

06,11

Влияние примеси тулия на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства монокристаллов ниобата бария стронция

© И.Л. Кислова¹, О.Н. Сергеева¹, А.И. Щеглова¹, М.С. Зварич¹, П.А. Лыков², Л.И. Ивлева²

¹ Тверской государственной университет,
Тверь, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

E-mail: inkis@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 28 ноября 2022 г.

Принята к публикации 6 декабря 2022 г.

Показано, что введение примеси тулия в кристаллы ниобата бария стронция приводит к увеличению величины диэлектрической проницаемости и области размытости фазового перехода. Поляризация внешним полем отчасти стабилизирует полярное состояние образцов, однако неоднородное распределение поляризации по толщине исследуемых образцов свидетельствует о существовании областей с развитой доменной структурой, характерной для сильно легированных кристаллов.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, релаксоры, монокристаллы ниобата бария стронция, пьезоэлектрический эффект, распределение поляризации.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54743.535

1. Введение

Кристаллы твердых растворов ниобата бария–стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) относятся к сегнетоэлектрикам-релаксорам, обладающим высокими значениями диэлектрической проницаемости, пьезо- и электрооптических коэффициентов [1]. Частично заполненная кристаллическая структура данных материалов позволяет вводить довольно широкий диапазон примесей: от ионов переходных металлов до редкоземельных ионов, тем самым управляя их свойствами, в том числе диэлектрическими и полярными [2–6]. Кристаллы SBN, легированные примесью тулия (Tm), являются одними из наиболее перспективных материалов, используемых в устройствах умножения частот лазерного излучения, для записи голограмм, а также в качестве среды для оптической памяти, поскольку добавление данной примеси приводит к значительному улучшению оптических характеристик кристаллов [4,5,7]. При этом необходимо учитывать влияние вводимых примесей на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства исследуемых материалов, а также зависимость их от воздействия постоянного и переменного полей.

В работе исследовано влияние примеси тулия на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства монокристаллов ниобата бария стронция (SBN:61), легированных ионами Tm^{3+} . Кристаллы получены модифицированным способом Степанова из расплавов, содержащих 0.5, 1.0 и 2.0 wt% Tm_2O_3 [8]. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины, вырезанные перпендикулярно полярной оси, на поверхности которых наносились серебряные электроды. Исследова-

лись as-grown и поляризованные образцы. Поляризация кристаллов осуществлялась путем приложения постоянного поля величиной около 5.0 kV/cm в парафазе при температуре 130°C с дальнейшим охлаждением под полем до комнатной температуры. Переключаемая поляризация и коэрцитивное поле определялись при комнатной температуре, используя модифицированную схему Сойера–Тауэра. Пьезоэлектрические свойства были исследованы динамическим методом при прямоугольной модуляции теплового потока, источником которого является ИК-диод с длиной волны 980 nm, в интервале частот 0.5–1000 Hz. Для расчета профиля поляризации модулированным тепловым потоком облучались обе поверхности образцов, соответствующих выходам „–“ и „+“ макроскопической поляризации. Диэлектрические характеристики образцов измерялись на анализаторе частотного отклика „Вектор-175“ в широком частотном диапазоне от 10 до 10^7 Hz в области температур от 20 до 135°C.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Установлено, что в отличие от as-grown образцов в поляризованных образцах дисперсия ϵ практически отсутствует в интервале частот от 10 Hz до 10 MHz (рис. 1, а), а величины диэлектрической проницаемости уменьшаются практически в два раза [9]. Также на частотной зависимости диэлектрической проницаемости в поляризованных образцах в области частот 10^5 – 10^6 Hz наблюдаются аномалии. Такое поведение диэлектрической проницаемости в поляризованных сегнетоэлектри-

