

ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИМПУЛЬСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

© 2023 г. Н. Н. Большакова¹, А. В. Бурцев², Б. Б. Педько¹, Е. М. Семенова^{1,*}

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²ООО “Альтоника”, Москва, Россия

*E-mail: semenova.em@tversu.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Приведены краткий аналитический обзор литературных данных по скачкообразным процессам переключения классических сегнетоэлектриков и новые экспериментальные результаты исследования термоиндуцированных импульсных процессов в кристаллах группы сегнетоэлектрика-релаксора ниобата бария-стронция. На основании данных спектрального анализа параметров импульсных процессов рассмотрены механизмы их возникновения в различных интервалах температур.

DOI: 10.31857/S0023476123600581, EDN: DPTYWD

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение импульсных процессов вблизи фазовых переходов кристаллов триглицинсульфата (ТГС) и титаната бария (BaTiO_3) в отсутствие внешних электрических полей положило начало изучению разновидности эффекта Баркгаузена — теплового эффекта Баркгаузена (ТЭБ) [1]. Наиболее интенсивное следование импульсов переключения кристаллов наблюдалось в температурных интервалах сегнетофазы в области фазовых переходов. Полярность импульсов позволяла судить о переключении доменов одного или противоположных направлений вектора спонтанной поляризации в зависимости от степени униполярности кристаллов. Это позволило предложить ТЭБ в качестве метода исследования процессов термоиндуцированного переключения сегнетоэлектрических кристаллов [2].

Попытка анализа параметров импульсов и их связи с механизмами переключения кристаллов реализована только для процессов переключения, индуцированных электрическим полем [3]. Было установлено, что информация об амплитудах и длительностях импульсов, а также их числе позволяет оценить следующие параметры: средний размер скачка переключения; объем кристалла, переполяризующийся при одном скачке; часть общего объема, переполяризующегося скачками.

Величиной (размером) скачка Баркгаузена в сегнетоэлектриках [3] называют изменение ΔP

дипольного электрического момента образца при одном скачке. Очевидно ΔP определяется объемом переполяризующейся области Δv и величиной спонтанной поляризации кристалла P_s . В первом приближении, представляя импульс напряжения от скачка в виде треугольника, для величин ΔP и Δv в [3–5] приводятся формулы

$$\Delta P = \frac{U\tau}{2R}d, \quad (1)$$

$$\Delta v = \frac{U\tau d}{4RP_s}, \quad (2)$$

где U — амплитуда импульса напряжения на входе усилителя, τ — длительность импульса, R — сопротивление входа усилителя, d — толщина образца, P_s — спонтанная поляризация.

В дальнейшем было показано, что импульс от скачка переключения разбивается на две части: нарастающую, соответствующую самому скачкообразному процессу, и спадающую, обусловленную переходными процессами в измерительной RC-цепи установки, применяемой для исследования [5]. С учетом этого для размера скачка ΔP было получено более точное соотношение

$$\Delta P = \frac{Ut_0d}{R[1 - \exp(-t_0/RC)]}, \quad (3)$$

где t_0 – длительность нарастающей части импульса, C – емкость образца во время скачка, остальные величины те же, что и в формуле (1).

Вопрос о механизмах возникновения скачков Баркгаузена в классических сегнетоэлектриках рассмотрен в [3]. Скачкообразная переориентация спонтанной поляризации в некотором объеме кристалла, т.е. скачки Баркгаузена, могут иметь несколько причин: зародышеобразование, скачкообразное движение доменных стенок и смыкание доменных границ.

Кристаллы твердых растворов ниобата бария-стронция (SBN) относятся к сегнетоэлектрикам-релаксорам и отличаются высокими значениями электрооптических, пироэлектрических, пьезоэлектрических коэффициентов и т.д. При комнатной температуре SBN имеет тетрагональную структуру вольфрамовой бронзы [6]. Свойства кристаллов SBN (такие, как сильная зависимость оптических и диэлектрических свойств от вводимых примесей) делают его одним из наиболее перспективных материалов для различных применений, а подбор лигандов является одной из актуальных задач при модификации свойств. В частности, введение примесей в конгруэнтный состав $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ приводит к высокой фоторефрактивной чувствительности и ярко выраженному электрооптическому эффекту.

