

Пироэлектрический эффект и спонтанная поляризация в высокотемпературном сегнетоэлектрике LaBGeO_5 (LBGO)

© Е.В. Милов, Б.А. Струков

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 7 августа 2000 г.)

Определена температурная зависимость пирокоэффициента в монокристаллическом состоянии нового высокотемпературного сегнетоэлектрика LBGO. По этим данным восстановлена и описана температурная зависимость спонтанной поляризации в интервале температур 50–540°C. Обсуждается вопрос о возможном существовании второго фазового перехода в этом кристалле.

Работа поддержана программой "Университеты России" и РФФИ (проект № 99-02-16319).

Сегнетоэлектрические свойства кристаллов LBGO были обнаружены в 1992 г. [1]. Эти кристаллы, имеющие структуру стиллвеллита, переходят в сегнетоэлектрическое состояние при температуре $T_c = 532^\circ\text{C}$, температурное поведение низкочастотной диэлектрической проницаемости в параэлектрической фазе подчиняется закону Кюри–Вейсса с постоянной $C = 3200\text{--}3600\text{ K}$ [1,2]. Это значение, а также величина избыточной энтропии фазового перехода $\Delta S = 0.1R$ [2] свидетельствовали о том, что фазовый переход в LBGO является промежуточным между переходом типа смещения и порядок–беспорядок. Данные по комбинационному рассеянию света [3] и точный нейтронографический анализ [4] подтвердили сложный характер перестройки структуры кристалла при переходе в полярную фазу. В [1,2] имеются указания на то, что в некоторых случаях в LBGO наблюдается "расщепление" фазового перехода, и диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и теплоемкость имеют две аномалии, разделенные температурным интервалом 1–5 K, который может соответствовать промежуточной фазе.

Примечательно, что сравнительно высокая температура фазового перехода затрудняет измерение спонтанной поляризации из-за повышенной величины электропроводности, зависящей от температуры и резкого возрастания коэрцитивного поля ниже 300°C [5]. Имеющиеся экспериментальные данные по температурной зависимости спонтанной поляризации, основанные на измерениях на микропорошке интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) [1] и на калориметрических данных [2], дают существенно расходящиеся результаты ($P_s = 12$ в [1] и $3\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ в [2] для комнатной температуры). Искаженные проводимостью симметричные петли гистерезиса наблюдались при температурах выше 400°C ; ниже 250°C переключение спонтанной поляризации на частоте 60 Hz не наблюдались в полях до $6\text{ kV}/\text{cm}$ [5]. Высокая электропроводность препятствовала также измерению пироэлектрического коэффициента: имеющиеся на этот счет данные, полученные до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$ [1], плохо согласуются с ожидаемыми из температурной зависимости интенсивности ГВГ.

Отмеченная неопределенность в температурной зависимости и величине важного параметра сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах LBGO — его спонтанной поляризации — определила наш интерес к более детальному исследованию пироэлектрических свойств этого кристалла в широком интервале температур и в области фазового перехода. Применение усовершенствованной методики измерения малых (до 1 pA) токов при сравнительно малом ($\sim 10\text{ k}\Omega$) входном сопротивлении измерительной системы позволило провести достаточно полное исследование пироэлектрических свойств кристаллов LBGO, определить и описать температурную зависимость их спонтанной поляризации.

1. Методика эксперимента

Образцы кристалла LBGO представляли собой пластинки площадью $\sim 1\text{ cm}^2$ и толщиной 2 mm, вырезанные перпендикулярно полярной оси "c" кристалла, имеющего в полярной фазе тригональную симметрию $P3_1$. Полированные образцы были прозрачными и не имели видимых неоднородностей. На плоскости наносились методом высокочастотного катодного распыления золотые электроды толщиной $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$. Для исключения паразитных термоэдс подвода в высокотемпературную камеру была выполнена с помощью золотых проводов. Диэлектрические детали высокотемпературной вставки и держателя образца были изготовлены из кварцевого стекла. Все измерения производились в режиме нагрева образцов со скоростью $\sim 0.15\text{ K}/\text{s}$, которая поддерживалась с помощью терморегулятора в интервале температур 30–600°C. Температура измерялась градуированной хромель-алюмелевой термопарой с абсолютной точностью $\pm 1.5\text{ K}$ и чувствительностью 0.1 K.

