

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА СОСТОЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ SBN

О. В. Малышкина, А. А. Мовчикова, В. С. Лисицын, А. В. Бурцев

Тверской государственный университет,
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

Проведены исследования температурных воздействий на состояние поляризации в кристаллах ниобата бария-стронция (SBN). Показано, что предварительный отжиг беспримесных кристаллов SBN приводит к однородному распределению поляризации по толщине образца и стабилизации поляризованного состояния. Введение примесей Eu или Rh влияет только на однородность поляризованного состояния.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические материалы, беспримесный SBN, легированный SBN, распределение поляризации

EFFECT OF THERMAL CYCLING ON THE POLARIZATION STATE AND PYROELECTRIC PROPERTIES OF SBN CRYSTALS

О.В.Малышкина, А.А.Мовчикова, В.С. Лисицын, А.В. Бурцев

Тверской государственный университет,
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

Thermal influence on the polarization state of barium-strontium niobate (SBN) crystals were studied. It is shown that preliminary annealing of undoped SBN crystals results in uniform polarization distribution over the sample thickness and polarized state stabilization. Doping with Eu or Rh has an effect only on the uniformity of the polarized state.

Keywords: ferroelectric crystals, pure SBN, doped SBN, polarization distribution

Введение. Сегнетоэлектрические материалы на основе твердых растворов обладают уникальным набором физических свойств, интересных для фундаментальных исследований и различных применений, возможность практического использования которых обусловлена сильной зависимостью температуры фазового перехода и релаксационных характеристик от процентного содержания замещающего состава.

Кристаллы на основе твердых растворов ниобата бария-стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) относятся к релаксационным сегнетоэлектрикам (при $x > 0.5$) и являются широко исследуемыми объектами физики неоднородных сред [1-3]. Высокие электрооптические коэффициенты

(превышающие электрооптические коэффициента кристаллов группы дигидрофосфата калия и ниобата лития) позволяют использовать SBN для оптического преобразование частот, создания оптической памяти и голографии [4-8]. Возможность практического использования сегнетоактивных материалов на основе твердых растворов в большей степени обусловлено сильной зависимостью температуры фазового перехода и релаксационных характеристик от процентного содержания замещающего состава. В твердых растворах ниобата бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ оксид бария BaO замещается оксидом стронция SrO. Легирование кристаллов ниобата бария-стронция примесями редкоземельных элементов подобно увеличению отношения SrO/BaO [9-11].

Широкие возможности для фундаментальных исследований и практических применений кристаллов SBN обусловлены сильным влиянием примесей на их оптические и диэлектрические свойства. Поэтому оптимизация физических свойств SBN путем подбора легирующих примесей является актуальной задачей. Для практического применения важной является и стабильность поляризованного состояния к температурным воздействиям. Поэтому особое значение приобретает исследование влияния устойчивости полярного состояния кристаллов ниобата бария-стронция.

В работе изучались свойства сегнетоэлектрических монокристаллов SBN и кристаллов SBN с примесью Eu и Rh, выращенные методом Чохральского в университете г. Оснабрюк (Германия). Исследовались сегнетоэлектрические монокристаллы $x = 0,61$, номинально чистого состава, а также с примесями Eu (2000 ppm) и Rh (2000 ppm). Концентрация примесей соответствует расплаву, из которого производился рост кристаллов, $1 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ at. \%}$. Образцы представляют собой пластинки полярного z -среза. Поляризация кристаллов осуществлялась путем наложения электрического поля 500 В/мм в парафазе с дальнейшим охлаждением под полем до комнатной температуры. Образцы беспримесного SBN исследовались в естественном состоянии и после высокотемпературного отжига при $T \sim 200^\circ\text{C}$.

Методика эксперимента. При наличии в сегнетоактивном материале неоднородного распределения поляризации по толщине образце состояние поляризации можно анализировать с использованием пирозлектрических методов измерения.

