

В. Д. Анцыгин
(Новосибирск)

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ КАЛИЙ-ТИТАНИЛ-ФОСФАТА

Монокристаллы калий-титанил-фосфата KTiOPO_4 (КТР) являются новым перспективным материалом для нелинейных оптических преобразований и обладают не только высокими коэффициентами нелинейности, но и большими допустимыми плотностями светового потока вплоть до $\sim 900 \text{ МВт/см}^2$ [1—4]. Установлено также, что кристаллы КТР обладают суперионной проводимостью [5, 6] и являются сегнетоэлектриками [7—9]. Поскольку коэффициенты оптической нелинейности и эффективность преобразования излучения в КТР тесным образом связаны со спонтанной поляризацией P_s и ее распределением в объеме материала, то любые методы исследования ее поведения в зависимости от технологии изготовления образца и его предьстории позволяют получить независимую информацию о нелинейных свойствах и качестве кристаллов.

Вместе с тем многие физические свойства КТР еще не исследованы, что объясняется как отсутствием образцов высокого качества, так и сложностью измерений необходимых физических величин.

Так, высокая катионная проводимость KTiOPO_4 маскирует многие процессы, связанные с сегнетоэлектрическим упорядочением, и не позволяет проводить измерения, например, сегнетоэлектрических и пироэлектрических свойств кристаллов стандартными методами. Поэтому в литературе имеются лишь данные о сегнетоэлектрических свойствах КТР, полученные из температурной зависимости диэлектрической проницаемости вдоль полярной оси кристалла — $\epsilon_{33}(T)$.

Аномалия $\epsilon_{33}(T)$ в окрестности $T \approx 934 \text{ }^\circ\text{C}$ связывается с существованием в этой области сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода [7—9]. Измерения температурной зависимости интенсивности генерации второй гармоники позволили авторам работы [4] установить качественный температурный ход спонтанной поляризации — $P_s(T)$, а знание значений электрооптических коэффициентов при комнатных температурах дало грубую оценку ее величины [3]: $P_s(300 \text{ K}) \approx 0,17 \text{ Кл/м}^2$.

В данной работе впервые представлены результаты исследования пироэлектрических свойств монокристаллов калий-титанил-фосфата и их связи с диэлектрическими свойствами.

Измерения пироэлектрических и диэлектрических свойств КТР выполнены на образцах площадью $(25—100) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ и толщиной 0,5—2,5 мм, изготовленных из кристаллов, выращенных раствор-расплавным методом [10]. В качестве электродов использовались слои $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$, полученные методом ВЧ-распыления, а также металлические пленки из Au, Ag или Cr, осажденные на образцы из КТР методом термического напыления.

Методы диэлектрических, пироэлектрических и термоэлектрических измерений. Измерения емкости и проводимости образцов КТР выполнялись в режиме "слабого" измерительного поля $E_{из}$ в диапазоне температур 80—1300 К на частотах 10^3 Гц (цифровой мост Е 7—8, $E_{из} < 50 \text{ В/м}$) и 10^6 Гц (мост Е 7—12, $E_{из} \leq 0,1 \text{ В/м}$).

Пироэлектрические измерения в области температур 290—330 К выполнялись методом низкочастотной синусоидальной модуляции температуры, позволяющим получить абсолютные значения пироэлектрического

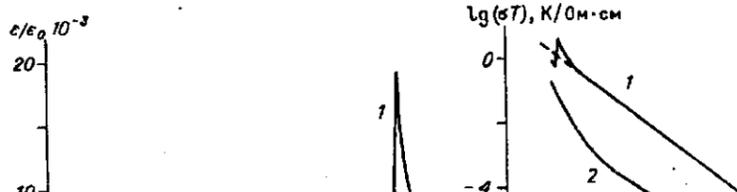


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости КТР на частоте 10^6 Гц по полярной оси кристалла — ϵ_{33} (1) и по оси $x(y)$ — ϵ_{22} (2)

Рис. 2. Температурная зависимость проводимости кристаллов KTiOPO_4 на частоте 10^6 Гц по оси c — σ_{33} (1) — и по оси x — σ_{22} (2)

коэффициента γ . Методика и техника пьезоэлектрических измерений этим методом описаны ранее [11, 12].

