

# Электропроводность и диэлектрические свойства кристалла $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 ( $\sigma$ ) и диэлектрических свойств ( $\epsilon$ ,  $\text{tg } \delta$ ) кристалла  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в области температур 90–300 К. Измерения  $\sigma$ ,  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  проводились на частотах 0.1 kHz, 1 kHz, 10 kHz и 1 MHz. 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  $\beta$ -бората бария  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> являются сравнительно новым и весьма перспективным нелинейным оптическим материалом и используются в лазерной технике в качестве преобразователей лазерного излучения. Кристаллы  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> представляют собой низкотемпературную модификацию BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 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  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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 kHz) приведены в [7].

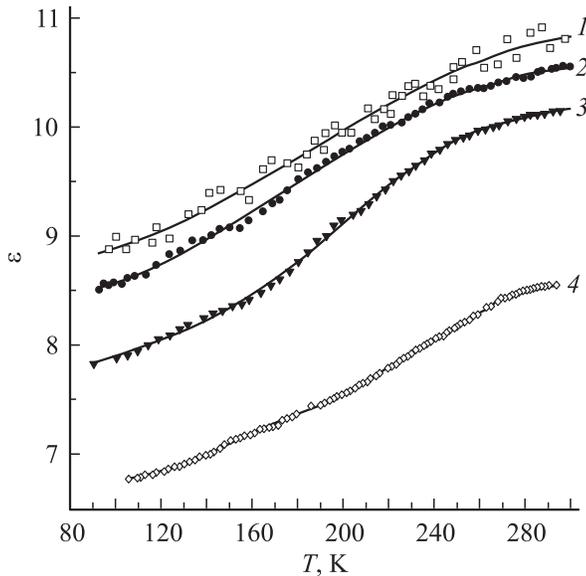
В данной работе представлены результаты исследования температурной зависимости электропроводности и диэлектрических свойств кристалла  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в области температур 90–300 К в различных кристаллографических направлениях на частотах измерительного поля 0.1 kHz, 1 kHz, 10 kHz и 1 MHz.

## 1. Методика измерений

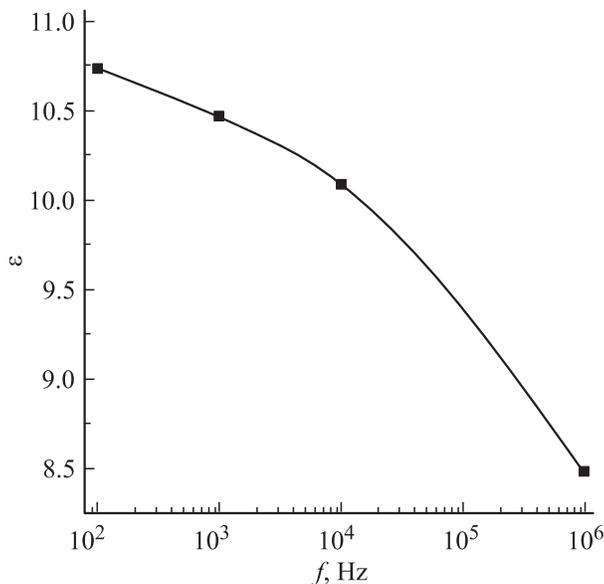
Электропроводность  $\sigma$ , диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  кристаллов  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на частоте 1 MHz находились с помощью цифрового измерителя E7-12, а на частотах 0.1, 1 и 10 kHz — с помощью измерителя E7-14. Температурные зависимости  $\sigma$ ,  $\epsilon$  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  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, измеренные на разных частотах в интервале температур 90–300 К в направлении [001]. Видно, что с ростом температуры значения  $\epsilon$  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  $\epsilon$  зависят от частоты измерительного электрического поля. Дисперсионная кривая диэлектрической проницаемости для комнатной



**Рис. 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристалла  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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  $\epsilon$  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  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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  $\text{tg } \delta = f(T)$

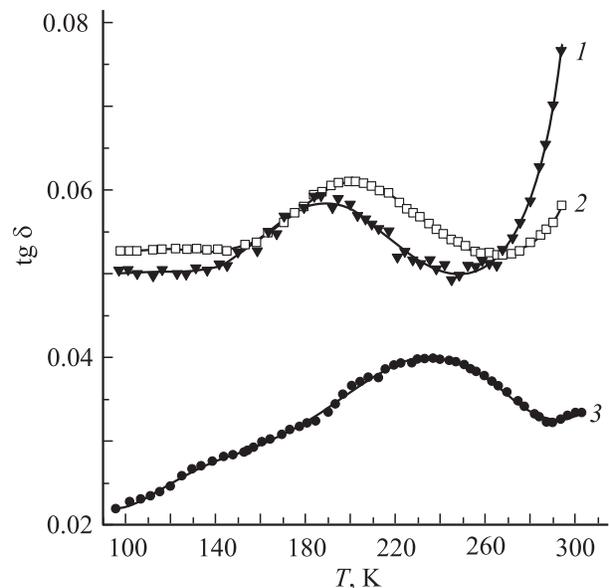
наблюдается максимум, который с ростом частоты сдвигается в сторону более высоких температур.

Значения электропроводности, измеренные на разных частотах вдоль направления [001] кристалла  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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  $\sigma$  с ростом частоты максимумы сдвигаются в сторону более высоких температур.

