Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 537.226

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Н.Н. Большакова, О.В. Большакова, В.В. Иванов, Т.И. Иванова, Е.М. Семенова

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Тверь, ул. Желябова, 33

semenova.em@tversu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.169

Аннотация: Представлены результаты исследования процессов переполаризации ниобийсодержащих кристаллов титаната бария в изменяющихся методом коммутаций электрических полях. Установлено, что время перестройки сегнетоэластической доменной структуры в 30–40 раз меньше времени переключения полной поляризации кристалла, что свидетельствует о том, что основное время переключения кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ определяется изменением его сегнетоэлектрической 180° доменной структуры.

Ключевые слова: процессы переключения, доменная структура, титанат бария, поляризационно-оптический метод, эффект Баркгаузена.

1. Введение

Раскрытие механизма возникновения сегнетоэлектрических явлений важно для выяснения природы и характера различных межатомных взаимодействий в кристаллах, развития теории фазовых переходов и диэлектриков. Сегнетоэлектрики нашли широкое применение для изготовления малогабаритных конденсаторов, пьезоэлементов, пироэлектрических приёмников лучистой энергии, нелинейных ёмкостных элементов, модуляторов лазерного излучения, параметрических генераторов и т. д.

Титанат бария ($BaTiO_3$) оказался удобным материалом для научных исследований и технического применения, так как он имеет достаточно высокую точку Кюри (около $T = 120^\circ\text{C}$), а также хорошую механическую прочность и химическую стойкость. Большинство применяемых в современной технике пьезоэлементов изготовлены на основе титаната бария с различными добавками [1,2].

Легирование кристаллов $BaTiO_3$ приводит к образованию твердого раствора и влияет на характеристики элементарной ячейки, процессы переполаризации, доменную структуру и температуру фазового перехода. Достаточно много работ посвящено исследованию процессов переключения беспримесного титаната бария [1-3]. Переключательные свойства кристаллов $BaTiO_3$, содержащих различные лиганды изучены в меньшей степени. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о процессах перестройки сегнетоэлектрической и сегнетоэластической доменных структур ниобийсодержащих монокристаллов титаната бария под воздействием электрических полей.

Исследования проведены методами электрического эффекта Баркгаузена и поляризационно-оптическим. Наблюдение доменной структуры осуществлялось в направлении $[001]$ в проходящем поляризованном свете при комнатной температуре ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Изменение электрического поля, направленного по $[001]$, соответствовало ступенчатому прохождению все возрастающих частных, а затем и полных петель диэлектрического гистерезиса (метод коммутаций) [1].

Объектами исследования выбраны кристаллы $\text{BaTiO}_3:\text{Nb}^{5+}$, выращенные методом Ремейки в расплаве KF и содержащие 0,1; 0,3 и 0,9 мол. % примеси в расплаве.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена исходная доменная структура исследуемых кристаллов. В случае кристаллов BaTiO_3 она состоит из крупных a - и c -доменных блоков (см. рис. 1 а); c -доменные области имеют темный цвет, а a -домены в немонахроматическом поляризованном свете окрашены в разные цвета. В ниобийсодержащих образцах образуется мелкая a -доменная структура с незначительной долей c -доменов (см. рис. 1 б-г).

Рис. 1. Изображения исходных доменных структур кристаллов $\text{BaTiO}_3:\text{Nb}^{5+}$ при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – $c = 0$ мол.%,; б – $c = 0,1$ мол.%, в – $c = 0,3$ мол.%, г – $c = 0,9$ мол.%.

Визуально наблюдаемая a – доменная структура одновременно является сегнетоэлектрической и сегнетоэластической [4, 5], c – доменная 180° структура поляризационно-оптическим методом в направлении $[001]$ неразличима, поэтому ее переключение изучено методом эффекта Баркгаузена.

Результаты исследования процессов реполяризации кристаллов беспримесного титаната бария и $BaTiO_3:Nb^{5+}$ ($c=0,9$ мол.%) методом коммутаций приведены на рис. 2. Для образцов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ ($c=0,1$ мол.% и $c=0,3$ мол.%) характер зависимостей $N(E)$ не имеет существенных отличий от приведенных на рис. 2 б. Полевые зависимости числа скачков переключения $N(E)$ проходят через максимумы при $E \sim 1,5-2$ кВ·см⁻¹. Это свидетельствует о том, что при изменении электрического поля, соответствующего одноступенчатому прохождению возрастающих частных, а затем и полных петель диэлектрического гистерезиса, существует пороговая скорость изменения электрического состояния кристалла, выше которой скачкообразные процессы реполяризации с ростом напряженности поля играют все меньшую роль.