Поскольку по определению под пироккоэффициентом понимается изменение спонтанной поляризации монокристалла с изменением температуры [12]:

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT}, \quad (1)$$

где P_s – спонтанная поляризация кристалла, T – температура, то пироккоэффициент однородно поляризованного кристалла является постоянной величиной, не зависящей от координаты. При наличии в образце неоднородного распределения поляризации необходимо ввести понятие эффективного значения пироккоэффициента (γ_{eff}) [13], которое характеризует степень монодоменизации образца и при определенных условиях эксперимента может зависеть от координаты. Согласно [14] эффективный пироккоэффициент равен:

$$\gamma_{eff} = \frac{dP}{dT} = \frac{d(kP_s)}{dT} = k \frac{dP_s}{dT} + P_s \frac{dk}{dT}, \quad (2)$$

где k – коэффициент униполярности, P – макроскопическая поляризация, P_s – спонтанная поляризация. Второе слагаемое в этом уравнении характеризует вклад в пироток токов переключения, и при использовании в эксперименте малых плотностей теплового потока равно нулю. В результате имеем:

$$\gamma_{eff} = k \frac{dP_s}{dT} = k\gamma_{mono} = \frac{P}{P_s} \gamma_{mono} = P \frac{\gamma_{mono}}{P_s}. \quad (3)$$

Здесь γ_{mono} – пироккоэффициент монодоменного образца, а величина γ_{mono}/P_s постоянна для любого сегнетоэлектрического материала.

Таким образом, распределение эффективного значения пироккоэффициента по толщине образца тождественно профилю поляризации.

В эксперименте модуляция теплового потока осуществлялась импульсами прямоугольной формы. Пироток измерялся в режиме короткого замыкания с использованием операционного усилителя ОР297, рабочая частота которого при коэффициенте усиления $250 \text{ V}/\mu\text{A}$ составляет 1000 Hz . При измерении температурных зависимостей пироккоэффициента использовалась частота 10 Гц и пиронапряжение (U) фиксировалось вольтметром средних значений. Поскольку в этом случае (с учетом толщины исследуемых образцов $d > 1 \text{ мм}$) частота модуляции много больше обратного времени термической релаксации [15], пироккоэффициент определялся по формуле [16]:

$$\gamma = \frac{2Ucd}{\beta_0 S W_0 R_{OA}}, \quad (4)$$

где W – мощность теплового потока, ρ – плотность кристалла, c – удельная теплоемкость, d – толщина образца, R_{OY} – сопротивление обратной связи операционного усилителя.

Состояние поляризации анализировалось по координатным зависимостям эффективного значения пирокоэффициента с использованием TSW-метода (Thermal Square Wave Method at single-frequency) [17, 18]. Образцы сканировались прямоугольной тепловой волной частотой 0,1 Hz. Запись сигнала осуществлялась 12 битным аналого-цифровым преобразователем с частотой дискретизации 14 kHz. Частота используемая в эксперименте, определяется тепловыми условиями [18]. Расчёт пирокоэффициента производился по формуле

$$\gamma(x) = \frac{U(t)kT}{4R_{OY}\beta_0W} \operatorname{Re} \left\{ \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\omega\tau/2)}{n\omega\tau/2} \frac{i}{\varphi_n^2 \cdot 2t\sqrt{\alpha\pi f}} (1 - \exp[\varphi_n(-x)]) \right)^{-1} \right\}, \quad (5)$$

где $\omega = 2\pi f$, $T = 1/f$ – период, $\varphi_n = (1+i)\sqrt{n\omega/2\alpha}$, τ – длительность светового промежутка, k – коэффициент теплопроводности, $U(t)$ – пиронапряжение, регистрируемое посредством АЦП в течение одного периода, t – время, за которое тепловая волна проходит на глубину x , равную

$$x = \sqrt{\frac{2\alpha t}{\pi}}. \quad (6)$$

Расчёт по формулам (5) и (6) производился с помощью программы MathCad.

Направление вектора поляризации вблизи поверхности образца определялось путем сравнения на экране осциллографа фазы опорного сигнала (подаваемого с генератора на ИК-диод) с фазой пироэлектрического сигнала.

Экспериментальные результаты. В процессе исследований проведено несколько циклов нагрев – охлаждение с разными скоростями нагрева. Измерение пирокоэффициента проводилось для сторон образца, соответствующих как положительным ($+P_s$), так и отрицательным ($-P_s$) концам вектора поляризации. Состояние поляризации в образцах после каждого цикла воспроизводилось, т.е. образцы каждый раз деполяризовались одинаково. В связи с этим перед каждым нагревом образцы поляризовались заново.

