

Э. Г. КОСЦОВ, Л. Д. ПОКРОВСКИЙ, Л. Н. СТЕРЕЛЮХИНА
(Новосибирск)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НИОБАТА СТРОНЦИЯ БАРИЯ

1. В работах [1, 2] при исследовании температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ в тонких сегнетоэлектрических пленках (BaTiO_3) обнаружено необратимое изменение кривой $\epsilon(T)$ во время термического циклирования. В частности, при нагревании имел место характерный для кристаллов температурный максимум ϵ , а при охлаждении ϵ уменьшалась по линейному закону. После проведения нескольких температурных циклов максимум на кривой $\epsilon(T)$ исчезал. В связи с этим в [2] предлагается выносить суждение о принадлежности материала конденсата к классу сегнетоэлектриков, исходя только из совокупности признаков, среди которых характерная для объемного образца зависимость $\epsilon(T)$ не изменяется от цикла к циклу.

В настоящей работе рассматриваются некоторые закономерности поведения кривой $\epsilon(T)$ при исследовании текстурированных слоев $\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ось C нормальна к плоскости подложки), полученных методом высокочастотного напыления, как описано ранее [3]. Отличие заключалось в использовании только кислородной среды. Толщина слоев 2—4 мкм, материал электродов — Pt, скорость роста пленки $3 \cdot 10^{-11}$ м/с, температура подложки 700—900°C. Измерение ϵ (величины емкости образца) производилось с использованием моста полной проводимости (Universal Bridge B221A), при этом применение синхронного детектора (КЗ-2) обеспечило непрерывную запись кривой $\epsilon(T)$ на двухкоординатном самопишущем приборе.

2. Исследуемые образцы можно условно разделить на две группы. Технологические условия, при которых изготавливались обе группы, были идентичны, за исключением давления кислорода.

Для первой группы, полученной при давлении кислорода $2-3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., характерно наличие максимума $\epsilon(T)$ и нелинейной зависимости ϵ от V_{\pm} (рис. 1, 2) непосредственно после изготовления, причем кривая $\epsilon(T)$ обнаруживает воспроизводимость при многократном термическом циклировании (рис. 1, а, кривая 1), а зависимость ϵ от V_{\pm} исчезает при $T > T_c$ (см. рис. 2, кривая б). Кроме того, так же, как и для кристаллов, имеет место сдвиг точки $\epsilon_{\text{max}}(T)$ в сторону больших T при приложении к образцу постоянной разности потенциалов вне зависимости от знака поля (см. рис. 1, а, кривые 2, 3).

Во второй группе образцов, полученных при давлении кислорода $6-9 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., величина ϵ нечувствительна непосредственно после приготовления к изменению температуры в широком диапазоне, включая и T_c (рис. 1, б, кривая 1). В этом состоянии образец не обнаруживает и других характерных для сегнетоэлектрика нелинейных свойств: изменение ϵ от напряженности электрического поля E как для E_{\sim} , так и для E_{\pm} .

Охлаждение нагретого до $T \geq T_c$ образца с воздействием на него напряжения определенной полярности приводит при последующем нагревании к появлению максимума на кривой $\epsilon(T)$ (см. рис. 1, б, кривая 2) в точке, соответствующей фазовому переходу в кристалле. Подобная операция может быть воспроизведена более 10^2 раз. Однако каждое снижение температуры образца в отсутствие поля сопровождается практически линейным изменением ϵ (см. рис. 1, б, кривая 4—AB), последующее же нагревание приводит к увеличению ϵ (кривая BA). Характерным моментом в данном случае является более выраженная по сравнению с кристаллом [4] униполярность: поляризация возможна только при одной полярности прикладываемого к образцу напряжения. Поляризованный образец обладает при $T < T_c$ нелинейными свойствами (см. рис. 2, кривая 5).

3. Термическое циклирование с наложением на образец постоянного электрического поля той полярности, которая приводит к поляризации, характеризуется не зависящей от числа циклов воспроизводимостью и наличием максимума $\epsilon(T)$, смененного в соответствии с величиной поля (см. рис. 1, б, кривая 3). Основные закономерности процесса поляризации образца состоят в следующем.

А. Проводимость образца в процессе поляризации возрастает на несколько порядков в зависимости от предыстории термической обработки. Характер возрастания тока через образец по мере увеличения числа циклов изменяется: первоначально это возрастание более медленное. Воздействие на образец при $T > T_c$ напряжения противоположной полярности и такой величины ($E > 5 \cdot 10^6$ В/м), при которой также начинается происходить возрастание тока, приводит вновь к более медленному изменению тока при поляризации.

