

# Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика в области размытого фазового перехода

© В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, Т.Р. Волк

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

E-mail: glad@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2006 г.)

Приводятся результаты исследования петель диэлектрического гистерезиса фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция, легированного La и Ce, без освещения и при освещении мощностью  $0.22 \text{ mW/cm}^2$ . Исследования проведены в квазистатическом электрическом поле с частотой  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$  при различных температурах в области размытого фазового перехода. Освещение увеличивает амплитуду петли гистерезиса. Амплитуда и коэрцитивное поле уменьшаются при нагревании, и различие петель освещаемого и неосвещаемого кристаллов постепенно исчезает при приближении к температуре максимума диэлектрической проницаемости. Результаты измерений не противоречат предположению об экранировании фотоиндуцированными носителями заряда случайных внутренних полей релаксора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-02-17565 и 06-02-16644).

PACS: 77.84.Dy, 77.80.Dj

## 1. Введение

Релаксорные сегнетоэлектрики (релаксоры) как существенно неупорядоченные материалы имеют специфические особенности диэлектрических свойств. Фазовый переход в полярное состояние и температурная зависимость диэлектрической проницаемости в слабых электрических полях существенно размыты в широком интервале (температурная область Кюри) [1,2]. Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса для нескольких первых циклов изменения сильного электрического поля имеют характерные не совпадающие друг с другом незамкнутые траектории с уменьшающейся к следующему циклу изменения поля амплитудой поляризации. Через несколько циклов уменьшение амплитуды поляризации прекращается, и в дальнейшем петли начинают совпадать, т.е. становятся воспроизводимыми [3–6]. Наиболее вероятной причиной этих характерных для всех релаксоров диэлектрических аномалий, являющихся признаком и мерой их структурного беспорядка, может быть неоднородно распределенное в объеме кристалла по величине и направлению внутреннее смещающее поле  $E_i$ . Неоднородное поле  $E_i$  размывает фазовый переход в полярное состояние по температуре [1,2] и искажает локальную двухминимумную свободную энергию  $F$  кристалла как функцию поляризации, превращая ее в каждой точке объема в асимметричную (с различными величинами минимумов и гигантскими потенциальными барьерами между ними) [7]. В результате кристалл оказывается разделенным на мелкие области, которые находятся либо в долгоживущих метастабильных со-

стояниях с мелкими минимумами локальных  $F$ , либо в стабильных состояниях с глубокими минимумами  $F$ . Поэтому за время нескольких первых циклов переполяризации многие области кристалла успевают перейти в стабильные состояния и не участвуют в дальнейших процессах обращения поляризации, уменьшая ее амплитуду [3,4].

Известно, что многие физические свойства сегнетоэлектриков зависят от процессов экранирования внутренних полей деполяризации свободными равновесными или неравновесными носителями заряда — иначе говоря, от электрической проводимости [8]. В [5] экспериментально показано, что характерные аномалии поляризации и петель гистерезиса меньше для того состава релаксора ниобата бария-стронция (SBN), у которого больше темновая проводимость. Фоточувствительные релаксоры являются наиболее удобными объектами для наблюдения влияния электрической проводимости на процессы поляризации, поскольку можно изменять электрическую проводимость, регулируя интенсивность освещения образца. В [9–11] установлено, что в кристалле SBN с примесью Ce фотоактивное освещение увеличивает проводимость, амплитуду петель гистерезиса и времена релаксации поляризации, что можно рассматривать как результат экранировки случайных электрических полей свободными носителями заряда. В [9–11] измерения проводились при комнатной температуре. Цель настоящей работы — исследование квазистатических петель диэлектрического гистерезиса фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика в температурной области размытого фазового перехода.

## 2. Кристалл и методика измерения

Исследуемый кристалл  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  с концентрацией примесей 0.44 at.% La и 0.023 at.% Ce (SBN-0.61(La + Ce)) выращен по модифицированной методике Степанова в НЦЛМиТ ИОФ РАН [12]. Выбор состава определялся следующими соображениями: легирование SBN-0.61 примесью La приводит к значительному снижению температуры фазового перехода и увеличению его размытия (т.е. к усилению релаксационных свойств), а фотоактивная примесь Ce существенно увеличивает фотопроводимость для света сине-зеленой области спектра [10]. Вырезанный из кристалла образец представлял собой прямоугольную полированную пластину размером  $3 \times 2 \times 0.9$  mm. На грани, перпендикулярные самому короткому полярному направлению Z, серебряной пастой наносились электроды, к которым прикреплялись тонкие медные контакты, ведущие к измерительной схеме и источнику переменного электрического напряжения  $V$ . Образец располагался в криостате, позволяющем стабилизировать его температуру в интервале от  $-50$  до  $+60^\circ\text{C}$  с точностью  $0.05^\circ\text{C}$ . Вблизи образца внутри криостата монтировался светодиод, который при подключении к стандартному источнику тока Б5-50 мог обеспечить световой поток на образце до  $0.22 \text{ mW/cm}^2$  в области спектра 400–500 nm.

