

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ KNbO_3

© 2013 Т.А. Мерделина, С.В. Барышников

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 11.03.2013

Исследованы температурная и частотная зависимости диэлектрической проницаемости и $\text{tg } \delta$ проводящих монокристаллов KNbO_3 , допированных Sm. Показано, что наличие свободных носителей приводит к значительному росту как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Действительная часть диэлектрической проницаемости при охлаждении после прогрева до парафазы существенно меньше, чем при нагреве, в то время как для $\text{tg } \delta$ наблюдается обратная зависимость. Ключевые слова: сегнетоэлектрик, фазовый переход, диэлектрическая проницаемость.

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сегнетоэлектрикам – полупроводникам связан с сосуществованием в этих материалах сегнетоэлектрических и полупроводниковых свойств. Вклад энергии электронной подсистемы в свободную энергию решетки приводит к ряду принципиально новых физических явлений в таких кристаллах.

В микроскопическом аспекте наличие проводимости в сегнетоэлектрике может приводить к изменениям температуры Кюри, температурного гистерезиса, спонтанной поляризации, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств [1-3].

В макроскопическом аспекте влияние проводимости на свойства сегнетоэлектрических кристаллов сводится к экранированию спонтанной поляризации, связанному с ним приэлектродному распределению потенциала и особенностям динамики доменных границ. В проводящих кристаллах происходит фазовый переход Векслер-Либерман-Рид – типа [4], поскольку уменьшение поля деполяризации достигается не разбиением на домены, а экранированием поля доменов свободными зарядами [1, 4]. Таким образом, электропроводность сегнетоэлектриков представляет интерес не только сама по себе, но и как фактор, приводящий к изменению свойств сегнетоэлектриков.

Данная работа посвящена исследованию влияния свободных носителей заряда на диэлектрические свойства проводящих кристаллов ниобата калия.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ниобат калия является сегнетоэлектриком первого рода, с точкой Кюри вблизи 435°C . В

Мерделина Татьяна Александровна, аспирантка кафедры физики. E-mail: biofirm@mail.ru

Барышников Сергей Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики.

E-mail: svbar2003@list.ru

процессе охлаждения кристаллы KNbO_3 обнаруживают ту же последовательность фазовых переходов, что и BaTiO_3 . Полярная фаза ниже 435°C обладает тетрагональной симметрией, при 225°C симметрия становится ромбической и при -10°C – ромбоэдрической [1,3]. Все эти фазовые переходы являются переходами первого рода и обнаруживают заметный температурный гистерезис. Величина P_s в тетрагональной фазе составляет $\sim 26 \cdot 10^{-6} \text{к/см}^2$.

Для исследования влияния проводимости на диэлектрические свойства ниобата калия нами использовались номинально чистые кристаллы KNbO_3 (образец 1) и кристаллы с добавкой Sm (0,05 – 0,2 at %), выращенные по методу Чохральского. Удельная проводимость образцов при комнатной температуре составляла: $0,63 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ – образец 2; $2,3 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ – образец 3; $20,5 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ – образец 4. В качестве электродов применялась In-Ga паста.

Для измерения электрических характеристик применялся цифровой измеритель иммитанса E7-25 с частотным диапазоном 25 Гц – 1 МГц (базовая погрешность при измерении емкости – 0,15 %). Измерения проводились в режиме нагрева и охлаждения, в пределах от 50 до 450°C . Температура фиксировалась электронным термометром Center 340 с хромель-алюмелевой термопарой, точность определения температуры составляла около $0,2^\circ \text{C}$.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе выполнения работы были проведены исследования частотной зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь при комнатной температуре и зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ от температуры на частотах 10^4 , 10^5 и 10^6 Гц.

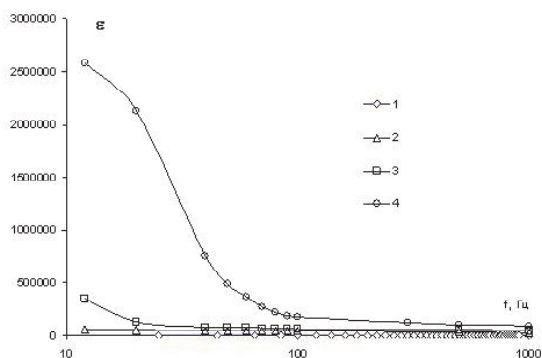


Рис. 1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости образцов KNbO_3 с примесью Sm, имеющих различную концентрацию свободных носителей заряда

На рис. 1 представлена зависимость диэлектрической проницаемости образцов от частоты внешнего поля. Можно заметить, что на низких частотах ($25 - 10^3$ Гц) $\epsilon'(\omega)$ растет с увеличением концентрации носителей заряда и уменьшается с ростом частоты поля. Тангенс диэлектрических потерь в исследованном диапазоне частот имеет немонотонный характер (рис. 2). Максимум $\text{tg } \delta(\omega)$ с увеличением концентрации носителей сдвигается в сторону более высоких частот.

