

УДК 535.323:537.226.33

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛОВ BaTiO_3 С ПОВЫШЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ H^+

Яценко А.А., Евдокимов С.В., Яценко А.В.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: aya@crimea.edu, lab2@crimea.edu, lab2@crimea.edu*

Проведены исследования температурной зависимости спонтанной поляризации и пьезоэлектрического коэффициента для сегнетоэлектрика BaTiO_3 с повышенной концентрацией водорода. Показано, что величины P_0 и γ_1 в изученном образце существенно меньше известных значений. Выявлено наличие остаточной спонтанной поляризации при $T > T_C$ и обсуждаются причины этого эффекта. Высказано предположение, что внедрение ионов H^+ в структуру кристалла приводит к появлению дефектных комплексов, включающих полярон Ti^{3+} и OH^- группу.

Ключевые слова: титанат бария, пьезоэлектрический эффект, дефекты

ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрические монокристаллы BaTiO_3 и керамические твердые растворы на их основе уже более полувека являются объектом интенсивного изучения. Монокристаллы BaTiO_3 обладают фоторефрактивными свойствами [1] и могут использоваться, как среда для записи объемных фазовых голограмм (ОФГ), причем запись может проводиться световыми импульсами пико- и фемтосекундной длительности [2].

Во время роста кристаллов семейства ABO_3 и, особо, послеростового высокотемпературного отжига в атмосфере водорода ионы H^+ внедряются в структуру кристалла и формируют OH^- группы [3]. Кристаллы BaTiO_3 в этом плане не являются исключением [4]. Ранее предполагалось, что внедрение водорода может вызвать не только изменение физических свойств приповерхностного слоя кристалла, но и потерю объемной поляризации в сегнетоэлектриках со структурой перовскита [5], однако в случае BaTiO_3 эта гипотеза экспериментально не исследовалась.

Целью данной работы было исследование температурной зависимости спонтанной поляризации P_0 и пьезоэлектрических свойств кристаллов BaTiO_3 с повышенной объемной концентрацией водорода.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты проводились на монокристаллическом образце BaTiO_3 , выращенном методом Ремейки в Днепропетровском государственном техническом университете. Образец желто-зеленого цвета имел форму пластинки площадью 9 мм^2 и толщиной 0.7 мм , полярная ось совпадала с нормалью к

пластинке. На полярные поверхности образца были нанесены индиевые электроды, а свободные поверхности образца перед проведением измерений тщательно обезжиривались и дегидратировались. Измерения проводились на установке, состоящей из термостата с малым пространственным градиентом температуры, оснащенного прецизионным блоком управления, и специализированного электрометрического усилителя с чувствительностью 10^{-14} А. Температура образца измерялась калиброванной дифференциальной термопарой медь-константан.

Предварительно нами была исследована температурная зависимость темновой электрической проводимости образца $\sigma_d(T)$. При этом один из электродов подключался к измерительному сопротивлению электрометрического усилителя, а кристалл медленно нагревался ($dT/dt \leq 0.5$ К/мин) до необходимой температуры и выдерживался в течение нескольких часов – до исчезновения переходного пирозлектрического тока. После прихода кристалла в состояние теплового равновесия на второй электрод подавалось трапецеидальное напряжение от внешнего источника. Напряженность поля E ограничивалась значением $E_m=100$ В/см, чтобы избежать локальной переполяризации образца.

Измерения проводились при разном знаке прикладываемой к кристаллу разности потенциалов и сохранении абсолютного значения $|E_m|$ и их результаты представлены на рис.1. При $E \uparrow \uparrow P$ зависимость $\sigma_d(T)$ отвечает закону Аррениуса при $E_a=(0.14 \pm 0.02)$ eV, что коррелирует с известными данными и свидетельствует об электронном характере проводимости [6]. В то же время при $E \uparrow \downarrow P$ зависимость $\sigma_d(T)$ имеет явно выраженный двухэкспоненциальный характер:

$$\sigma_d(T) = \left[\mu_1 \cdot N_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k_0 T}\right) + \mu_2 \cdot N_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{k_0 T}\right) \right] \cdot e \quad (1)$$

где e – модуль заряда электрона, μ_1 и μ_2 – подвижности носителей первого и второго типа, N_1 и N_2 – их объемная концентрация.

