

04,06,13

Монокристаллы $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: синтез, структура, свойства

© П.П. Сырников, В.Г. Залесский, Н.В. Зайцева, А.В. Халипов, А.И. Федосеев, С.Г. Лушников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: nsh@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2024 г.

Принято к публикации 9 сентября 2024 г.

Методом спонтанной кристаллизации впервые выращены монокристаллы $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN) — перовскита с разупорядочением в А и В подрешетках. Определены пространственная группа кристалла NBMN ($Pm\bar{3}m$, $a = 3.954 \pm 0.001 \text{ \AA}$) и величина показателя преломления ($n = 2.31 \pm 0.02$, $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$) при комнатной температуре. На температурных зависимостях диэлектрического отклика в NBMN обнаружены аномалии: частотно-зависимые максимумы диэлектрических потерь в области температур 110 К, характерные для перехода в релаксорное сегнетоэлектрическое состояние и частотно независимая аномалия в окрестности 300 К. Показано существование термоактивированного поведения проводимости с энергией активации 0.66 eV при температуре выше 590 К. Измерение диэлектрического гистерезиса методом PUND выявило существование переключаемой поляризации при 77 К. Анализ диэлектрических свойств позволяет отнести кристалл NBMN к семейству релаксорных сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Ключевые слова: Сегнетоэлектрики, динамика кристаллической решетки, поляризация, диэлектрические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59079.232

1. Введение

Частично разупорядоченные перовскиты с общей формулой $A'A''B''\text{O}_3$ являются предметом активных исследований как вследствие широкого практического применения многих соединений из этого семейства, так и фундаментального интереса исследователей к влиянию разупорядочения на динамику кристаллической решетки. Релаксорные сегнетоэлектрики (релаксоры) принадлежат к этому семейству перовскитов и характеризуются широкой растянутой на сотни градусов частотно-зависимой аномалией диэлектрической проницаемости, в общем случае не связанной со структурным фазовым переходом [1,2]. Механизмы возникновения аномалии диэлектрического отклика и релаксорного сегнетоэлектрического состояния остаются предметом дискуссии спустя более 60 лет со дня синтеза первых соединений [3]. К настоящему времени известно более 1000 соединений из этого семейства, синтезированных на базе таких классических представителей релаксоров, как $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN), $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN), $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (NBT) и других [1–5], однако вырастить стехиометрические кристаллы (не на базе твердых растворов), в которых реализуется разупорядочение одновременно двух подрешеток перовскита (А и В) до сих пор не удавалось. Гигантские значения пьезоэлектрического отклика, уникальные диэлектрические свойства релаксоров давно используются в конденсаторостроении, оптоэлектронике, и других областях высокотехнологической промышленности. В последнее время ряд соединений из этого семейства рассматриваются как материалы для электро-

калорических охлаждающих элементов [6], накопителей энергии, интегрируемых в микросхемы [7] и др. [8,9]. Ограничивающим фактором для развития технологий создания различных устройств с использованием этих материалов является то, что большинство из релаксоров являются свинец-содержащими соединениями, использование которых признано экологически вредным. Поэтому проблема синтеза новых бессвинцовых релаксорных соединений является крайне актуальной. В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования физических свойств монокристалла нового перовскита $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (NBMN), в котором не содержатся ионы свинца и существует частичное разупорядочение как в А-, так и В-подрешетке. „Прародителями“ этого нового соединения были кристаллы NBT и PMN, модельные объекты для исследования релаксорного состояния в перовскитах с разупорядочением в А или В подрешетках соответственно.

Кристаллы NBT содержат два иона Na^{2+} и Bi^{2+} в А-подрешетке перовскита [1] и являются одними из немногих представителей релаксоров с этим типом разупорядочения. Первые исследования физических свойств NBT были проведены в конце 50-х годов. Динамика решетки кристаллов NBT демонстрирует нетривиальную последовательностью структурных фазовых переходов и превращений, при которых возникают сегнетоэластические, сегнетоэлектрические и релаксорные состояния [10–13]. Кристаллическая структура NBT при температуре выше $\sim 813 \text{ K}$ характеризуется кубической симметрией (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). При охлаждении происходит антиферродисторсионный фазовый переход первого рода, симметрия кристалла при этом понижается от

