

Электропроводность и диэлектрические свойства кристалла β -BaV₂O₄ в области температур 90–300 К

© А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 24 июля 2003 г.)

Проведены исследования электропроводности (σ) и диэлектрических свойств (ϵ , $\text{tg } \delta$) кристалла β -BaV₂O₄ в области температур 90–300 К. Измерения σ , ϵ и $\text{tg } \delta$ проводились на частотах 0.1 кГц, 1 кГц, 10 кГц и 1 МГц. Установлено, что с ростом температуры значения диэлектрической проницаемости и электропроводности для всех частот увеличиваются. С возрастанием частоты диэлектрическая проницаемость уменьшается, а электропроводность на несколько порядков увеличивается. На кривых $\sigma = f(T)$ и $\text{tg } \delta = f(T)$ для всех частот обнаружены максимумы, которые с увеличением частоты сдвигаются в сторону больших температур.

Кристаллы β -бората бария β -BaV₂O₄ являются сравнительно новым и весьма перспективным нелинейным оптическим материалом и используются в лазерной технике в качестве преобразователей лазерного излучения. Кристаллы β -BaV₂O₄ представляют собой низкотемпературную модификацию BaV₂O₄. Они обладают тригональной кристаллической структурой (пр. гр. $R3c$) с параметрами элементарной ячейки $a = 8.380 \text{ \AA}$, $\alpha = 96.65^\circ$ (в гексагональных осях $a = b = 12.519 \text{ \AA}$, $c = 12.723 \text{ \AA}$) [1]. Отсутствие центра симметрии обуславливает высокую нелинейность оптических свойств этих кристаллов [2]. В широкой спектральной области (от ультрафиолетовых до инфракрасных длин волн) они характеризуются высокими коэффициентами преобразования и нелинейности оптических свойств, а также проявляют значительную лучевую стойкость на пробой [2–4]. В литературе имеется достаточно много работ, посвященных исследованию оптических свойств этих кристаллов и применению последних в качестве различных элементов в лазерной технике. Однако для более эффективного использования этих кристаллов необходимо также знать их тепловые, динамические и диэлектрические характеристики, которые начали исследовать только в последнее время. В [5] приведены результаты исследования теплоемкости β -BaV₂O₄, в [6] изучалась температурная зависимость параметров элементарной ячейки, а также было показано, что эти кристаллы обладают сильной анизотропией теплового расширения. Результаты исследования электропроводности и диэлектрических свойств (на частоте 1 кГц) приведены в [7].

В данной работе представлены результаты исследования температурной зависимости электропроводности и диэлектрических свойств кристалла β -BaV₂O₄ в области температур 90–300 К в различных кристаллографических направлениях на частотах измерительного поля 0.1 кГц, 1 кГц, 10 кГц и 1 МГц.

1. Методика измерений

Электропроводность σ , диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ кристаллов β -BaV₂O₄ на частоте 1 МГц находились с помощью цифрового измерителя E7-12, а на частотах 0.1, 1 и 10 кГц — с помощью измерителя E7-14. Температурные зависимости σ , ϵ и $\text{tg } \delta$ определялись в режиме квазистационарного непрерывного охлаждения и последующего непрерывного нагревания образца со скоростью $\sim 0.5 \text{ K/min}$. Образец помещался в специальный держатель, который опускался в пары жидкого азота. Образцами служили монокристаллические пластинки β -BaV₂O₄ толщиной $\sim 1-1.5 \text{ mm}$, вырезанные таким образом, чтобы их поверхности совпадали с кристаллографической плоскостью (001) или (100). Кристаллографические плоскости выводились на поверхность образцов рентгенографическим методом с точностью 5–10'. Температура образца измерялась хромель-копелевой термопарой, спай которой находился на поверхности образца. Регулировка температуры осуществлялась терморегулятором с помощью нагревателя, вмонтированного в держатель образца. В качестве электродов использовалась серебряная паста.

2. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла β -BaV₂O₄, измеренные на разных частотах в интервале температур 90–300 К в направлении [001]. Видно, что с ростом температуры значения ϵ для всех частот увеличиваются, причем зависимость нелинейная, и для высоких частот изменение происходит в большей степени, чем для низких. Из этого рисунка также следует, что значения диэлектрической проницаемости ϵ зависят от частоты измерительного электрического поля. Дисперсионная кривая диэлектрической проницаемости для комнатной