Сегнетоэлектрики-релаксоры, к которым относятся кристаллы твердых растворов SBN, являются существенно неоднородными системами с разупорядоченной структурой и совокупностью новых уникальных физических свойств. По этой причине особое значение приобретает детальное исследование процессов переключения кристаллов SBN [7]. Обнаружение нанодоменной структуры в этих материалах позволяет не только расширить их практическое применение, но и предложить механизмы переключения, не свойственные классическим сегнетоэлектрикам [8–10].

Цель настоящей работы – систематическое исследование термоиндуцированных импульсных процессов в кристаллах номинально чистого SBN и легированного примесями Ce, Cr, Eu и Rh, а также анализ параметров этих процессов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись кристаллы номинально чистого и примесного $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$: SBN:0.61, SBN:0.61-Ce, SBN:0.61-Cr, SBN:0.61-Eu, SBN:0.61-Rh, выращенные методом Чохральского в Институте физики Университета г. Оснабрюк (Германия). Исследования проведены методом ТЭБ [11]. Интенсивность импульсных процессов оценивали по скорости следования скачков ТЭБ. Температуру образцов изменяли непрерывно с постоянной скоростью $\sim 0.7 \text{ K s}^{-1}$ и контролировали медькон-

стантановой термопарой с погрешностью, не превышающей 0.1 К. Исследования проводили в интервале температур 280–480 К, что на температурной шкале выше положения точки максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Согласно литературным данным время протекания импульса переполаризации $\sim 10^{-5}$ с. Запись импульсов осуществляли на частоте АЦП 1–2 МГц, что обеспечивает регистрацию 10^2 значений сигнала за время импульса. Для инициирования процессов переключения кристаллы подвергались воздействию внешнего электрического поля, существенно меньшего коэрцитивного, напряженностью не выше 10^5 В м^{-1} . Электрические импульсы поступали на вход высокоскоростного операционного усилителя, а после усиления фиксировались платой АЦП L-783. Обработку данных, зафиксированных АЦП, проводили с помощью программного обеспечения, разработанного авторами. Результаты обработки позволили получить спектры распределения числа импульсов по их амплитудам, длительностям и объемам переключившихся областей при одиночных импульсах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Установлено, что возбуждение электрических импульсов ТЭБ, обусловленных нагреванием образца, в кристаллах SBN происходит только при условии приложения к кристаллу интенсифицирующего внешнего постоянного электрического поля, существенно меньшего коэрцитивного. Зависимость скорости следования импульсов переполаризации от температуры для номинально чистых и примесных кристаллов SBN во всем интервале исследованных температур в большинстве случаев имеет три максимума (рис. 1). Эти аномалии соответствуют трем температурным интервалам: 1 – области протекания импульсных процессов переключения в кристалле ниже точки, соответствующей положению максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости (T_{em}); 2 – окрестности температуры, близкой к T_{em} ; 3 – области протекания импульсных процессов выше T_{em} . Наличие третьей области не характерно для сегнетоэлектрических кристаллов и может быть объяснено релаксорными свойствами SBN. Так, для кристаллов номинально чистого SBN ярко выражена вторая область и менее – первая и третья. Отжиг и поляризация образцов чистого SBN приводят к увеличению интенсивности следования импульсов в первой и третьей областях и значительному уменьшению – во второй.

Введение примесей смешивает температурные интервалы, соответствующие максимумам температурной зависимости скорости следования импульсов, в сторону низких температур. Вели-

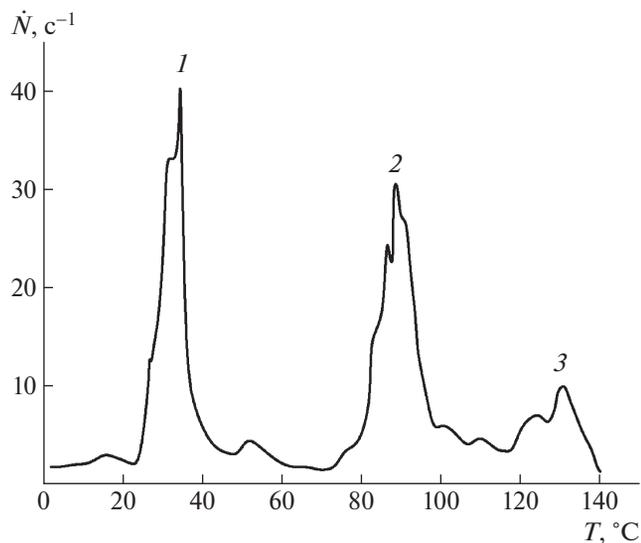


Рис. 1. Типичная температурная зависимость скорости следования термоиндуцированных импульсов переключения, полученная для кристалла SBN:0.61 с примесью 500 ppm Ce. Выделены три области максимальной интенсивности следования импульсов.