кубической к тетрагональной $P4bm$ [14]. При дальнейшем охлаждении ниже 800 К в NBT на низких пробных частотах наблюдается аномалия диэлектрической восприимчивости ϵ' в виде широкого максимума. Максимальное значение ϵ' достигает 10^3-10^4 , а его величина и температура сильно зависят от частоты [15]. Ниже 740 К структурные изменения кристалла NBT достаточно сложны и являются предметом широкой дискуссии: так, например, электронная микроскопия высокого разрешения [14] показала возможность существования промежуточной орторомбической фазы, разделяющей тетрагональную и ромбоэдрическую сегнетоэлектрическую фазы в дополнение к предположению о сосуществовании тетрагональной и ромбоэдрической фаз [16]. В окрестности температуры ~ 620 К наблюдается вторая аномалия диэлектрической проницаемости в виде широкого максимума. При $T < 620$ К диэлектрическая восприимчивость перестает зависеть от частоты. Для температур ниже ~ 523 К в кристаллах NBT сначала предполагалась ромбоэдрическая симметрия ($R3c$), а позднее, на основании рентгеноструктурных экспериментов, была предложена также моноклинная симметрия (C_c) или их сосуществование [16]. В этом же температурном диапазоне диэлектрическая проницаемость снова сопровождается относительно небольшой частотной дисперсией [15,17]. Ниже 470 К NBT становится сегнетоэлектриком, для которого оценки коэрцитивного поля и остаточной поляризации дают следующие величины: $E_c = 73$ кВ/см и $P_r = 38$ мкС/см² [18–20]. Исследование диэлектрических свойств NBT опубликовано в многочисленных работах, в которых существует некоторое расхождение в экспериментальных данных по температурам фазовых переходов и температурным зависимостям диэлектрических параметров [15]. Это может быть связано с технологией роста кристаллов: из расплава или методом Чохральского [21]. Поляризация кристаллов NBT затруднена большим коэрцитивным полем и большой проводимостью (по сравнению со свинцовосодержащими пьезоэлектриками), что является основным препятствием для широкого практического применения [21–23]. Для улучшения пьезоэлектрических свойств NBT в настоящее время проводятся исследования влияния дополнительных примесных ионов, которые замещают ионы Bi и Na в А-позиции, или ионы Ti в В-позиции, либо проводят синтез керамики сложных твердых растворов на основе NBT [22–25].

Релаксационный сегнетоэлектрик PMN представляет другой тип разупорядочения перовскита, в котором существует неупорядоченное распределение двух равновалентных катионов Mg^{2+} и Nb^{5+} в В-подрешетке кристалла [1,3]. В PMN наблюдается „размытый фазовый переход“, сопровождаемый аномалией диэлектрических свойств в виде широкого и частотно-зависимого максимума диэлектрической восприимчивости с величиной $\epsilon'(10 \text{ kHz}) = 2 \cdot 10^4$ при $T_{\max} = 275$ К [1,4]. При этом структура PMN остается кубической вплоть до гелиевых температур.

Первые сообщения о попытке синтеза соединений с разупорядочением как в А-, так и в В-подрешетках на основе PMN и NBT были опубликованы в работах [23,25], в которых приводятся данные о синтезе и свойствах пьезоэлектрической керамики $Bi_{1/2}Na_{1/2}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BNMN) и $Bi_{1/2}Na_{1/2}(Ti_{(100-x)}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_x)O_3$, соответственно. Диэлектрическая проницаемость на частоте 1 kHz при комнатной температуре равнялась 250 и показала слабый рост, не более чем на 20%, при нагреве от 300 до 730 К, без каких-либо существенных аномалий. Поляризация керамики ограничивалась пробивным полем 45 кВ/см. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса (P–E петли), полученные традиционным методом Сойера–Тауэра были сильно искаженной формы и наличие остаточной поляризации не выявлено. Величина пьезомодуля d_{33} после предварительной поляризации керамики BNMN в предпробойном поле была оценена величиной 1.8 пС/Н [25]. Других сведений о попытке синтеза соединений с общей формулой $A'A''B'B''O_3$ в литературе мы не нашли.

Целью настоящей работы является выращивание монокристаллов перовскита $(Na_{1/2}Bi_{1/2})(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (NBMN) и исследование его структуры и диэлектрических свойств в широком температурном диапазоне.

2. Синтез и методы исследований

Синтез и рост кристаллов производились методом спонтанной кристаллизации. Исходные компоненты $NaBiO_3$, MgO , Nb_2O_5 и B_2O_3 были помещены в платиновый тигель и нагреты до 1250°C с выдержкой в течение 3 часов и последующим охлаждением в течение двух недель. В результате были получены прозрачные кристаллы светло-желтого цвета кубической формы размером сторон 5–8 мм. Элементный состав кристаллов NBMN был подтвержден методом рентгеноспектрального микроанализа на микроанализаторе „САМЕВАХ“.

Для диэлектрических измерений был приготовлен образец площадью 6 мм² с развитой (001) поверхностью, отполированной до оптического качества и покрытой серебряными электродами. Толщина диэлектрического слоя полученной конденсаторной структуры составляла 1 мм. Измерение температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости производилось импедансметром GoodWill LCR-819 в поле амплитудой 1 В, в частотном диапазоне 0.1–100 kHz и в интервале температур от 77 до 800 К. Проводимость на постоянном токе измерялась тераомметром Е6-13А.

Измерения петель диэлектрического гистерезиса производились по схеме Мерца. Ток, проходящий через образец, определялся с помощью нановольтметра по падению напряжения на измерительном сопротивлении 100 кΩ. Для создания импульсов треугольной формы высокого напряжения амплитудой до 2 кВ и длительностью 30 с применялся высоковольтный источник напряжения SRS-350, управляемый компьютером.