Для измерения пьезоэлектрического отклика в широком температурном интервале (80—1300 К) использовался динамический метод, но регистрировалось не пьезоэлектрическое напряжение, как в обычном способе, а ток с учетом его фазы. Для нагревания образца при динамическом методе измерений применялось излучение CO_2 -лазера (ЛГ-75, $W \approx 1$ Вт). Регистрация пиротока осуществлялась с помощью селективного нановольтметра "Упірап-232 В". Во всем используемом температурном интервале импеданс нагрузки был много меньше импеданса образца.

Для определения типа основных носителей заряда в КТР использовались измерения термоЭДС, возникающей при создании градиента температуры по толщине образца. Термоэлектрические измерения проводились в области температур 90—350 К методом низкочастотной температурной модуляции. Измерения при комнатных температурах также проводились по методике и на установке, предложенной нами ранее [13]. Измерения при низких температурах выполнены на специально разработанной измерительной головке. В этих измерениях исследуемый образец помещается между двумя сапфировыми стержнями, выполняющими роль теплопроводов. На стержнях помещены две катушки, которые выполняют роль нагревателей. Поочередное пропускание тока через эти катушки с периодом $\tau \geq 400$ с и скважностью 2 позволяет создавать однородный по толщине образца градиент температуры, меняющийся во времени по синусоидальному закону. Конструкция измерительной головки обеспечивает максимальную симметрию как тепловых, так и электрических процессов относительно средней плоскости образца. Это позволяет значительно уменьшить неоднозначность в интерпретации результатов термоэлектрических измерений, связанную с накоплением объемных зарядов, встроенной поляризации и т. п. Одновременные измерения термоэлектрического напряжения V , разности температур на основных плоскостях и средней температуры образца позволяют выделить полезный сигнал и получить зависимость коэффициента Зеебека S от средней температуры: $S(T) = (\Delta V / \Delta T) \tau$. Более подробно методика и экспериментальная техника термоэлектрических измерений будут представлены в работе, посвященной специально этим вопросам.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Характерные зависимости диэлектрической проницаемости КТР от температуры по полярной оси кристалла (ϵ_{33}) и перпендикулярно ей (ϵ_{22}) показаны на рис. 1. Полученные данные для $\epsilon_{33}(T)$ хорошо коррелируют с результатами работы [4—6] и подтверждают существование у монокристаллов

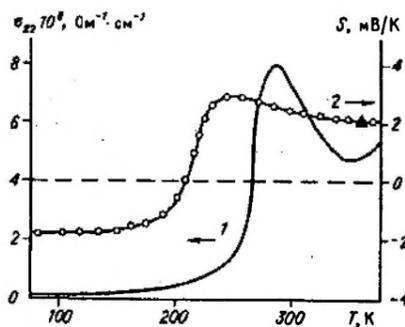
калий-титанил-фосфата фазового перехода второго рода в окрестности $T \approx 1210$ К. Поведение диэлектрической проницаемости $\epsilon_{22}(T)$ носит более сложный характер и обнаруживает слабую аномалию в окрестности фазового перехода. Ширина пика $\epsilon_{33}(T)$, а также поведение $\epsilon_{22}(T)$ существенным образом зависят от качества кристаллов и степени их монокристалличности. Степень монокристалличности определялась как по величине интегрального пьезоэлектрического коэффициента, так и по его распределению по площади образца. Сильная частотная зависимость величины и формы $\epsilon_{33}(T)$ и $\epsilon_{22}(T)$, наблюдаемая в интервале температур 300—900 К, а также их прямая корреляция с изменениями проводимости $\sigma_{33}(T)$ и $\sigma_{22}(T)$ в том же температурном интервале указывают на значительный вклад в $\epsilon(T)$ движения свободных носителей заряда даже при частотах $\sim 10^6$ Гц.

