

06,04

Пироэлектрические и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата кальция-бария

© О.В. Малышкина¹, В.С. Лисицын¹, J. Dec², T. Łukasiewicz³

¹ Тверской государственный университет,
Тверь, Россия

² Institute of Materials Science, University of Silesia,
Katowice, Poland

³ Institute of Electronic Materials Technology,
Warsaw, Poland

E-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2014 г.)

Исследовано влияние концентрации кальция на пироэлектрические и диэлектрические свойства кристаллов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN) в широком диапазоне температур. Показано, что от концентрации кальция зависит только положение точки Кюри данного класса кристаллов. Незначительно изменяя абсолютные величины диэлектрической проницаемости, коэрцитивного поля и остаточной поляризации, она не оказывает влияния на характер их температурной зависимости и форму петли диэлектрического гистерезиса. Обсуждается возможность наличия у кристаллов CBN релаксорных свойств.

1. Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы со структурой типа вольфрамовой бронзы (tungsten bronze — ТВ) длительное время привлекают внимание исследователей благодаря наличию электрооптических, фоторефрактивных, пьезоэлектрических и пироэлектрических свойств, имеющих большие перспективы для практического использования [1–7]. Наиболее широко исследуемыми являются кристаллы ниобата бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) [1,5–10] со структурой тетрагональной ТВ. В то же время сравнительно низкая температура фазового перехода [1,8] и неоднородность поляризованного состояния по объему образцов [9–11] кристаллов SBN делает актуальным поиск новых материалов со структурой типа тетрагональных ТВ на основе ниобата бария.

Одним из новых материалов, синтезированных в последнее десятилетие, является кристалл ниобата бария-кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN). Потенциальная возможность их практического применения обусловлена высокой температурой фазового перехода (более 200°C) [12–16]. В отличие от монокристаллов SBN, выращиваемых в широком диапазоне x [1,8], материал CBN существует в кристаллической фазе только в узком интервале $0.2 < x < 0.4$ [12]. Основным исследуемым составом в настоящее время является $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28). Несмотря на обсуждение в литературе его релаксорных свойств [14–16], строгие доказательства того, что кристалл CBN28 является релаксором, до сих пор отсутствуют. Согласно [5], одним из основных критериев, по которому материал относят к сегнетоэлектрикам-релаксорам, является зависимость температуры максимума и величины диэлектрической проницаемости в максимуме от частоты измеряемого по-

ля. В то же время авторы [14] в качестве доказательства релаксорных свойств CBN28 приводят температурную зависимость диэлектрической проницаемости, на которой основной максимум при фазовом переходе от частоты не зависит, а частотную зависимость имеет только дополнительный максимум при температуре параэлектрической фазы, по всей видимости свидетельствующий о наличии диэлектрических потерь.

У кристаллов SBN наличие релаксорных свойств зависит от концентрации стронция [5,8,10], в связи с этим представляет интерес исследовать родственные ему кристаллы CBN при разном процентном содержании кальция. В настоящей работе исследованы монокристаллы CBN, выращенные методом Чохральского в кристаллографическом направлении [001] с номинальной концентрацией кальция в расплаве 28 at.% (CBN28), 30 at.% (CBN30) и 32 at.% (CBN32).

2. Эксперимент

Исследования температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, коэрцитивного поля (E_c) и переключаемой поляризации (P_r) проводились на неполяризованных образцах. Измерение петель диэлектрического гистерезиса осуществлялось по методу Сойера–Тауэра [17]. Пироэлектрические измерения проводились после температурных исследований петель диэлектрического гистерезиса. Для этого образцы поляризовались двумя способами: при комнатной температуре или в процессе охлаждения в поле из параэлектрической фазы. Установлено, что характер координатной зависимости пироэлектрического коэффициента (профиль поляризации) не зависит от способа поляризации образцов. Профиль поляризации рассчитывался с использованием TSW-метода (thermal square wave method — метод

прямоугольно модулированной тепловой волны определенной частоты) [11,18,19], который основан на количественном анализе формы пироотклика и позволяет проводить экспериментальные исследования послойного профиля поляризации по толщине сегнетоэлектрических образцов. В данном методе координатная зависимость эффективного значения пирокоэффициента определяется по временной зависимости пиротока с помощью формулы [11]

$$\gamma_{\text{eff}}(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{\text{OA}}S\beta_0W_0} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \times \frac{i}{\varphi_n^2 2t \sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\}, \quad (1)$$

