

## **ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ**

УДК 537.226

### **ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ Rh НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ–СТРОНЦИЯ**

**О.В. Малышкина, И.Л. Кислова, И.В. Моргушка**

Тверской государственный университет,  
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

Установлено, что введение примеси Rh не изменяет положение максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{33}$ ) кристаллов ниобата бария–стронция (SBN). Исследованы температурные зависимости петель диэлектрического гистерезиса кристаллов SBN, SBN:Rh, SBN:Ce и SBN:Cr. Обсуждается влияние примесей Rh, Ce и Cr на сегнетоэлектрические свойства этих кристаллов.

Известно, что сегнетоэлектрические кристаллы SBN ( $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ) находят широкое применение в оптике, например, в качестве среды для голографической записи информации. Однако для них характерна анизотропия макроскопических свойств. Кроме того, доменная структура данных кристаллов очень лабильна и сильно зависит не только от внешних факторов (температуры, примесей, электрического поля и т.д.), но также изменяется с течением времени (старение), что приводит к изменению сегнетоэлектрических и оптических свойств данных кристаллов [1].

В работе исследовались кристаллы SBN конгруэнтного состава ( $x = 0,61$ ), выращенные методом Чохральского на физическом факультете университета г. Оснабрюка (Германия). Известно, что беспримесные неполяризованные кристаллы SBN конгруэнтного состава обладают размытым фазовым переходом с максимумом  $\epsilon$  в районе  $80^\circ\text{C}$ . Ранее обнаружено, что введение примесей Ce и Cr даже в малых концентрациях ( $\sim 0,01$  at. %) приводит к снижению температуры максимума диэлектрической проницаемости ( $T_{\text{max}}$ ) и к увеличению значения  $\epsilon$  при комнатной температуре [2]. При этом снижение  $T_{\text{max}}$  как в кристаллах SBN:Ce, SBN:Cr, так и в SBN:Ce+Cr происходит практически по одинаковому линейному закону, несмотря на то, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  занимают места  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ , а ионы  $\text{Cr}^{3+}$  –  $\text{Sr}^{2+}$  либо  $\text{Nb}^{5+}$ .

Проведенные исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SBN:Rh показали, что введение примеси Rh не приводит к сдвигу температуры максимума диэлектрической проницаемости. Более того, при увеличении концентрации примеси родия заметно возрастает величина диэлектрической проницаемости при  $T_{\text{max}}$  по сравнению с беспримесным неполяризованным кристаллом (рис. 1).

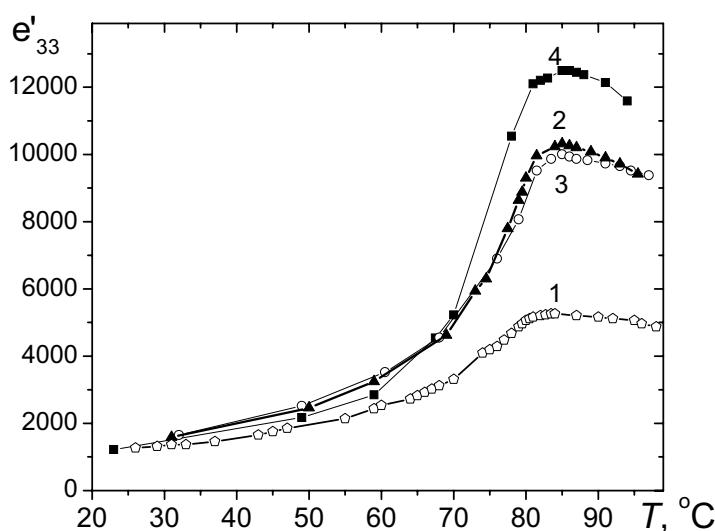


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в кристаллах SBN беспримесном (1) и с примесью Rh: 0,01 at. % (2); 0,05 at. % (3); 0,2 at. % (4)

В таблице приведены значения  $T_{\max}$ , значения  $\epsilon$  при  $T_{\max}$  и ширины области Кюри для беспримесного кристалла SBN и SBN, легированного ионами Ce, Cr и Rh с различными концентрациями примесей. За величину области Кюри нами принимался интервал температур  $\Theta$ , в котором значение диэлектрической проницаемости уменьшается в 0,9 раза по сравнению с ее максимальным значением. Как видно из приведенной таблицы, увеличение размытия области Кюри наблюдается только у кристаллов SBN с примесью Cr.

