

# Эволюция доменной структуры в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Ce}$

© В.Я. Шур, Д.В. Пелегов, В.А. Шихова, Д.К. Кузнецов, Е.В. Николаева,  
Е.Л. Румянцев, О.В. Якутова, Т. Granzow\*

Уральский государственный университет,  
Екатеринбург, Россия

\* Institute of Materials Science, Darmstadt University of Technology,  
Darmstadt, Germany

E-mail: Vladimir.Shur@usu.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2009 г.)

Оптическая визуализация с одновременной регистрацией токов переключения использовалась для изучения эволюции доменной структуры в монокристаллах ниобата бария стронция ( $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ), легированных церием (0.22 mol.%) ( $\text{SBN}_{61}:\text{Ce}$ ). Показано, что в процессе переключения поляризации удастся наблюдать лабиринтовые структуры, что обусловлено локальным изменением коэффициента преломления при формировании микродоменов с заряженными доменными стенками. Утверждается, что оптические неоднородности наблюдаются только в областях, где происходит процесс переключения, в то время как оптически однородные области соответствуют областям, где переключение либо еще не началось, либо уже закончилось. Оригинальная математическая обработка полученных изображений и токов переключения была использована для количественной оценки процесса переключения поляризации.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Федерального агентства по образованию и CRDF BRHE (гранты № РНП 2.2.2.3.16019/Y5-P-05-10, РНП 2.2.2.3.100017/Y4-P-05-11 и РНП 2.2.2.3.10021/Y4-P-05-18), РФФИ (гранты № 08-02-90434-Укр-а, 05-02-19648-НЦНИЛ).

## 1. Введение

Интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям процессов переключения поляризации в монокристаллах одноосного релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $\text{SBN}_x$ ) обусловлен практическим применением этого материала в оптоэлектронике, пьезотехнике, нелинейной оптике и голографии [1–3] благодаря его высоким пьезоэлектрическим, электрооптическим, нелинейно-оптическим и пироэлектрическим коэффициентам [4,5].

Кристаллы SBN относятся к классу кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков со структурой тетрагональных калий-вольфрамовых бронз [1,6,7]. Сегнетоэлектрическая фаза кристаллов SBN принадлежит к полярному классу  $4mm$  с пространственной симметрией  $P4bm(C_{4v}^2)$ . Выше температуры Кюри пространственная группа  $P4bm$  трансформируется в неполярную группу  $P\bar{4}b2(D_{2d}^7)$ , имеющую точечный класс симметрии  $\bar{4}2m$  [1]. Вследствие тетрагональной симметрии кристаллов SBN в сегнетоэлектрической фазе доменная структура SBN состоит из доменов, разделенных  $180^\circ$ -доменными стенками.

Исследование процесса переключения поляризации монокристаллов SBN может проводиться как при помощи визуализации доменной структуры, так и при помощи измерения зависимости от времени интегральных характеристик, таких как ток и заряд переключения, пиросигнал, пьезосигнал, интенсивность рассеянного света [1,8–21]. Использование селективного химического травления и декорирования позволило с помощью опти-

ческой микроскопии наблюдать в монокристаллах SBN домены квадратной формы [1]. Позднее статическая доменная структура наблюдалась при помощи поляризационного микроскопа в образцах, вырезанных под углом  $45^\circ$  к полярной оси кристалла [8]. Было показано, что приложение электрического поля, превышающего пороговое значение, приводило к формированию в термически деполяризованных образцах доменоподобной структуры, состоящей из полос микронной ширины [8].

Использование сканирующей зондовой микроскопии позволило исследовать доменную структуру в монокристаллах SBN с высоким пространственным разрешением [9–13]. Нанодоменная структура в монокристаллах  $\text{SBN}_{61}$  была обнаружена при помощи микроскопии пьезоэлектрического отклика [11]. Позднее было показано, что в  $\text{SBN}:\text{Ce}$  (0.8–1.13 at.%) в определенном температурном интервале сосуществуют полярные нанодомены с противоположным направлением поляризации и неполярные включения [12,13]. При понижении температуры полярные нанодомены укрупняются, а доля неполярных областей уменьшается.