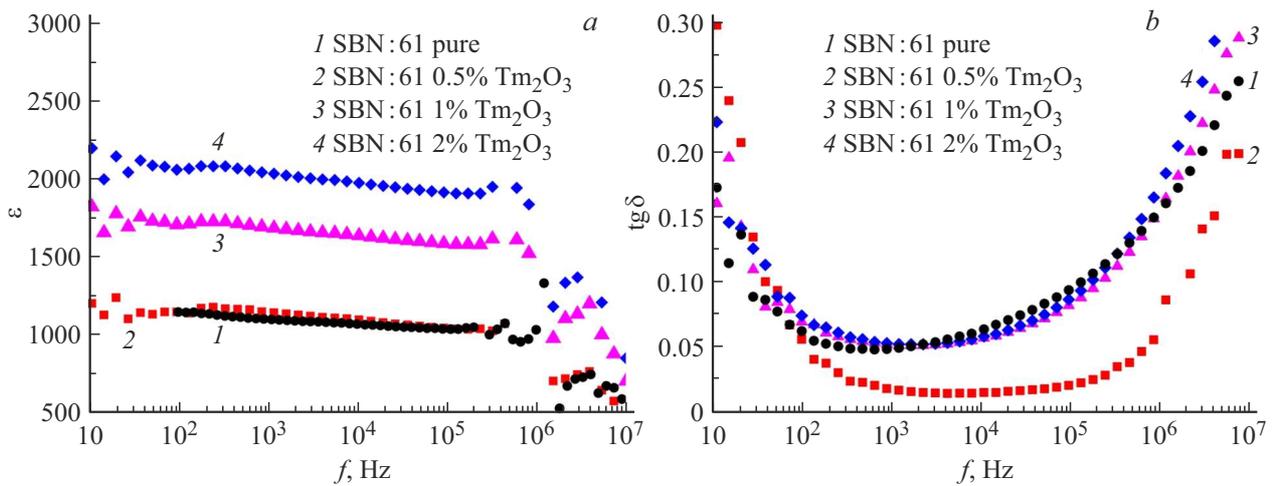


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) для кристаллов SBN, легированных ионами тулия после поляризации образцов.

ках можно связать с электромеханическими резонансами, соответствующими поперечной моде (вдоль длинной стороны тонкой пластины) [10].

При увеличении концентрации примеси Tm величина ϵ заметно увеличивается во всем частотном диапазоне, а именно: в два раза в образцах SBN:1% Tm₂O₃ и в три раза в образцах SBN:2% Tm₂O₃ по сравнению с беспримесными кристаллами (рис. 1, а).

В поляризованных образцах введение примеси тулия не приводит к существенному изменению величины тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 1, b). Во всех образцах на частоте 10⁶ Hz наблюдается значительный рост тангенса угла диэлектрических потерь, что обычно связывают с наличием в образцах объемно-релаксационной поляризации.

Исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов показали, что введение примеси Tm приводит к снижению как температуры максимума диэлектрической проницаемости (T_{max}), так и самой величины ϵ в максимуме [9]. Обнаружено также наличие температурного гистерезиса максимума диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении, что характерно для кристаллов с фазовым переходом первого рода (рис. 2, а, b).

Отметим, что величина ΔT незначительно уменьшается при увеличении концентрации примеси Tm.

В таблице представлены значения диэлектрических и полярных характеристик поляризованных кристаллов SBN с различным содержанием ионов тулия. Как видно, увеличение концентрации примеси тулия приводит к сильному размытию области Кюри.

Для определения величины переключаемой поляризации и коэрцитивного поля образцов были получены петли диэлектрического гистерезиса в переменном поле напряженностью до 6 kV/cm. Как видно из таблицы, в образцах SBN:0.5% Tm₂O₃ наблюдалось заметное уменьшение поляризации по сравнению с беспримесным образцом (почти в 7 раз). Однако при дальнейшем увеличении концентрации примеси величина переключаемой поляризации снова возрастает.

Уменьшение величины переключаемой поляризации в образцах с концентрацией 0.5% может быть связано с тем, что при малом проценте примесь распределяется более равномерно, что приводит к закреплению доменных стенок, уменьшению их подвижности, а следовательно к уменьшению поляризации и к увеличению величины коэрцитивного поля. При более высоких концентрациях неупорядоченность размещения ионов

Диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики образцов

Образец	Температура максимума ϵ , T_{max} , °C	Область Кюри θ , K	Переключаемая поляризация P , $\mu C/cm^2$	Коэрцитивное поле E , kV/cm	Пирокоэффициент γ , $10^{-4} C/m^2 \cdot K$, +P/ - P
SBN:61 pure	85	13	50	0.7	4.5/5.0
SBN 0.5% Tm	77	18	7	2.6	2.6/3.0
SBN 1% Tm	75	24	37	0.8	3.5/4.2
SBN 2% Tm	68	30	36	0.6	4.5/5.4