SBN	Чистый (деполяризов.)	С примесью Ce			С примесью Cr			С примесью Rh		
		0,1 (at. %)	0,4 (at. %)	0,8 (at. %)	0,3 (at. %)	1,0 (at. %)	4,0 (at. %)	0,01 (at. %)	0,05 (at. %)	0,2 (at. %)
$T_{\max}$ °C	84	74	60	50	73	47	-14	85	84	85
$\epsilon(T_{\max})$	5300	26000	21000	13000	22000	14000	7600	10000	10000	13000
$\Theta$	17	14	13	13	14	21	31	16	16	15

В работе также проведены исследования динамики петель диэлектрического гистерезиса методом Соьера–Тауэра образцов SBN с примесью Rh в переменных (50 Гц) полях до 7 кВ/см. Установлено, что характер изменения поляризации во внешнем поле у кристаллов SBN:Rh аналогичен поведению  $P_s$  в беспримесном SBN и SBN:Ce, Cr [3]. При определенном значении внешнего поля (порядка 3,5 кВ/см для малых концентраций Rh, и 1 кВ/см для больших концентраций) петля диэлектрического гистерезиса начинает трансформироваться: поляризация возрастает без дополнительного изменения величины подаваемого на образец

электрического поля. Продолжительность процесса занимает от нескольких секунд до одной минуты. При обратном ходе, т.е. при уменьшении величины внешнего поля, петля остается насыщенной (вплоть до полей 1,3 кВ/см) с последующим превращением петли в частную также в течение одной-двух минут. Как и в случае образцов, легированных примесями церия и хрома, в кристаллах SBN:Rh значения поляризации и коэрцитивного поля, определяемые по петле диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре, уменьшаются с увеличением концентрации примеси родия.

Нами проводилось исследование температурной зависимости петли диэлектрического гистерезиса в беспримесном кристалле SBN и SBN с примесями Cr, Ce и Rh. Измерения проводились в переменных электрических полях (50 Гц) величиной до 7 кВ/см. Скорость нагрева составляла 1 град/мин, со стабилизацией каждые 5 градусов. Обнаружено, что в беспримесных образцах петля диэлектрического гистерезиса вырождается в эллипс потерь при температуре порядка 60°C, что связано с резким увеличением проводимости образца (рис. 2). Аналогичная картина наблюдается в кристаллах с малой концентрацией (порядка 0,01–0,05 at. %) примесей Ce и Rh, с той разницей, что вырождение петли в эллипс происходит при  $T > T_{\max}$ .

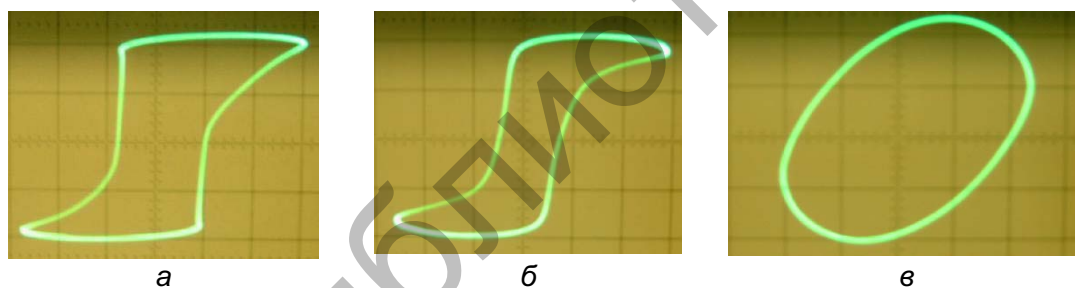


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса в беспримесном кристалле SBN при температурах 35 (а), 52 (б) и 65°C (в)