Примененный в работе вариант измерения пироэлектрического тока в замкнутой цепи при изменении температуры образца с постоянной скоростью позволил свести до минимума искажения, вносимые в результаты измерений пиротока собственной проводимостью кристалла. Для повышения зарядовой чувствительности и точности интегрирования тока, а также понижения входного со-

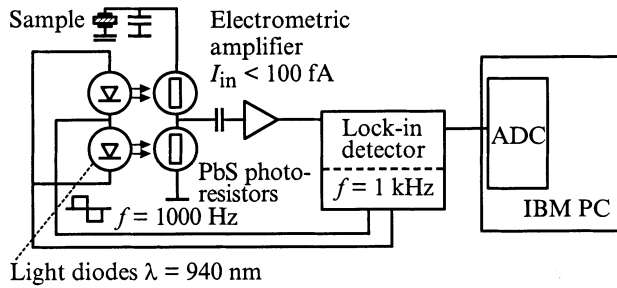


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения пиротока.

противления установки был применен модуляционный метод, сущность которого поясняет рис. 1. Ток, генерируемый при нагревании образца, поступает на фоторезисторный модулятор, состоящий из двух попеременно освещаемых быстродействующих PbS-фоторезисторов. Модулятор преобразует медленно изменяющийся ток в цепи образца в переменное напряжение частоты 1 kHz, которое усиливается электрометрическим усилителем. Далее полученный сигнал синхронно детектируется и преобразуется в цифровое представление с помощью шестнадцатитбитного АЦП, связанного с персональным компьютером, осуществляющим цифровое интегрирование в реальном масштабе времени и фиксирующим значения пиротока и протекшего заряда. Существенно, что использование модуляционного метода позволило довести входное сопротивление установки до $75 \text{ k}\Omega$ при минимальном сопротивлении образцов в исследованном диапазоне температур $\sim 5 \text{ M}\Omega$. Таким образом, погрешность, вносимая в результаты измерений пиротока собственной проводимостью образца, не превышала 1.5%.

Перед измерениями образец сначала отжигался в замкнутой цепи при температуре 630°C в течение 30 минут с целью понижения тока, связанного предположительно с электретным эффектом, а затем охлаждался в постоянном электрическом поле E_p до температуры начала измерений. Ниже будут приведены данные для двух значений величины E_p : 250 и 7 V/cm. Как видно из дальнейшего, поле 7 V/cm оказывается достаточным для полной монодоменизации образцов.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 2 представлены температурные зависимости тока, протекающего в цепи образца при нагревании его с постоянной скоростью 0.15 K/s. Предварительно образец был подвергнут воздействию постоянных полей различной полярности, величина которых была указана выше; верхние части рис. 2, *a* и *b* соответствуют условно положительному направлению электрического поля, нижние — отрицательному. Видно, что знак пиротока в цепи зависит от направления поля E_p , и это отвечает различному направлению вектора спонтанной поляризации в кристалле. При измерениях на образце, не

подвергнувшись предварительной поляризации, наблюдались величины пиротока, в среднем на порядок меньшие представленных на рис. 2, что свидетельствовало о полидоменности кристалла. Сравнение рис. 2, *a* и *b* показывает, что при охлаждении образца в поле 7 V/cm уже происходит полная монодоменизация кристалла: результаты интегрирования пиротока после охлаждения в полях 7 и 250 V/cm практически идентичны, если не принимать во внимание паразитного тока, протекающего через образец выше точки фазового перехода после его монодоменизации в поле 250 V/cm. Этот ток, хорошо видный на рис. 2, *a*, связан, по-видимому, с "рассасыванием" пространственного заряда, возникающего при охлаждении кристалла через точку Кюри в достаточно большом электрическом поле. Этот эффект проявлялся заметнее для отрицательного направления E_p (см. нижнюю часть рис. 2, *a*). Для наших экспериментов было существенно, что после поляризации в поле 7 V/cm паразитный ток полностью отсутствовал для положительного направления поля. Это обстоятельство давало основание