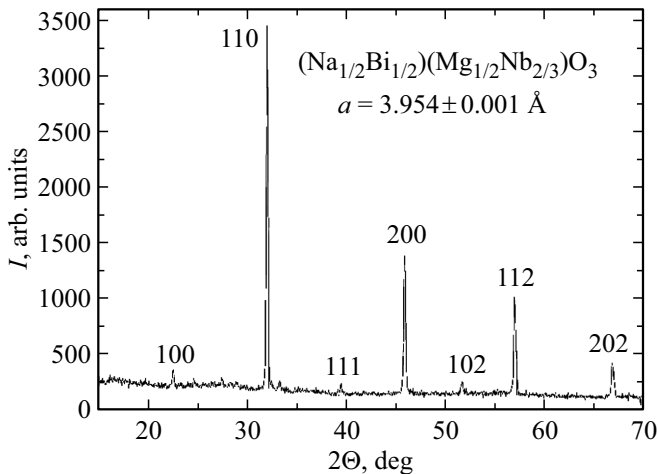


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, полученная при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Структура кристалла NBMN

При комнатной температуре кристаллы NBMN были оптически изотропны и показатель преломления, определенный по углу Брюстера, оценивался величиной $n = 2.31 \pm 0.02$ на длине волны $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$. Порошковая дифракция, сделанная с помощью рентгеновского дифрактометра „Дрон-3“ определила симметрию кристаллической структуры как кубическую, пр. группа $Pm\bar{3}m$, с постоянной решетки $a = 3.954 \pm 0.001 \text{ \AA}$ (рис. 1).

3.2. Диэлектрическая проницаемость

На рис. 2 показаны температурные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ для разных частот в кристалле NBMN. При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость NBMN на частоте 1 kHz равна $\varepsilon' = 230$, тангенс потерь $\text{tg } \delta = 0.01$ (для сравнения, NBT: $\varepsilon' = 750$, $\text{tg } \delta = 0.05$ [17]). Температурное поведение $\varepsilon'(\omega, T)$ можно условно разделить на три области: высокотемпературную, при $T > 400 \text{ K}$, область от 400 до 200 K и низкотемпературную ($T < 200 \text{ K}$). В высокотемпературной области, при $T > 420 \text{ K}$ наблюдается рост ε' , сопровождаемый значительной частотной дисперсией — увеличение значений ε' значительно на низких частотах, и практически исчезает на высоких (рис. 2, a). Эта дисперсия ε' практически не наблюдается на втором участке (от 400 до 250 K) зависимости $\varepsilon'(\omega, T)$, которая демонстрирует широкий максимум с заметным изломом в температурной зависимости $\varepsilon'(T)$ в окрестности 300 K. В интервале температур 250–90 K наблюдается появление слабой дисперсии диэлектрической проницаемости (рис. 2, a). Возможно, что в температурной зависимости $\varepsilon'(\omega, T)$ в NBMN

при $T < 350 \text{ K}$, существуют две достаточно широкие аномалии в окрестности 150 и 300 K, суперпозиция которых наблюдается нами в температурном поведении $\varepsilon'(\omega, T)$ при $T < 350 \text{ K}$. Можно отметить похожее поведение диэлектрической проницаемости в монокристалле NBT, наблюдаемое в другом температурном диапазоне: широкий максимум ε' при 620 K с большой частотной дисперсией в высокотемпературной области, в отсутствие дисперсии в интервале температур 520–620 K и появление небольшого максимума и слабой дисперсии ε' при температуре ниже 520 K [15,17].

Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon''(\omega, T)$ в кристалле NBMN показана на рис. 2, b. Представленное температурное поведение $\varepsilon''(\omega, T)$ также можно разделить на высоко- и низкотемпературную области. На рис. 2, b, в высокотемпературной области (при $T > 450 \text{ K}$) наблюдается нелинейный рост величины ε'' при увеличении температуры.

