

УДК 537.226.4

©1995

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $BaVO_4$ И $KTiOPO_4$

Ю.В.Шалдин, Р.Поправски, С.Матыясик, В.В.Дозмаров, В.А.Дьяков

Международная лаборатория сильных магнитных полей
и низких температур, Вроцлав, Польша
(Поступила в Редакцию 17 февраля 1994 г.
В окончательной редакции 19 октября 1994 г.)

Представлены результаты измерений изменения в спонтанной поляризации (ΔP_s) и пироэффекта в кристаллах $BaVO_4$ (ВВО) и $KTiOPO_4$ (КТР) в области температур от 5 до 380 К. В области $T < 12$ К в реальных монокристаллах КТР обнаружены аномалии, обусловленные присутствием дефектов в решетке. В рамках моделей Дебая и Эйнштейна оценены вклады акустических и оптических мод в величины γ_s . Рассчитаны эффективные значения температур Дебая и Эйнштейна. По данным оптических и пироэлектрических измерений вычислены величины спонтанной поляризации ВВО и КТР. Обсуждены структурные особенности исследованных пироэлектриков.

Вопрос о природе пироэлектрического эффекта, а следовательно, и спонтанной поляризации кристаллических тел является центральной при изучении кристаллов всех полярных классов [1]. Отсутствие сколько-нибудь приемлемой теории не позволяет подойти к данной проблеме как к общей для сегнетоэлектриков и линейных пироэлектриков. И хотя спонтанная поляризация $P_s(T)$ вводится как параметр любой феноменологической теории, ответ на вопрос о величине P_s сегнетоэлектриков на данном этапе может быть получен только экспериментальным путем; в линейных пироэлектриках P_s оценивается по данным оптических и пироэлектрических измерений [2]. Поэтому исследования пироэлектрических свойств представляются задачей весьма актуальной со всех точек зрения.

Кристаллы $BaVO_4$ (ВВО) и $KTiOPO_4$ (КТР) являются пироэлектриками и относятся к классу соединений, которые были открыты в результате целенаправленного поиска сред с высокой нелинейной (квадратичной) восприимчивостью [3,4]. Оригинальность структурного мотива кристаллических решеток [5,6] предопределяла необычное сочетание физических свойств, ставящее ВВО и КТР в ряд уникальных объектов для исследований [3,4,7-10]. Поэтому в настоящее время более двадцати фирм заняты проблемой выращивания ВВО и КТР. Однако задача получения совершенных кристаллов остается нерешенной. В значительной степени данное замечание относится к КТР, результаты

исследований которого указывают на существенное влияние нестехиометрии на его физические свойства. Ситуация с ВВО, по-видимому, принципиально иная: по данным [10-12], выращенные образцы по своему составу близки к стехиометричным, это косвенно подтверждается данными измерений [3,5]. Данная работа продолжает цикл наших исследований пироэлектрических свойств реальных кристаллов. Основной целью работы явилось изучение пироэффекта в ВВО и КТР в интервале температур от 5 до 380 К.

1. Объекты исследований

Объектом исследований служили монокристаллы, выращенные в Институте кристаллографии (ИК) РАН (ВВО), Институте общей физики (ИОФ) РАН и Московском государственном университете (МГУ) (КТР).

1) **ВВО.** Монокристаллы выращивались из высокотемпературного расплава, состоящего из окиси бора, фторидов бария и натрия, при $T \approx 900$ К на точечную затравку. При указанной температуре расплава ВВО кристаллизуется как низкотемпературная β -фаза, относящаяся к тригональной сингонии: точечная группа симметрии $-3m$. Полученные монокристаллы обладают достаточно высокой оптической однородностью и практически свободны от напряжений. Образцы для измерений были приготовлены в виде прямоугольных пластинок размером $8.5 \times 5.8 \times 1.4$ мм z среза. Материалом для электродов служила серебряная паста.