Формирование и рост доменных структур в монокристаллах SBN при приложении поля исследовались с помощью электрооптической микроскопии [14]. Электрооптическая микроскопия была также использована для визуализации эволюции доменной структуры в волокнах  $\text{SBN}_{61}:\text{Ce}$  (0.01 mol.%) [15].

Исследования процесса переключения поляризации в SBN проводились главным образом с помощью регистрации и анализа зависимости от времени инте-

гральных характеристик. Следует отметить серию работ [16–20], в которых особенности процесса переключения поляризации в чистых и легированных различными примесями монокристаллах SBN исследовались при воздействии как постоянных и переменных [16,17], так и импульсных полей [18]. Проводился анализ таких интегральных характеристик, как параметры петель диэлектрического гистерезиса, ток и заряд переключения, пиросигнал и интенсивность  $90^\circ$  рассеяния света [19,20].

В нашей работе представлены результаты исследования эволюции доменной структуры в SBN:Ce, полученные с помощью оригинального анализа результатов регистрации последовательности мгновенных оптических изображений и формы токов переключения.

## 2. Исследуемые кристаллы и методика эксперимента

В работе исследованы монокристаллы ниобата бари стронция  $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$ , легированные церием (0.22 mol%) (SBN61:Ce), предоставленные соавтором из Технического университета г. Дармштадт, Германия, и выращенные в Лаборатории роста кристаллов физического факультета университета г. Оснабрюк, Германия. Известно, что SBN61 является конгруэнтным [1] и обладает наилучшим оптическим качеством. Исследуемые образцы представляли собой тщательно отполированные пластины толщиной 0.53 mm, вырезанные перпендикулярно полярной оси. Перед измерениями образцы были термически деполяризованы посредством нагрева до  $210^\circ\text{C}$  и последующего охлаждения без приложения электрического поля.

Приложение электрического поля производилось с помощью ячейки с электродами на основе жидкого электролита (водопроводной воды), подробное описание которой приведено в [21]. Для одновременной регистрации токов переключения и мгновенных изображений области переключения образца использовалась экспериментальная установка, состоящая из поляризационного микроскопа CARL ZEISS LMA10, высоковольтного усилителя TREK 20/20C, измерительного блока, цифровой камеры Logitech iREZ i1300c, ЦАП-АЦП-платы PCI-6251 производства National Instruments и персонального компьютера [21,22].

Переключение поляризации осуществлялось серией биполярных прямоугольных импульсов поля, которые генерировались ЦАП-платой PCI-6251, управляемой оригинальным программным обеспечением. Импульсы, усиленные с помощью высоковольтного усилителя, подавались на образец с помощью модифицированной схемы Мерца [23]. Ток переключения рассчитывался из величины падения напряжения на измерительном сопротивлении, регистрируемой с помощью АЦП-платы PCI-6251.

Одновременно с измерением тока переключения цифровой видеокамерой регистрировалась последовательность мгновенных изображений области переключения образца, полученных с помощью оптического микроскопа в проходящем поляризованном свете (разрешение  $1280 \times 1024$ , частота 14 fps). Для компенсации статических дефектов изображения производилась обработка последовательности мгновенных изображений вычитанием первого кадра.

Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Для реализации практически полного переключения поляризации во всем объеме образца и получения большого количества мгновенных изображений переключение производилось серией биполярных прямоугольных импульсов поля длительностью 10 s и амплитудой 330 V/mm.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичная форма тока переключения и выборка из серии соответствующих мгновенных оптических изображений области переключения образца показаны на рис. 1 (штриховыми линиями на рис. 1, *a* указаны моменты времени, соответствующие приведенным изображениям). Можно заметить, что в начале процесса переключения основная часть области переключения оптически однородна. При дальнейшем переключении появляются изолированные оптически неоднородные области, при слиянии которых формируются лабиринтовые структуры. Дальнейшее переключение приводит к исчезновению лабиринтовых структур и формированию оптически однородных областей, подобных исходному состоянию.