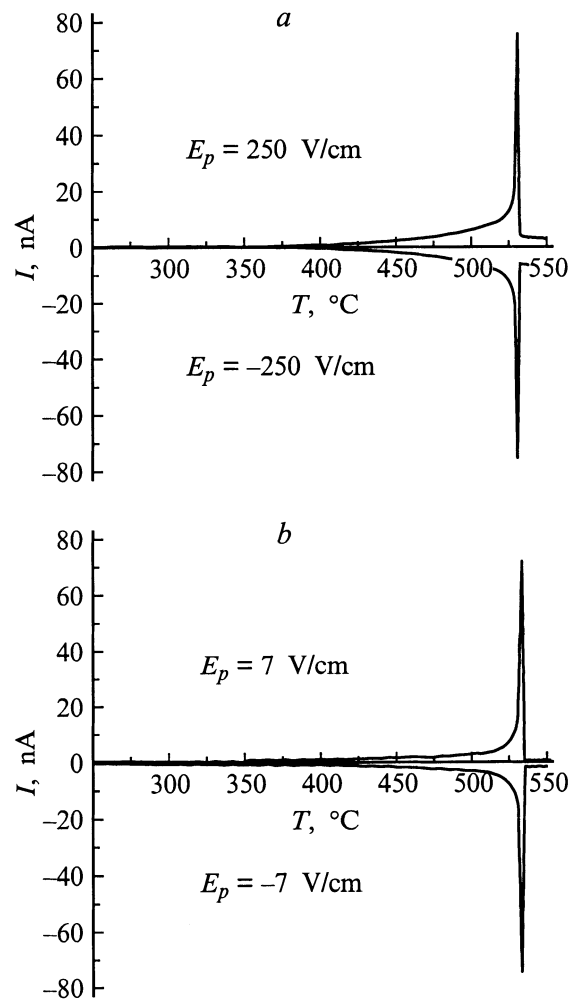


Рис. 2. Температурная зависимость пиротока в кристаллах LBG0 при двух величинах полей предварительной монодоменизации: $\pm 250 \text{ V/cm}$ (*a*), $\pm 7 \text{ V/cm}$ (*b*).

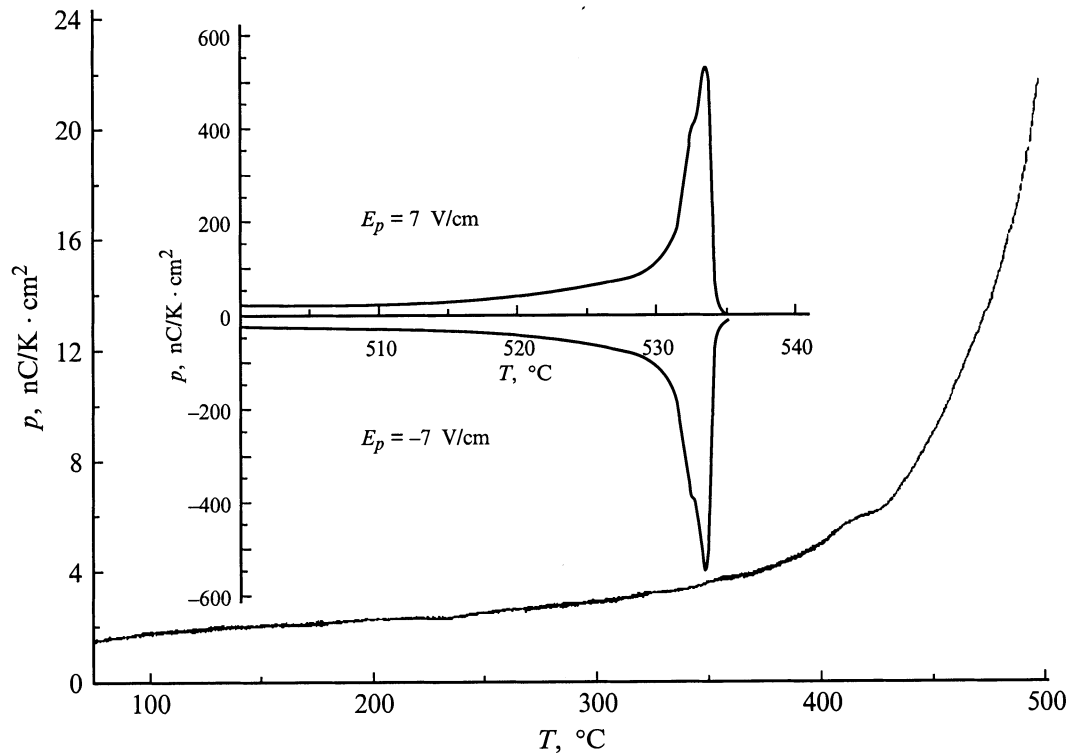


Рис. 3. Температурная зависимость пирокоэффициента кристалла LBG. На вставке: то же вблизи температуры фазового перехода для $E_p = \pm 7$ V/cm.