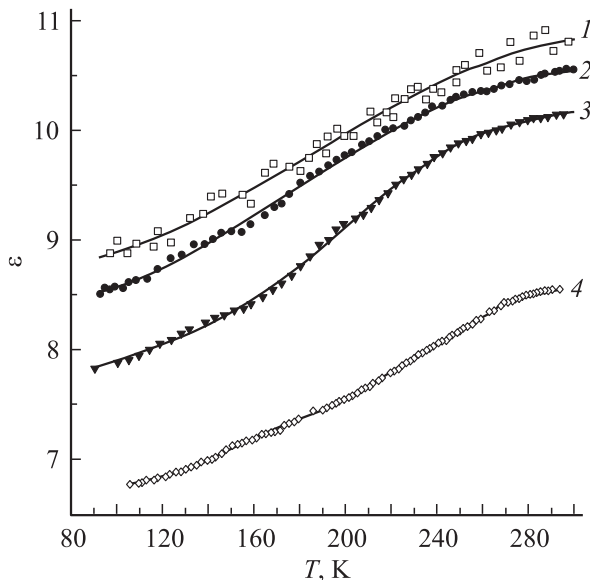


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла β -BaB₂O₄ в интервале температур 90–300 К, измеренные в направлении [001] на различных частотах. 1 — 100 Гц, 2 — 1 кГц, 3 — 10 кГц, 4 — 1 МГц.

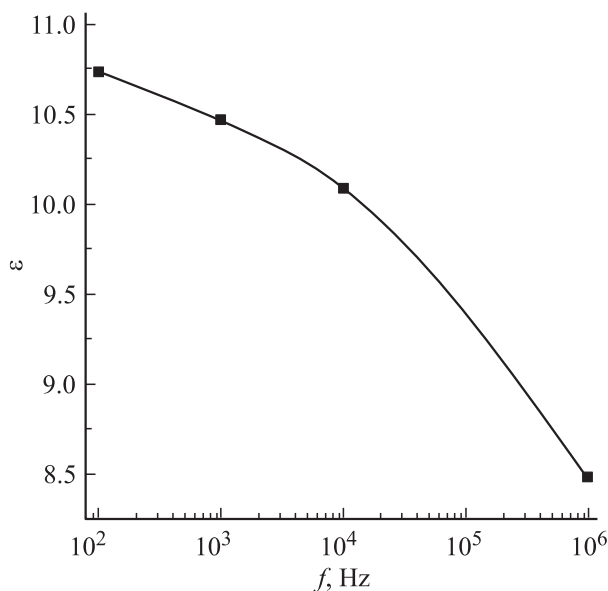


Рис. 2. Дисперсионная кривая диэлектрической проницаемости для направления [001] при температуре $T = 273$ К.

температуры приведена на рис. 2. С ростом частоты значения ϵ уменьшаются от 10.73 для $f = 0.1$ кГц до 8.45 для $f = 1$ МГц, что связано с релаксационными процессами, происходящими в высокочастотной области измерений.

Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ кристалла β -BaB₂O₄, измеренные на разных частотах в направлении [001], приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, значения $\text{tg } \delta$ на частоте 1 МГц значительно меньше, чем на частотах 10 и 1 кГц. Следует отметить, что на кривой $\text{tg } \delta = f(T)$

наблюдается максимум, который с ростом частоты сдвигается в сторону более высоких температур.

Значения электропроводности, измеренные на разных частотах вдоль направления [001] кристалла β -BaB₂O₄ в зависимости от температуры, представлены на рис. 4. Видно, что с увеличением температуры электропроводность растет. На кривых $\sigma = f(T)$ для всех частот в области температур 200–250 К наблюдаются максимумы (как и в случае $\text{tg } \delta$). Причем как для $\text{tg } \delta$, так и для σ с ростом частоты максимумы сдвигаются в сторону более высоких температур.

На рис. 5 приведены температурные зависимости электропроводности β -BaB₂O₄, измеренные в направлении [100] на разных частотах. Характер температурной и частотной зависимости электропроводности в направлении [100] такой же, как и для направления [001]. Однако по абсолютной величине значения σ несколько различаются, т.е. наблюдается анизотропия электропроводности: электропроводность в направлении [001] меньше, чем в направлении [100].

Следует отметить, что абсолютные значения электропроводности сильно зависят от частоты измерительного электрического поля. С увеличением частоты электропроводность быстро растет. Значение σ с ростом частоты увеличивается на несколько порядков (рис. 4 и 5). Такое поведение электрических характеристик β -BaB₂O₄, так же как и наличие максимумов на кривых $\sigma = f(T)$ и $\text{tg } \delta = f(T)$, по-видимому, обусловлено особенностями строения кристаллической структуры и как следствие сложным механизмом переноса заряда.