Для количественного анализа процесса переключения поляризации была проведена статистическая обработка серии мгновенных изображений области переключения, состоящей из 900 000 отдельных фрагментов (пикселей). Для анализа степени оптической неоднородности изображения использовались гистограммы интенсивности  $N(I)$ . Примеры гистограмм, построенных для всей области переключения для разных моментов времени, приведены на рис. 2. До переключения гистограмма исходного оптически однородного изображения (серый фон) хорошо аппроксимируется функцией распределения Гаусса (рис. 2, *a*). Появление при переключении светлых и темных областей приводит к значительному уширению гистограммы (рис. 2, *b*).

В результате анализа гистограмм интенсивности мгновенных изображений была определена доля площади изображения  $s$ , на которой интенсивность отличается от интенсивности серого фона, по следующей методике.

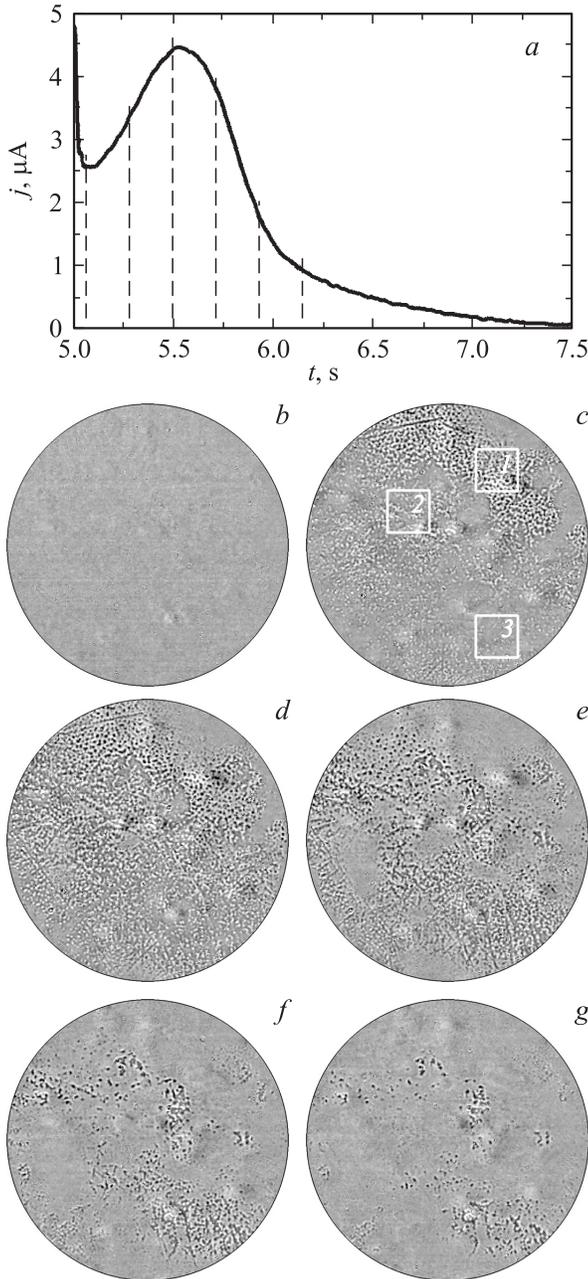
1) Для определения вклада серого фона проводилась аппроксимация функцией распределения Гаусса гистограммы интенсивности изображения области переключе-

чения до приложения поля (рис. 2, *a*)

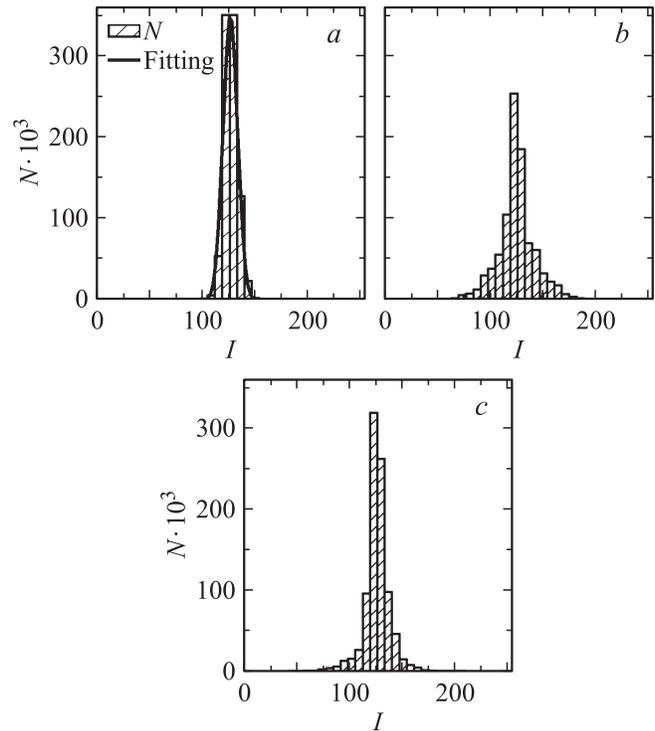
$$N(I) = N_0 + A \exp[-(I - I_c)^2 / (2\sigma^2)], \quad (1)$$