Из обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов были получены следующие значения энергий активации: $E_1=(0.14 \pm 0.03)$ eV и $E_2=(1.00 \pm 0.08)$ eV. Вид зависимости $\sigma_d(T)$ при $E \uparrow \downarrow P$ качественно полностью совпадает с аналогичной зависимостью в кристаллах $LiNbO_3$ [7], причем большее значение энергии активации E_2 в кристалле $BaTiO_3$ практически совпадает с аналогичным значением для $LiNbO_3$: $E_a=(1.06 \pm 0.03)$ eV, которое в последнем случае ассоциируется исключительно с ионной проводимостью за счет наличия в структуре примесных ионов H^+ в составе ОН групп. Таким образом, в исследуемом образце $BaTiO_3$ присутствуют ОН группы и их объемная концентрация достаточно велика: по предварительной оценке - не менее 10^{19} см⁻³. Несомненный интерес представляет обнаруженный факт анизотропии проводимости, однако обсуждение причин и подробный анализ этого явления выходит за рамки данной статьи и требует дополнительного изучения.

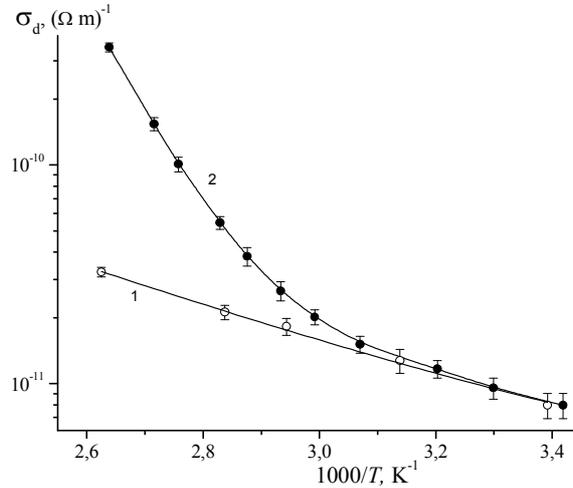


Рис.1. Температурная зависимость σ_d при: (1) - $E \uparrow \uparrow P$; (2) - $E \uparrow \downarrow P$.

Температура Кюри T_c кристаллов $BaTiO_3$ не очень велика и в зависимости от качества кристалла и метода выращивания лежит в диапазоне (393÷408)К. В связи с этим при исследовании пьезоэлектрических свойств $BaTiO_3$ применение наиболее точного – статического метода – не представляется возможным, и измерения проводились при использовании квазистатического метода [8]. В процессе эксперимента температура образца увеличивалась со скоростью $V \cong 0.27$ К/мин. По определению, первичный пьезоэлектрический коэффициент $\gamma_1 = -\frac{dP_o}{dT}$ и выражение для вычисления γ_1 при использовании квазистатического метода имеет вид:

$$\gamma_1 = -U(t) \cdot (A \cdot V \cdot R)^{-1} + 2e_{31} \cdot \alpha_1 + e_{33} \alpha_3 = \gamma' + 2e_{31} \cdot \alpha_1 + e_{33} \alpha_3 \quad (2)$$

где A – площадь полярных граней кристалла; $U(t)$ – пьезоэлектрическое напряжение на входе электрометрического усилителя; R – входное сопротивление электрометрического усилителя; e_{3i} – пьезоэлектрические модули; α_i – коэффициенты линейного температурного расширения; $i=1, 2, 3$ обозначает направления кристаллографических осей (ось “3” совпадает с полярной осью кристалла); γ' - некорректированное значение пьезоэлектрического коэффициента. Экстраполяция результатов представленных на рис.1 в область температур до 450 К показывает, что сопротивление кристалла во всем исследованном диапазоне температур более чем на 2 порядка превышает R (в нашем случае $R = 2.2$ ГОм) и не влияет на результаты расчета γ_1 .

Температурные зависимости γ_1 и P_o полученные в ходе эксперимента, представлены на рис. 2 и рис.3 соответственно. Видно, что как γ_1 так и P_o при $T=293$ К существенно меньше известных значений: $3.4 \cdot 10^{-4}$ Кл/(м²К) [9] и 0.25 Кл/м² [10]. Второй примечательный факт – экспериментально зарегистрированное наличие остаточной спонтанной поляризации исследованного образца вплоть до

435 К. Ранее такой эффект в монокристаллах BaTiO_3 экспериментально не наблюдался. Это однозначно свидетельствует о том, что фазовый переход в данном образце является размытым.