Поляризация  $P$  кристаллов определялась по величине электрического заряда  $Q$ , накапливаемого на его электродах и измеряемого в компенсационной установке, подробное описание которой приведено в [13]. Установка представляет собой равноплечий электрометрический мост, у которого в одном плече находится исследуемый образец, во втором — эталонная линейная емкость  $C$ , а в третьем и четвертом — источники напряжений: поляризующего образец  $V$  и компенсирующего электрический сигнал на образце  $v$ . Компенсация напряжения проводится автоматически. Измеряемая плотность заряда  $Q$  при этом равна

$$\Delta\sigma(t, E) = \Delta Q(t, E)/S = C\Delta v(t, E)/S = \Delta\sigma_p + \Delta\sigma_e, \quad (1)$$

$$\Delta\sigma_p = P(t, E), \quad \Delta\sigma_e = \Delta t(E/\rho),$$

где  $E = V/d$ ;  $d$  — толщина образца в полярном направлении  $z$ ;  $S$  — площадь электродов;  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление образца;  $P(t, E)$  — плотность поляризации образца в момент времени  $t$  в поле напряженности  $E$ ;  $\Delta\sigma_p$  — плотность заряда за счет изменения  $P$ ;  $\Delta\sigma_e$  — плотность заряда за счет электрической проводимости. Если сопротивление  $\rho$  велико, то величиной  $\Delta\sigma_e$  в (1) можно пренебречь, и вся измеряемая плотность заряда связана только с изменением поляризации. В случае фоточувствительных релаксоров величина  $\rho$  при освещении достаточно мала, и  $\Delta\sigma_e$  вносит значительный вклад в измеряемый заряд, поэтому в данном случае при определении поляризации кристалла поправку  $\Delta\sigma_e$  необходимо вычесть из результатов измерений.

Электрический заряд  $\Delta\sigma_e$  за счет электрической проводимости  $1/\rho$  и сопротивление  $\rho$  оценивались по данным измерений релаксации заряда в постоянном поле  $E = V/d$  на больших временах, когда релаксация  $P$  практически прекращается,  $\Delta\sigma_p \approx 0$  и зависимость  $\Delta\sigma_e$  от времени  $\Delta t$  представляет собой прямую линию. Иначе говоря, из экспериментальной зависимости  $\Delta\sigma(t, E)$  выделялась ее линейная составляющая. При регистрации петель гистерезиса на кристалл подавалось переменное пилообразное напряжение  $V$ , т.е. напряженность  $E$  изменялась линейно по времени  $t$ : сначала  $E = E_0 t$ , а затем (после достижения максимального значения  $E_m$ )  $E = E_m - E_0 t$ . Напряжение  $V$  изменялось в интервале от  $+300$  до  $-300$  V с шагом 1 V и промежутком 1 s. При этом зависимость заряда от  $E$  за счет проводимости, согласно (1), изменялась параболически

$$\sigma_e = \frac{E_m t_m}{2\rho} \left( \frac{E}{E_m} \right)^2, \quad E > 0;$$

$$\sigma_e = \frac{E_m t_m}{2\rho} \left[ 2 - \left( \frac{E}{E_m} \right)^2 \right], \quad E < 0. \quad (2)$$

Весь период изменения  $V$  составлял  $\sim 30$  min, что соответствует частоте  $5 \cdot 10^{-4}$  Hz. Диэлектрическая проницаемость измерялась в слабом электрическом поле 1 V/cm стандартным методом с помощью емкостного моста на частоте 1 kHz.