где  $N_0$  — линейная подставка,  $I_c$  — положение максимума функции распределения,  $\sigma$  — дисперсия интенсивности,  $A$  — параметр, определяющий высоту максимума.

2) Из аппроксимации определялись значения положения максимума  $I_c$  и полуширины  $\Delta I = \sigma(2 \ln 2)^{0.5}$ .



**Рис. 1.** Ток обратного переключения в SBN61:Ce при воздействии биполярного импульса электрического поля прямоугольной формы (*a*) и мгновенные изображения области переключения в моменты времени 5.07 s (*b*), 5.28 s (*c*), 5.50 s (*d*), 5.71 s (*e*), 5.93 s (*f*), 6.14 s (*g*) (указаны штриховыми линиями на части *a*). Амплитуда поля 330 V/mm. Диаметр области 1.07 mm.



**Рис. 2.** Гистограммы интенсивности мгновенных изображений до переключения (*a*), в моменты времени 5.50 s (*b*) и 5.93 s (*c*). На части *a* показана аппроксимация функцией Гаусса. Амплитуда поля 330 V/mm.

3) Величина  $s$  определялась как доля площади мгновенного изображения, для которой интенсивность находилась в интервалах:  $I < I_c - \Delta I$  и  $I > I_c + \Delta I$ .

Для сравнения зависимостей от времени величины  $s$  и тока переключения  $j$  рассматривались относительные изменения указанных параметров  $S(t)$  и  $J(t)$ , полученные по следующим формулам:

$$S(t) = (s(t) - s_0) / (s_{\max} - s_0), \quad (2)$$

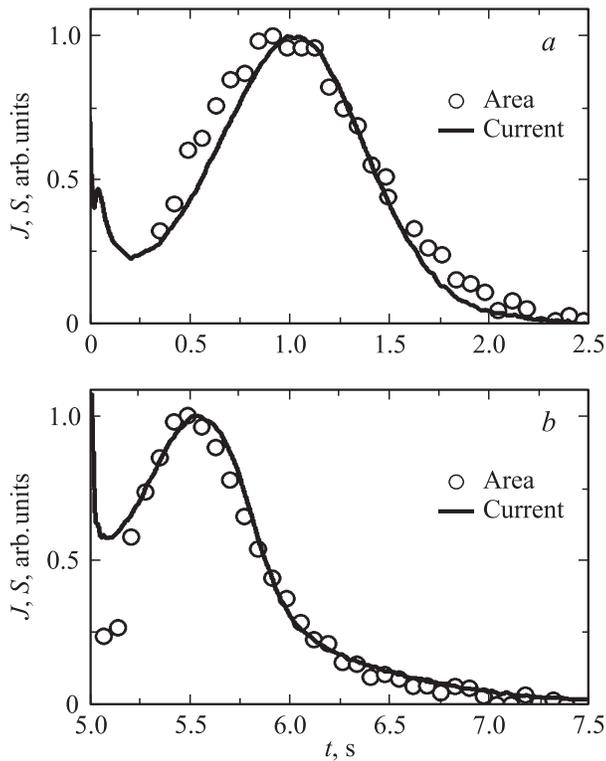
$$J(t) = (j(t) - j_0) / (j_{\max} - j_0), \quad (3)$$

где  $s_{\max}$  и  $s_0$  — максимальное и минимальное значения  $s(t)$ ,  $j_{\max}$  и  $j_0$  — максимальное и минимальное значения  $j(t)$ .