Температурный ход диэлектрической проницаемости для номинально чистого ниобата калия и проводящего образца KNbO_3 показан на рис. 3. Как следует из графика, наличие проводимости приводит к значительному росту действительной части диэлектрической проницаемости. Причем при нагревании она значительно больше, чем при охлаждении, эта разница растет с увеличением удельной проводимости образцов. Кроме этого, действительная часть диэлектрической проницаемости существенно зависит от частоты измерительного поля, и при нагреве на температурном

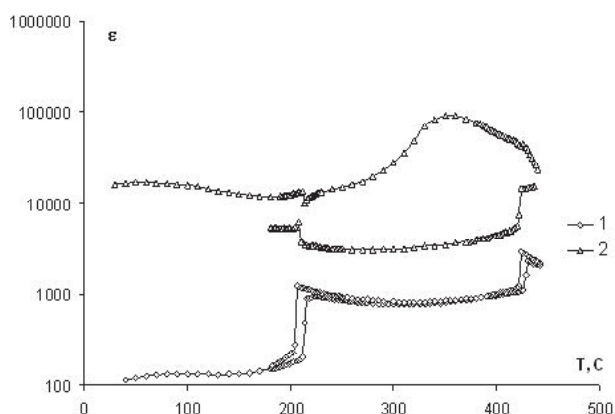


Рис. 3. Температурный ход $\epsilon'(T)$ для чистого KNbO_3 (образец 1) и образца с Sm (образец 2) на частоте 10 кГц. Стрелками показан нагрев и охлаждение

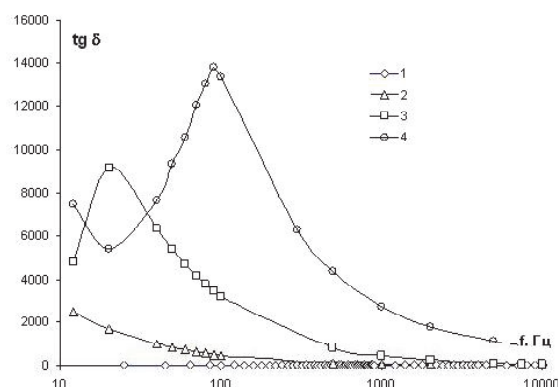


Рис. 2. Частотная зависимость тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ образцов KNbO_3 с примесью Sm, имеющих различную концентрацию свободных носителей

ходе $\epsilon'(T)$ при некоторых температурах ($355 - 360^\circ\text{C}$) наблюдается максимум (рис. 4). Для $\text{tg } \delta$ наблюдается обратная зависимость – он меньше при нагреве и больше при охлаждении.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные выводы эксперимента сводятся к тому, что: во-первых, наличие свободных носителей приводит к значительному росту как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости; во-вторых, для проводящих кристаллов наблюдается значительная частотная дисперсия проницаемости, которая отсутствует для чистых кристаллов KNbO_3 ; в-третьих, действительная часть диэлектрической проницаемости при охлаждении от парафазы до комнатной температуры существенно меньше, чем при нагреве, в то время как для $\text{tg } \delta$ наоборот; в-четвертых, при нагреве на температурном ходе $\epsilon'(T)$ на низких частотах перед точкой Кюри наблюдается максимум диэлектрической проницаемости.

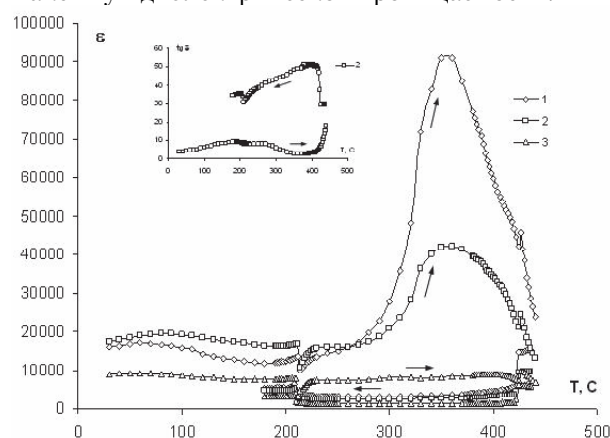


Рис. 4. Температурный ход $\epsilon'(T)$, при нагреве и охлаждении для KNbO_3 с Sm (образцов 2) на разных частотах: 1 – 10 кГц, 2 – 100 кГц, 3 – 1 МГц. На вставке показан температурный ход $\text{tg } \delta$ для на частоте 100 кГц. Стрелками показан нагрев и охлаждение