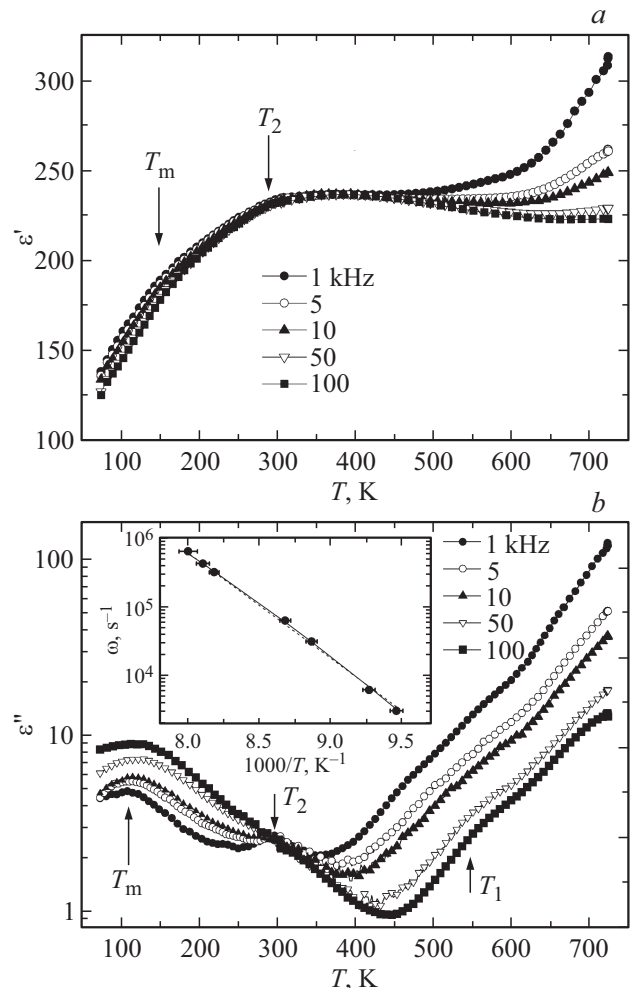


Рис. 2. Температурная зависимость действительной (a) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости кристалла NBMN на различных частотах. На вставке к рис. 2, b показана зависимость температуры максимума T_m от частоты (пунктиром показана зависимость согласно закону Аррениусу, сплошной линией — по Фогелю–Фульчеру).

Так же как для $\varepsilon'(\omega, T)$, увеличение частоты приводит к уменьшению значений $\varepsilon''(\omega, T)$, при этом на высоких частотах становится заметным широкий максимум в окрестности $T_1 \approx 550$ К. В низкотемпературной области зависимости $\varepsilon''(\omega, T)$ хорошо видны две аномалии: частотно независимый максимум в окрестности 300 К и широкий максимум в окрестности $T_m \approx 110$ К на частоте 1 кГц, положение которого смещается в область высоких температур при увеличении частоты (рис. 2, b). Аномалия в окрестности $T_2 \approx 300$ К в поведении $\varepsilon''(\omega, T)$ маскируется на высоких частотах смещением максимума T_m в область высоких температур, но хорошо видна на низких частотах.

Зависимость температуры максимума T_m от частоты, наблюдаемая в зависимости $\varepsilon''(\omega, T)$ построена на вставке к рис. 2, b и аппроксимировалась с помощью закона Аррениуса $\omega = \omega_0 \exp[-E_a/kT_m]$ и Фогеля–Фулчера $\omega = \omega_0 \exp[-E_a/k(T_m - T_F)]$, где: ω_0 — частота попыток перескоков, E_a — энергия активации носителей заряда, k — постоянная Больцмана, T_m — температура максимума и T_F — температура „замерзания“ или температура Фогеля–Фулчера. Лучшие результаты были достигнуты при аппроксимации зависимости на вставке к рис. 2, b с помощью выражения для закона Фогеля–Фулчера, с величинами: $E_a = 1.1$ эВ, $\omega_0 = 7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ и $T_F = 45$ К, в то время как для закона Аррениуса были получены не реалистичные величины соответствующих параметров: $E_a \approx 3$ эВ и $\omega_0 \approx 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Полученная с помощью такого описания зависимость T_m от частоты измерений хорошо согласуется с классическим для релаксоров поведением $T_m(\omega)$ [5].

Если сравнивать характер дисперсии на температурной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 2, b) отдельно для высоких и низких температур, то можно отметить, что в первом случае величины потерь больше на низких частотах, а во втором случае — на высоких частотах. В интервале температур 300–350 К происходит изменение знака величины $d\varepsilon''/d\omega$, дисперсии мнимой диэлектрической восприимчивости, что свидетельствует об изменении механизма диэлектрических потерь. Для высоких температур таким механизмом может служить релаксация Максвелла–Вагнера [26]. В случае низких температур диэлектрические потери определяются особенностями поляризации релаксоров сегнетоэлектриков [1]. По-видимому, изменение знака дисперсии $d\varepsilon''/d\omega$ в интервале температур 290–350 К связано с изменением фазового состояния кристалла.

3.3. Проводимость

Анализ температурных зависимостей АС- и DC-проводимости $\sigma_{ac}(\omega, T)$ и $\sigma_{dc}(T)$ является достаточно удобным способом для выявления механизма поведения диэлектрических потерь ε'' на разных частотах и температурах [26]. Для этого необходимо провести преобразования мнимой диэлектрической проницаемости по формуле $\sigma_{ac}(\omega, T) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega, T)$. Тогда общая