чины смещения соответствуют сдвигам температур, определенным по максимумам температурной зависимости диэлектрической проницаемости T_{em} [12].

В случае кристаллов SBN, легированных Ce, характерно наличие всех трех областей (рис. 1), при этом отжиг образцов с последующей их поляризацией приводит к исчезновению второго интервала аномалий. Для кристаллов SBN, содержащих примесь Sr, наблюдается слияние второй и третьей областей в одну, а отжиг и поляризация приводят к увеличению интенсивности импульсов в первой. Образцы SBN с примесью Rh характеризуются наличием первой и второй областей, а кристаллы, легированные Eu, содержат все три диапазона аномалий.

Анализ результатов исследований показал, что многообразие импульсов переключения для всех исследуемых кристаллов можно разделить на несколько видов: типичный импульс (рис. 2а), двойной (рис. 2б) и биполярный (рис. 2в) [13]. При этом все они в той или иной степени характерны для всех кристаллов — как номинально чистых SBN, так и легированных.

В высокотемпературной области наблюдаются преимущественно биполярные импульсы, что можно объяснить как процессом образования и прораствания зародыша, так и “схлопыванием” домена сегнетофазы (в парафазе) с последующей релаксацией экранирующего заряда. Согласно [8] в кристаллах SBN существуют нанодоменные состояния. В [9, 10] отмечена возможность суще-

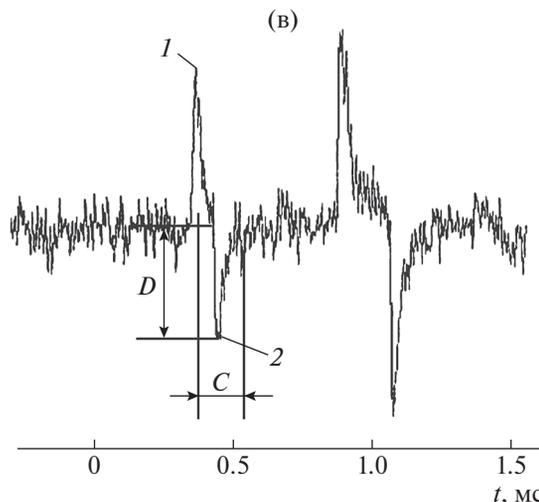
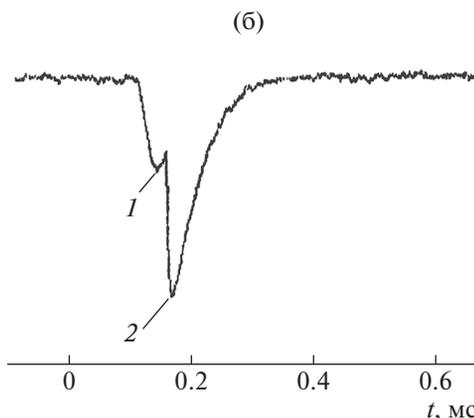
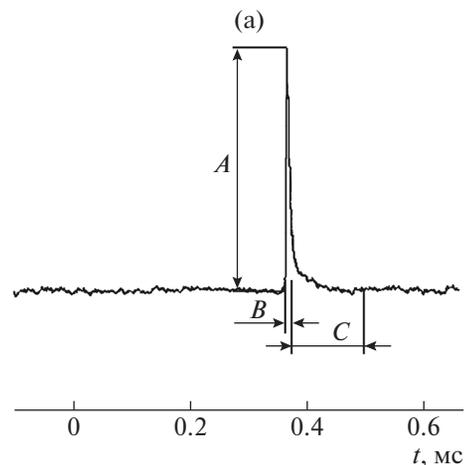


Рис. 2. Типичные формы термоиндуцированных импульсов переключения кристаллов группы SBN: а — деполаризованный SBN:Ce:Cr 500 + 500 ppm, полярный срез ($T \approx 80^\circ\text{C}$, A — амплитуда скачка, B — время скачка, C — время релаксации сигнала; одно деление оси соответствует 0.04 мс); б — двойной импульс, деполаризованный SBN:Ce 500 ppm, полярный срез ($T \approx 82^\circ\text{C}$, 1 — первый экстремум, 2 — второй экстремум; одно деление оси соответствует 0.04 мс); в — биполярный импульс, SBN:Ce 500 ppm, полярный срез, отоженный и поляризованный ($T \approx 83^\circ\text{C}$, 1 — скачок переполаризации, 2 — релаксирующий заряд, D — глубина релаксации; одно деление оси соответствует 0.1 мс) [13].