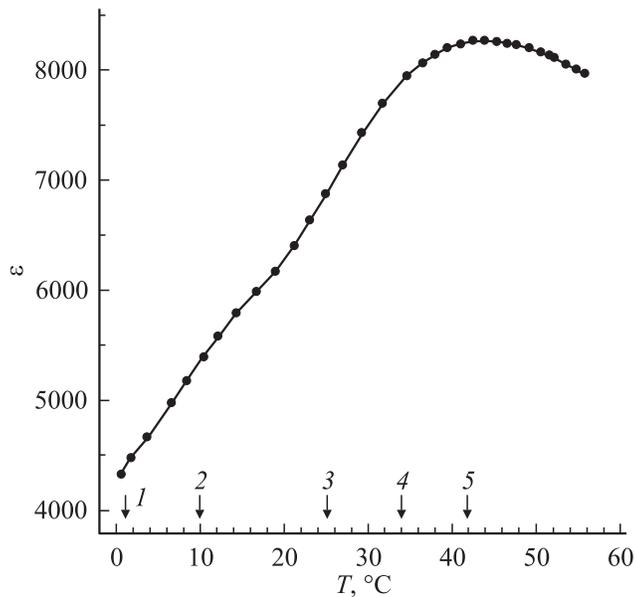
## 3. Результаты и обсуждение

Температурная область размытия фазового перехода релаксора проще всего определяется из данных измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . На рис. 1 приведена температурная зависимость  $\epsilon$  исследуемого кристалла при его освещении с плотностью мощности  $0.22 \text{ mW/cm}^2$ . Видно, что  $\epsilon$  имеет характерный для всех релаксоров широкий (по температуре) максимум. Температуры, при которых регистрировались квазистатические петли диэлектрического гистерезиса и оценивалось фотосопротивление  $\rho_{ph}$ , отмечены стрелками.

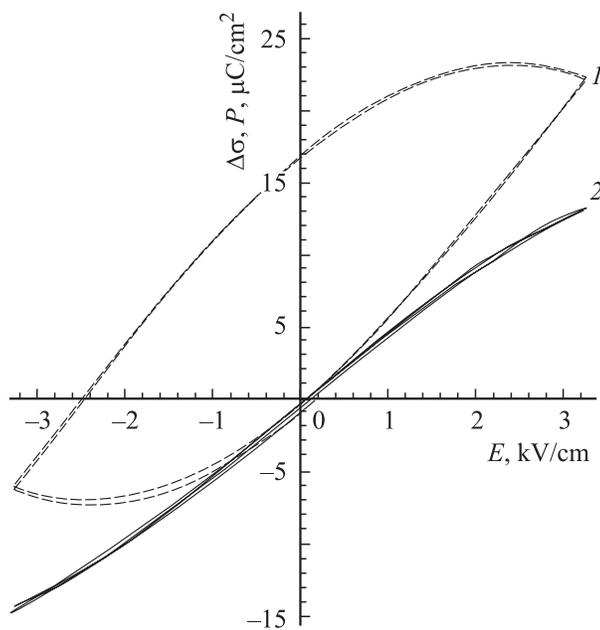
Фотосопротивление  $\rho_{ph}$  уменьшается при повышении температуры кристалла так же, как у всех фоточувствительных диэлектрических материалов. В таблице приводятся значения фотосопротивления  $\rho_{ph}$ , полученные по формуле (1) на основе данных по релаксации электрического заряда  $\Delta\sigma_e$  на больших временах. Оценки  $\rho_{ph}$  получены для всех температур, указанных на рис. 1, при

Фотосопротивление  $\rho_{ph}$ , оцененное для различных температур из данных по релаксации электрического заряда

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{ph} \cdot 10^{12}, \Omega \cdot \text{cm}$
1.1	0.14
10	0.12
25	0.11
34	0.09
41.8	0.08



**Рис. 1.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  кристалла SBN-0.61 с примесями La и Ce при освещении в диапазоне длин волн его полосы поглощения. Стрелками показаны температуры  $T$ , при которых регистрировались петли диэлектрического гистерезиса.  $T$ , °C: 1 — 1.1, 2 — 10, 3 — 25, 4 — 34, 5 — 41.8.