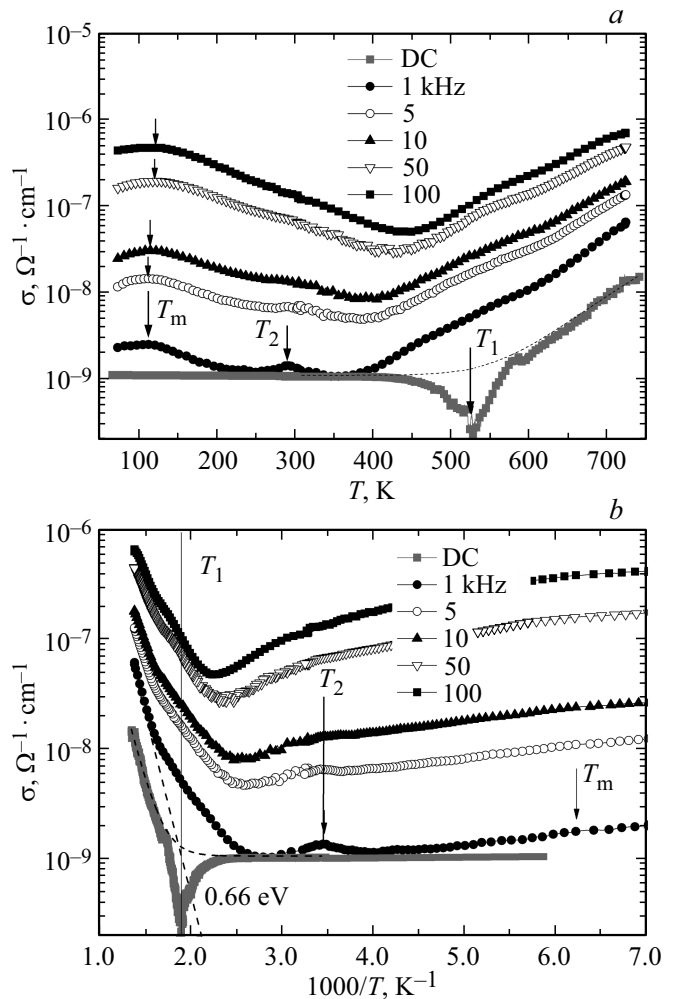


Рис. 3. Температурные зависимости АС и DC-проводимости в кристалле NBMN: *a*) — в полулогарифмическом масштабе и *b*) — в осях, соответствующих закону Аррениуса. Пунктирными линиями показано соответствие термоактивационному закону, стрелками положение частотно-зависимых максимумов АС-проводимости.

проводимость $\sigma(\omega, T)$ складывается из двух величин:

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_{dc}(T) + \sigma_{ac}(\omega, T),$$

где σ_{dc} — сквозная проводимость на частоте $\omega = 0$, определяемая дрейфом свободных зарядов в постоянном поле (активная проводимость) и σ_{ac} — проводимость, связанная с диэлектрическими потерями (реактивная проводимость) [26].

На рис. 3, *a* показаны температурные зависимости для DC-проводимости и АС-проводимости монокристалла NBMN на разных частотах. Из рисунка видна дисперсия проводимости, величина которой увеличивается при увеличении частоты. В области температур выше 590 К наблюдается уменьшение дисперсии АС-проводимости. При $T > 650$ К поведение $\sigma_{ac}(\omega, T)$ подобно температурной зависимости $\sigma_{dc}(T)$. Такое же поведение АС-проводимости наблюдается в монокристаллах NBT в

той области температур (выше 620 К), где вклад в диэлектрический отклик релаксации Максвелла–Вагнера становится значительным [17]. На рис. 3, *b* в высокотемпературном поведении $\sigma_{ac}(\omega, T)$ хорошо видны два линейных участка. Наибольший интерес вызывает область температур при $T > 650$ К, углы наклона зависимостей $\sigma_{ac}(\omega, T)$ и $\sigma_{dc}(T)$ практически одинаковы и хорошо описываются термоактивационным законом $\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp -E_a/kT$, где: σ_0 — постоянная, E_a — энергия активации носителей заряда, k — постоянная Больцмана. Для кристаллов NBMN получены следующие параметры: $\sigma_0 = 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и $E_a = 0.66$ эВ. Для сравнения, в кристаллах NBT в результате проведенного анализа проводимости энергия активации оценивается величиной 0.7–0.9 эВ [17]. Более сложная ситуация с поведением проводимости в интервале температур от 430 до 650 К. На рис. 3, *b* хорошо видна аномалия в DC-проводимости в виде минимума в окрестности 530 К, при которой величина проводимости уменьшается практически на порядок, до значений $\sigma_{dc} = 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Эта аномалия не наблюдается в температурных зависимостях $\sigma_{ac}(\omega, T)$. Вместо нее, в обсуждаемом диапазоне температур мы видим практически линейную зависимость $\sigma_{ac}(\omega, T)$ (рис. 3, *b*). Причина такого аномального поведения проводимости требует дополнительных исследований.

На рис. 3 в низкотемпературной области видны две аномалии в зависимости $\sigma_{ac}(\omega, T)$: максимум в окрестности $T_2 \approx 300$ К и широкий, частотно-зависимый максимум в окрестности $T_m \approx 110$ К. Максимум AC-проводимости при T_2 отчетливо виден на низких частотах, маскируясь на высокочастотных температурных зависимостях увеличением значений проводимости и смещением в высокотемпературную область широкого частотно-зависимого максимума при T_m .