β -BaB₂O₄ кристаллизуется в тригональную кристаллическую структуру с шестью формульными единицами в элементарной ячейке. Элементарная ячейка β -BaB₂O₄

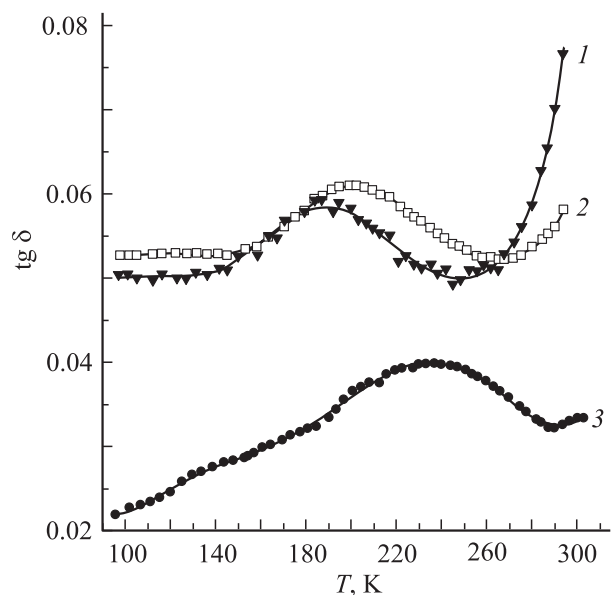


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ кристалла β -BaB₂O₄ в интервале температур 90–300 К, измеренные в направлении [001] на различных частотах. 1 — 1 кГц, 2 — 10 кГц, 3 — 1 МГц.

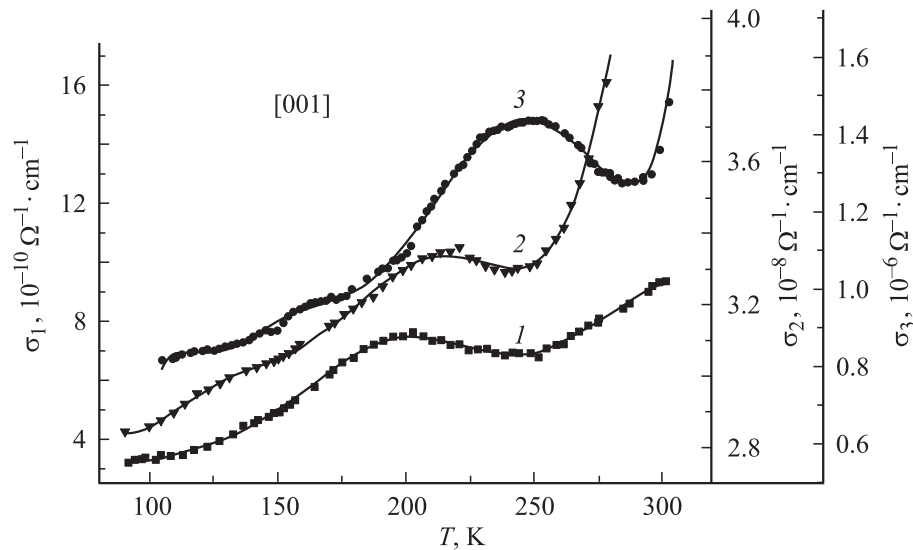


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности кристалла β - BaV_2O_4 в интервале температур 90–300 К, измеренные в направлении [001] на различных частотах. 1 — 1 kHz, 2 — 10 kHz, 3 — 1 MHz.

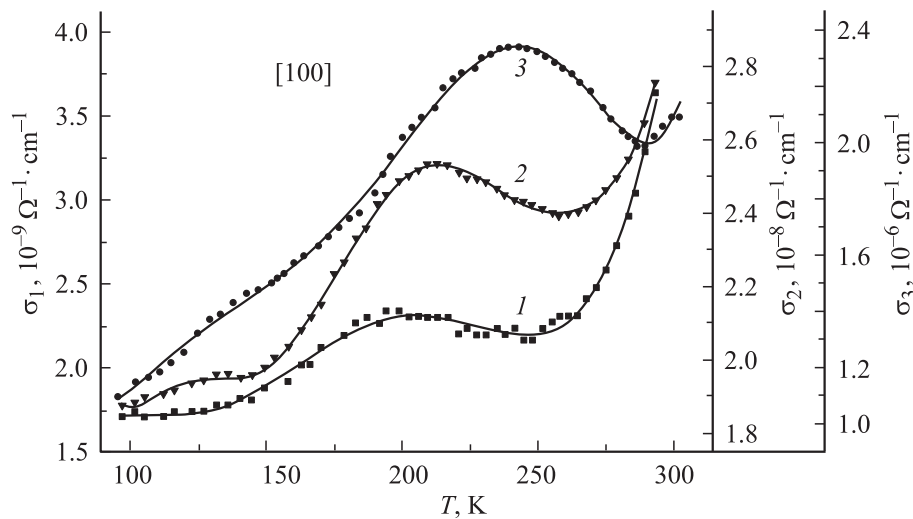


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности кристалла β - BaV_2O_4 в интервале температур 90–300 К, измеренные в направлении [100] на различных частотах. 1 — 1 kHz, 2 — 10 kHz, 3 — 1 MHz.

