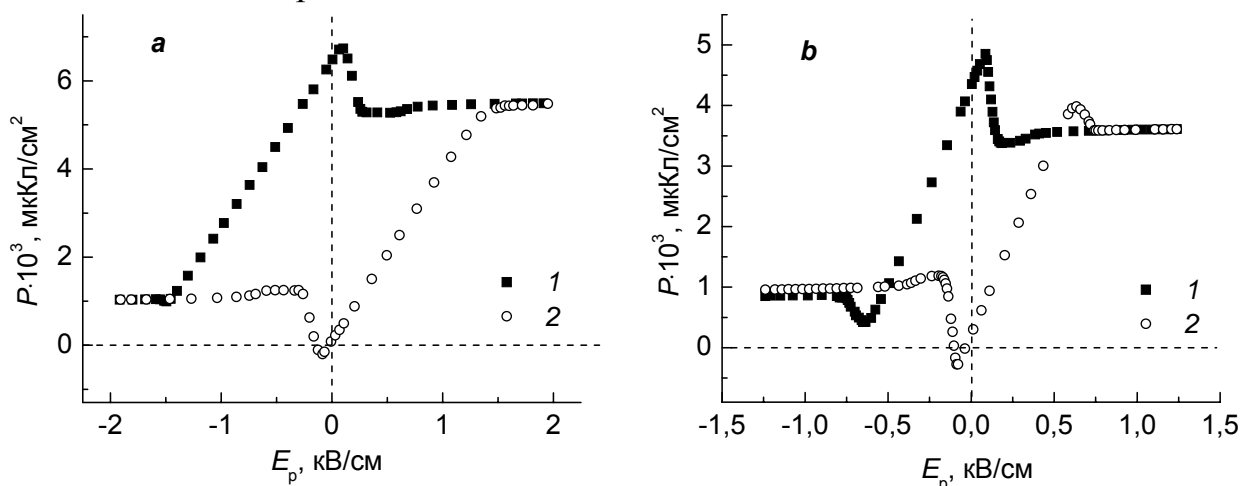


Рис.5 Зависимости величины поляризации феррита от напряженности поля при $T=485$ К (а) и $T=520$ К (б). 1 – прямой ход (от $-|E_{p \max}|$ до $+|E_{p \max}|$), 2 – обратный ход (от $+|E_{p \max}|$ до $-|E_{p \max}|$).

Таким образом, для исследуемого феррита определен температурный интервал $T=485\dots520$ К, в пределах которого происходит формирование сегнетоподобного состояния.

Тепловой эффект Баркгаузена (ТЭБ)

Импульсы Баркгаузена регистрировались в двух сериях экспериментов.

В первой серии экспериментов образцы медленно с постоянной скоростью ($2^\circ/\text{мин}$) нагревались в постоянном электрическом поле в интервале $T=300\dots625$ К. При этом напряженность электрического поля варьировалась в интервале $E_p=0\dots350$ В/см. В результате для $E_p=80\dots350$ В/см при нагреве наблюдались импульсы Баркгаузена в интервале $T=575\dots590$ К. Последующие измерения при медленном охлаждении без поля обнаружили импульсы в интервале $T=465\dots585$ К (рис. 6).

Различие между значениями T при которой начинается генерация импульсов при нагреве в поле (575 К) и заканчивается их регистрация при охлаждении без поля (475 К) объяснено следующим образом. При медленном нагреве в поле до $T\leq 570$ К происходит постепенное образование и рост электрических доменов с векторами поляризации уже ориентированными по полю. При превышении этой температуры, вероятно, начинается процесс их разрушения, о чем свидетельствует появление импульсов Баркгаузена. Подчеркнем, что при $T=575$ К также наблюдалась диэлектрическая "аномалия" в виде резкого падения экспериментальной зависимости $\varepsilon'=F(T)$ на $E_{\text{test}}=115$ В/см (рис. 4а, кривые 1, 1'). Качественно подобные закономерности свойственны сегнетоэлектрическому состоянию диэлектриков. На основании полученных данных $T=575$ К можно считать областью перехода структуры феррита в парафазу (сегнетоэлектрическая T Кюри). При последующем охлаждении без приложения поля, вероятно, происходят процессы тепловой разориентации и разрушения электрических доменов, сопровождаемые импульсами Баркгаузена. Эти процессы завершаются при $T=475$ К.