Для понимания полученных результатов следует учесть, что при наличии свободных носителей заряда в сегнетоэлектриках уменьшение поля деполяризации достигается не разбиением на домены, а экранированием поля доменов свободными зарядами. Если имеется монодоменный кристалл, то носители зарядов будут скапливаться на границах кристалла. В случае полидоменного образца свободные носители собираются на доменных границах, в результате чего появляется межслоевая поляризация. Объемный заряд на границах существенно повышает емкость электрического конденсатора, содержащего неоднородный диэлектрик [6, 7]. Количество зарядов, а следовательно, и величина этого вклада в эффективную диэлектрическую проницаемость будет пропорциональна спонтанной поляризации и площади доменных границ.

Большие значения диэлектрической проницаемости на низких частотах приводят к большим временам релаксации $\tau = \epsilon_0 \epsilon' / \sigma$, чем и обусловлена низкочастотная дисперсия и максимум для $\text{tg } \delta(\omega)$. Исходя из формулы Дебая, получаем:

$$\omega_{\text{tg max}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (1)$$

Однако, в данном случае диэлектрическая проницаемость среды будет определяться через t , которое в свою очередь есть функция диэлектрической проницаемости. Учет этого факта приводит к уравнению относительно $\epsilon'(\omega)$ отличного от стандартной формулы Дебая.

Если нагревать образец до температуры Кюри, то при уменьшении P_s и изменении доменной структуры в данном месте кристалла остается след в виде объемного заряда. При этом присутствует два процесса: первый – увеличение смещения зарядов в поле при уменьшении спонтанной поляризации; второй – “рассасывание” освободившегося заряда, в результате чего имеет место первоначальное возрастание и последующее уменьшение $\epsilon_{\text{эф}}$ перед фазовым переходом.

В парафазе доменные границы, а следова-

тельно, и межслоевая поляризация исчезают. При охлаждении кристалла ниже точки Кюри происходит появление доменных границ, но за счет больших времен натекания зарядов межслоевая поляризация не успевает полностью сформироваться, в результате чего измерения показывают уменьшение действительной части диэлектрической проницаемости. А наличие несвязанных зарядов приводит к возрастанию тангенса диэлектрических потерь.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали исследования, наличие носителей заряда в сегнетоэлектрических кристаллах приводит к возникновению межслоевой поляризации с большими временами релаксации. В результате наблюдается отличие диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении, а также частотная дисперсия.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки (проект №2.401.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики–полупроводники М.: Наука, 1976. 408 с.
2. Особенности диэлектрических аномалии в $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}(\text{Ga})$ в районе сегнетоэлектрического фазового перехода / С.В. Барышников, А.С. Барышников, А.Ф. Баранов, В.В. Маслов // ФТТ. 2008. Т.50, №7. С.1270-1273.
3. Yanovskii V.K. Phase Transitions and Properties of Doped KNbO_3 Crystals // Physica status solidi (a). 1984. Vol. 81, Issue 1. P. 399–406.
4. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария М.: Наука, 1974. 295 с.
5. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы [пер. на русский под ред. Л.А. Шувалова]. М.: Мир. 1965. 555 с.
6. Изменение области существования несоизмерной фазы в сегнетоэлектрическом композите $(\text{NaNbO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ / Е.Ю. Королева, Т.А.Трохан, С.В. Барышников // Научнотехнические ведомости СПбГПУ. Физикоматематические науки. 2012. №2. С. 22– 26.
7. Виногооров А.П. Электродинамика композитных материалов. М.: УРСС, 2001. 208 с.

EFFECT OF FREE CARRIERS ON DIELECTRIC PROPERTIES OF CRYSTALS KNbO_3

© 2013 T.A. Meredelina, S.V. Baryshnikov

Blagoveshchensk State Pedagogical University

The temperature and frequency dependences of the dielectric constant and $\text{tg } \delta$ conductive crystals KNbO_3 , doped with Sm, are researched. It is shown that the presence of free carriers leads to a significant increase in both the real and imaginary parts of the dielectric constant. The real part of the dielectric constant during cooling after heating to the paraphase, is significantly less than during heating, while for $\text{tg } \delta$ an inverse relationship is observed.

Keywords: ferroelectric phase transition, dielectric constant.

Tatiana Meredelina, Graduate Student at the Physics Department. E-mail: biofirm@mail.ru
Sergey Baryshnikov, Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Physics Department
E-mail: svbar2003@list.ru