На рис. 2 представлены типичные температурные зависимости проводимости КТР, построенные в координатах $\lg(\sigma T) - 10^{-3}/T$. Из кривой 1 видно, что в интервале температур 220—1050 К для проводимости вдоль полярной оси кристаллов $\sigma_{33}(T)$ выполняется зависимость

$$\sigma_{33}(T) = (\sigma_0/T)\exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

где σ_0 — постоянная, не зависящая от температуры; k — постоянная Больцмана; $E_a = 0,35 \pm 0,03$ эВ — энергия активации. Как известно [14], выражение (1) характерно для ионных проводников и твердых электролитов, и, следовательно, его выполнение для образцов КТР указывает на ионный тип проводимости в данном температурном интервале. Рост $\sigma_{33}(T)$ при $T > 1000$ К коррелирует с изменениями $\epsilon_{33}(T)$ и отражает увеличение диэлектрических потерь, которое может быть связано с разупорядочением полярного состояния при подходе к области фазового перехода. Температурная зависимость проводимости на переменном токе по оси x (или y) σ_{22} (см. рис. 2, кривая 2) существенно отличается от температурного поведения σ_{33} , что связано с более сложным процессом переноса заряда в плоскости кристаллов КТР, перпендикулярной полярному направлению. На рис. 3 более подробно показаны результаты измерений проводимости $\sigma_{22}(T)$ и термоЭДС $S(T)$ в области температур 80—380 К. Как видно из рис. 3 (кривая 1), на зависимости $\sigma_{22}(T)$ наблюдается широкий максимум при $T \approx 280$ К. При этом на зависимости термоЭДС от температуры (кривая 2) наблюдается смена знака для основных носителей заряда: при $T > 210$ К проводимость p -типа, при $T < 210$ К протекание тока обусловлено в основном носителями n -типа. Измерения термоЭДС вдоль полярной оси хотя и осложняются присутствием вклада от пьезоэффекта, однако однозначно указывают на отсутствие смены знака $S(T)$ в этой области. Следует отметить, что основными носителями заряда n -типа являются, по-видимому, электроны, поскольку

Рис. 3. Температурные зависимости проводимости КТР σ_{22} (1) и термоЭДС S (2) вдоль оси $x(y)$:
темный треугольник — значения S , полученные методом низкочастотной модуляции температуры с помощью термоэлемента



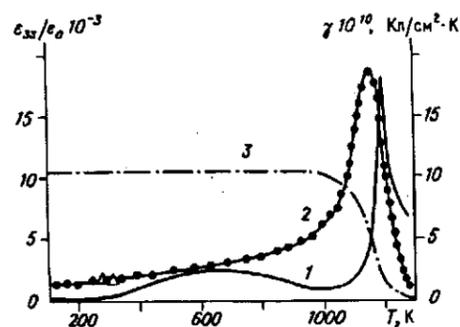


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{33} (1, 10^3 Гц), пьезоэлектрического коэффициента γ (2) и спонтанной поляризации P_s (3, расчет): темная точка — значения γ , полученные динамическим методом; светлый треугольник — результаты измерений γ методом низкочастотной синусоидальной модуляции температуры

изменений $S(T)$ и проводимости практически не наблюдается. При проводимости n -типа, обусловленной анионами кислорода и/или кислородными вакансиями, изменения в $S(T)$ и $\sigma(T)$ должны были бы наблюдаться. Таким образом, поведение $\sigma_{33}(T)$, $\sigma_{22}(T)$ и термоЭДС в области 220—300 К указывает на значительные изменения, происходящие в кристаллах КТР. Эти изменения сопровождаются не только переходом в суперионное состояние проводимости по оси c , но и перестройкой электронной подсистемы. Влияние этой перестройки в полярном направлении не проявляется, поскольку $\sigma_{33}(p) \gg \sigma_{33}(n)$, но заметно по осям x , y в области температур, где $\sigma_{22}(n) \approx \sigma_{22}(p)$.

Результаты пьезоэлектрических измерений представлены на рис. 4 (кривая 2). Для сравнения на рисунке показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_{33} на частоте 10^3 Гц (кривая 1).

Зависимость пьезоэлектрического коэффициента от температуры $\gamma(T)$ нормирована на абсолютные значения $\gamma(298 \text{ К})$ и $\gamma(323 \text{ К})$, полученные методом низкочастотной температурной модуляции. Типичные значения пьезокоэффициента монокристаллов КТР при комнатной температуре составляют $\gamma(298 \text{ К}) = (2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$ Кл/см² · град.