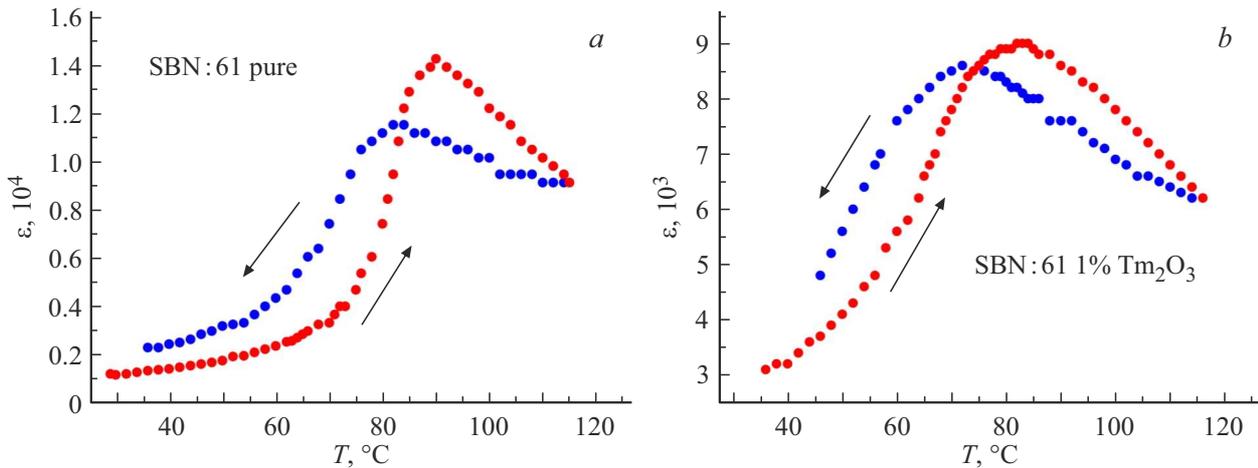


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении: *a* — для номинально чистых образцов SBN:61, *b* — для SBN:61, легированных 1% Tm₂O₃.

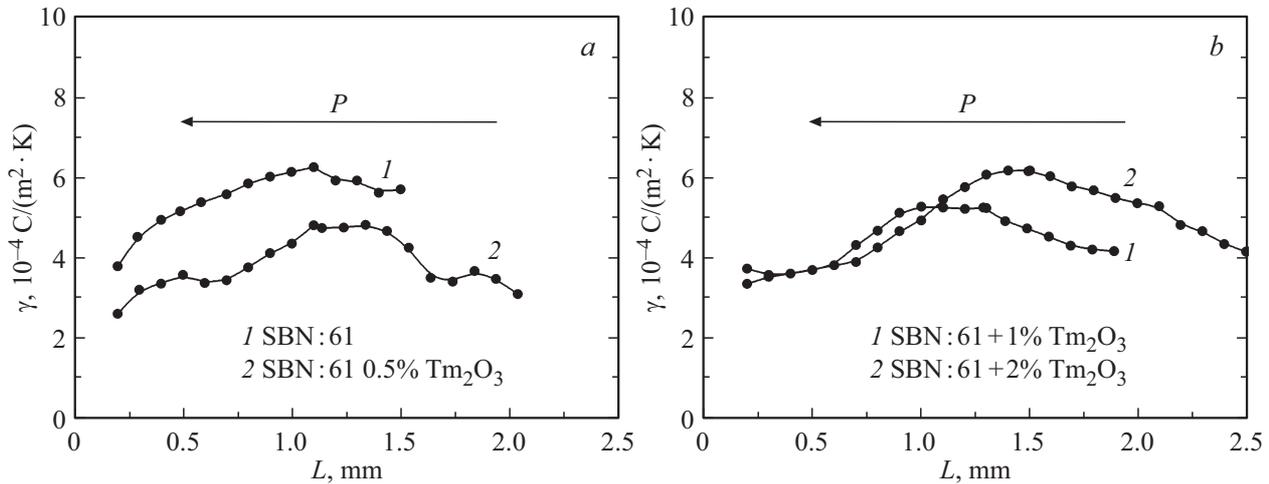


Рис. 3. Распределение пирокоэффициентов по толщине образцов SBN и SBN:Tm.

возрастает и вводимая примесь становится центром зародышеобразования новых доменов, что и приводит к значительному увеличению переключаемой поляризации и уменьшению коэрцитивного поля. Подчеркнем, что это хорошо согласуется с тем, что величина диэлектрической проницаемости в образцах с повышенной концентрацией значительно выше, чем у номинально чистого SBN:61 и SBN:0.5% Tm₂O₃.

Исследования пироэлектрических свойств поляризованных образцов показали, что при изменении облучаемой стороны меняется направление пиротока в зависимости от направления спонтанной поляризации по отношению к воздействию теплового излучения, модулированного импульсами прямоугольной формы. Расчет пироэлектрических коэффициентов по формуле, приведенной в [11], показал, что его величина зависит от величины внедренной в кристалл SBN примеси тулия. При введении в кристалл SBN:0.5% Tm₂O₃ величина

коэффициента зависит от концентрации примеси тулия в кристалле SBN:61. Для кристалла SBN:0.5% Tm₂O₃ величина пирокоэффициента резко уменьшается по сравнению с номинально чистым образцом SBN:61, затем при увеличении концентрации тулия снова возрастает. Необходимо также отметить, что величины пирокоэффициентов, рассчитанные для разных облучаемых поверхностей образцов, различаются по величине, т.е. зависят от направления вектора поляризации в кристалле по отношению к тепловому потоку (см. таблицу).