Таблица 1. Параметры импульсов переключения кристаллов SBN

Параметры импульса	SBN: 0.61	SBN: 0.61-Ce	SBN: 0.61-Cr	SBN: 0.61-Eu	SBN: 0.61-Rh
Максимальная амплитуда, мВ	1.5	2.5	0.4	1.5	1.25
Максимальное время, мс	5.0	40.0	1.1	0.2	0.15

ствования групп нанодоменов, организованных в полярные микроразмерные области, которые могут быть перестроены внешними воздействиями. Исследования, проведенные в данной работе, указывают на то, что такие состояния реализуются вплоть до температур, превышающих на 30–50 К температуру, соответствующую положению максимума температурной зависимости диэлектрической проницаемости T_{em} . Биполярные импульсы выше температуры T_{em} могут быть связаны с распадом упорядоченного сегнетоэлектрического состояния в этих микродоменах (10^{-5} м) и их переходом в параэлектрическую фазу с разупорядоченной нанодоменной структурой.

В данной работе для образцов всех составов определены формы и основные параметры импульсов изменения электрического состояния: амплитуда и длительность. Можно выделить основные формы импульсов, наличие которых говорит о существовании как минимум двух механизмов импульсного изменения электрического состояния кристаллов. К первому отнесены сегнетоэлектрические механизмы: зародышеобразование и движение доменной стенки. Второй механизм связывается с релаксационными свойствами кристаллов SBN.

Существование различных форм импульсов говорит о возможных механизмах протекания процессов переключения. Одиночные импульсы могут быть обусловлены возникновением зародышей новой фазы в объеме кристалла. При этом возникновение нескольких пиков на фронтах нарастания и спада временных зависимостей для данных импульсов объясняется протеканием многократных процессов зародышеобразования. В течение малого промежутка времени (порядка продолжительности импульсов переполяризации) процессы идут друг за другом с последующим слиянием зародышей в один домен.

Причиной возникновения пологого фронта спада для одиночных импульсов может служить движение доменных стенок в кристалле. Фронт спада обеспечивается экранированием спонтанной поляризации, приводящим кристалл в новое равновесное состояние. Таким образом, данный механизм должен быть более выражен для кристаллов с фоторефрактивными примесями. Возникновение нескольких экстремумов на фронтах нарастания и спада данных импульсов в этом случае может быть объяснено как движение доменной стенки, связанное с переориентацией нанодомен-

ных областей на границе двух макроскопических доменов. При этом нанодоменность включается в объем основного домена, т.е. микроскопическое движение стенок связано с переориентацией ансамблей нанодоменных областей. Граница микроскопического домена просто меняет свое место расположения, а не испытывает скачкообразное движение, характерное для сегнетоэлектрических кристаллов. Вероятно, что и прорастание доменов в направлении полярной оси также связано с процессом переориентации поляризации в нанодоменных областях, объединением их в ансамбли и присоединением к объему основного домена. Такой механизм реализуется при температурах, лежащих выше температуры, соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости, и является проявлением релаксационных свойств кристаллов SBN. Возникновение биполярных импульсов переполяризации кристалла может быть объяснено как процессом прорастания зародыша, так и “схлопыванием” домена сегнетофазы (в парафазе) с последующей релаксацией экранирующего заряда по нанодоменному механизму.

Результаты исследования параметров импульсов обрабатывали статистическими методами. В табл. 1 приведены характеристики одиночных импульсов переключения, возникающих при нагреве полярных срезов кристаллов SBN, номинально чистых и с примесями металлов, концентрации которых не превышали 2000 ppm. Кристаллы отожигались и поляризовались в процессе охлаждения от температуры, превышающей T_{em} .