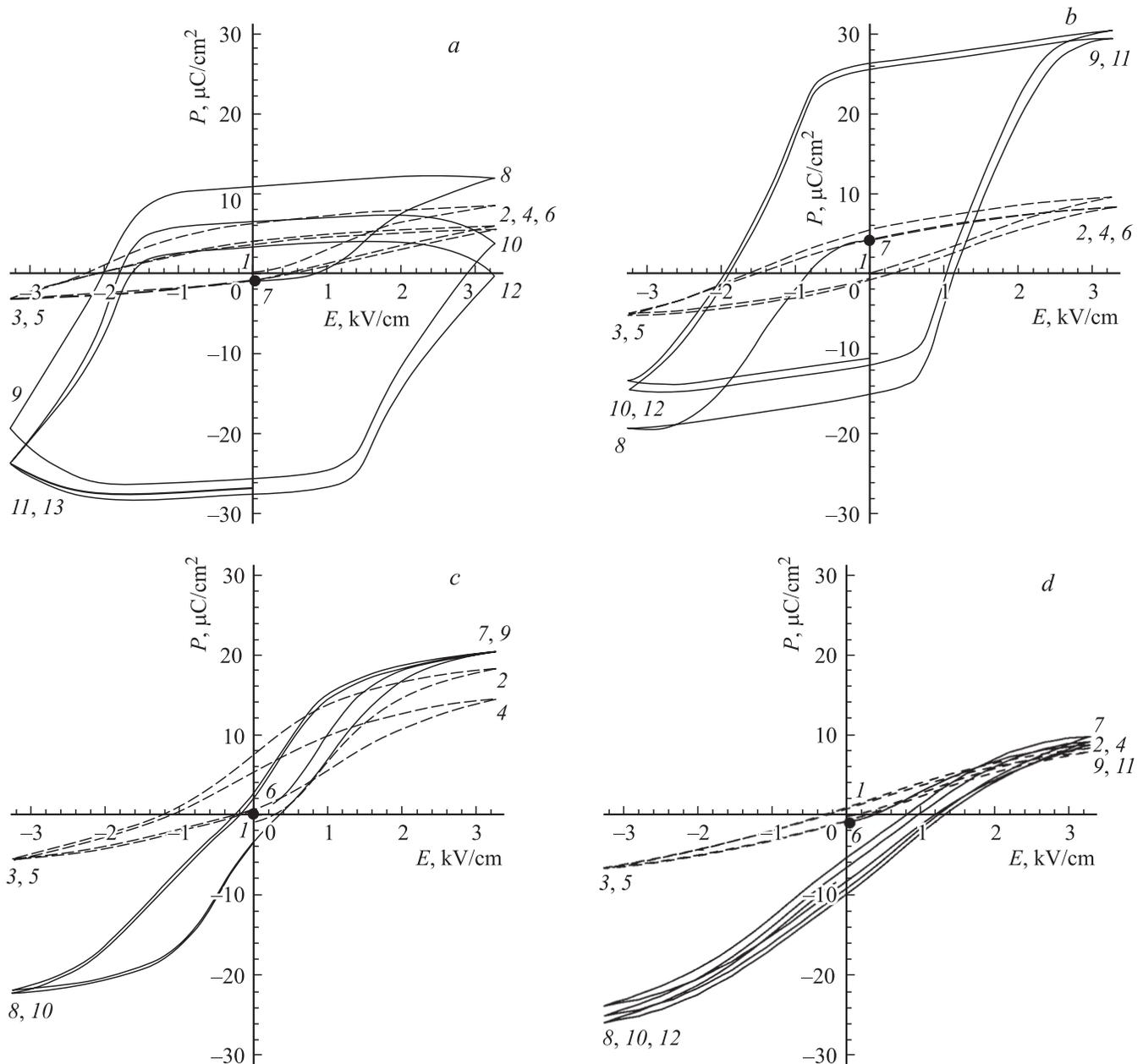
**Рис. 2.** Квазистатическая петля гистерезиса суммарного заряда  $\Delta\sigma$  (1) и поляризации  $P$  (2) кристалла SBN-0.61 с примесями La и Ce при освещении в температурной точке  $T = 41.8^\circ\text{C}$ .

которых измерялись петли гистерезиса в низкочастотных переменных электрических полях  $E$ . Электрическое сопротивление кристалла в темноте  $\rho_d = 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  при комнатной температуре по нашим оценкам настолько велико, что малой поправкой к проводимости  $\Delta\sigma_e$  при

расчете поляризации  $P$  по формуле (1) можно пренебречь, поскольку практически весь измеряемый заряд  $\Delta\sigma(t, E)$  в этом случае обусловлен только изменением  $P$ . Напротив, при освещении кристалла влияние добавочного заряда  $\Delta\sigma_e$ , накапливаемого в схеме за счет фотопроводимости, на результаты измерения существенно благодаря уменьшению электрического сопротивления.