Сравнение относительного изменения тока переключения и доли площади изображения, на которой интенсивность отличается от интенсивности фона, для прямого и обратного переключения приведено на рис. 3.

Совпадение полученных зависимостей  $S(t)$  и  $J(t)$  может быть объяснено в рамках следующего подхода.

1) Оптическая однородность всей области под электродом перед приложением электрического поля обусловлена тем, что в результате термической деполяризации в монокристаллах SBN образуется трехмерная лабиринтовая нанодоменная структура [11,12], в которой отсутствуют оптически различные домены микроскопических размеров.



**Рис. 3.** Сравнение зависимостей от времени относительного изменения тока переключения  $J(t)$  (линия), доли площади изображения  $S(t)$ , на которой интенсивность отличается от интенсивности фона (точки), во время приложения прямоугольных импульсов поля для прямого (а) и обратного (б) переключения. Амплитуда поля 330 V/mm.

2) Появление изолированных оптически неоднородных областей в процессе переключения вызвано укрупнением лабиринтовой структуры до микронных размеров в результате роста и слияния нанодоменов. В результате поля, создаваемые заряженными доменными стенками, приводят к изменению коэффициента преломления за счет электрооптического эффекта, что позволяет визуализировать образующиеся структуры с помощью поляризационного микроскопа. Следует отметить, что существование лабиринтовых структур наблюдалось как в релаксорной PLZT-керамике [24], так и в монокристаллах одноосного сегнетоэлектрика германата свинца  $Pb_5Ge_3O_{11}$  с исходной доменной структурой [25].

3) Исчезновение оптических неоднородностей изображений на заключительной стадии переключения происходит за счет уменьшения концентрации заряженных доменных стенок при дальнейшем укрупнении доменов.

Таким образом, можно предположить, что оптически неоднородные области соответствуют областям, в которых происходит процесс переключения поляризации. При этом оптически однородные области соответствуют областям, где переключение либо еще не началось, либо уже закончилось. Иными словами, в процессе переключения происходит переход от начального состо-

яния из нанодоменов через промежуточное состояние из микродоменов в конечное состояние из макродоменов.

Для количественного описания процесса переключения экспериментальные зависимости  $S(t)$  и  $J(t)$  аппроксимировались модифицированной формулой Колмогорова-Авраами, предложенной для описания переключения поляризации в ограниченном объеме [26]. Предполагалось, что наблюдаемая эволюция доменной структуры обусловлена образованием и двумерным ростом микродоменов, причем образование микродоменов происходило в течение всего процесса переключения (так называемая  $\alpha$ -модель Колмогорова) [26]. В этом случае используется следующая зависимость доли переключенного объема от времени  $Q(t)$ :

$$Q(t) = 1 - \exp[-((t - \Delta t)/t_0)^3 (1 - (t - \Delta t)/t_m)], \quad (4)$$

где  $t_0$  — константа, связанная со временем переключения,  $t_m$  — константа, характеризующая взаимодействие растущих областей с границами объема,  $\Delta t$  — начало переключения.

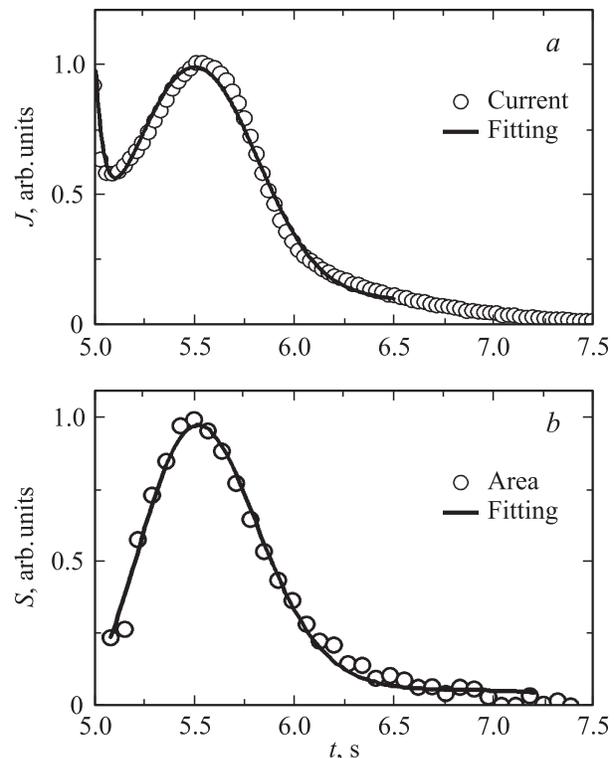
Для зависимости  $S(t)$  выполняется следующее соотношение:

$$S(t) = dQ(t)/dt. \quad (5)$$

Для тока переключения в прямоугольных импульсах поля дополнительно учитывался вклад тока зарядки сегнетоэлектрического конденсатора [23] (рис. 4)

$$J(t) = dQ(t)/dt + J_0 \exp(-t/t_1), \quad (6)$$

где  $t_1$  — время зарядки,  $J_0$  — величина тока зарядки.



**Рис. 4.** Аппроксимация  $J(t)$  функцией (6) (а) и  $S(t)$  функцией (5) (б). Амплитуда поля 330 V/mm.

**Таблица 1.** Значения констант, полученные при аппроксимации  $J(t)$  и  $S(t)$  (амплитуда поля 330 V/mm)

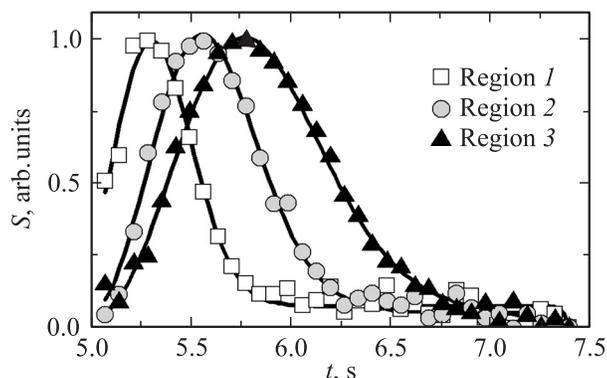
Константы, s	Прямое переключение		Обратное переключение	
	$J(t)$	$S(t)$	$J(t)$	$S(t)$
$t_0$	1.05	1.07	0.67	0.69
$t_m$	10	5.3	2.67	2.77
$\Delta t$	0.003	-0.03	-0.11	-0.11

**Таблица 2.** Значения констант, полученные при аппроксимации  $S(t)$  для фрагментов области переключения 1, 2 и 3 (рис. 1, c) для обратного переключения (амплитуда поля 330 V/mm)

Константы, s	Фрагмент 1	Фрагмент 2	Фрагмент 3
$t_0$	0.48	0.62	0.82
$t_m$	2.62	2.66	2.87
$\Delta t$	-0.14	-0.01	0.02

Значения констант  $t_0$ ,  $t_m$  и  $\Delta t$ , полученные в результате аппроксимации  $J(t)$  и  $S(t)$  для прямого и обратного переключения, приведены в табл. 1. Видно, что значения констант, полученные при анализе  $J(t)$  и  $S(t)$ , практически совпадают.

Важно отметить, что в отличие от тока переключения анализ мгновенных изображений открывает возможность исследования локального переключения в любом участке области переключения. В качестве примера был проведен анализ последовательностей квадратных фрагментов мгновенных изображений, площадь каждого из которых составляла  $150 \times 150 \mu\text{m}$  (1/52 от площади области переключения). Примеры зависимостей  $S(t)$  для обратного переключения для фрагментов 1, 2 и 3 образца, выделенных на рис. 1, c, показаны на рис. 5. Полученные в результате анализа значения констант  $t_0$  и  $t_m$  позволяют количественно характеризовать процесс



**Рис. 5.** Аппроксимация (линии)  $S(t)$  для фрагментов области переключения 1–3 (рис. 1, c) (точки) для обратного переключения. Амплитуда поля 330 V/mm.

пространственно неоднородного переключения, а также определить величину  $\Delta t$ , соответствующую началу переключения в заданном фрагменте (табл. 2).