Рис. 2. Полевые зависимости числа скачков переключения, полученные для ниобийсодержащих кристаллов $BaTiO_3$ при $T = 25^\circ C$: а – $c = 0$ мол.%, б – $c = 0,9$ мол.%,.

На рис. 3. представлены результаты исследования времени переключения кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ в различных электрических полях. Время перестройки доменной структуры фиксировалось по длительности следования скачков Баркгаузена. Видно, что кривые $t(E)$ проходят через максимумы в полях от 0,5 до 4 кВ·см⁻¹. При этом времена переключения кристаллов в полях противоположных направлений неодинаковы, что

свидетельствует о наличии в образцах внутреннего поля.

Рис. 3. Полевые зависимости времени переключения, полученные для ниобийсодержащих кристаллов $BaTiO_3$ при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – $c = 0$ мол.%, б – $c = 0,1$ мол.%, в – $c = 0,3$ мол.%, г – $c = 0,9$ мол.%.

Таблица 1. Времена перестройки сегнетоэластической t_c и сегнетоэлектрической t_B доменных структур кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ в поле напряженностью $E = 5\text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$.

$c, \text{ мол.}\%$	$t_c, \text{ с}$	$t_B, \text{ с}$
0	5	80
0,1	4	120
0,3	4	160
0,9	5	200

При изменении электрического поля от 0,1 до 4 $\text{кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ время переключения сегнетоэлектрической структуры возрастает от 0,1 до (250–350) с. С дальнейшим ростом поля до 16 $\text{кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ оно существенно

уменьшается. Визуально наблюдаемая доменная структура перестраивается значительно быстрее: в указанных выше полях этот процесс заканчивается за (6–10) с. Это свидетельствует о том, что основное время переключения кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ определяется изменением его сегнетоэлектрической 180° доменной структуры, которая поляризационно-оптическим методом в направлении $[001]$ не выявляется.

В Таблице 1 приведены результаты измерений времен перестройки сегнетоэластической и сегнетоэлектрической доменных структур кристаллов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ в поле напряженностью $E = 5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$, где c – концентрация Nb^{5+} мол.%, t_c – время перестройки сегнетоэластической доменной структуры, t_B – время следования скачков Баркгаузена. Видно, что эти времена отличаются более, чем на порядок. С ростом концентрации примеси различие в значениях t_c и t_B существенно возрастает, что свидетельствует об увеличении внутреннего поля кристаллов.

Известно, что скачки переключения, соответствующие перестройкам сегнетоэлектрической и сегнетоэластической доменных структур, имеют различные формы и характеристики [6]. В работе регистрация импульсов осуществлялась с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) на основе платы серии L-783, которая хорошо удовлетворяет требованиям, предъявляемым к установке по исследованию быстропротекающих процессов (время импульса $5 \cdot 10^{-4}$ с). Для проведения исследований использовалась программа «PowerGraph» производства ЗАО «Л-Кард».

Рис. 4. Типичный вид скачков переключения, полученный для ниобийсодержащих кристаллов $BaTiO_3$ при $T = 25^\circ\text{C}$.

На рис. 4 приведен типичный вид скачков Баркгаузена для

ниобийсодержащих кристаллов титаната бария. Виден крутой фронт нарастания импульса и релаксационный спад, которые связываются с переполаризацией сегнетоэлектрических доменов [1, 4]. Куполообразных импульсов, ответственных за переключение сегнетоэластической доменной структуры, нами не обнаружено.

В Таблице 2 для исследуемых кристаллов приведены следующие результаты: размер скачка ΔP_m , его длительность τ_m , объем, переполаризующийся при одном скачке ΔV_m , доли общих объемов образцов, переключающихся при одном скачке δ и при прохождении кривой поляризации η .