Исследования частотных зависимостей пироотклика в образцах SBN и SBN:Tm показали наличие дисперсии и изменение формы отклика на частотах модуляции от 100 Hz до 1 kHz, что свидетельствует о вкладе в пироэлектрический отклик зарядового состояния примеси и наличии вблизи поверхности кристаллов слоя с сильно неоднородным распределением поляризации.

С учетом глубины проникновения теплового потока вглубь образца и используя методику, приведенную в работе [12,13], было рассчитано распределение пьезокоэффициента по толщине исследуемых образцов, что соответствует профилю поляризации в кристаллах (рис. 3).

Видно, что для беспримесного SBN и SBN:0.5% Tm₂O₃ пьезокоэффициент, а следовательно, и поляризация, в объеме достаточна однородны, особенно при облучении стороны с выходом — *P*. С увеличением концентрации ионов тулия распределение пьезокоэффициентов становятся более неоднородным.

Как показано в [1] ионы Tm⁺³ могут занимать различные положения в кристаллографической решетке SBN. С увеличением концентрации тулия возрастает структурная разупорядоченность кристалла, в результате чего вводимая примесь становится центром зародышеобразования новых доменов, и, как следствие, ведет к значительному увеличению переключаемой поляризации, росту величины диэлектрической проницаемости и уменьшению коэрцитивного поля по сравнению с кристаллами с малым содержанием (0.5% Tm₂O₃).

Мы предполагаем, что при внедрении в конгруэнтный состав SBN:61 ионов тулия доменная структура кристалла становится более развитой, что является препятствием для однородного распределения поляризации в сильно легированных кристаллах и, как следствие, приводит к различным значениям пьезокоэффициентов, рассчитанных для разных сторон образцов при воздействии теплового потока.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] U. Caldino, P. Molina, M.O. Ramirez, D. Jaque, L.E. Bausa, J.G. Sole, C. Zaldo, L. Ivleva, M. Bettinelli. *Ferroelectrics* **363**, 1, 150 (2008).
- [2] T. Volk, V. Salobutin, L. Ivleva, P. Lykov, N. Polozkov, R. Pankrath, M. Wohlecke. *Opt.Mater.* **18**, 1, 179 (2001).
- [3] T. Volk, D. Isakov, V. Salobutin, L. Ivleva, P. Lykov, V. Ramzaev, M. Wohlecke. *Solid State Commun.* **130**, 1, 223 (2004).
- [4] A. Movchikova, O.V. Malyshkina, B.B. Pedko, G. Suchaneck, G. Gerlach. *Ferroelectrics* **378**, 1, 186 (2009).
- [5] K. Matyjasek, K. Wolska, S.M. Kaczmarek, J. Subocz, L. Ivleva. *Appl. Phys. B* **106**, 1, 143 (2012).
- [6] G.M. Kuzmicheva, I.A. Kaurova, E.V. Khramov, L.I. Ivleva, V.V. Chernyshev, V.B. Rybakov. *J. Alloys Comp.* **724**, 1, 879 (2017).
- [7] V. Shur, V. Shikhova, D. Alikin, V.A. Lebedev, L.I. Ivleva, J. Dec, D.C. Lupascu, V.V. Shvartsman. *Sci. Rep.* **7**, 1, 125 (2017).
- [8] R. Svejkar, J. Sulc, M. Nemecek, H. Jelinkova, M.E. Doroshenko, A.G. Papashvili, P.A. Lykov, L.I. Ivleva. *Proc. SPIE* **10603** (2017).
- [9] T. Volk, L. Ivleva, P. Lykov, N. Polozkov, R. Pankrath, M. Wohlecke. *Opt. Mater.* **18**, 1, 179 (2001).
- [10] A.I. Shcheglova, I.L. Kislova, L.I. Ivleva, P.A. Lykov, O.N. Sergeeva, E.V. Barabanova. *Ferroelectrics* **590**, 1, 75 (2022).
- [11] Y.M. Poplavko. *Dielectric Spectroscopy of Electronic Materials: Applied Physics of Dielectrics*. Woodhead Publishing (2021). 376 с.
- [12] Л.С. Кременчугский, В.Б. Самойлов. *Укр. физ. журн.* **24**, 2, 274 (1979).
- [13] А.А. Богомолов, А.В. Солнышкин, А.В. Калгин, А.Г. Горшков, С.А. Гриднев. *Изв. РАН. Сер.физ.* **75**, 10, 1452 (2011).

Редактор Д.В. Жуманов