

УДК 537.533.9

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CSBN ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ЛУЧА

© 2020 г. О. В. Малышкина^{а, *}, А. И. Иванова^а, Ю. А. Малышкин^а,
А. С. Фолomeева^а, Е. В. Барабанова^а, J. Dec^б

^аТверской государственный университет, Тверь, 170002 Россия

^бUniversity of Silesia, Institute of Materials Science, Katowice, PL-40-007 Poland

*e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 16.07.2019 г.

Принята к публикации 16.07.2019 г.

Исследовались монокристаллы твердых растворов на основе ниобата бария-кальция $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28) и ниобата бария-стронция $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61). Показано, что после воздействия электронного облучения (при ускоряющем напряжении 15 kV) в растровом электронном микроскопе при постоянном токе была обнаружена проводимость образцов, произошло резкое увеличение значений диэлектрической проницаемости, изменился ход ее температурной зависимости и сильно возросли диэлектрические потери на частотах ниже 10 кГц.

Ключевые слова: монокристаллы ниобата бария–кальция–стронция, растровая электронная микроскопия, облучение электронами, диэлектрическая проницаемость, пирозлектрический эффект.

DOI: 10.31857/S1028096020020120

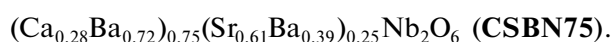
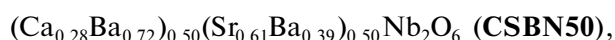
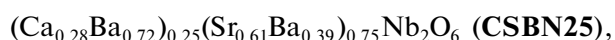
ВВЕДЕНИЕ

В последние годы пристальное внимание вызывают эффекты, возникающие в твердых телах с разупорядоченными структурами. Особенно это актуально для сегнетоактивных материалов, в которых разупорядочение структуры способствует созданию материалов с необходимыми физическими свойствами, такими как определенное распределение спонтанной поляризации, значение диэлектрической проницаемости, необходимых для практического применения пирозлектрических свойств. Длительное время внимание исследователей привлекают сегнетоэлектрические кристаллы на основе твердых растворов (ниобат–бария–стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) и ниобат–бария–кальция $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN)), обладающие уникальным набором физических свойств, интересных для фундаментальных исследований и различных применений [1–7].

Данные кристаллы имеют структуру типа тетрагональной вольфрамовой бронзы (tetragonal tungsten bronze (ТТВ)) с общей структурной формулой $(\text{A1})_2(\text{A2})_4(\text{C})_4(\text{B})_{10}\text{O}_{30}$. Для этой структуры характерно объединение кислородных октаэдров, связанных вершинами между собой сложным образом, таким, что они образуют три типа структурных каналов: пятиугольные (A2), четырех-

угольные (A1) и треугольные (C) [8–12]. Если у кристаллов SBN ионы стронция могут занимать позицию как в каналах A1, так и в каналах A2 [11], то у кристаллов CBN ионы кальция располагаются только в позициях A1 [12]. У обоих структур каналы C предполагаются вакантными. В тоже время нами было показано [13] наличие избытка атомов кислорода в структуре твердого раствора ниобата стронция–кальция–бария (CSBN).

Вопрос возможно ли удаление избыточных атомов кислорода путем отжига при высоких температурах остается открытым. Также представляет интерес исследование влияния воздействия электронного пучка на диэлектрические свойства кристаллов CSBN. Исследовались образцы монокристаллов твердых растворов на основе ниобата бария–кальция $\text{Ca}_{0,28}\text{Ba}_{0,72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28) и ниобата бария–стронция $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) выращенные из расплава методом Чохральского [5] со следующей номинальной концентрацией SBN61 и CBN28 в растворе:



Целью работы являлось сравнение начального распределения элементов в образцах CSBN [13] с распределением элементов для образцов, подвергнутых отжигу в течение четырех часов при температуре 600 К (температура Кюри образцов CSBN25, CSBN50 и CSBN75 составляет 375, 435 и 480 К соответственно) в воздушной атмосфере и в вакууме.

МЕТОДИКА

Определение элементного состава производилось на электронном сканирующем микроскопе (SEM) (JEOL 6510LV) с использованием энергодисперсионной приставки (EDA). Система ЭДС-анализа Oxford INCA Energy 350 позволяет определять массовую и атомную доли (концентрацию) химических элементов в образцах. Исследование проводилось в режиме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 15 кВ. Для получения достоверных результатов количественного анализа образцы должны иметь плоскую гладкую поверхность, поэтому поверхность образцов была подвергнута полировке, а затем промывке растворителем (спирт) в ультразвуковом очистителе.