полагать, что поведение протекающего через кристалл тока определяется в данном случае только изменением величины спонтанной поляризации.

Представляют интерес две особенности поведения пироэлектрического коэффициента p (связанного с пироток соотношением $i_p = pS \cdot dT/dt$): его абсолютная величина в "рабочем" интервале температур и в непосредственной окрестности точки Кюри. Соответствующие данные представлены на рис. 3. Видно, что величина p в широком интервале температур лежит в пределах $2-3$ нСк $^{-1} \cdot$ см $^{-2}$; график на вставке к рис. 3

показывает постепенный рост пирокоэффициента при $T \rightarrow T_c$ и резкий спад при переходе в параэлектрическую фазу. Отметим также "плечо" в температурном ходе пирокоэффициента при температуре $(T_c - 1$ К) для обоих направлений E_p .

Температурная зависимость спонтанной поляризации, полученная интегрированием пироэлектрического тока в широком интервале температур, показана на рис. 4. Видно, что кривая имеет "классический" вид, характерный для фазовых переходов второго рода. Величина спонтанной поляризации оказалась почти в 3 раза меньше, чем в [1], но в 1.5 раза больше, чем в [2].

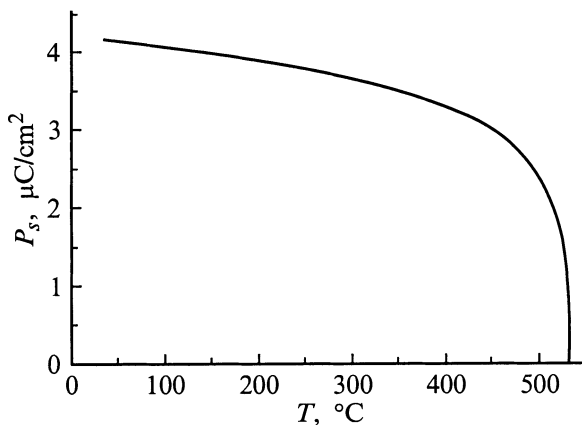


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла LBG в широком интервале температур.

3. Обсуждение результатов

Полученная температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла LBG была обработана в соответствии с теорией фазовых переходов второго рода Ландау. Мы использовали обычный для одноосного сегнетоэлектрика вид разложения термодинамического потенциала в ряд по четным степеням поляризации вдоль до члена шестой степени и следующее из него соотношение для температурной зависимости спонтанной поляризации [6]

$$P_s = \pm \alpha / 2\gamma \left[\left\{ (\beta/\alpha)^2 - 4(T - T_c)\gamma/\alpha \right\}^{1/2} - \beta/\alpha \right]^{1/2}.$$

Здесь α, β, γ — постоянные коэффициенты при членах $P^2/2, P^4/4$ и $P^6/6$ соответственно в термодинамическом

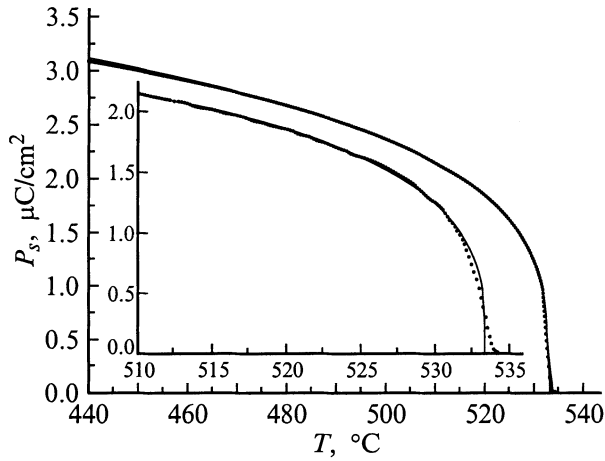


Рис. 5. Сравнение экспериментальной температурной зависимости $P_s(T)$ с уравнением (1), представленным сплошной линией. На вставке: то же вблизи температуры фазового перехода.