где $\gamma_{\text{eff}}(x)$ — эффективное значение пирокоэффициента в слое толщиной x ; R_{OA} — сопротивление обратной связи операционного усилителя (преобразователя ток–напряжение); $T = 1/f$ — период модулированного теплового потока; $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$; τ — длительность светового импульса; α — коэффициент тепловой диффузии; $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота; f — частота модуляции теплового потока; d — толщина образца; S — площадь освещаемой поверхности образца; W_0 — плотность теплового потока; β_0 — коэффициент поглощения тепла поверхностью образца; k — коэффициент теплопроводности. В эксперименте пироотклик записывался на аналого-цифровой преобразователь, расчет производился по полупериоду. Глубина слоя, на которую проходит температурная волна за время $t < T/2$, определяется по формуле

$$x(t) = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}}, \quad (2)$$

а эффективный пирокоэффициент этого слоя описывается уравнением (1).

3. Результаты и их обсуждение

Измерение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости производилось на частотах 100 Hz, 1, 10 и 100 kHz (рис. 1). Как видно из представленных зависимостей, для кристаллов CBN с уменьшением концентрации Са наблюдается смещение температуры фазового перехода в высокотемпературную область. Как и ожидалось, полученная зависимость положения температуры максимума диэлектрической проницаемости от концентрации Са аналогична зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SBN от концентрации Sr [8]. В то же время если у SBN при $x > 0.5$ (при изменении x в интервале $0.25 \leq x \leq 0.75$) имеет место ярко выраженное смещение положения максимума диэлектрической проницаемости от частоты измеряемого электрического поля, свидетельствующее о наличии релаксорных свойств (причем эти свойства

выражены тем сильнее, чем больше x), то у кристаллов CBN подобная зависимость отсутствует. Таким образом, из вида температурных зависимостей диэлектрической

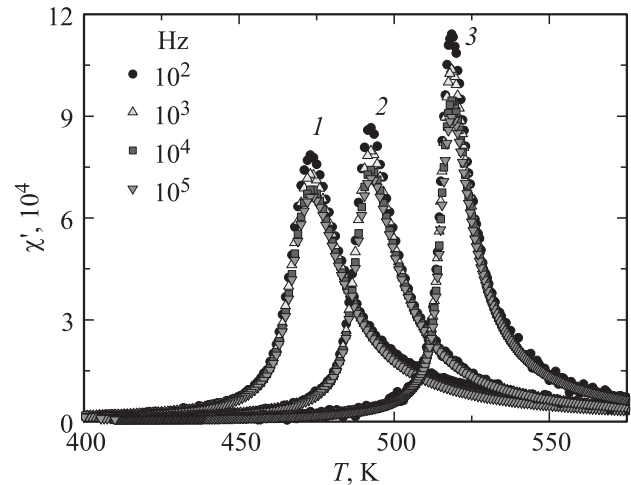


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости χ' монокристаллов CBN. 1 — CBN32, 2 — CBN30, 3 — CBN28.

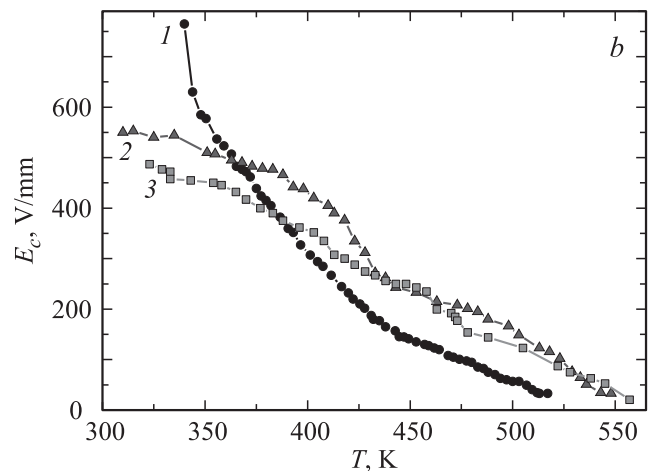
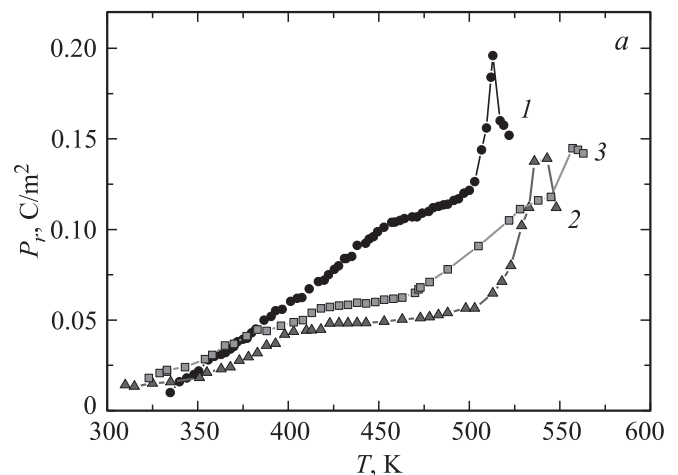