В ходе эксперимента нами были получены и обработаны спектры, регистрируемые с поверхности образцов по сетке с шагом 20 мкм в одном направлении и 100 мкм – в другом (исследовалась область 800×200 мкм). Для уменьшения статистической погрешности эксперимента проводилось многократное накопление спектра как с одних и тех же участков, так и в различных областях изучаемых образцов.

С использованием полученных массивов данных были вычислены средние значения и стандартные отклонения (по соответствующей выборке) содержания элементов. Степень разупорядочения элементов на микроскопическом уровне оценивалась при помощи стандартного отклонения, позволяющего определить “рассеивание” локальных значений концентраций от средней макроскопической величины. Сравнение средних концентраций каждого элемента по выборкам из данных областей было проведено с использованием статистического метода (парный двухвыборочный тест для средних).

Измерения пироотклика проводились динамическим методом с использованием прямоугольной модуляции теплового потока [14], источником которого являлся ИК-лазер, на частоте модуляции 10 Гц на сторонах, соответствующих положительному ($+P_s$) и отрицательному ($-P_s$) концу вектора поляризации. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ис-

следовались с использованием измерителя иммитанса E7-20.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отжиг в вакууме не привел к уменьшению избыточного содержания кислорода в структуре CSBN, имеющему место в исходном состоянии образцов [13]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что избыточные атомы кислорода имеют достаточно прочные связи в структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы, и температуры 600 К недостаточно для их удаления из кристалла.

Основное внимание при анализе было уделено распределению элементов Ca, Ba и Sr, занимающих в структуре CSBN позицию А. Высокотемпературный отжиг образцов в воздушной атмосфере не привел к существенному изменению пропорций между элементами в кристаллической решетке. Увеличилась только неоднородность в распределении элементов Ca/Ba/Sr (рис. 1). У кристалла CSBN25 появились области с отсутствием ионов Ca. Последующий отжиг в вакууме привел к уменьшению неоднородности в распределении элементов, но у кристалла CSBN25 аномалия в распределении атомов Ca сохранилась.

Исследование элементного состава на растровом электронном микроскопе обнаружило дополнительный эффект – влияние воздействия электронного луча на диэлектрические свойства кристаллов CSBN.

Пироэлектрические исследования в динамическом режиме [14] показали изменение формы пироотклика у образцов, поляризованных после воздействия электронов (рис. 2а, 2б). Наблюдаемая форма пироотклика (рис. 2б) означает, что поляризация образцов привела к образованию объемного заряда вблизи поверхности, индуцированного за счет проводимости. О появлении у образцов, подвергнутых воздействию электронного облучения, проводимости при постоянном токе, свидетельствовало наличие тока, протекающего через образец, который превышал 5 мА при подаче постоянного напряжения более 70 В/мм. Получить пироотклик, подобный исходному, удалось только после отжига образцов в вакууме. Но и в этом случае в поверхностном слое сохранился объемный заряд, о чем свидетельствует “пичек”, наблюдаемый в начальный момент пироотклика (рис. 2в).

На диэлектрические свойства воздействие электронного пучка повлияло более существенно. Значительно увеличилось значение диэлектрической проницаемости, и изменился ход ее температурной зависимости (рис. 3), по сравне-

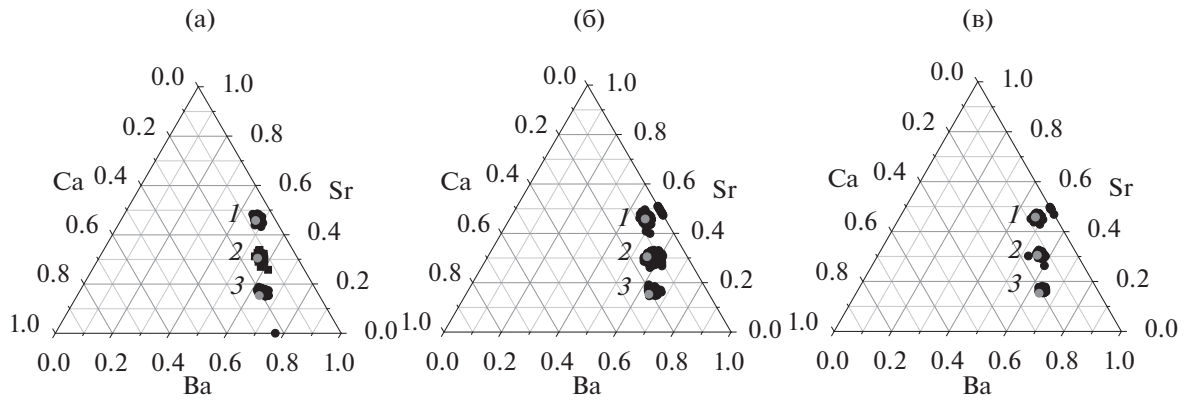


Рис. 1. Диаграммы распределения Ca, Sr и Ba. Ca + Ba + Sr = 1: а – начальное распределение, после отжига в воздушной атмосфере (б) и в вакууме (в). Светлые точки положение согласно химической формуле.