На рис. 1 и 2 показаны температурные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN:Eu (2000ppm). Нагрев поверхности образца модулированным тепловым потоком осуществлялся для сторон, соответствующих как стороне $+P$ (рис. 1), так и $-P$ (рис. 2).

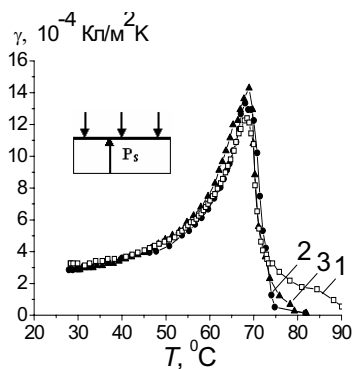


Рис. 1. Температурная зависимость пирокоэффициента SBN:Eu2000 для стороны +P. Нагрев со скоростью 0,3 (кривая 1), 1,2 (2) и 1,3 град/мин (3).

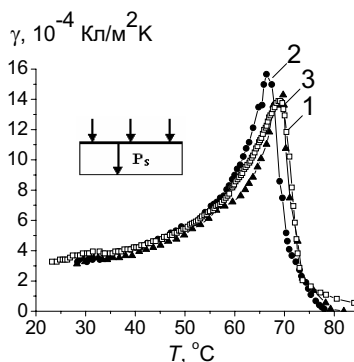


Рис. 2. Температурная зависимость пирокоэффициента SBN:Eu2000 для стороны -P. Нагрев со скоростью 0,3 (кривая 1), 1,0 (2) и 1,3 град/мин (3).

Как видно из представленных графиков (рис. 1 и 2), положение температуры максимума пирокоэффициента не зависит от того, какая сторона (+ или -) вектора поляризации освещалась модулированным тепловым потоком и с какой скоростью производился нагрев образца. В то же время, при освещении стороны, соответствующей $-P_s$ величина пирокоэффициента имеет большее значение, чем при освещении противоположной стороны.

На рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости пирокоэффициента кристалла SBN:Rh (2000ppm). Нагрев поверхности образца модулированным тепловым потоком осуществлялся для сторон соответствующих как стороне +P (рис. 3), так и -P (рис. 4).

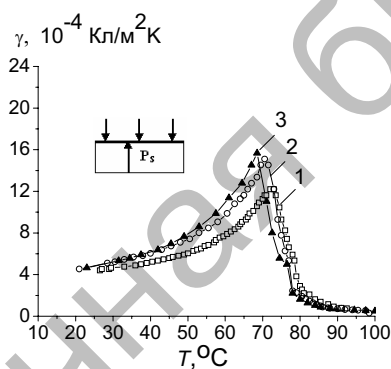


Рис. 3. Температурная зависимость пирокоэффициента SBN:Rh2000 для стороны +P. Нагрев со скоростью 0,2 (кривая 1), 1,1 (2) и 1,7 град/мин (3).

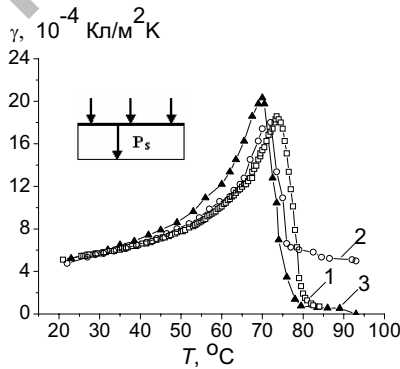


Рис. 4. Температурная зависимость пирокоэффициента SBN:Rh2000 для стороны -P. Нагрев со скоростью 0,2 (кривая 1), 1,1 (2) и 1,7 град/мин (3).

У кристаллов SBN:Rh (2000ppm), в отличие от SBN:Eu (2000ppm), наблюдается незначительное (в пределах 5 градусов) смещение температуры максимума пирокоэффициента в область более низких температур с увеличением скорости нагрева.