Б. Величина ϵ , степень ее изменения в зависимости от T , размытие области фазового перехода зависит от скорости охлаждения подвергаемого поляризации об-

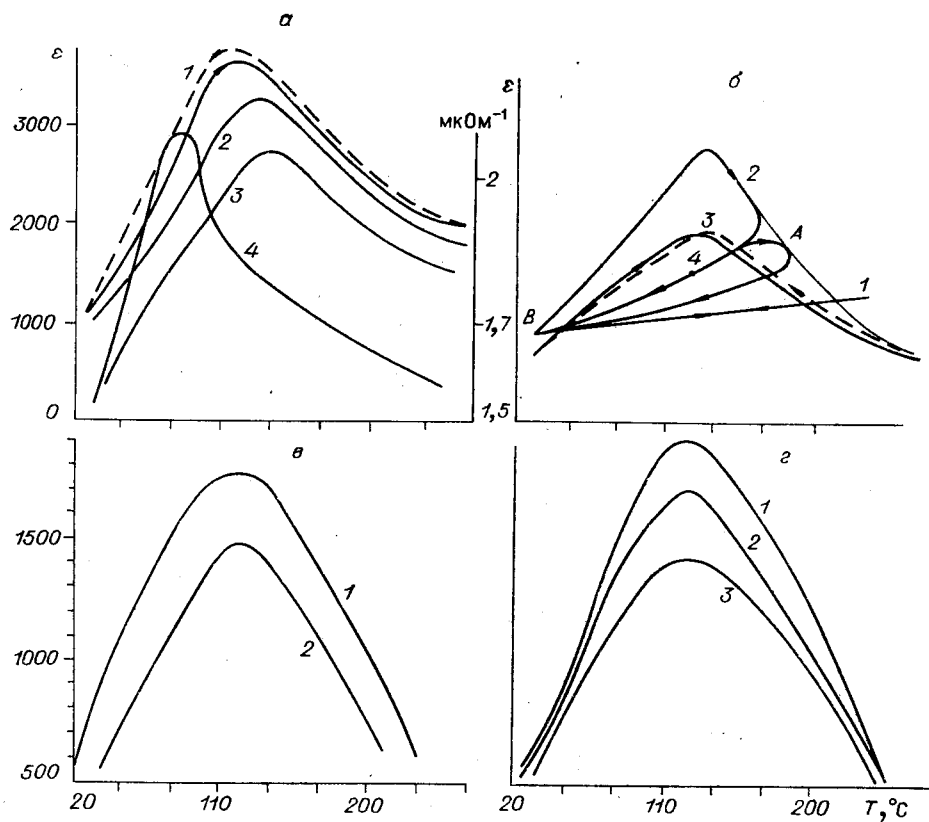


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов 11, 21, 32, 23 ($f = 500$ Гц):

а: 1 — температурный гистерезис; 2, 3 — в присутствии поля ($E = 5 \cdot 10^5$ В/м) разной полярности; 4 — изменение проводимости; б: 1, 2 — поведение $\varepsilon(T)$ до и после поляризации; 3 — в присутствии поля ($E = 6 \cdot 10^5$ В/м); 4 — остывание без поля; в: 1, 2 — скорость охлаждения образца в режиме поляризации 1 и 15 град/с соответственно; г: различная температура поляризации 1—3 — 300, 285, 230°C.

разца. При более медленном охлаждении сегнетоэлектрические свойства образца выражены более сильно (рис. 1, в).

В. Эффективность процесса поляризации определяется при всех прочих равных условиях температурой, при которой этот процесс проводился (см. рис. 1, г). Критерием завершения процесса служит насыщение величины тока (рис. 3).

При комнатной температуре в заполяризованном состоянии образец может находиться достаточно долго, по крайней мере, в течение нескольких суток величина ε изменяется незначительно; однако с увеличением T (без воздействия внешнего электрического поля) степень поляризации (величина ε) уменьшается. При наложении постоянного электрического поля максимум диэлектрической проницаемости так же, как и для кристаллов [5], смещается. Однако отличительным моментом в данном случае является то, что смещение, являясь более заметным, достигает 10—30° и может происходить в сторону как более высоких, так и более низких температур.

Энергия активации проводимости $E_{пр}$ (по постоянному току) в поляризованном образце до точки T_c составляет 0,025 эВ, после точки $T_c \sim 0,3$ эВ, такая же, как и при исследовании кристаллов.

Изменение величины тока в неполяризованном образце зависит от предыстории, точнее, от температуры T_n , до которой был нагрет образец и затем охлажден в отсутствие поля: чем выше T_n , тем больше значения $E_{пр}$.