Еще одной особенностью DC-проводимости в NBMN является ее сравнительно высокая для диэлектриков со структурой перовскита величина проводимости на постоянном токе $\sigma_{dc} = 1 \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (при $T = 300$ К, $U = 10$ В), а также накопление объемного заряда, которое вызывает обратимый пробой. При температуре 77 К образцы толщиной 1 мм выдерживали поле 20 кВ/см в течение 1 мин, при температуре выше 400 К пробой начинался в поле 10 кВ/см, а при температуре 700 К пробивное поле уменьшалось до 90 В/см.

3.4. Измерение петель гистерезиса

Измерение петель сегнетоэлектрического гистерезиса проводилось при температуре 77 К с использованием метода PUND (Positive Up, Negative Down) [27]. В отличие от традиционного метода измерения петель, в этом методе поляризация диэлектрика осуществляется серией импульсов внешнего поля, состоящей из двух последовательных импульсов одинаковой полярности (импульсы 1–2 на рис. 4), затем двух одинаковых импульсов другой полярности (импульсы 3–4).

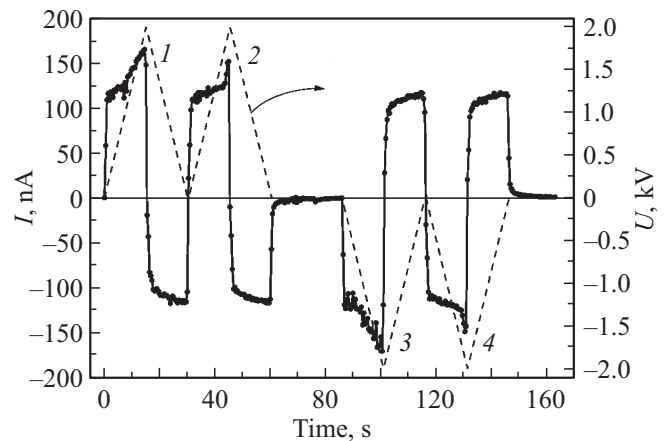


Рис. 4. Измерение поляризации образца NBMN PUND методом. Показаны импульсы тока, как отклик на серию импульсов высокого напряжения треугольной формы (показаны штриховой линией).

Применение этого метода позволяет выделить ток, связанный с переключением поляризации из общего тока, который складывается из тока проводимости J_b и тока смещения J_s . В свою очередь, ток смещения складывается из тока обратимой поляризации диэлектрика и тока переключения спонтанной поляризации. Все перечисленные составляющие тока, в том числе вклады, связанные с переключением поляризации, содержатся в первом положительном и первом отрицательном импульсах плотности тока J_1 и J_3 , после интегрирования которых могут быть получены P–E петли гистерезиса. Форма петли гистерезиса в кристалле NBMN, представленная на рис. 5, *a*, характерна для диэлектрика со значительным вкладом проводимости. Вклад тока проводимости также входит во второй положительный и второй отрицательный импульсы плотности тока (J_2 и J_4), но ток переключения поляризации в этих импульсах отсутствует. Поэтому, чтобы получить петли, содержащие данные о переключаемой поляризации, достаточно использовать разности величин импульсов токов $J_1 - J_3$ и $J_2 - J_4$.

На рис. 5, *b* показаны петли гистерезиса переключаемой поляризации в NBMN при температуре 77 К, которые получены как разность величин поляризаций $P_1 - P_3$ и $P_2 - P_4$. Из рисунка можно видеть, что эти петли свидетельствуют о существовании переключаемой поляризации и демонстрируют характерную для сегнетоэлектрических гистерезисов кривую зависимости максимальной поляризации от поля (на рис. 5, *b* показано штриховой линией). Однако, судя по тому, что величина остаточной поляризации и коэрцитивное поле все время возрастают при увеличении амплитуды поля вплоть до пробивных значений ~ 20 кВ/см, можно считать, что P–E петли являются ненасыщенными (рис. 5, *b* и рис. 6).

Ненасыщенные петли гистерезиса также наблюдаются в большинстве сегнетоэлектриков-релаксоров [1–3]. В предпробойном внешнем поле 18 кВ/см остаточная