Значение пирокоэффициента со стороны, соответствующей $-P$ вектора поляризации, у этого кристалла также больше, чем на стороне $+P$ (рис. 3 и 4). При прохождении пирокоэффициентом максимального значения эта разница у SBN:Rh выражена более сильно по сравнению с кристаллом SBN:Eu. У обоих образцов максимум пироэлектрического коэффициента, измеренный динамическим методом на частоте 10 Гц, наблюдается при температурах ~ 10 градусов ниже температуры максимума диэлектрической проницаемости данных образцов. Согласно [19], такое поведение пиротока обусловлено полидоменизацией образца.

Интересно отметить, что в процессе нагрева, наблюдался небольшой «скок» пиросигнала при температурах выше 50°C . На рис. 5 представлены формы пироотклика кристаллы SBN:Eu (2000ppm), записанные на АЦП на частоте 10 Гц при температуре 23°C (кривая 1) и 68°C (кривая 2).

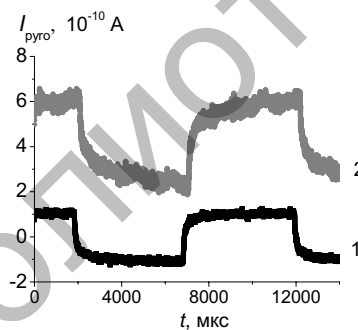


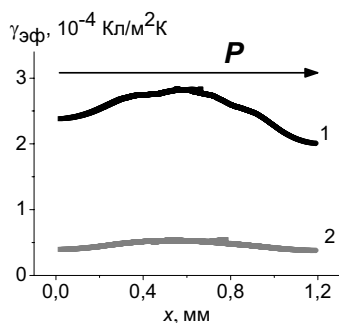
Рис. 5. Формы пироотклика кристалла SBN:Eu2000, наблюдаемые на частоте 10 Гц. Кривая 1 – температура 23°C , 2 – 68°C .

Такое поведение пироотклика можно объяснить тем, что деполяризация образца, имеющая место в процессе нагрева при подходе к точке Кюри, начинается с поверхностного слоя. Об этом также свидетельствует тот факт, что постоянная составляющая пиротока (фиксируемая со всего объема образцы) продолжает увеличиваться, когда переменная составляющая (т.е. динамический пироотклик на частоте 10 Гц) уже уменьшается.

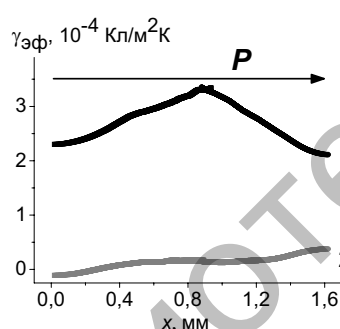
О том, что в процессе нагрева происходит деполяризация кристалла, свидетельствуют и эксперименты по наблюдению теплового эффекта Баркгаузена в данных образцах. Тепловые исследования процессов переключения показали, что скачки обратного хода

поляризации встречаются в ходе нагрева уже с температур $\sim 45^\circ\text{C}$ в образцах, легированных Eu и с $T \sim 30^\circ\text{C}$ в образцах, легированных Rh.

В процессе охлаждения из параэлектрической фазы максимум на температурной зависимости пирокоэффициента кристаллов SBN:Eu и SBN:Rh отсутствовал, при этом наблюдался слабый пироэлектрический сигнал, в 10 раз меньше первоначального. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в процессе охлаждения из параэлектрической фазы имеет место практически полная деполяризация образца. На рис. 6 и 7 представлены координатные зависимости эффективного значения пироэлектрического коэффициента для кристаллов SBN легированных Eu и Rh. Координата 0 по оси X соответствует отрицательному концу вектора поляризации $-\mathbf{P}$. Кривые 1 соответствуют поляризованному образцу, кривые 2 – деполяризованному.



Р и с . 6. Профиль пироэлектрического коэффициента кристалла SBN:Eu2000. Кривая 1 – поляризованный образец, 2 – деполяризованный. Направление поляризации показано стрелкой.



Р и с . 7. Профиль пироэлектрического коэффициента кристалла SBN:Rh2000. Кривая 1 – поляризованный образец, 2 – деполяризованный. Направление поляризации показано стрелкой.