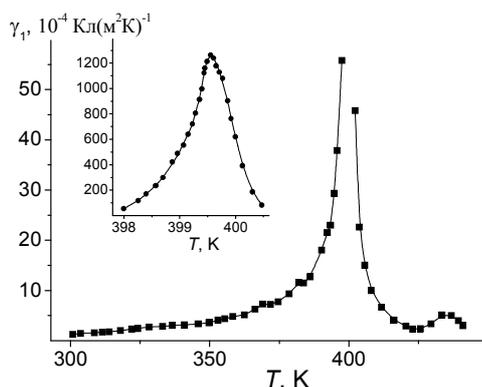


Рис.2. Температурная зависимость γ_1 .

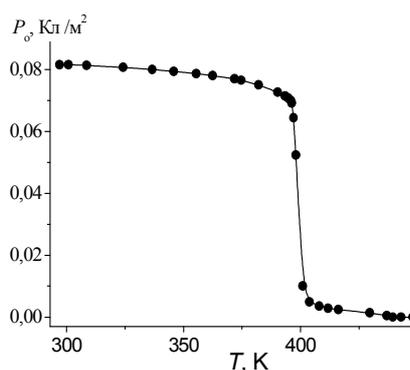


Рис.3. Температурная зависимость P_0 .

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уменьшение P_0 при $T=293\text{K}$ в исследованном образце по сравнению с известными данными может быть объяснен следующими причинами: (i) старением образца; (ii) частичной деполяризацией образца в ходе предыдущих оптических экспериментов; (iii) влиянием OH^- групп. Действительно, уменьшение P_0 в три раза может быть вызвано формированием 180° доменов, занимающих треть объема образца, либо возникновением 90° доменов (две трети объема образца). Однако в этом случае должно было бы произойти и пропорциональное – трехкратное – уменьшение значения γ_1 , в то время как измеренное нами и известные значения γ_1 различаются больше, чем на порядок.

Естественно, что изменение доменной структуры кристалла вследствие старения или локальной переполаризации не может объяснить наличия остаточной поляризации образца вплоть до 435K . Тем не менее, имеются и независимые свидетельства того, что в кристаллах BaTiO_3 при $T > T_c$ продолжают происходить структурные изменения – в частности – результаты изучения температурной зависимости показателя преломления [11], а возможность существования выше T_c антисегнетоэлектрического состояния обсуждается уже длительное время [12].

Выше отмечалось, что объемная концентрация OH^- групп в данном кристалле достаточно велика. К сожалению проблема локализации ионов H^+ (или OH^- групп) в кристаллах BaTiO_3 исследована явно недостаточно – известные результаты для параэлектрической фазы BaTiO_3 [13, 14] и изоструктурных PbTiO_3 и $\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ [5, 15] очень неоднозначны и противоречивы. Однако так же, как и в случае кристаллов LiNbO_3 [7], внедрение ионов H^+ в структуру BaTiO_3 может сопровождаться возникновением дополнительных поляронов малого радиуса – ионов Ti^{3+} в позиции ионов Ti^{4+} [16]. С точки зрения наблюдения локальной

электронейтральности в структуре должны возникать дефектные комплексы (Ti^{4+} - OH^- - Ti^{3+}). Очевидно, что такие дефектные комплексы при соответствующей концентрации должны существенно влиять на спонтанную поляризацию кристалла и могут объяснить факт её наличия при $T > T_c$.

ВЫВОДЫ

Предварительно можно сделать вывод, что присутствие в кристаллах BaTiO_3 OH^- групп действительно влияет на их электрическую проводимость и на спонтанную поляризацию. Однако более конкретные выводы можно будет сделать после дополнительной монодоменизации образца (для исключения влияния эффекта старения и локальной деполяризации) и проведения аналогичной серии экспериментов.

Авторы признательны С.Г. Одулову (Институт физики НАНУ, г. Киев) за предоставление кристаллов BaTiO_3 для проведения экспериментов.