## 4. Заключение

С помощью одновременной регистрации тока переключения и последовательности мгновенных оптических изображений области переключения изучен процесс переключения поляризации в монокристаллах релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария стронция, легированного церием (0.22 mol.%). Показано, что в процессе переключения в оптически однородной области появляются оптически неоднородные области с лабиринтовой структурой, которые постепенно исчезают при дальнейшем переключении. Наблюдаемое поведение объяснено как переход от начального состояния из нанодоменов через промежуточное состояние из микродоменов в конечное состояние из макродоменов. Таким образом, оптически неоднородные области соответствуют областям, где происходит переключение, а оптически однородные области — областям, где переключение еще не началось или уже закончилось. Для количественного анализа последовательности мгновенных изображений области переключения использовалась оригинальная математическая обработка. Показано, что относительное изменение тока и доли переключаемых областей практически совпадают. Продемонстрирована возможность исследования локального переключения в любом участке области переключения.

## Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [2] M.D. Ewbank, R.R. Neurgaonkar, W.K. Coy, J. Feinberg. J. Appl. Phys. **62**, 374 (1987).
- [3] C. Huang, R. Guo, A.S. Bhalla. Appl. Phys. Lett. **86**, 131 106 (2005).
- [4] R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross. Mater. Res. Bull. **21**, 893 (1986).
- [5] R. Guo, J.F. Wang, J.M. Povoа, A.S. Bhalla. Mater. Lett. **42**, 130 (2000).
- [6] A.M. Glass. J. Appl. Phys. **40**, 4699 (1969).
- [7] J.R. Oliver, R.R. Neurgaonkar, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **64**, 37 (1988).
- [8] H. Arndt, T.V. Dung, G. Schmidt. Ferroelectrics **97**, 247 (1989).
- [9] J.-G. Wang, W. Kleemann, Th. Woike, R. Pankrath. Phys. Rev. B **61**, 3333 (2000).
- [10] P. Lehnen, W. Kleemann, Th. Woike, R. Pankrath. Phys. Rev. B **64**, 224 109 (2001).
- [11] K. Terabe, S. Takekawa, M. Nakamura, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh, A. Gruverman. Appl. Phys. Lett. **81**, 11, 2044 (2002).
- [12] W. Kleemann, J. Dec, V.V. Shvartsman, Z. Kutnjak, Th. Braun. Phys. Rev. Lett. **97**, 065 702 (2006).

- [13] J. Dec, V.V. Shvartsman, W. Kleemann. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 212 901 (2006).
- [14] L. Tian, D.A. Scrymgeour, V. Gopalan. *J. Appl. Phys.* **97**, 114 111 (2005).
- [15] C. Huang, A. Bhalla, R. Guo. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 222 908 (2006).
- [16] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. *ФТТ* **42**, 7, 1296 (2000).
- [17] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, Т.Р. Волк. *ФТТ* **48**, 6, 1042 (2006).
- [18] Т.Р. Волк, Д.В. Исаков, Л.И. Ивлева. *ФТТ* **45**, 8, 1463 (2003).
- [19] A.I. Bezhanova, V.I. Silvestrov, T.A. Zeinalova, T.R. Volk. *Ferroelectrics* **111**, 299 (1990).
- [20] T. Volk, D. Isakov, N. Ivanov, L. Ivleva, K. Betzler, A. Tunyagi, M. Wohlecke. *J. Appl. Phys.* **97**, 074 120 (2005).
- [21] V. Ya. Shur, D.V. Pelegov, V.A. Shikhova, D.K. Kuznetsov, E.V. Nikolaeva, E.L. Rumyantsev, O.V. Yakutova, T. Granzow. *Ferroelectrics* **374**, 33 (2008).
- [22] V.Ya. Shur, I.S. Baturin, M.S. Nebogatikov, S.A. Negashev, A.I. Lobov, E.A. Rodina. *Ferroelectrics* **374**, 78 (2008).
- [23] W.J. Merz. *Phys. Rev.* **95**, 3, 690 (1954).
- [24] E.V. Nikolaeva, V.Ya. Shur, E.I. Shishkin, A. Sternberg. *Ferroelectrics* **340**, 137 (2006).
- [25] V.Ya. Shur, I.S. Baturin, E.L. Rumyantsev, D.V. Pelegov, E.A. Mingaliev, P.V. Samarin. *Ferroelectrics* **341**, 67 (2006).
- [26] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, S.D. Makarov. *J. Appl. Phys.* **84**, 1, 445 (1998).