2) **КТР.** По данным структурного анализа [6] монокристаллы относятся к нецентросимметричной пространственной группе $Pan2_1$, достаточно редкой для неорганических соединений. КТР — сегнетоэлектрик, температура фазового перехода — около 1200 К [7,8]. Разброс данных о величинах T_k и коэффициентов преобразований оптического излучения во вторую гармонику, по всей видимости, связан с различной степенью дефектности образцов КТР. В связи с этим нами были предприняты попытки получения более совершенных кристаллов КТР за счет модификации процесса выращивания.¹ Из полученных монокристаллов по результатам измерения интенсивности второй гармоники и величины электрооптического эффекта были отобраны монодоменные образцы, из которых и были приготовлены препараты в виде прямоугольных пластинок размером $9.9 \times 5.0 \times 1.05$ мм z -среза. Материалом для электродов служила серебряная паста.

2. Эксперимент

Исследования пироэлектрических свойств ВВО и КТР были выполнены в области температур от 5 до 380 К. Метод измерений основан на прямом определении заряда измерительного конденсатора. Образец монтировался в кристаллодержателе и подключался на вход электрометра, работающего в режиме интегрирования тока. Выходной сигнал электрометра был пропорционален величине заряда измеряемого

¹ По полученным группой Н.Р.Иванова данным, концентрация дефектов в КТР (МГУ) была на порядок ниже, чем в монокристаллах, выращенных в ИОФ РАН.

образца, обусловленного изменением его температуры с шагом $\lesssim 2$ К. Стабилизация температуры образца была не хуже 10^{-2} К. Для повышения точности измерения температуры в области до 90 К использовался термометр типа GR-200B-1500 фирмы «Lake Shore Cryotronics», в области от 80 до 380 К — термометра Pt-100. Особое внимание уделялось измерению заряда в области температур < 12 К. Для ВВО относительная точность измерений была $\approx 5\%$, для КТР воспроизводимость была несколько хуже. Предельная чувствительность электрометра составляла $\sim 10^{-13}$ С. При выборе знака изменения заряда мы исходили из того факта, что высокотемпературные фазы ВВО и КТР являются центросимметричными [5,6].

Результаты обработки данных измерений, характеризующих изменение спонтанной поляризации ΔP_s и пьезоэлектрического коэффициента γ_s в кристаллах ВВО и КТР приведены на рис. 1–4. В области низких температур для КТР представлены результаты измерений ΔP_s двух типов образцов, различающихся по степени дефектности. Из-за систематических ошибок, связанных с резким возрастанием проводимости КТР, мы ограничились представлением данных о ΔP_s и γ_s до $T \approx 85$ К.

3. Обсуждение результатов

Одним из основных результатов исследований является экспериментальный факт аномального поведения $\Delta P_s(T)$ (рис. 3, *b*), а следовательно, и $\gamma_s(T)$ в области $T < 12$ К. Подобное поведение ΔP_s при- сущее, по-видимому, всем реальным пьезоэлектрикам, содержащим как кристаллизационную воду [13], так и собственные дефекты, либо их комбинацию с примесными дефектами [14,15]. Полученные результаты позволяют высказать предположение, что аномалии в поведении ΔP_s в КТР прежде всего связаны с наличием в раствор-расплавных кристаллах дефектов, в качестве которых в основном выступают собственные дефекты решетки, например вакансии К и межузельный К. Возрастание концентрации дефектов в образцах КТР (ИОФ РАН), бывших в нашем распоряжении, приводит к принципиально иному характеру зависимости (кривые 1, 2 на рис. 3, *b*).

Как показано в [16], в области гелиевых температур для пьезоэлектриков, концентрация дефектов в которых пренебрежимо мала, должен существовать интервал температур от 0 К и выше, в котором $\Delta P_s \approx T^4$. Для монокристаллов ВВО представленная на рис. 5 зависимость $\Delta P_s/T^3(T)$ в области $T < 12$ К качественно согласуется с выводами теории. Вполне очевидно, что подобное поведение ΔP_s определяется преобладающим вкладом акустических колебаний решетки в P_s . Начиная с $T \sim 60$ К зависимость подчиняется линейному закону до $T \approx 380$ К. Для сегнетоэлектрика КТР зависимость $\Delta P_s(T)$ также линейна вплоть до температур, при которых начинает проявляться высокая подвижность ионов калия в решетке [10].