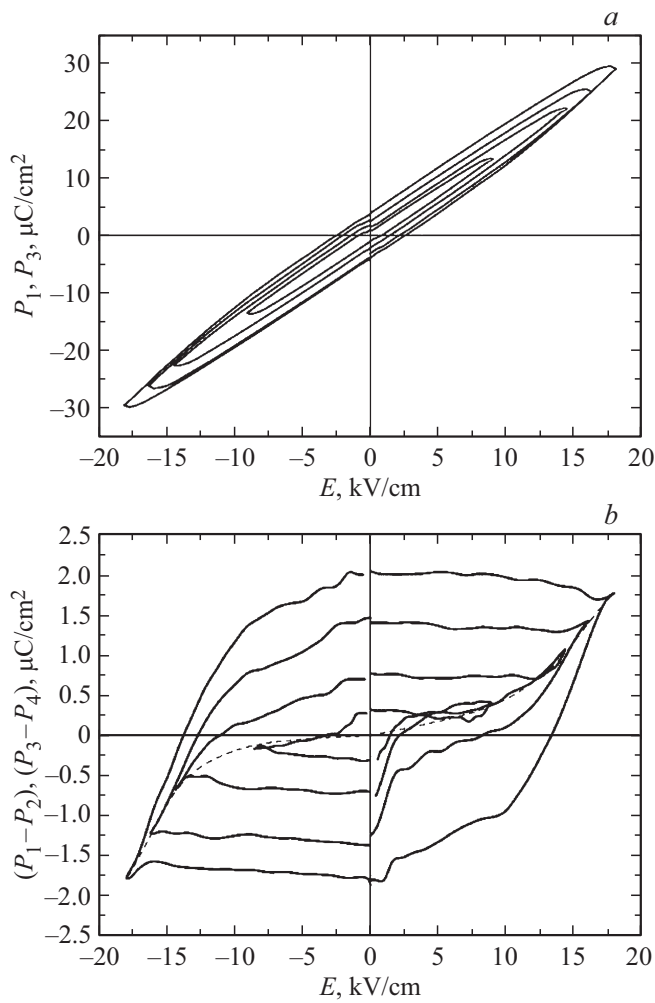


Рис. 5. P–E петли гистерезиса в кристалле NBMN: а) общий полярный отклик, включающий все вклады от поляризации и проводимости, б) полярный отклик, связанный только с переключением поляризации. Пунктиром показана зависимость максимальной поляризации от поля.

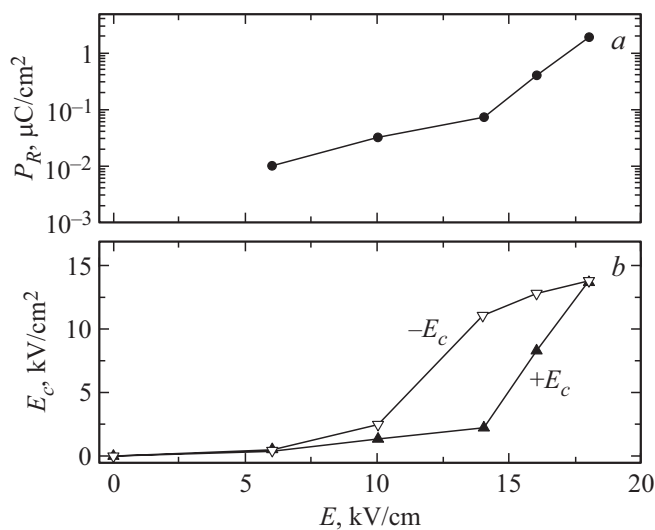


Рис. 6. Зависимости остаточной поляризации (а) и коэрцитивного поля (b) в кристалле NBMN от внешнего поля от внешнего поля.

поляризация достигает величины $2\mu\text{C}/\text{cm}^2$, а коэрцитивное поле — $14\text{ kV}/\text{cm}$ (рис. 6). При температуре выше 77 K наблюдается обратимый пробой кристалла вследствие активного накопления объемного заряда. По-видимому, влияние объемного заряда также сказывается на асимметрии петель в поле амплитудой меньше $18\text{ kV}/\text{cm}$. Согласно [28] такого рода асимметрия петель гистерезиса часто обусловлена тем, что перед переключением поляризации связанный заряд в кристалле частично скомпенсирован объемным зарядом. Несимметричное пространственное распределение объемного заряда создает внутреннее поле, которое влияет на величину порогового поля в процессе переключения поляризации.

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и исследованию нового соединения — монокристалла сложного перовскита $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Проведенный рентгенофлуоресцентный анализ подтвердил его состав, а рентгеноструктурные исследования определили структуру кристалла NBMN при комнатной температуре как кубическую, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 3.954 \pm 0.001\text{ \AA}$. Таким образом, в ходе работ по синтезу новых соединений удалось впервые вырастить монокристалл перовскита с разупорядочением как в А-, так и в В-подрешетке. Определен показатель преломления кристалла $n = 2.31 \pm 0.02$ на длине волны $\lambda = 0.633\mu\text{m}$. Показано, что в температурной зависимости диэлектрического отклика NBMN наблюдается две аномалии с температурой $T_2 \approx 300\text{ K}$ и $T_m \approx 110\text{ K}$. Максимум в окрестности T_2 частотно независим и может быть связан со структурным фазовым переходом. Широкий частотно-зависимый максимум в окрестности 110 K характерен для возникновения в кристалле релаксорного сегнетоэлектрического состояния при $T < T_m$. При 77 K в кристалле NBMN методом PUND обнаружено переключение поляризации с остаточной поляризацией $P_r = 2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ в поле $18\text{ kV}/\text{cm}$ и величиной коэрцитивного поля $E_c = 14\text{ kV}/\text{cm}$, что свидетельствует о существовании сегнетоэлектрического состояния. Таким образом, кристалл NBMN при T_m действительно переходит в релаксорное сегнетоэлектрическое состояние.