Вторая серия экспериментов проводилась с использованием образцов, подвергнутых предварительной поляризации. Поляризация осуществлялась путем их медленного охлаждения в поле $E_p=350$ В/см от $T=625$ К до комнатной температуры. При последующем нагреве таких образцов без приложения электрического поля в нем регистрируются импульсы Баркгаузена в интервале $T=465\dots585$ К (рис. 7). Из сопоставления полученных данных (рис. 6 и рис. 7) видно, что импульсы Баркгаузена наблюдаются в одном и том же интервале $T=465\dots585$ К. Измерение ТЭБ в феррите позволило определить условия, при которых происходит формирования в нем сегнетоподобных свойств. Это совместное действие на образец электрического поля с напряженностью более 80 В/см и нагрева до температур, лежащих в интервале $T=475\dots575$ К. При $T>575$ К наблюдается переход феррита в парафазу.

При $T=475$ К помимо порога регистрации импульсов Баркгаузена, наблюдаются "аномалии" диэлектрических свойств в виде резких скачков значений ε' и ε'' на температурных зависимостях с постоянным полем смещения, а также регистрируются петли диэлектрического гистерезиса

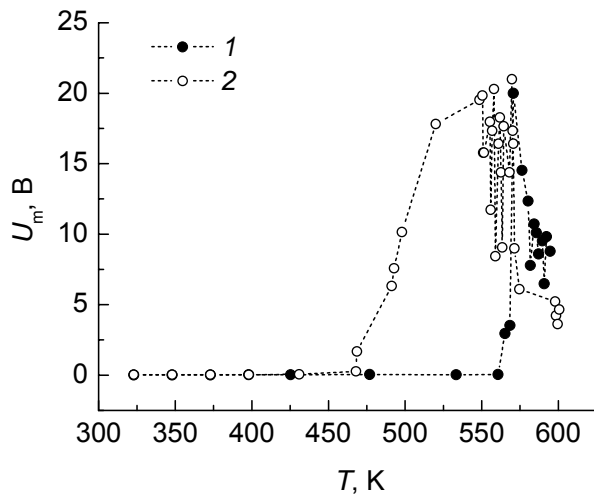


Рис.6 Зависимости максимальной амплитуды импульсов Баркгаузена U_m от температуры феррита: 1 – при нагреве в электрическом поле $E_p = 210$ В/см; 2 – при охлаждении без поля.

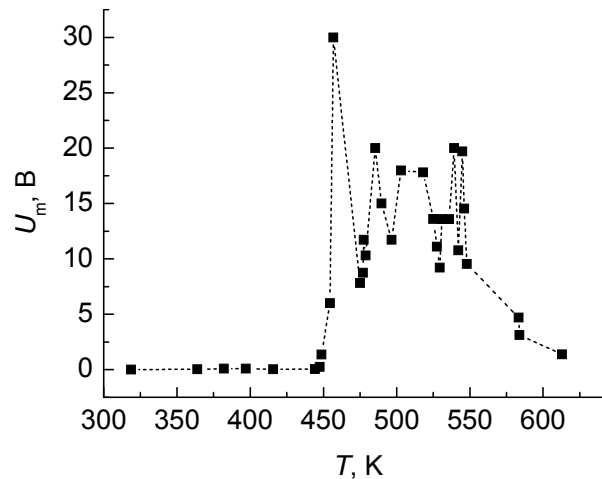


Рис.7 Зависимость U_m от температуры при нагреве без приложения электрического поля для предварительно поляризованного образца феррита.

(рис. 5а). Следовательно, $T=475$ К может считаться температурой перехода структуры феррита в сегнетоподобное состояние или второй электрической температурой Кюри (по аналогии с СЭ, обладающими двумя и более значениями температур Кюри).

Таким образом, совокупность данных по обнаружению диэлектрических "аномалий", диэлектрического гистерезиса и ТЭБ в литий-титановом феррите убедительно подтверждают гипотезу о формировании при определенных условиях сегнетоподобного состояния в этом материале.