Рис. 2. Температурные зависимости переключаемой поляризации P_r (a) и коэрцитивного поля E_c (b) монокристаллов CBN. 1 — CBN32, 2 — CBN30, 3 — CBN28.

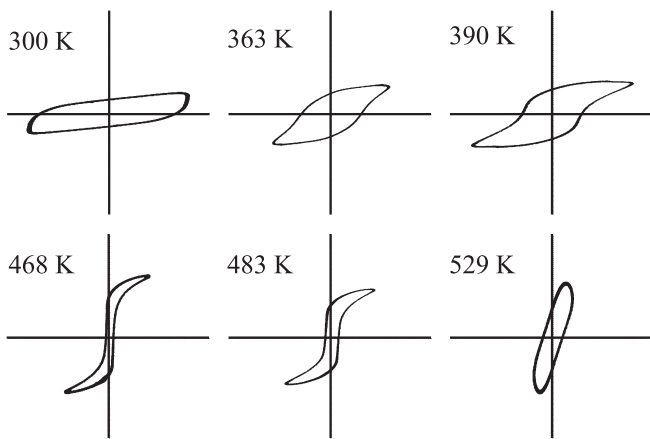


Рис. 3. Температурные зависимости петель диэлектрического гистерезиса кристалла CBN32.

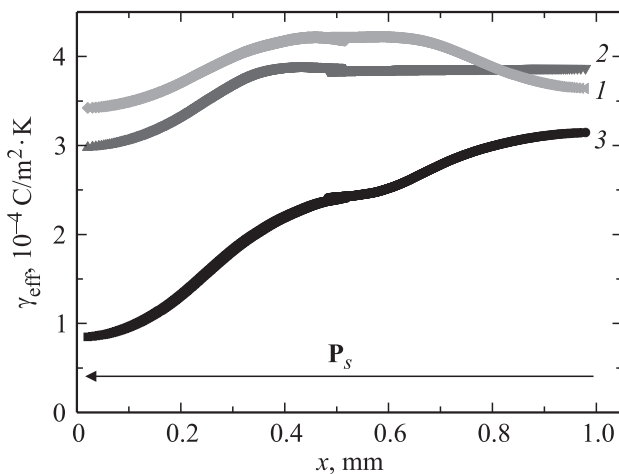


Рис. 4. Профиль поляризации монокристаллов CBN. Стрелкой показано направление вектора поляризации в образце. 1 — CBN32, 2 — CBN30, 3 — CBN28.

проницаемости следует отсутствие релаксорных свойств у кристаллов CBN исследуемых составов.

Исследования петель диэлектрического гистерезиса (рис. 2, 3) показали, что с ростом температуры наблюдается уменьшение коэцитивного поля (E_c) сопровождающееся ростом переключаемой поляризации (P_r) (рис. 2). Петли диэлектрического гистерезиса наблюдались и при температурах выше температуры максимума диэлектрической проницаемости на 35–50 K, а затем резко переходили в эллипс диэлектрических потерь (рис. 3), что означает рост проводимости в образце. Форма петель диэлектрического гистерезиса в процессе изменения температуры не зависела от концентрации Ca.