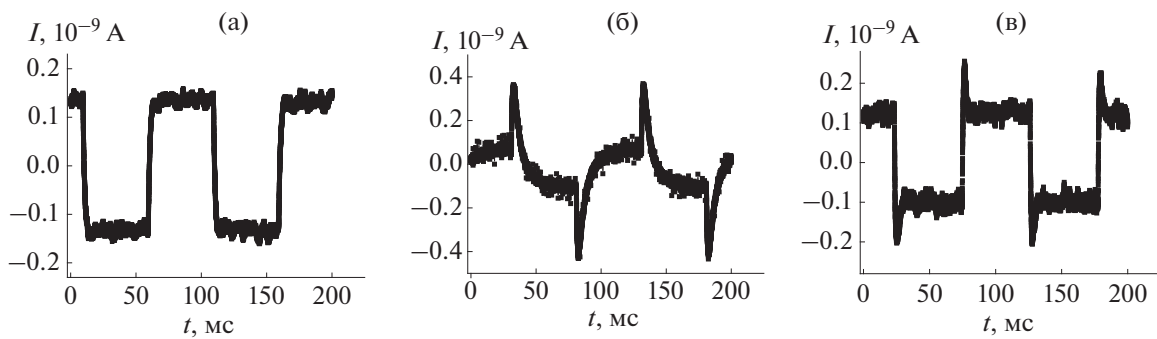


Рис. 2. Пироотклик поляризованных образцов кристалла CSBN25 до (а) и после (б, в) воздействия электронов, в – кристалл был поляризован после отжига в вакууме.

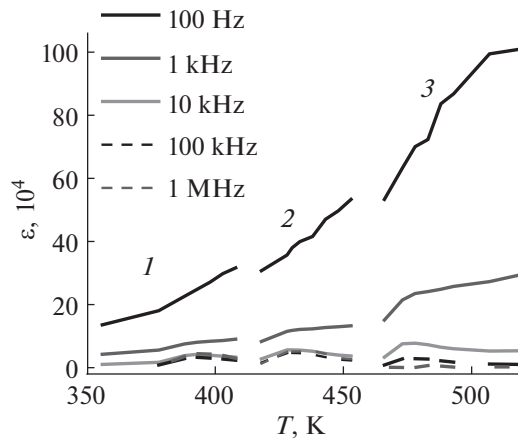


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов CSBN25 (кривые 1), CSBN50 (кривые 2) и CSBN75 (кривые 3).

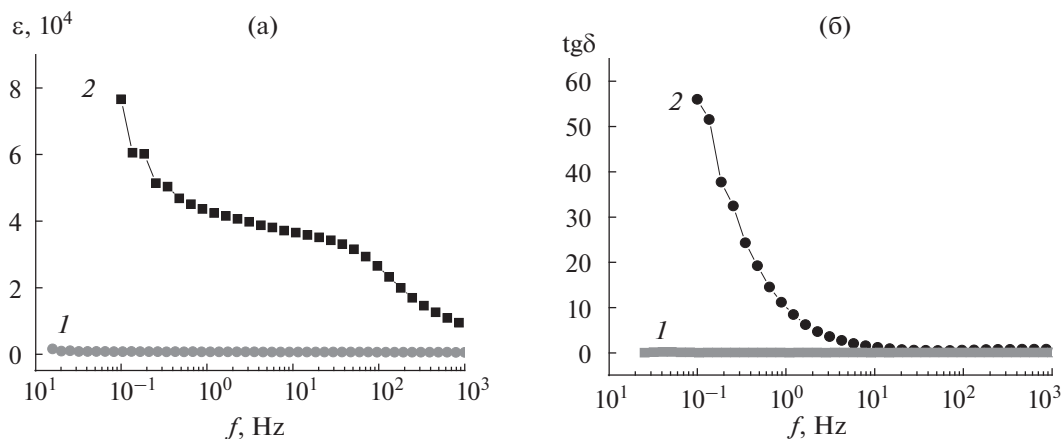


Рис. 4. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь кристалла CSBN50 (б) до (кривые 1) и после (кривые 2) воздействия электронов.