потенциале. Отношения β/α и γ/α были определены по методу наименьших квадратов в температурном интервале $(T_c - 16 \text{ K}) - T_c$

$$\beta/\alpha = (9.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-8} \text{ CGSE},$$

$$\gamma/\alpha = (1.13 \pm 0.01) \cdot 10^{-14} \text{ CGSE},$$

при этом мы принимали за температуру фазового перехода $T_c = 533.6^\circ\text{C}$ — точку, соответствующую максимуму пиротока. Коэффициент α ранее определялся по данным измерения диэлектрической проницаемости при $T > T_c$: $\alpha = 4\pi/C$. В соответствии с [2] $C = 3600 \text{ K}$ и $\alpha = 3.49 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Таким образом, получаем $\beta = 3.32 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$, $\gamma = 3.94 \cdot 10^{-17} \text{ CGSE}$. Как видно из рис. 5, используемое соотношение хорошо описывает экспериментальную кривую в достаточно широком интервале температур порядка 75 K.

Отметим, что этот набор коэффициентов несколько отличается от полученного из обработки calorimetric данных в [2], где $\beta = 2.40 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$, $\gamma = 6.05 \cdot 10^{-18} \text{ CGSE}$. Причина существенного расхождения в величине коэффициента γ не вполне ясна и, возможно, связана с тем, что расчет по calorimetric данным может быть применен только в окрестности точки Кюри.

Из рис. 5 видно, что в области температур $T_c \pm 2.5 \text{ K}$ имеет место отклонение экспериментальных точек от температурного хода, следующего из теории Ландау. В какой-то степени это связано с дополнительной аномалией пироккоэффициента типа "плечо" вблизи T_c ; на температурном ходе спонтанной поляризации эта аномалия проявляется в виде излома, который может отвечать обсуждавшемуся ранее в литературе второму фазовому переходу в этом кристалле. Нельзя исключить также влияния дефектов кристаллической структуры, которые вызывают размытие фазового перехода [7,8]. Как видно

из рис. 3, в нашем случае такое размытие имеет место на интервале $\sim 1 \text{ K}$, сравнимом с разностью температур между T_c и возможной температурой второго фазового перехода.

Таким образом, проблема существования второго фазового перехода может быть решена только измерениями на образцах высокого качества, и эта работа проводится в настоящее время.

В заключение отметим, что в данной работе получены следующие новые результаты: установлена возможность создания устойчивого монокристаллического состояния в кристаллах высокотемпературного сегнетоэлектрика LBGO; с помощью разработанной методики измерения малых токов получена температурная зависимость пироккоэффициента в широком интервале температур и в области фазового перехода; определена температурная зависимость спонтанной поляризации кристаллов LBGO и предложено ее количественное описание в рамках феноменологической теории.

Авторы выражают благодарность Б.В. Миллю, предоставившему образцы кристалла LBGO для наших исследований.

Список литературы

- [1] С.Ю. Стефанович, Б.В. Милль, А.В. Буташин. Кристаллография **37**, 965 (1992).
- [2] A. Onodera, B.A. Strukov, A.A. Belov, S.A. Taraskin, H. Haga, H. Yamashita, Y. Uesu. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 4311 (1993).
- [3] P.В. Писарев, М. Серап. ФТТ **37**, 3669 (1995).
- [4] E.L. Belokoneva, W.I.F. David, J.B. Forsyth, K.S. Knight. *J. Phys: Condens. Matter.* **9**, 3503 (1997).
- [5] Y. Uesu, N. Horiuchi, E. Osakabe, S. Omori, B.A. Strukov. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 2522 (1993).
- [6] B.A. Strukov, A.P. Levanyuk. *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Springer, Geidelberg (1998). 308 p.
- [7] A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. *Defects and Structural Phase Transitions*. Gordon and Breach Sci. Publ., N.Y. (1988). 208 c.
- [8] B.A. Strukov, Y. Uesu, A. Onodera, S.N. Gorshkov, I.V. Shnaidstein. *Ferroelectrics* **218**, 249 (1998).