В отличие от петель диэлектрического гистерезиса профиль поляризации в образцах, рассчитанный по формулам (1) и (2), зависит от концентрации Ca (рис. 4). Для всех исследуемых образцов величина поляризации на стороне, соответствующей положительному концу вектора поляризации ($+P_s$) меньше, чем на противо-

положной стороне ($-P_s$) (рис. 4). У кристалла CBN28 поверхностный слой на этой стороне полностью деполяризован.

Интересно отметить, что профиль поляризации у контрольного образца CBN28, не подвергавшегося перед поляризацией воздействию переменного электрического поля, аналогичен профилю поляризации, наблюдаемому у состава CBN30 (рис. 4). После воздействия на данный образец CBN28 переменным полем и повторной поляризации величина поляризации на стороне, соответствующей $+P_s$, отсутствовала. Таким образом, можно заключить, что воздействие переменного электрического поля приводит к формированию неоднородного распределения поляризации по толщине кристалла CBN28, на образцы составов CBN30 и CBN32 поле подобного влияния не оказывает.

4. Заключение

Отсутствие у кристаллов CBN с $x = 0.28, 0.30$ и 0.32 зависимости температуры максимума диэлектрической проницаемости от частоты измеряемого поля (рис. 1) свидетельствует о том, что эти материалы не обладают релаксорными свойствами. В то же время характер распределения поляризации кристалла CBN28 по толщине образца (рис. 4) имеет те же особенности (меньшее значение поляризации со стороны, соответствующей $+P_s$), что и у кристаллов SBN61 и SBN75 [10], являющихся сегнетоэлектриками-релаксорами. Можно предположить, что релаксорное состояние кристалла CBN28, обсуждаемое в работах [14–16], не существует в нем изначально (сразу после выращивания), а формируется в результате внешнего воздействия. Поскольку у кристаллов CBN30 и CBN32 при воздействии переменного электрического поля не происходит внутренних изменений, приводящих к неоднородному распределению поляризации по толщине образца, возможно, для состава CBN значение $x = 0.29$ может оказаться пограничной концентрацией Ca, разделяющей составы, не обладающие релаксорными свойствами, и составы, в которых релаксорное состояние может быть сформировано внешним воздействием, в частности переменным электрическим полем.

Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985). 396 с.
- [3] V.A. Isupov. *Ferroelectrics* **65**, 181 (1985).
- [4] R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver. *Ferroelectrics* **51**, 3 (1983).
- [5] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [6] W. Kleemann. *J. Mater. Sci.* **41**, 129 (2006).

- [7] Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, Р. Панкрат, М. Велеке. *ФТТ* **42**, 2066 (2000).
- [8] T. Łukasiewicz, M.A. Swirkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski. *J. Cryst. Growth* **310**, 1464 (2008).
- [9] Т.Р. Волк, Н.Р. Иванов, Д.В. Исаков, Л.И. Ивлева, П.А. Лыков. *ФТТ* **47**, 293 (2005).
- [10] O. Malyshkina, V. Lisitsin, A. Movchikova, J. Dec, T. Łukasiewicz. *Ferroelectrics* **426**, 230 (2012).
- [11] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. *ФТТ* **51**, 1307 (2009).
- [12] M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Muhlberg. *J. Cryst. Growth*. **240**, 1 (2002).
- [13] H. Song, H. Zhang, X. Xu, X. Cheng, J. Wang, M. Jiang. *Mater. Res. Bull.* **40**, 643 (2005).
- [14] Y.J. Qi, C.J. Lu, J. Zhu, X.B. Chen, H.L. Song, H.J. Zhang, X.G. Xu. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 082 904 (2005).
- [15] U. Heine, U. Voelker, K. Betzler, M. Burianek, M. Muehlberg. *New J. Phys.* **11**, 083 021 (2009).
- [16] Ch.Sh. Pandey, J. Schreuer, M. Burianek, M. Muehlberg. *Phys. Rev B* **84**, 174 102 (2011).
- [17] C.B. Sawyer, C.H. Tower. *Phys. Rev.* **35**, 269 (1930).
- [18] О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова. *ФТТ* **48**, 965 (2006).
- [19] O.V. Malyshkina, A.A. Movchikova, R.M. Grechishkin, O.N. Kalugina. *Ferroelectrics* **400**, 63 (2010).