Список литературы

1. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики / М. Наука. – 1979. – 264 с.
2. Buse K. Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals II: Materials // Appl. Phys. B. – 1997. – V.64. – p.391-407.
3. van Stevendaal U., Buse K., Kämper S., Krätzig E. Light-induced charge transport processes in photorefractive barium titanate doped with rhodium and iron // Appl. Phys. B. – 1996. – V.63. – p.315-321.
4. Wöhlecke M., Kovács L. OH^- ions in oxide crystals // Critical Reviews in Solid State and Material Sciences – 2001. – V.25. – p.1-86.
5. Park C.H., Chadi D.J. Effect of interstitial hydrogen impurities on ferroelectric polarization in PbTiO_3 // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.84. – p.4717-4720.
6. Masur A., van Stevendaal U., Buse K., Weber M. et al Light-induced transport processes in photorefractive barium titanate crystals doped with iron // Appl. Phys. B. – 1997. – V.65. p.481-489.
7. Евдокимов С.В., Яценко А.В. Особенности темновой проводимости кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // ФТТ. – 2006. – Т.48, №2. – с.317-320.
8. Lines M., Glass A. Principles and applications of ferroelectrics and related materials / Clarendon Press, Oxford, 1977.
9. Buse K. Thermal gratings and pyroelectrically produced charge redistribution in BaTiO_3 and KNbO_3 // J.Opt. Soc. Am.B. – 1993. – V.10. – p.1266 – 1275.
10. Wemple S.H., Didomenico M. Jr., Camlibel I. Dielectric and optical properties of melt-grown BaTiO_3 // J. Phys. Chem. Solids – 1968. – V.29. – p.1797-1803.
11. Burns G., Dacol F.H. Polarization in the cubic phase of BaTiO_3 // Solid St. Commun. – 1982. – V.42, №1. – p.9-12.
12. Cohen R.E., Krakauer H. Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO_3 : Linearized-augmented-plane-wave total energy calculations // Phys. Rev. – 1990. – V.42. – p.6416-6423.
13. Stashans A., Chimboraso J. Effect of interstitial hydrogen on structural and electronic properties of BaTiO_3 // Phil. Mag. B. – 2002. – V.82. – p.1145-1154.
14. Xiong K., Robertson J. Hydrogen-induced defects and degradation in oxide ferroelectrics // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V.85. p.2577-2579.
15. Aggarwal S., Perusse S.R., Tipton C.W., Ramesh R., Drew H.D., Venkatesan T., Romero D.B., Podobedov V.B., Weber A. Effect of hydrogen on $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ -based ferroelectric capacitors // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V.73. – p.1973-1975.
16. Prosandeev S.A., Raevski I.P., Bunin M.A. Comment on “Conduction states in oxide perovskites: Three manifestation of Ti^{3+} ” // Phys. Rev. B. – 2004. – V.70. – p.15701-1 – 2.

Яценко А.О., Євдокимов С.В., Яценко О.В. Особливості температурної залежності спонтанної поляризації кристалів BaTiO₃ із підвищеною концентрацією водню // Учені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. – 2008. – Серія «Фізика». – Т.21(60). - №1. – С.133-138.

Проведено дослідження температурної залежності спонтанної поляризації та піроелектричного коефіцієнта для сегнетоелектрика BaTiO₃ з підвищеною концентрацією водню. Показано, що величини P_0 та γ_1 у кристалі, що досліджувався, суттєво менше, ніж відомі значення. Виявлено наявність ненульової спонтанної поляризації при $T > T_C$ та обговорюються причини цього ефекту. Робиться припущення, що наявність іонів H⁺ у структурі кристала призводить до виникнення дефектних комплексів, включаючих полярон Ti³⁺ і OH⁻ групу.

Ключові слова: титанат барію, піроелектричний ефект, дефекти.

Yatsenko A.A., Yevdokimov S.V., Yatsenko A.V. Peculiarities of the temperature dependence of the spontaneous polarization of BaTiO₃ crystals with high hydrogen concentration // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2008. – Series «Fizika». – V.21(60). - №1. – P.133-138.

Investigations of the temperature dependence of the spontaneous polarization and the pyroelectric coefficient for ferroelectric BaTiO₃ with high hydrogen concentration were carried out. It is shown, that the values of P_0 and γ_1 for the investigated crystal are essentially smaller, than the known ones. The presence of the remain spontaneous polarization at $T > T_C$ was found and the reasons of this effect are discussed It is supposed, that the presence of H⁺ ions in the crystal structure leads to the formation of specific defect complexes with inclusion of Ti³⁺ polaron and OH⁻ group.

Keywords: barium titanate, pyroelectric effect, defects.

Поступила в редакцію 7.11.2008 г.