Отрицательное значение эффективного значения пирокоэффициента (рис. 7, кривая 2), отражает тот факт, что направление суммарной макроскопической поляризации в этой части образца противоположно поляризации основного объема. Это означает, что после охлаждения из параэлектрической фазы у кристалла SBN, легированного Rh, на стороне $-\mathbf{P}$ возникает слой, поляризация которого противоположна поляризации основного объема (рис. 7). Ранее подобный слой с инверсной поляризацией наблюдался у беспримесного кристалла SBN [18] после охлаждения из парафазы. У кристаллов SBN, легированных Eu (2000 ppm) такой слой отсутствует (рис. 6).

У поляризованных образцов, на стороне соответствующей $+\mathbf{P}$, значение поляризации больше, чем на противоположной стороне, как для кристаллов SBN:Eu, так и SBN:Rh. Это полностью согласуется с выводами, сделанными на основе температурных зависимостей пиротока.

Координатные зависимости пирокоэффициента беспримесного кристалла SBN измерялись до и после нагрева образца до температуры параэлектрической фазы. Соответствующие пироэлектрические профили представлены на рис. 8. Оба образца предварительно поляризовались при одинаковых условиях путем нагрева до 115°C и последующего охлаждения в поле $E = 300 \text{ В/мм}$. Как видно из представленных профилей, предварительный отжиг способствует более однородной поляризации по толщине образца во внешнем электрическом поле. Отжиг также способствует возникновению в образце униполярного состояния, что проявляется в восстановлении поляризованного состояния после охлаждения из параэлектрической фазы (кривые 2 рис. 8 и 9).

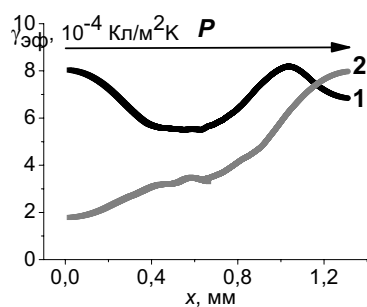


Рис. 8. Профиль пироэлектрического коэффициента неотожжённого бес-примесного кристалла SBN. Кривая 1 – поляризованный образец, 2 – после охлаждения из параэлектрической фазы. Направление поляризации в образце показано стрелкой

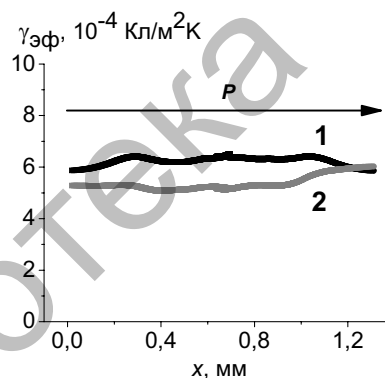


Рис. 9. Профиль пироэлектрического коэффициента отожденного бес-примесного кристалла SBN. Кривая 1 – поляризованный образец, 2 – после охлаждения из параэлектрической фазы. Направление поляризации в образце показано стрелкой

Заключение. Таким образом, из сравнения профилей пирокоэффициента беспримесных кристаллов SBN и легированных ионами Rh или Eu, следует, что как введение примесей, так и высокотемпературный отжиг приводят к более однородной поляризации центральной области образца внешним электрическим полем. В то же время стабилизацию поляризованного состояния осуществляет только высокотемпературный отжиг.

Более однородное распределение поляризации у отоженных образцов можно объяснить тем, что отжиг приводит к перераспределению ионов Sr и Ba в структуре этих кристаллов [20]. В свою очередь, это может свидетельствовать об изменении условий зародышеобразования и увеличении подвижности доменных стенок. Об

увеличении подвижности доменных границ также свидетельствуют эксперименты по наблюдению теплового эффекта Баркгаузена [21].

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы и при финансовой поддержке грантов РФФИ 08-02-97502-р_центр_а, РНП 2.2.2.3.8101 Министерства образования и науки РФ; Центральной федеральной программы РФ 02.740.11.0131 и ГК: №П1459 и №П1937.