Воспользуемся результатами [14] и попытаемся описать зависимость $\gamma_s(T)$ как суперпозицию вкладов акустических и оптических мод в рамках моделей Дебая и Эйнштейна

$$\gamma_s(T) = AD(\theta_D/T) + BE(\theta_E/T).$$

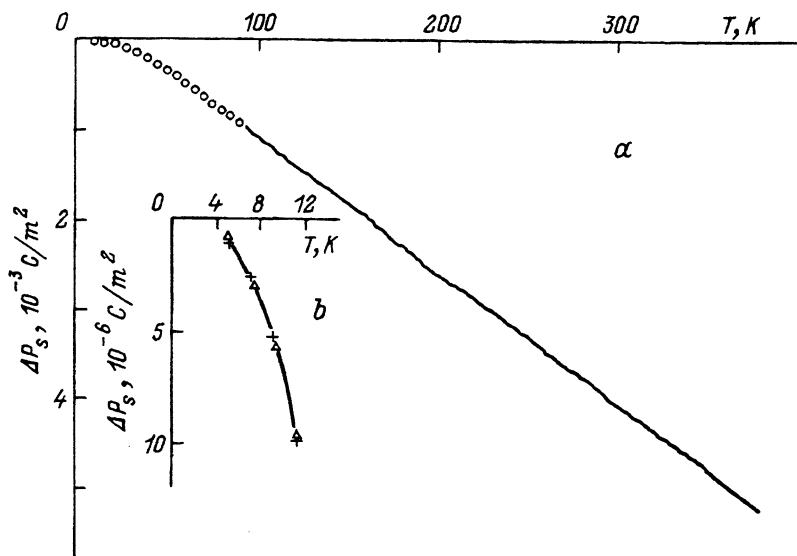


Рис. 1. Температурная зависимость изменения спонтанной поляризации в кристаллах ВВО в области температур от 10 до 380 К (а) и от 5 до 80 К (б).