В кристаллах SBN с более высокой концентрацией примесей Ce, Cr и Rh петля диэлектрического гистерезиса с увеличением температуры до  $T_{\max}$  сохраняет вид насыщенной. При дальнейшем увеличении температуры выше  $T_{\max}$  величина поляризации уменьшается, петля не исчезает, а становится вытянутой, т.е. в кристалле сохраняется поляризация до температур порядка 110°C (рис. 3). Отметим, что резкое уменьшение поляризации наблюдается при температурах, превышающих  $T_{\max}$  примерно на 15–17 градусов во всех исследованных образцах, независимо от вида и концентрации примесей. Такая температурная зависимость поляризации объясняется тем, что у кристалла с размытым фазовым переходом локальные области сегнетоэлектрических фаз могут сохраняться в широком температурном интервале.

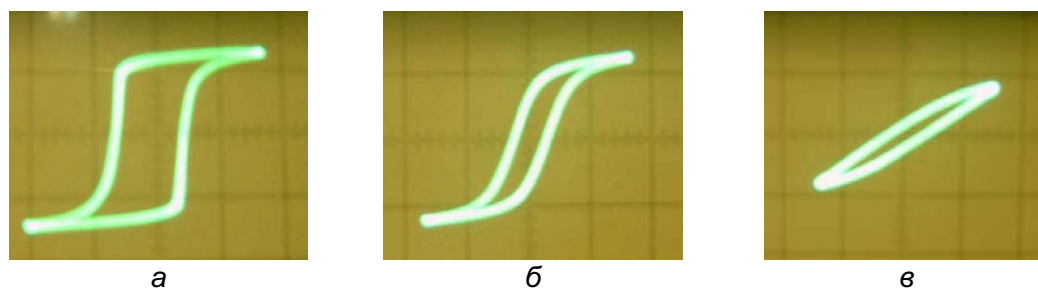


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса в кристалле SBN:Rh 0,2 at. % при температурах 30 (а), 70 (б) и 100°C (в)

Из анализа полученных данных можно следует, что влияние примесей Rh, Ce и Cr на сегнетоэлектрические свойства кристаллов SBN неоднозначно. Так, если примеси Ce и Cr понижают  $T_{\max}$ , то примесь Rh не влияет на ее положение. Примесь Cr увеличивает размытие фазового перехода, тогда как примеси Ce и Rh не изменяют ширину области Кюри по сравнению с беспримесным кристаллом. Из сравнения ионных радиусов следует, что ионы Rh так же, как и ионы Cr, могут занимать положения  $\text{Sr}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$ , но, в отличие от ионов хрома, ионы Rh могут находиться в зарядовом состоянии 2+, 3+, 4+, 5+, т.е. возможно изовалентное замещение ионов стронция и ниобия. Таким образом, можно сделать вывод, что влияние вводимых примесей в кристаллы ниобата бария–стронция на сегнетоэлектрические свойства определяется главным образом не типом примеси, а их зарядовым состоянием.

Авторы благодарят профессора С. Каппхана и профессора Р. Панкхрата (Оснабрюкский университет, ФРГ) за предоставленные для исследований кристаллы.

#### Список литературы

1. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982.
2. Kapphan S., Pedko B., Trepakov V., Savinov M., Pankrath R., Kislova I. Variation of doping-dependent properties in photorefractive  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ , Cr, Ce+Cr Crystals //Rad. Effects and Defects in Solids. 2002. V. 157. P. 1033.
3. Малышкина О.В., Кислова И.Л., Педько Б.Б., Каппхан З. Диэлектрические свойства кристаллов SBN:Cr,Ce в районе фазового перехода //Материалы Международной научно-практической конференции «Пьезотехника-2003». Москва, 2003. С. 57.