На основании анализа результатов исследования сделан ряд выводов о топографии импульсов переключения, возникающих при термическом воздействии на кристалл в области температур ниже T_{em} . Оказалось, что примесь Cr изменяет время протекания импульсов переключения, уменьшает амплитуду и длительность импульсов переполяризации; введение примеси Ce приводит к увеличению амплитуды импульсов переключения и времени их следования. Для больших концентраций этих примесей (более 4000 ppm) максимальное изменение как дипольного электрического момента образцов, так и объем переполяризуемой области увеличивается на 2 порядка. Примеси Rh и Eu практически не влияют на амплитуду импульсов, но уменьшают их длительность. Влияние примеси Eu на указанные параметры импульсов более выражено. Заметим, что поляризация образцов SBN всех составов, как

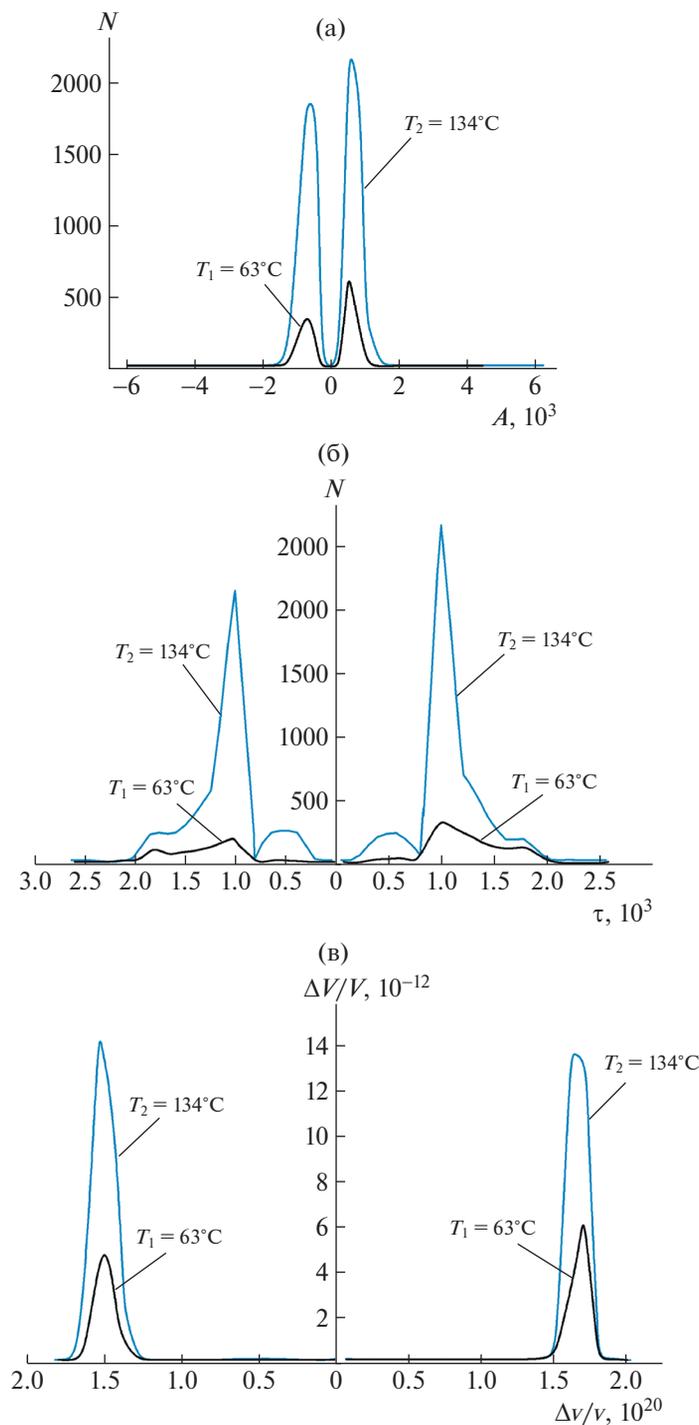


Рис. 3. Типичные диаграммы распределения (в условных единицах) для кристалла SBN с примесью 500 ppm Ce: числа импульсов по величине объема (амплитуды) одиночного импульса (а), числа импульсов по продолжительности следования отдельного импульса (б), переключающегося в кристалле объема от объема отдельного импульса (в).

правило, приводит к увеличению амплитуды и продолжительности импульсов переполаризации.