В интервале температур $290\text{--}350\text{ K}$ происходит изменение знака дисперсии мнимой диэлектрической восприимчивости, $d\varepsilon''/d\omega$, свидетельствующее об изменении механизма диэлектрических потерь, возможно, связанное с изменением характера проводимости кристалла от локальной к объемной. Это находит подтверждение и при анализе температурных и частотных зависимостей проводимости. Требуется дополнительных исследований аномалия в проводимости в окрестности 530 K , которой отвечает аномальное поведение диэлектрического отклика.

Полученные результаты позволяют отнести NBMN к семейству релаксорных сегнетоэлектриков и представляют интерес для дальнейшего понимания механизмов

фазовых переходов и превращений в частично разупорядоченных диэлектрических кристаллах. В прикладном аспекте монокристаллы NBMN могут рассматриваться как перспективный мультифункциональный материал для интегральной электроники.

Финансирование работы

Настоящая работа финансировалась за счет средств госзадания Минобрнауки РФ (тема FFUG-2024-0042).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [2] L.E. Cross, *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).
- [3] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, Н.Н. Крайник. *ФТТ* **2**, 2982 (1960).
- [4] A.A. Vokov, Z.G. Ye. *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- [5] R.A. Cowley, S. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. *Adv. Phys.* **60**, 229 (2011).
- [6] J.F. Scott. *Annu. Rev. Mater. Res.* **41**, 229 (2011).
- [7] H. Palneedi, M. Peddigari, G.-T. Hwang, D.-Y. Jeong, J. Ryu. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1803665 (2018).
- [8] X. Gao, J. Yang, J. Wu, X. Xin, Z. Li, X. Yuan, X. Shen, S. Dong. *Adv. Matter. Technol.* **5**, 1900716 (2019).
- [9] S. Nomura, K. Uchino, R.E. Newnham. **23**, 187 (1980).
- [10] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2236 (1991).
- [11] S.B. Vakhrushev, V.A. Isupov, O.E. Kvyatkovsky, N.M. Okuneva, I.P. Pronin, G.A. Smolensky, P.P. Syrnikov. *Ferroelectrics* **63**, 153 (1985).
- [12] G.O. Jones, P.A. Thomas. *Acta Cryst. B* **58**, 168 (2002).
- [13] J. Petzelt, S. Kamba, J. Fabry, D. Noujni, V. Porokhonsky, A. Pashkin, I. Franke, K. Roleder, J. Suchanicz, R. Klein, G.E. Kugel. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, 2719 (2004).
- [14] V. Dorcet, G. Trolliard, P. Boullay. *Chem. Mater.* **20**, 5061 (2008).
- [15] C.-S. Tu, I.G. Siny, V.H. Schmidt. *Phys. Rev.* **49**, 11550 (1994).
- [16] S. Gorfman, P.A. Thomas. *J. Appl. Cryst.* **43**, 1409 (2010).
- [17] В.Г. Залесский, А.Д. Полушина, Е.Д. Обозова, А.В. Дмитриев, П.П. Сырников, С.Г. Лушников. *Письма ЖЭТФ* **105**, 175 (2017).
- [18] X. Wang, H.L.W. Chan, C.L. Choy. *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1809 (2003).
- [19] H. Nagata, N. Koizumi, T. Takenaka. *Key Eng. Mater.* **169–170**, 37 (1999).
- [20] D. Lin, D. Xizo, J. Zhu, P. Yu, H. Yan, L. Li, W. Zhang. *Cryst. Res. Technol.* **39**, 30 (2004).
- [21] S.E. Park, S.J. Chung, I.T. Kim, K.S. Hong. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 2641 (1994).
- [22] X. Wang, S. Or, X. Tang, H. Chan, P. Choy, P. Liu. *Solid State Commun.* **134**, 659 (2005).
- [23] H. Yan, D. Xiao, P. Yu, J. Zhu, D. Lin, G. Li. *Mater. Des.* **26**, 474 (2005).
- [24] Y. Yamada, T. Akutsu, H. Asada, K. Nozawa, S. Hachiga, T. Kurosaki, O. Ikagawa, H. Fujiki, K. Hozumi, T. Kawamura, T. Amakawa, K. Hirota, T. Ikeda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 5462 (1995).
- [25] S.R. McLaughlin. PhD thesis. Queen's University Kingston, Ontario, Canada (2008). 139 p.
- [26] D. O'Neill, R.M. Bowman, J.M. Gregg. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1520 (2000).
- [27] K.M. Rabe, C.H. Ahn, J.-M. Triscone. *Physics of Ferroelectrics. A Modern Perspective*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007). 388 p.
- [28] K. Okazaki. *Ceramic Engineering for Dielectric*. Gakkensha, Tokyo (1969). 532 p.

Редактор Ю.Э. Кумаев