В заключение предложена обобщенная физическая модель релаксационной поляризации феррита, включающая в рассмотрение, наряду с основным механизмом, реализующимся в результате электронных перескоков между разнозарядными ионами, протекание поляризационного процесса, характеризующегося сегнетоэлектрическими свойствами. Физическая природа последнего механизма может быть обусловлена процессами коллективного взаимодействия релаксаторов в электрическом поле с образованием электрических доменов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В работе проведены систематические исследования электропроводности поликристаллического литий-титанового феррита в широком диапазоне частот и температур. Из измерений коэффициента термо-ЭДС α и его температурной зависимости определен тип носителей заряда (электронная проводимость). Отдано предпочтение наиболее вероятному прыжковому механизму транспорта электронов.
2. Показано, что электропроводность спеченной на воздухе ферритовой керамики неоднородна по объему. Причиной этого является ее сложное неоднородное окисление при диффузионном взаимодействии с кислородом воздуха во время спекания.

3. Установлено, что электропроводность поликристаллического феррита на постоянном токе и в области радиочастот (до 10^6 Гц) определяется величиной межзеренного потенциального барьера (МПБ), которая зависит от соотношения концентраций электронов в зерне и в межзеренной прослойке. В области СВЧ электропроводность феррита определяется объемными электрическими свойствами зерен и характеризуется более низким, по сравнению с МПБ, значением энергии активации.
4. Впервые установлены температурные и частотные зависимости компонентов ε' и ε'' комплексной диэлектрической проницаемости литий-титанового феррита при различных напряженностях электрического поля.
5. Результаты проведенных исследований проанализированы на предмет их соответствия известным классическим моделям релаксации Дебая и Вагнера-Купса. Установлена неприменимость обеих моделей для аппроксимации экспериментальных температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости феррита.
6. Предложена физическая модель релаксационной поляризации феррита на основе электронных "прыжков" в парах разнозарядных ионов, находящихся на различном расстоянии друг от друга (модифицированная модель Дебая). Модель хорошо согласуется с установленными закономерностями диэлектрической релаксации в феррите. В рамках данной модели получены аналитические выражения для параметров, входящих в выражения Дебая, позволяющие с использованием регрессионного математического анализа удовлетворительно аппроксимировать температурно-частотные зависимости ε' и ε'' в широком диапазоне температур и напряженностей измерительного поля. Определены значения диэлектрических параметров литий-титанового феррита.
7. С помощью известной экспериментальной методики, основанной на анализе смещения релаксационных максимумов и перегибов температурной или частотной зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь определено значение энергии активации релаксационного процесса E_a в феррите, которое хорошо согласуется с расчетным значением, полученным в рамках модифицированной модели Дебая.
8. Впервые для исследуемого феррита обнаружен ряд диэлектрических "аномалий" в температурных зависимостях диэлектрической проницаемости. Характер этих аномалий свидетельствует в пользу гипотезы об индуцированном электрическим полем сегнетоподобном характере релаксационной поляризации феррита. Показано, что вероятность возникновения сегнетоподобного состояния феррита определяется величиной его удельной проводимости σ (концентрацией ионов Fe^{2+}). Определена корреляционная связь между важнейшими параметрами феррита: $\varepsilon' \sim \sigma^2$.