Выявлено наличие метастабильных состояний кристаллов, не подвергавшихся длительное время нагреву или охлаждению либо подвергавшихся циклическим температурным внешним воздей-

ствиям. Кристаллы после нескольких циклических нагревов “запирались” и прекращали реагировать на циклический нагрев. Спустя несколько суток эффект исчезал. Это может быть связано с появлением новых установившихся состояний экранирования спонтанной поляризации.

Анализ экспериментальных данных позволил получить характерные распределения параметров импульсов переключения для кристалла SBN с примесью 500 ppm Ce при температурах 63 и 134°C (рис. 3) [14]. Из рис. 3а видно, что в спектре распределения числа импульсов по величине амплитуды одиночных импульсов имеется один максимум. При увеличении температуры число импульсов ТЭБ, соответствующих экстремуму, возрастает, а амплитуда отдельных импульсов уменьшается, т.е. уменьшается их объем.

Из рис. 3б следует, что в каждой температурной области наблюдаются импульсы различной длительности и имеется несколько максимумов на распределении по их продолжительности. Число таких максимумов соответствует числу экстремумов на температурной зависимости скорости следования термоактивированных импульсов для данного кристалла (рис. 1). Проявление этих экстремумов при изменении температуры образца тоже повторяет поведение температурной зависимости скорости следования скачков переключения $\dot{N}(T)$, когда каждому температурному интервалу отвечает один из экстремумов распределения (рис. 3б). Это позволяет связать число таких экстремумов с определенными механизмами переключения в ТЭБ.

Диаграмма распределения переключающегося в кристалле объема (рис. 3в) от объема отдельного импульса имеет единственный экстремум, что указывает на то, что при определенной температуре существует основной механизм импульсов переключения. Отметим, что во всех температурных областях имеются импульсы ТЭБ с иными параметрами, но они не вносят значительного вклада в общий переключающийся объем. Зависимость, приведенная на рис. 3в, указывает на то, что максимальный объем кристалла, переключаемый за счет наличия термоактивированных импульсов, смещается при увеличении температуры в сторону более кратковременных импульсов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных результатов позволяет утверждать, что (в отличие от устоявшейся точки зрения) переключение основного объема сегнетоэлектрика-релаксора может осуществляться по механизмам, не отвечающим за возникновение

основного числа импульсов переполаризации. Механизм возникновения импульсов переполаризации меняется с изменением температуры и вида вводимой примеси. Существует преобладающий процесс переключения, соответствующий определенному температурному интервалу и типу примеси в кристалле. В высокотемпературной области выше температуры, соответствующей положению пика диэлектрической проницаемости, появляются импульсы изменения электрического состояния кристаллов SBN, которые объясняются только с учетом релаксорных свойств этого материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудяк В.М., Богомолов А.А., Шувалов Л.А. // Тезисы IV Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков. 1968. Рига. С. 96.
2. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.: Наука, 1986. 248 с.
3. Рудяк В.М. // УФН. 1970. Т. 101. № 3. С. 429.
4. Рудяк В.М., Камаев В.Е. // Изв. АН СССР. 1965. Т. 29. С. 937.
5. Рудяк В.М., Шувалов Л.А., Камаев В.Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. № 6. С. 943.
6. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
7. Волк Т.Р., Симагина Л.В., Гайнутдинов Р.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 12. С. 2345.
8. Lehnen P., Kleemann W., Woike T., Pankrath R. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. № 22. P. 224109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.224109>
9. Гайнутдинов Р.В., Волк Т.Р., Толстихина А.Л., Ивлева Л.И. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. Вып. 4. С. 299.
10. Шур В.Я., Шихова В.А., Пелегов Д.В. и др. // ФТТ. 2011. Т. 53. Вып. 11. С. 2195.
11. Бурцев А.В., Педько Б.Б., Зазнобин Т.О. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1407.
12. Kapphan S., Pedko B., Trepakov V. et al. // Radiation effects and defects in solids. 2002. V. 157. № 6–12. P. 1033. <https://doi.org/10.1080/10420150215799>
13. Педько Б.Б., Бурцев А.В., Зазнобин Т.О. и др. // Изв. вузов. Материалы электронной техники. 2009. № 2. С. 20.
14. Бурцев А.В., Педько Б.Б. // Релаксационные явления в твердых телах. Матер. XXIV междунар. конф. Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2019. С. 66.