Таблица 2. Параметры скачков переключения для кристаллов $BaTiO_3 : Nb^{5+}$

c , мол.%	$\Delta P_m, 10^{-14}$ Кл·см	$\Delta V_m, 10^{-9}$ см ³	τ_m , мкс	$\delta, 10^{-4}$ %	η , %
0	1,0	0,8	0,4	0,5	2,0
0,1	1,3	1,1	0,3	0,2	1,0
0,3	0,8	1,05	0,4	0,7	2,5
0,9	1,2	1,1	0,4	0,7	9,0

Для кристаллов беспримесного титаната бария в литературе [1] приводятся следующие значения параметров скачков переключения, полученные осциллографическим методом: $\Delta P_m = 5 \cdot 10^{-13}$ Кл·см, $\Delta V_m = 10^{-8}$ см³ и $\tau_m = 10^{-4}$ с, которые отличаются на порядок, а длительность – на два порядка. Это связано с тем, что в работе использовался более чувствительный метод измерений (АЦП).

Известно [1], что скачки переполаризации следуют не только в момент приложения к образцу электрического поля, но и при его неизменном значении. Существование запаздывающих скачков Баркгаузена объясняется вязкостными явлениями в сегнетоэлектриках. Временные зависимости скачкообразной и полной поляризации кристалла носят аналогичный характер. Это позволяет рассчитать коэффициент диэлектрической вязкости кристаллов согласно соотношению:

$$\beta = E(t_2 - t_1) \left(\ln \frac{N_0 - N_1}{N_0 - N_2} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где N_0 – общее число скачков, вызванное приложением внешнего электрического поля E к деполяризованному образцу, N_1 и N_2 – число скачков, возникающих к моментам времени t_1 и t_2 соответственно.

На рис. 5 представлены полевые зависимости коэффициента диэлектрической вязкости, рассчитанные согласно (1) для исследуемых кристаллов. Видно, что значения коэффициентов диэлектрической

вязкости для образцов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ ($c = 0; 0,1; 0,3$ мол.%) монотонно возрастают в интервале $\beta = (0,2-50) \cdot 10^4$ с·кВ·см⁻¹ при изменении электрического поля от 0,1 до 15 кВ·см⁻¹. В случае образца, содержащего 0,9 мол.% Nb^{5+} коэффициент диэлектрической вязкости на порядок превосходит аналогичные значения для других концентраций примеси.

Рис.5. Полевые зависимости коэффициента диэлектрической вязкости, рассчитанные для ниобийсодержащих кристаллов $BaTiO_3$ при $T = 25$ °С: 1 – $c = 0$ мол.%, 2 – $c = 0,1$ мол.%, 3 – $c = 0,3$ мол.%, 4 – $c = 0,9$ мол.%.

3. Заключение

Установлено, что во всех исследованных ниобийсодержащих кристаллах титаната бария наблюдаются процессы переключения под воздействием электрических полей, изменяющихся от 0,1 до 14 кВ·см⁻¹.

В электрических полях, изменение которых соответствует одноступенчатому прохождению все возрастающих частных, а затем и полных петель диэлектрического гистерезиса (метод коммутаций) время перестройки сегнетоэластической доменной структуры в 30–40 раз меньше времени переключения полной поляризации кристалла. Это свидетельствует о том, что основное время переключения кристаллов титаната бария определяется изменением его сегнетоэлектрической 180° доменной структуры. Времена переключения кристаллов в полях противоположных направлений неодинаковы, что указывает на наличие в образцах внутреннего поля. С ростом концентрации примеси различие в значениях этих времен существенно возрастает, что свидетельствует об увеличении внутреннего поля кристаллов.

При изменении электрического состояния образцов $BaTiO_3:Nb^{5+}$ методом коммутации электрического поля существуют пороговые

скорости изменения их электрического состояния, начиная с которых скачкообразные процессы переполяризации играют все меньшую роль.

Время установления всей поляризации кристалла равно времени установления ее необратимой части, обусловленной скачками Баркгаузена. Длительность этого процесса существенно зависит от величины коэффициента диэлектрической вязкости. Значения коэффициентов диэлектрической вязкости для ниобийсодержащих кристаллов $BaTiO_3$ монотонно возрастают при увеличении напряженности внешнего электрического поля.