9. Формирование в феррите сегнетоподобного состояния подтверждено впервые полученными результатами по диэлектрической нелинейности и гистерезису, а также тепловому эффекту Баркгаузена. Определены условия существования сегнетоподобного состояния в феррите: $T=475\dots575$ К, $E_p > 80$ В/см. Установлены значения сегнетоэлектрической температуры Кюри (575 К), а также температурной точки перехода феррита в сегнетоподобное состояние (475 К).
10. Предложена обобщенная физическая модель релаксационной поляризации феррита, включающая в рассмотрение, наряду с основным механизмом, реализующимся в результате электронных туннельных перескоков между разнозарядными ионами, протекание поляризационного процесса, характеризующегося сегнетоэлектрическими свойствами.
11. Разработан комплекс методов, позволяющих исследовать диэлектрическую нелинейность и гистерезис, а также регистрировать тепловой эффект Баркгаузена в поликристаллических ферритах.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Малышев А.В., Пешев В.В., Суржииков А.П. Сегнетоэлектрические свойства поликристаллической ферритовой керамики // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – № 2. – С. 69-73.
2. Малышев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М. Температурные зависимости диэлектрических свойств литий-титановой ферритовой керамики // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 1. – С. 185-188.
3. Малышев А.В., Пешев В.В., Суржииков А.П. Гистерезис диэлектрических свойств Li-Ti ферритовой керамики // Известия вузов. Физика. – 2004. – № 10. – С. 97-99.
4. Малышев А.В., Пешев В.В., Притулов А.М. Диэлектрические свойства литий-титановой ферритовой керамики // Известия вузов. Физика. – 2003. – № 7. – С. 48-53.
5. Малышев А.В., Притулов А.М., Пешев В.В., Суржииков А.П. Объемная неоднородность электрических свойств ферритовой керамики // Известия вузов. Физика. – 2001. – № 11. – С. 95-97.
6. Малышев А.В., Пешев В.В., Суржииков А.П. Релаксационная поляризация литий-титановой ферритовой керамики // Известия вузов. Физика. – 2001. – № 7. – С. 22-24.
7. Суржииков А.П., Гынгазов С.А., Малышев А.В. Способ определения диэлектрических характеристик поликристаллических материалов, в частности, ферритов: Положительное решение о выдаче патента на изобретение по заявке № 2004114007/28(015050) от 06.05.2004.

8. Malyshev A.V., Surzhikov A.P. Probable model of relaxation polarization in polycrystalline Li-Ti ferrite / Modern techniques and technologies: Proceeding IX International scientific conference. – Tomsk: TPU, 2003. – P. 162-163.
9. Малышев А.В. Нелинейные диэлектрические свойства поликристаллической Li-Ti ферритовой керамики / Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды IV Междунар. научной конф. – Томск: ТПУ, 2004. – С. 392-396.
10. Malyshev A.V., Peshev V.V. Dielectric qualities temperature dependencies of lithium-titanium ferrite ceramics / Proceeding 12th International conference on radiation physics and chemistry of inorganic materials, RPC-12. – Tomsk: TPU, 2003. – P. 56-61.
11. Malyshev A.V., Surzhikov A.P. Ferroelectric and dielectric property features of polycrystalline lithium-titanium ferrite / Modern techniques and technologies: Proceeding of X Jubilee International scientific conference. – Tomsk: TPU, 2004. – P. 115-116.
12. Малышев А.В., Пешев В.В., Суржиков А.П. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости литий-титановой ферритовой керамики / Радиационная физика твердого тела: Труды XIII Междунар. совещания. – Севастополь, 2003. – С. 204-212.
13. Малышев А.В., Пешев В.В., Суржиков А.П. Диэлектрический гистерезис в литий-титановой ферритовой керамике / Радиационная физика твердого тела: Труды XIV Междунар. совещания. – Севастополь, 2004. – С. 210-214.
14. Малышев А.В., Пешев В.В. Аномалии диэлектрических свойств поликристаллического феррита / Физико-химические процессы в неорганических материалах, ФХП-9: Труды IX Междунар. конф. – Кемерово: КемГУ, 2004. – С. 593-596.
15. Малышев А.В. Сегнетоэлектрические свойства литий-титановой ферритовой керамики / Полиматериалы-2003: Материалы Междунар. научно-практической конф. – Москва: МИРЭА, 2003. – С. 117-120.
16. Малышев А.В. Сегнетоэлектрический характер поляризации поликристаллического феррита / Тонкие пленки и наноструктуры: Материалы Междунар. научной конф. – Москва: МИРЭА, 2004. – С. 64-67.
17. Malyshev A.V., Peshev V.V., Surzhikov A.P. Ferroelectric properties of polycrystalline Li-Ti ferrite ceramics / Physics of Electronic Materials: 2nd International Conference Proceedings. – Kaluga, 2005. – Vol.2 – P. 161-164.
18. Малышев А.В., Суржиков А.П. Сегнетоэлектрические характеристики поликристаллической ферритовой керамики / Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий (Пьезотехника-2005): Труды Международной научно-практической конференции. – Ростов-на-Дону: РГПУ, 2005. – С. 115-119.