Сравнение $\epsilon_{33}(T)$ и $\gamma(T)$ показывает, что, во-первых, для $\gamma(T)$ характерен более широкий максимум в области фазового перехода, смещенный на 30—50 К относительно максимума диэлектрической проницаемости в сторону меньших температур, и, во-вторых, в отличие от $\epsilon_{33}(T)$ на $\gamma(T)$ в области температур 300—1000 К заметного подъема не наблюдается. Это означает, что в данной температурной области катионы калия практически не влияют на полярное состояние калий-титанил-фосфата, хотя и обеспечивают большую ионную проводимость.

Из термодинамики сегнетоэлектриков известно [15], что вне окрестности фазового перехода

$$\gamma = \beta \epsilon_{33} P_s, \quad (2)$$

где P_s — спонтанная поляризация; β — коэффициент, не зависящий от температуры и связывающий электрическое поле E и электрическое смещение D при $T > T_c$ соотношением $E = \beta(T - T_c)D$. Используя (2), можно определить качественное температурное поведение спонтанной поляризации:

$$P_s(T) \approx \gamma(T) / \beta \epsilon_{33}(T). \quad (3)$$

Температурная зависимость спонтанной поляризации, полученная из экспериментальных значений $\gamma(T)$ и $\epsilon_{33}(T)$, представлена на рис. 4

(кривая 3). Следует отметить, что поведение $P_s(T)$ при $T \geq 1150$ К изображено в значительной мере условно из-за нарушения соотношения (2) в области фазового перехода. Кроме того, неконтролируемые изменения теплоемкости образцов КТР в этой области приводят к изменению величины пироотклика в динамическом методе измерений, что также отражается на форме $P_s(T)$.

Используя соотношение $E \approx \beta(T - T_c)\epsilon_{33}E$ при $T > T_c$, а также экспериментальные данные для $\epsilon_{33}(T)$, из построения зависимости $1/\epsilon_{33}$ как функции $(T - T_c)$ найдем $\beta \approx (7 - 8) \cdot 10^{-6} \text{К}^{-1}$. Такие значения β , согласно (3), дают оценку величины спонтанной поляризации $P_s(293 \text{ К}) = (18 - 22) \cdot 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$.

Полученная оценка спонтанной поляризации меньше значений, рассчитанных из электрооптических измерений ($17 \cdot 10^{-6}$) [3], что хорошо согласуется с результатами работы [16] ($P_s \approx 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ Кл/см}^2$ при $T = 80 \text{ К}$).

Таким образом, сопоставление полученных экспериментальных данных о величине и температурной зависимости пироэлектрического коэффициента кристаллов калий-титанил-фосфата с изменениями диэлектрических свойств в том же температурном интервале показывает, что:

— КТР, действительно, обладает сегнетоэлектрическим фазовым переходом второго рода в окрестности $\sim 1210 \text{ К}$;

— катионы калия, обеспечивающие суперионный механизм проводимости вдоль полярной оси кристалла при их однородном распределении по объему, практически не влияют на его сегнетоэлектрическое состояние;

— пироэлектрический коэффициент КТР при комнатной температуре составляет $\sim 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ Кл/см}^2 \cdot \text{град}$, а величина спонтанной поляризации достигает значений $(18 - 22) \cdot 10^{-7} \text{ Кл/см}^2$.