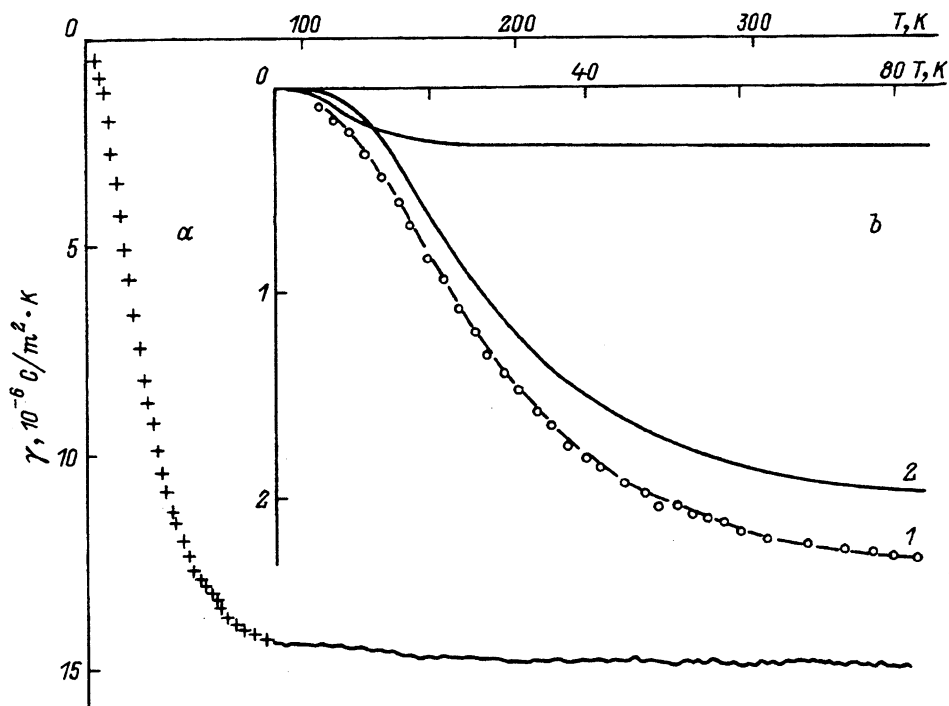


Рис. 2. Температурная зависимость изменения пироккоэффициента γ_s в кристаллах ВВО в области температур от 10 до 80 К (а) и от 5 до 80 К (б).

б) 1 — расчетная зависимость как суперпозиция вкладов акустических (2) и оптических (3) мод в пироккоэффициент γ_s .

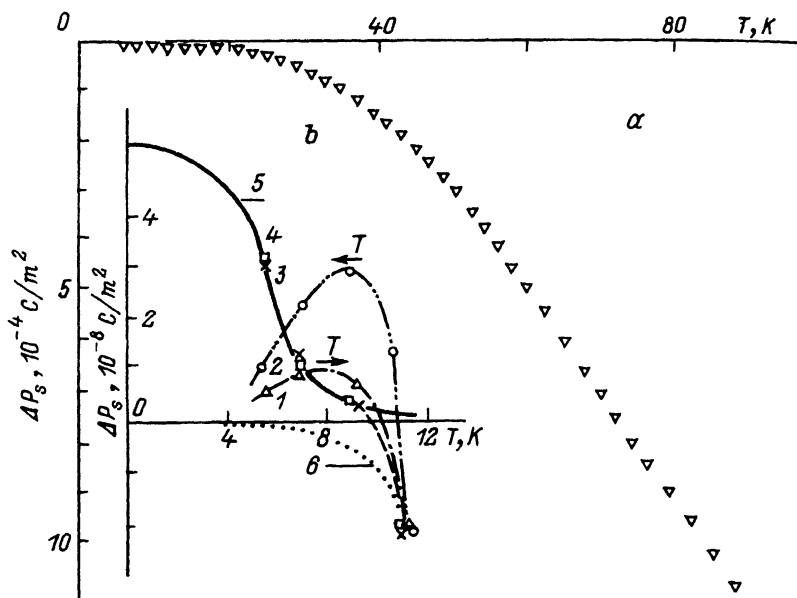


Рис. 3. Температурная зависимость изменения спонтанной поляризации в кристаллах КТР в области температур от 12 до 85 К (а) и от 5 до 12 К (б).

б) кривые 1, 2 соответствуют образцам КТР (ИОФ РАН), кривые 3, 4 измерены на образцах КТР (МГУ), 5 — приведенная функция Ланжевена, 6 — теоретическая зависимость $\Delta P_s \sim T^4$ для кристалла без дефектов.