4. Исследование микроструктуры конденсаторов $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Nb_2O_6$ (по методу углеродных реплик с оттением хромом) показало, что образцы первой и второй групп отличаются средними размерами зерен, которые составляют 2—3 и 0,04—0,05 мкм. Малые размеры зерен, соизмеримые с критическими размерами сегнетоэлектрического зародыша, обуславливают специфические свойства образцов второй группы. В этом плане процесс поляризации заключается в электрической перезарядке границ зерен, которые первоначально являются препятствием росту «зародышей». Унипо-

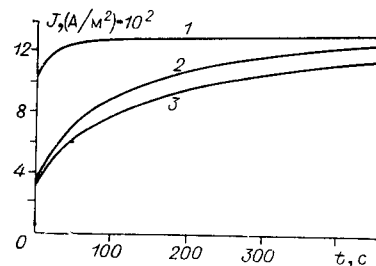
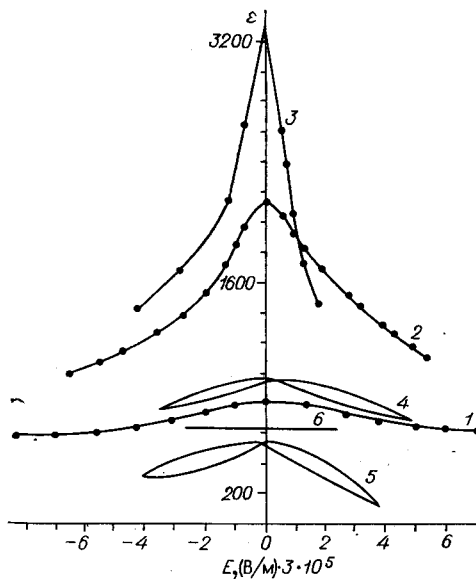


Рис. 3. Изменение во времени тока поляризации:

1—3 — температура поляризации 270, 210, 180°С соответственно для образца 21.

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля для образцов 33, 41:

1—3, 6 — различная температура образца первой группы (20, 63, 83, 173°С); 4 — снято в непрерывном режиме (цикл 100 с), $T=50^{\circ}\text{C}$ (первая группа); 5 — то же для образца второй группы, $T=20^{\circ}\text{C}$.

лярность процесса связана со следующими особенностями формирования сегнетоэлектрического слоя: наличие градиента температуры и электрического поля, направленных нормально к поверхности подложки, а также образование приповерхностного слоя в результате диффузионных явлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller E. K., Nicolson B. J., Frankcombe M. H. The vapor deposition of BaTiO_3 by grain evaporation method.— *Electrochem. Technology*, 1963, vol. 1, p. 158.
2. Марголин А. М., Дудкевич В. П., Зипалова В. Ф., Фесенко Е. Г. Экспериментальные признаки сегнетоэлектрического состояния тонких слоев вакуумных конденсаторов сложных окислов.— *ЖТФ*, 1978, т. 48, вып. 9, с. 1990—1992.
3. Baginsky J. L. a. o. Some peculiarities of strontium barium niobate films and their electrophysical properties.— *Ferroelectrics*, 1978, vol. 22, № 1—2, p. 783.
4. Ивлева Л. И., Кузьминов Ю. С. Получение, свойства, применение монокристаллов твердых растворов ниобата бария-стронция. (Обзор). Препринт № 93, М., изд. ФИАН, 1977, с. 18—19.
5. Glass A. M. Investigation of the electrical properties of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ with special reference to pyroelectric detection.— *J. Phys.*, 1969, vol. 40, p. 4699.

Поступило в редакцию
19 июня 1979 г.

УДК 535.42

Т. Г. ПЕНЧЕВА, М. П. ПЕТРОВ, С. И. СТЕПАНОВ
(Ленинград)

ДИФРАКЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНИЗОТРОПНЫХ ГОЛОГРАММ В LiNbO_3

Фоторефрактивные кристаллы типа LiNbO_3 сравнительно давно исследуются в связи с возможностью записи в них объемных фазовых голограмм с высокой эффективностью [1]. Однако в самое последнее время был выполнен ряд экспериментов, и в частности электрическое управление условиями дифракции [2, 3], не разрушающее считывание на измененной длине волны [4], показавших возможность значительного расширения сферы практических применений рассматриваемых кристаллов. Поскольку наблюдение указанных эффектов требует существенного изменения традиционной схемы голографической записи — считывания в LiNbO_3 [4], в настоящее время возникла потребность в более подробном исследовании эффек-