Автор благодарен Е. Г. Цветкову и А. М. Юркину за предоставленные образцы кристаллов КТР, а также С. А. Петрову за помощь в разработке и изготовлении головки для низкотемпературных термоэлектрических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александровский А. Л., Ахманов С. А., Дьяков В. А. и др. Эффективные нелинейно-оптические преобразователи на кристаллах калий-титанил-фосфата // Квантовая электроника.—1985.—12, N 7.
2. Zumsteg F. C., Bierlein J. D., Gier T. E. $\text{K}_2\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$: a new nonlinear optical material // J. Appl. Phys.—1976.—47, N 11.—P. 4980.
3. Bierlein J. D., Arweiler C. V. Electro-optic and dielectric properties of KTiOPO_4 // Appl. Phys. Lett.—1986.—49, N 15.—P. 917.
4. Воронкова В. И., Яновский В. К. Рост из раствора в расплаве и свойства кристаллов группы KTiOPO_4 // Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат.-лы.—1988.—24, N 2.
5. Калесинская В. А., Павлова Н. И., Рез И. С. и др. Диэлектрические свойства нового нелинейного оптического кристалла KTiOPO_4 // Литов. физ. сб.—1982.—22, N 5.
6. Яновский В. К., Воронкова В. И. Электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов KTiOPO_4 // ФТТ.—1985.—27, N 7.
7. Леонов А. П., Воронкова В. И., Стефанович С. Ю. и др. Свидетельства сегнетоэлектрического перехода в кристаллах KTiOPO_4 // Письма в ЖТФ.—1985.—11, N 2.
8. Воронкова В. И., Яновский В. К., Леонов А. П. и др. Сегнетоэлектрический переход в кристаллах KTiOPO_4 // Письма в ЖТФ.—1985.—11, N 9.

9. Яновский В. К., Воронкова В. И., Леонов А. П. и др. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов группы KTiOPO_4 // ФТТ.—1985.—27, N 8.
10. Цветков Е. Г., Фатеев В. М. Исследование особенностей выращивания объемных монокристаллов титанил-фосфата-калия (КТР) модифицированным методом Чохральского // Тез. докл. 7-й Всесоюз. конф. по росту кристаллов.—М., 1988.—Т. 2.
11. Antsigin V. D., Egorov V. M., Kostsov E. G. et al. Ferroelectric properties of thin strontium barium niobate films // Ferroelectrics.—1985.—63.—P. 235.
12. Анцыгин В. Д., Косцов Э. Г., Соколов А. А. Пироэлектричество в тонких сегнетоэлектрических пленках // Автометрия.—1986.—N 2.
13. Antsigin V. D., Petrov S. A., Nuriev E. I. Determination of dominant charge carriers in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals // Sol. St. Commun.—1990.—74, N 6.—P. 529.
14. Shahi K. Transport studies on superionic conductors // Phys. St. Sol. A.—1977.—41.—P. 11.

УДК 537.226.4:539.16.043

Х. Вебер, Г. Ж. Гринвалдс, С. С. Диндун, Х. Клима,
А. А. Круминя, А. Н. Рубулис, А. А. Спрогис, У. А. Улманис,
Х. Швабл, А. Р. Штернберг

(Вена, Австрия — Рига — Саласпилс, Латвия)

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ЦТСЛ X/65/35

Введение. Прозрачная сегнетоэлектрическая керамика (ПСК) является перспективным материалом для создания оптоэлектронных устройств, включающих электрооптические модуляторы света для различных функциональных целей [1, 2]. В ряде применений требуется работа этих приборов в условиях радиационного фона. Изучение процессов радиационного повреждения ПСК, кроме практической важности, имеет большой научный интерес с точки зрения материаловедения. Кроме того, прозрачная сегнетоэлектрическая керамика, и в особенности хорошо известная система цирконат — титанат свинца, легированный лантаном (ЦТСЛ X/Y/Z, X = La, Y = Zr, Z = Ti), является модельным материалом при исследовании размытых фазовых переходов.

Многие основные свойства сегнетоэлектрических материалов, и в частности оптические и электрооптические свойства, определяются дефектами типа кислородной вакансии, перераспределением вакансий между A- и B-положениями в кристаллической решетке, а также добавками ионов переходных металлов [3]. Воздействие облучения позволяет изменять дефектную структуру контролируемым образом и создавать в материале дефекты нового типа. Предварительные результаты наших исследований по влиянию облучения на ПСК были опубликованы ранее [4—6] и анализировались в [7]. В данной работе мы представляем изменения свойств ЦТСЛ X/65/35 под действием облучений разного типа. Особое внимание уделяется полученным впервые результатам по изменению оптических свойств ПСК под действием реакторных нейтронов.

Экспериментальная часть. Эксперименты выполнены на керамических образцах ЦТСЛ состава X/65/35 (X = 4,5—10,5 ат. % La). Образцы