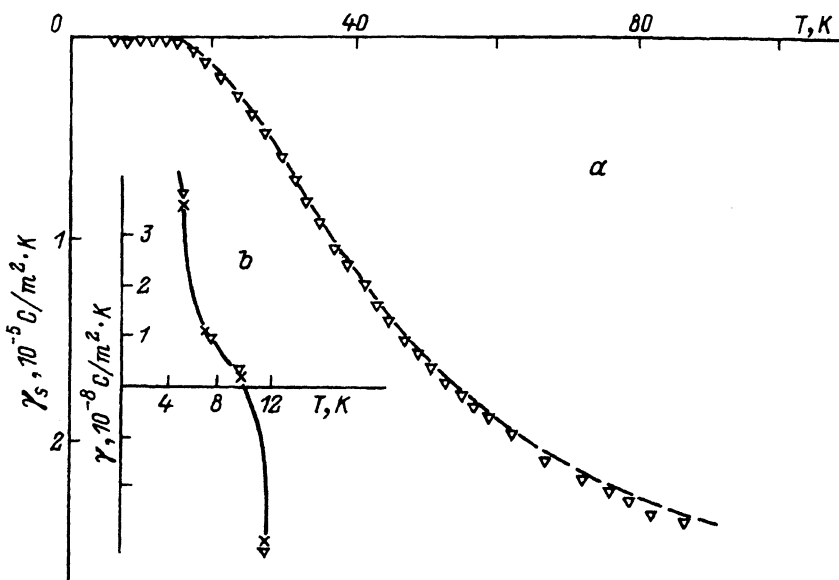


Рис. 4. Температурная зависимость пироккоэффициента γ_s в кристаллах КТР (МГУ) в области температур от 10 до 85 К (а) и от 5 до 12 К (б).

1 — аппроксимация данных эксперимента в рамках модели Эйнштейна.

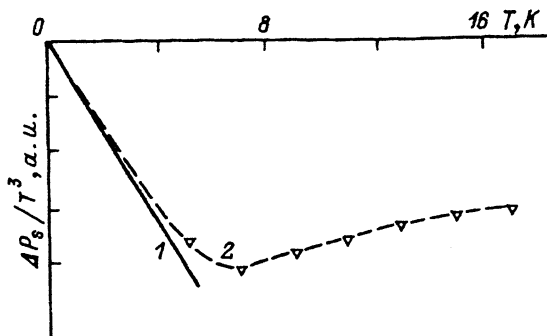


Рис. 5. Температурная зависимость величины ΔP_s в области температур от 5 до 16 К.

1 — теория [16], 2 — результаты эксперимента.

Здесь A, B — коэффициенты пропорциональности, $D(\theta_D/T), E(\theta_E/T)$ — функции Лебая и Эйнштейна, θ_D и θ_E — эффективные значения температур Лебая и Эйнштейна. Результаты аппроксимации для ВВО и КТР показаны на рис. 2, 4, а сами параметры представлены в табл. 1. В пределах ошибок измерений расчетные кривые совпадают с экспериментальными зависимостями. Как и в других сегнетоэлектриках [14], вклад акустики в величины $\gamma_s(T)$ пренебрежимо мал в монокристаллах КТР. Для ВВО вклад акустики в величины γ_s почти на порядок превосходит суммарный вклад оптических фононов, эффективное значение частоты которых $\sim 19 \text{ см}^{-1}$.² В КТР оценки K_E согласуются как с прямыми [18], так и с расчетными значениями [9].

Таблица 1

Параметры аппроксимации экспериментальных зависимостей пьезокoeffициента в кристаллах ВВО и КТР

Тип кристалла	$A,$ $10^{-6} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$	$B,$ $10^{-6} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$	$\theta_D,$ К	$\theta_E,$ К	K_E см^{-1}
ВВО	13.7	1.94	112	27.5	19
КТР	0	29		139	91

Для оценки значения величины спонтанной поляризации кристаллов ВВО и КТР воспользуемся соотношением [2].

$$P_s(T) \simeq \frac{2\Delta n^p}{\partial \Delta n^p / \partial T} \gamma_s(T),$$

определяющим P_s через экспериментально измеренные величины дупреломления Δn^p , его температурного коэффициента $\partial \Delta n^p / \partial T$ и пьезокoeffициента. Исходные значения параметров для расчетов и сами результаты оценок представлены в табл. 2. Для кристаллов ВВО оценка величины P_s менее точна, так как мы пренебрегли вкладом в Δn^p других физических параметров, например макроскопического октупольного момента решетки [2].

² По данным [17] спектр комбинационного рассеяния исследован только до 40 см^{-1} .

Расчетные значения спонтанной поляризации кристаллов ВВО и КТР

Тип кристалла	Δn^p	$\frac{\partial \Delta n^p}{\partial T}$, 10^{-6}	γ_s , $10^{-6} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$	P_s , C/m^2
ВВО ($T = 300 \text{ K}$)	0.12	6.9*	1.5	0.50
КТР ($T = 90 \text{ K}$)	0.017	4.5**	2.5	0.20

* Экспериментальные данные на длине волны 597 nm.