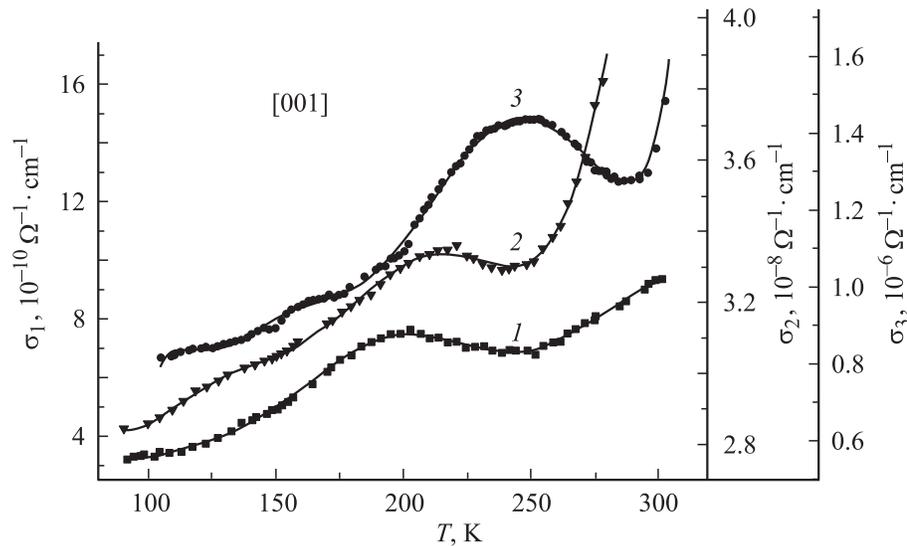
На рис. 5 приведены температурные зависимости электропроводности  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, измеренные в направлении [100] на разных частотах. Характер температурной и частотной зависимости электропроводности в направлении [100] такой же, как и для направления [001]. Однако по абсолютной величине значения  $\sigma$  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  $\sigma$  с ростом частоты увеличивается на несколько порядков (рис. 4 и 5). Такое поведение электрических характеристик  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 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.

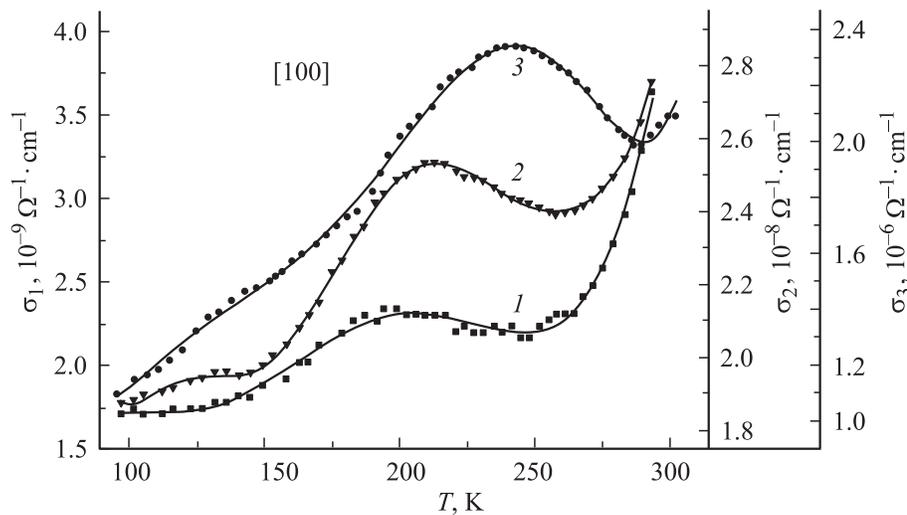
$\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> кристаллизуется в тригональную кристаллическую структуру с шестью формульными единицами в элементарной ячейке. Элементарная ячейка  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  кристалла  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  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  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  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 межатомными связями. Между собой кольца связаны вдоль оси  $c$  слабыми ионными связями Ва–О (посредством катиона  $\text{Ba}^{2+}$ ) [4,8]. Исследуя электронную структуру  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ , авторы [9] показали, что ширина запрещенной зоны в кристалле  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$   $\Delta E = 6.43$  eV, а в  $\text{LiV}_3\text{O}_5$   $\Delta E = 7.78$  eV. Причина того, что ширина запрещенной зоны  $\Delta E$  кристалла  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  меньше, чем у  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ , состоит в том, что анионные группы  $(\text{V}_3\text{O}_6)^{3-}$  в кристалле  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  практически изолированы в кристаллической решетке, в то время как анионные группы  $(\text{V}_3\text{O}_7)^{5-}$  в кристалле  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  достаточно сильно связаны. Таким

образом, ионы  $\text{Va}^{2+}$  достаточно свободно могут перемещаться в плоскости (001) кристаллической решетки  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . Видимо, этим и обусловлена анизотропия электрических свойств в кристалле  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ .

Полученную нами частотную зависимость электропроводности  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 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  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  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  $\text{TlInS}_2$ , кристаллическая структура ко-

торого также является слоистой [10]. На основании анализа дисперсионной кривой электропроводности авторы [10] делают вывод о наличии в  $\text{TlInS}_2$  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).