состоит из анионных групп $(\text{V}_3\text{O}_6)^{3-}$, образующих почти плоские кольца, располагающиеся перпендикулярно полярной оси c . Эти кольца являются жесткими и стабильными образованиями с сильными межзатомными связями. Между собой кольца связаны вдоль оси c слабыми ионными связями Ва–О (посредством катиона Ba^{2+}) [4,8]. Исследуя электронную структуру β - BaV_2O_4 и LiV_3O_5 , авторы [9] показали, что ширина запрещенной зоны в кристалле β - BaV_2O_4 $\Delta E = 6.43$ eV, а в LiV_3O_5 $\Delta E = 7.78$ eV. Причина того, что ширина запрещенной зоны ΔE кристалла β - BaV_2O_4 меньше, чем у LiV_3O_5 , состоит в том, что анионные группы $(\text{V}_3\text{O}_6)^{3-}$ в кристалле β - BaV_2O_4 практически изолированы в кристаллической решетке, в то время как анионные группы $(\text{V}_3\text{O}_7)^{5-}$ в кристалле LiV_3O_5 достаточно сильно связаны. Таким

образом, ионы Va^{2+} достаточно свободно могут перемещаться в плоскости (001) кристаллической решетки β - BaV_2O_4 . Видимо, этим и обусловлена анизотропия электрических свойств в кристалле β - BaV_2O_4 .

Полученную нами частотную зависимость электропроводности β - BaV_2O_4 , вероятно, можно объяснить тем, что в этом кристалле кроме ионной составляющей электропроводности реализуется и прыжковый механизм переноса заряда. Это согласуется с данными [8], где нелинейно-оптические свойства β - BaV_2O_4 объясняются переносом заряда от кислорода к бору в метаборатном анионе $(\text{V}_3\text{O}_6)^{3-}$.

Аналогичные экспериментальные результаты были получены для частотной зависимости электропроводности кристалла TlInS_2 , кристаллическая структура ко-

торого также является слоистой [10]. На основании анализа дисперсионной кривой электропроводности авторы [10] делают вывод о наличии в TlInS_2 прыжкового механизма переноса заряда.

Следовательно, перенос носителей заряда в кристалле $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ осуществляется посредством нескольких различных механизмов, и поэтому наблюдается достаточно сложная зависимость электропроводности как от температуры, так и от частоты измерительного электрического поля.

Следует отметить, что полученные нами в направлении [001] на частоте 1 kHz при комнатной температуре значения $\sigma = 7 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и $\varepsilon = 10.4$ согласуются с данными, приведенными в [7] для того же направления: $\sigma \sim 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и $\varepsilon \approx 10$.

Список литературы

- [1] R. Frohlich. *Z. Krist.* **168**, 109 (1984).
- [2] Chen Chuangtian, Wu Licheng, Li Rikang. *J. Cryst. Grows* **99**, 790 (1990).
- [3] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham, A. Zalkin. *J. Appl. Phys.* **62**, 5, 1968 (1987).
- [4] W.R. Bosenberg, L.K. Cheng, C.L. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 13 (1989).
- [5] А.У. Шелег, Н.П. Теханович, Т.И. Декола, С.А. Гурецкий, А.М. Лугинец, А.С. Милованов, А.П. Гесь. *Неорганические материалы* **33**, 11, 1366 (1997).
- [6] А.У. Шелег, Е.М. Зуб, Л.А. Стремоухова, А.М. Лугинец. *ФТТ* **39**, 6, 1038 (1997).
- [7] Л.И. Ивлева, Д.Т. Киселев, Ю.С. Кузминков, Н.М. Полозков. *Неорганические материалы* **24**, 7, 1153 (1988).
- [8] Л.И. Ивлева, И.Т. Горгадзе, Ю.С. Кузьминков, В.В. Воронов, Е.М. Ивановская. *Неорганические материалы* **25**, 5, 804 (1989).
- [9] R.H. French, J.W. Ling, F.S. Ohuchi, C.T. Chen. *Phys. Rev. B* **44**, 16, 8496 (1991).
- [10] С.Н. Мустафаев, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде. *ФТТ* **38**, 1, 14 (1996).