** Экспериментальные данные на длине волны 633 nm.

Достаточно высокие значения P_s и γ_s в исследованных монокристаллах обусловлены структурными особенностями ВВО [5] и КТР [6]. Так, в структурном мотиве ВВО (рис. 6, I) можно выделить в направлении полярной оси бесконечные цепи проникающих друг в друга тетраэдров четырех типов a, b, c и d , локальная симметрия которых аналогична симметрии кристалла в целом. Анализ структуры показывает, что все тетраэдры неэквивалентны и в направлении оси z сильно деформированы. Подобная деформация тетраэдров приводит к возникновению локальных дипольных моментов тетраэдров, определяющих макроскопический дипольный момент всей структуры, т.е. ее спонтанную поляризацию P_s .

В кристаллах КТР ситуация несколько иная, так как ориентация тетраэдров относительно кристаллофизической системы координат принципиально отлична (рис. 6, II). Однако и здесь структурный мотив соединения материализуется в виде бесконечных цепей двух типов те-

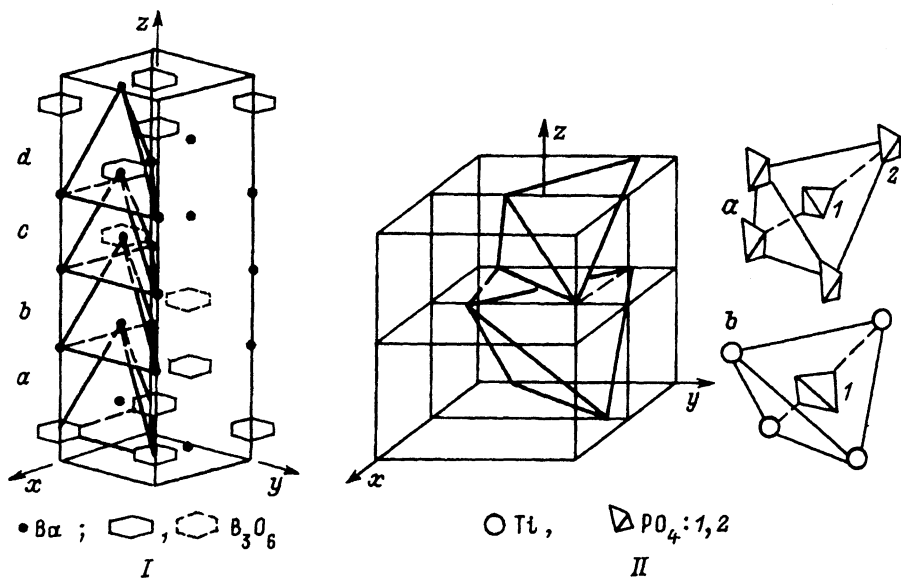


Рис. 6. Тетраэдрические мотивы в структуре кристаллов BaV_2O_4 (I) и KTiOPO_4 (II).

I — элементарная ячейка ВВО и представление структуры в виде взаимосвязанных друг с другом четырех типов тетраэдров a, b, c и d . Группа V_3O_6 в структуре занимает две неэквивалентные позиции. II — фрагмент элементарной ячейки КТР и его представление в виде двух типов тетраэдров, связанных между собой кислородными связями.

траэдров, связанных между собой кислородными связями и ориентированных своими двойными осями вдоль полярного направления структуры КТР. Суммарный макроскопический дипольный момент структуры определяется суперпозицией локальных дипольных моментов тетраэдров *a*- и *b*-типов.