Список литературы

1. Mellinger A. Unbiased iterative reconstruction of polarization and space charge profiles from thermal-wave experiments / A. Mellinger // Meas. Sci. Technol. 2004. V.15. P. 1347-1353.
2. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский [и др.]; под ред. Г.А. Смоленского. Л.: Наука, 1985. 396 с.
3. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю.С. Кузьминов. Л.: Наука, 1982. 400 с.
4. Особенности электрооптических свойств кристаллов ниобата бария-стронция и их связь с доменной структурой / Т.Р. Волк [и др.] // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 2. С. 293-299.
5. XPS Study of photorefractive $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ crystals / R. Niemann, K. Buse, R. Pankrath, M. Neumann // Sol.Stat.Comm. 1996. V.98. P. 209-213.
6. Instrumental neutron activation and absorption spectroscopy of photorefractive strontium barium-niobate single crystals doped with cerium / Th. Woike, G. Weckwerth, H. Palme, R. Pankrath // Solid St. Commun. 1997. V.102. P. 743.
7. Photorefractive properties of Cr-doped $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ related to crystal purity and doping concentration / T. Woike [et al.] // Appl.Phys. 2001. B.72. P. 661.
8. Vazquez R.A. Photorefractive properties of SBN:60 systematically doped with rhodium / R.A. Vazquez, R.R. Neurgaonkar, M.D. Ewbank // J. Opt. Soc. Am. B. – 1992. - V.9. - P. 1416-1427.
9. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an overview / L.E. Cross // Ferroelectrics. 1994. V.151. P. 305-320.
10. Уточнение кристаллической структуры монокристаллов $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ / Т.С. Черная [и др.] // Кристаллография. 1997. Т.42. С. 421-426.
11. Savenko B.N. Neutron diffraction studies on $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals with $x=0.75, 0.70, 0.61, 0.50$ and 0.46 / B.N. Savenko, D. Sangaa, F. Prokert // Ferroelectrics. 1990. V. 107. P. 207-212.
12. Пироэлектрический эффект и его практические применение / В.Ф. Косоротов, Л.С. Кременчугский, В.Б. Самойлов, Л.В. Щедрина. - К.: Наукова думка, 1989. 224 с.
13. Малышкина О.В. Расчет координатных зависимостей эффективного значения пирокоэффициента в условиях прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигнала / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // ФТТ. 2006. Т.48. В.6. P.965 -967.
14. Новик В.К. Пироэлектрические преобразователи / В.К. Новик, Н.Д. Гаврилова, Н.Б. Фельдман. М.:Советское радио, 1979. 176 с.

15. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Глас. М.: Мир, 1981. 736 с.
16. Богомолов А.А. Практикум по физике пьезоэлектриков и сегнетоэлектриков: уч. пособие / А.А. Богомолов, В.В. Иванов. Калинин: Изд-во КГУ, 1987. 82 с.
17. Малышкина О.В. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова, G. Suchaneck // ФТТ. 2007. Т.49. С. 2045-2046.
18. Малышкина О.В. Метод тепловых волн как способ определения профиля поляризации в сегнетоэлектрических материалах / О.В. Малышкина, А.А. Мовчикова // ФТТ. 2009. Т.51. В.7. С. 1307-1309.
19. Grechishkin R.M. Effect of Domain Structur Realignment on the Pyroelectric Current Temperature Dependence in Gadolinium Molybdate Crystals / Grechishkin R.M., Malyshkina O.V., Prokofieva N.B., Soshin S.S. // Ferroelectrics. 2001. V. 251. P. 207-212.
20. Trubelja M.P. A study of positional disorder in strontium barium niobate / M.P. Trubelja, E. Ryba, D.K. Smith // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. P. 1435-1443.
21. Influence of external influence to a condition of polarization in the superficial layer of crystals niobate barye strontium / O.V. Malyshkina [et al.] // Solid State Phenomena. 2006. V. 115. С. 239-244.

Об авторах:

МАЛЫШКИНА Ольга Витальевна – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков;

МОВЧИКОВА Алёна Александровна – канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер кафедры физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков ТвГУ;

ЛИСИЦЫН Владимир Сергеевич – магистрант ТвГУ;

БУРЦЕВ Алексей Викторович – аспирант ТвГУ.