нию с первоначальными зависимостями [13]. Как можно видеть (рис. 3), на частотах ниже 10 кГц максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в точке сегнетоэлектрического фазового перехода отсутствует, что свидетельствует о значительном увеличении диэлектрических потерь. Данные изменения оказались необратимыми. Отжиг в вакууме не привел к восстановлению значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. В качестве примера на рис. 4 представлены частотные зависимости соответствующих величин для кристалла CSBN50.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в результате воздействия электронного луча на кристаллы ниобата кальция–бария–стронция происходят необратимые изменения электронной подсистемы в структуре ТТВ. В первую очередь они затрагивают низкочастотные релаксационные процессы, поскольку резкое увеличение (на несколько порядков) тангенса угла диэлектрических потерь наблюдается на частотах ниже 10 Гц. С увеличением температуры, в районе фазового перехода и выше, частота аномального поведения диэлектрической проницаемости увеличивается до 10 кГц.

Анализ распределения элементов в структуре кристаллов CSBN, выявил влияние высокотемпературного отжига на однородность распределения ионов по открытым каналам в структуре типа ТТВ. Таким образом, установлена возможность миграции катионов, занимающих позицию А в структуре типа вольфрамовой бронзы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
2. Neurgaonkar R.R., Cory W.K., Oliver J.R. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 51. P. 3. <https://doi.org/10.1080/00150198308009045>
3. Kleemann W. // *J. Mater. Sci.* 2006. V.41. P.129. https://doi.org/10.1007/978-0-387-38039-1_12
4. Волк Т.Р., Салобутин В.Ю., Ивлева Л.И. и др. // *ФТТ* 2000. Т. 42. № 11. С. 2066.
5. Lukaszewicz T., Swirkowicz M.A., Dec J., et al. // *J. Crystal Growth*. 2008. V. 310. P. 1464. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.233>
6. Волк Т.Р., Иванов Н.Р., Исаков Д.В. и др. // *ФТТ*. 2005. Т. 47. С. 293.
7. Malyshkina O., Lisitsin V., Movchikova A. et al. // *Ferroelectrics*. 2012. V. 426. P. 230. <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.671748>
8. Neurgaonkar R.R., Cory W.K., Oliver J.R. et al. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 142. P. 167. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90054-6)
9. Podlozhenov S., Graetsch H., Schneider J. et al. // *Acta Cryst.* 2006. V. B62. P. 960. <https://doi.org/10.1107/S0108768106038869>
10. Patek P., Wokulska K., Dec J. et al. // *Solid State Phenomena*. 2007. V. 130. P. 73. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.130.73>
11. Chernaya T.S., Volk T.R., Maksimov B.A. et al. // *Crystallography Reports*. 2003. V. 48. P. 933.
12. Graetsch H.A., Pandey Ch. Sh., Schreuer J. et al. // *Acta Cryst.* 2012. V. B68. P. 101. <https://doi.org/10.1107/S0108768111054863>
13. Malyshkina O., Ivanova A., Malyshekin Y. et al. // *Ferroelectrics*. 2017. V. 511. № 1. P. 76. <https://doi.org/10.1080/00150193.2017.1334183>
14. Головин В.А., Каплунов И.А., Малышкина О.В. и др. *Физические основы, методы исследования и практическое применение пьезоматериалов*. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2013. 272 с.

Properties of CSBN Single Crystals after the Action of Electrons

O. V. Malyshkina^{1, *}, A. I. Ivanova¹, Yu. A. Malyshkin¹, A. S. Folomeeva¹, E. V. Barabanova¹, J. Dec²

¹*Tver State University, Tver, 170002 Russia*

²*University of Silesia, Institute of Materials Science, Katowice, PL-40-007 Poland*

**e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru*

In the present work, we studied the mixed compounds based of the calcium-barium niobate, $\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN28), and strontium-barium niobate, $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61), single crystals. It was showed that action of an electron irradiation of an electron microscope (with an accelerating voltage of 15 kV) during the scanning process led to an enhanced DC conductivity of the samples, the value of the permittivity has increased greatly, the course of its temperature dependence has changed and consequently the dielectric loss greatly increased at frequencies below 10 kHz.

Keywords: barium–calcium–strontium niobate single crystals, scanning electron microscopy, electron irradiation, permittivity, pyroelectric effect.