Последний вопрос, на котором следует остановиться в силу его дискуссионного характера [14], относится к выяснению природы температурных аномалий, которые связываются с вкладом дефектов в P_s . Здесь следует рассмотреть два предельных случая: в первом случае концентрация дефектов мала и их можно представить как газ дефектов; во втором — концентрация их настолько значительна, что вносимые ими статические искажения решетки сравнимы по величине со среднеквадратичным значением тепловых колебаний решетки. В первом случае температурная зависимость спонтанной поляризации однотипных дефектов будет описываться функцией Ланжевена [19]

$$P_s^d(T) \simeq N_d p_d \left[\text{cth} p_d E_L / kT - kT / p_d E_L \right],$$

где N_d — концентрация дефектов данного типа, p_d — их дипольный момент, E_L — локальное поле, действующее на дефект. Качественно данные эксперимента, представленные на рис. 3, *b* для кристаллов КТР (МГУ), согласуются с теорией: при $T \gg 0$ вклад дефектов пренебрежимо мал, при $T \rightarrow 0$ значение $P_s^d \sim N_d p_d$ и для данного конкретного случая достигает величины $5 \cdot 10^{-8}$ С/м². Для сравнения в идеальном пироэлектрике температурная зависимость P_s при $T \rightarrow 0$ стремится к нулю со стороны отрицательных значений (кривая *b* на рис. 3).

Возрастание концентрации дефектов в образцах КТР (ИОФ РАН) принципиально изменяет экспериментальные зависимости ΔP_s (кривые 1, 2 на рис. 3), что трактуется нами как результат образования целой дефектной подсистемы в кристаллах КТР, характеризующейся принципиально иными физическими параметрами. Дальнейшая детализация поведения спонтанной поляризации дефектов в реальных пироэлектриках требует постановки исследований в области сверхнизких температур.

Авторы признательны Я.Клямуту за возможность проведения эксперимента в области низких температур.

Список литературы

- [1] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М. (1984), 453 с.
- [2] Шалдин Ю.А. ФТТ 19, 6, 1580 (1977).
- [3] Никогосян Л.И. Электронная тех. Сер. лазерная тех. и оптоэлектроника, 2(54), 3 (1990).
- [4] Gashurov G., Liu Y. Laser Focus: Electrooptics, 93, 110 (1985).
- [5] Eimerl D., Davis L., Velsko S. J. Appl. Phys. 62, 5, 1968 (1987).
- [6] Tordjman J., Masse R., Guitel J.C. Z. Kristallgr. 139, 103 (1974).
- [7] Яновский В.А., Воронков В.И., Леонов А.П., Стефанович С.Ю. ФТТ 27, 8, 2516 (1985).
- [8] Shaldin Y., Poprawski R. J. Phys. Chem. Sol. 51, 2, 101 (1990).
- [9] Bierlein J.D., Arweiler C. Appl. Phys. Lett. 49, 15, 917 (1986).
- [10] Choi B.C., Kim J.B., Kim J.N. Solid State Commun. 84, 11, 1077 (1992).
- [11] Cheng L.K., Bosenberg W., Tang C.L. J. Cryst. Growth. 89, 553 (1988).

- [12] Feigelson R.S., Raymakers R.J., Route R.K. *J. Cryst. Growth.* **97**, 352 (1989).
- [13] Poprawski R., Shaldin Yu. *Solid State Commun.* **62**, 5, 487 (1988).
- [14] Гаврилова Н.Д., Максимов Е.Г., Новик В.К., Дрождин С.И. *ФТТ* **27**, 9, 2597 (1985).
- [15] Шалдин Ю.В., Матыясик С. *ФТТ* **33**, 6, 1878 (1991).
- [16] Борн М., Хуан Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток.* М. (1958), 488 с.
- [17] Jun Qiang Lu, Guo Xiang Lan, Bing Li, Yan Yong J. *Phys. Chem. Sol.* **49**, 5, 519 (1988).
- [18] Гармаш В.М., Говорун М.Д., Коротков П.А., Обуховский В.В., Павлова Н.И., Рез И.С. *Опт. и спектр.* **58**, 2, 424 (1985).
- [19] Тамм И.Е. *Основы теории электричества.* М. (1976). 614 с.