Библиографический список:

1. **Рудяк, В.М.** Процессы переключения в нелинейных кристаллах / В.М. Рудяк. – М.: Наука, 1986. – 244 с.
2. **Бурсиан, Э.В.** Нелинейный кристалл титанат бария / Э.В. Бурсиан. – М.: Наука, 1974. – 296 с.
3. **Фесенко, В.Г.** Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов / Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, А.Ф. Семенчев. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1990. – 185 с.
4. **Шувалов, Л.А.** Сегнетоэластики / Л.А. Шувалов // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1979. – Т. 43. – № 8. – С. 1554-1560.
5. **Большакова, Н.Н.** Процессы перестройки доменной структуры ниобийсодержащих кристаллов титаната бария / Н.Н. Большакова, О.В. Большакова, В.В. Иванов и др. // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 6. – С. 1064-1066.
6. **Иванова, Т.И.** Исследование особенностей перестройки доменной структуры в монокристаллах $NaH_3(SeO_3)_2$ под воздействием внешнего электрического поля методом эффекта Баркгаузена / Т.И. Иванова // Известия АН СССР. Серия физическая. – 1981. – Т. 45. – № 9. – С. 1621-1625.

References:

1. **Rudyak, V.M.** Processy pereklyucheniya v nelinejnyh kristallah / V.M. Rudyak. – M: Nauka, 1986. – 244 p.
2. **Bursian, E.V.** Nelinejnyj kristall titanat bariya / E.V. Bursian. – M.: Nauka, 1974. – 296 p.
3. **Fesenko, V.G.** Domennaya struktura mnogoosnyh segnetoelektricheskikh kristallov / E.G. Fesenko, V.G. Gavrilyachenko, A.F. Semenchov. – Rostov n/D: Izd-vo Rost. un-ta, 1990. – 185 p.
4. **Shuvalov, L.A.** Segnetoelastiki / L.A. Shuvalov // Izvestiya ANSSSR. Seriya fizicheskaya. – 1979. – V. 43. – no. 8. – P. 1554-1560.
5. **Bolshakova, N.N.** Processy perestrojki domennoj struktury niobijsoderzhashchih kristallov titanata bariya / N.N. Bolshakova, O.V. Bolshakova, V.V. Ivanov i dr. // Fizika tverdogo tela. – 2006. – V. 48. – I. 6. – P. 1064-1066.
6. **Ivanova, T.I.** Issledovanie osobennostej perestrojki domennoj struktury v monokristallah $NaH_3(SeO_3)_2$ pod vozdejstviem vneshnego elektricheskogo polya metodom effekta Barkhausen / T.I. Ivanova // Izvestiya ANSSSR. Seriya fizicheskaya. – 1981. – V. 45. – no. 9. – P. 1621-1625.

NIOBIUM-CONTAINING BARIUM TITANATE CRYSTALS SWITCHING PROCESSES

N.N. Bolshakova, O.V. Bolshakova, V.V. Ivanov, T.I. Ivanova, E.M. Semenova
Tver State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.169

Abstract: The results of research of the processes of polarization of niobium-containing crystals of barium titanate in changing electric fields are presented. It has been established that the time for reorganization of the ferroelastic domain structure is 30–40 times shorter than the switching time of the total polarization of the crystal, which indicates that the main switching time of $BaTiO_3 : Nb^{5+}$ crystals is determined by the change in its ferroelectric 180° domain structure.

Keywords: *processes of switching, domain structure, barium titanate, polarization-optical method, Barkhausen effect.*

Большакова Наталья Николаевна — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Большакова Ольга Владимировна — магистр физики, кафедра физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванов Владимир Васильевич — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Иванова Татьяна Ивановна — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Семенова Елена Михайловна — к.ф.-м.н., доцент кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Большакова Наталья Николаевна — Ph. D., Docent, Department of Condensed State Physics, Tver State University

Большакова Ольга Владимировна — Master of Science, Department of Condensed State Physics, Tver State University

Иванов Владимир Васильевич — Ph. D., Docent, Department of Condensed State Physics, Tver State University

Иванова Татьяна Ивановна — Ph. D., Docent, Department of Condensed State Physics, Tver State University

Семенова Елена Михайловна — Ph. D., Docent, Department of Condensed State Physics, Tver State University