На рис. 2 показаны результаты измерения петли гистерезиса зависимости полного заряда  $\Delta\sigma(E)$  от поля  $E$  для образца, облучаемого максимальной интенсивностью света, при температуре  $T = 41.8^\circ\text{C}$  (линия 1) и результаты расчета по этим данным зависимости поляризации  $P$  от  $E$  после учета поправки на электрическую проводимость (линия 2). Видно, что различие траекторий этих двух зависимостей действительно существенно. Зависимость  $\Delta\sigma(E)$  имеет определенную ширину и сдвинута в область положительных значений заряда по той причине, что процесс поляризации начинался при  $E > 0$  и через период изменения поля  $E$  полное значение составляющей заряда за счет проводимости равно нулю:  $\Delta\sigma_e = 0$  (см. (2)). Зависимость поляризации  $P(E)$  имеет практически нулевую ширину, т.е. гистерезис почти отсутствует и вся траектория  $P(E)$  симметрична относительно оси ординат.

Такая же процедура расчета гистерезисных зависимостей поляризации  $P$  от поля  $E$  использована при всех других температурах в области размытого фазового перехода. При всех температурах учитывалась весьма существенная поправка к проводимости. На рис. 3 приводятся квазистатические петли гистерезиса зависимости поляризации  $P$  от поля  $E$  для кристалла без освещения и при освещении с плотностью мощности  $0.22 \text{ mW/cm}^2$  для пяти значений температур, удаленных на разные величины от температуры максимума диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (см. рис. 1). Петли гистерезиса кристалла в темноте для всех температур показаны штриховыми линиями, для кристалла, облучаемого светом, — сплошными линиями. Числа около некоторых кривых  $P(E)$  показывают последовательность изменения поля  $E$  и поляризации  $P$ . Момент включения света отмечен темным кружком. Видно, что для всех температур, которые находятся ниже температуры максимума  $\epsilon$ , наблюдается большой фотоиндуцированный эффект: при освещении кристалла амплитуда петли существенно возрастает, а петли становятся более прямоугольными. Этот эффект имеет место, несмотря на сравнительно небольшое (в пределах порядка) уменьшение  $\rho_{ph}$  при освещении с используемой низкой интенсивностью света (см. таблицу). Амплитуда петли и ее полуширина, равная среднему по образцу коэрцитивному полю  $E_c$  [14], уменьшаются при нагревании кристалла и приближении его температуры к температуре размытого максимума  $\epsilon$ . Если при температурах 1.1 и  $10^\circ\text{C}$  (рис. 3, *a, b*) петли для кристалла при воздействии света еще имеют привычный вид с четко фиксируемой шириной, отчетливыми остаточными значениями  $P$  при  $E = 0$  и началом процесса „насыщения“ поляризации, то при более высоких температурах их вид существенно изменяется. При  $25^\circ\text{C}$  (рис. 3, *c*) у



**Рис. 3.** Квазистатические петли диэлектрического гистерезиса для кристалла SBN-0.61 с примесями La и Ce в отсутствие (штриховые линии) и при воздействии освещения мощностью  $0.22 \text{ mW/cm}^2$  (сплошные линии) при различных температурах.  $T, ^\circ\text{C}$ : *a* — 1.1, *b* — 10, *c* — 25, *d* — 34, *e* — 41.8. На части *f* приведена температурная зависимость амплитуды поляризации петель в отсутствие освещения (штриховая линия) и при воздействии освещения (сплошная линия).

петли появляется перемычка при  $E = 0$ , она становится похожей на двойную петлю гистерезиса, которая обычно наблюдается в сегнетоэлектриках вблизи фазового перехода первого рода в полярную фазу или в анти-сегнетоэлектриках [1,2]. В непосредственной близости от максимума  $\varepsilon$  петля окончательно деградирует и превращается в нелинейную кривую зависимости  $P$  от  $E$  с нулевой шириной (рис. 3, *d, e*). На рис. 3, *f* показана зависимость амплитуды петель от температуры.

Необходимо отметить, что отрицательное значение поляризации  $P$  для петли освещаемого кристалла при

самой низкой температуре  $1.1^\circ\text{C}$  и уменьшении поля  $E$  от максимального отрицательного значения некоторое время продолжает увеличиваться по абсолютной величине (рис. 3, *a*). Причина этого состоит в том, что при переполяризации кристалла времена релаксации имеют гигантские значения и процесс роста отрицательной поляризации продолжается даже тогда, когда величина отрицательного поля  $E$  начинает уменьшаться по абсолютной величине. При уменьшении частоты поля, т.е. при увеличении его периода, эта особенность петли переполяризации при  $1.1^\circ\text{C}$  должна исчезать, а все

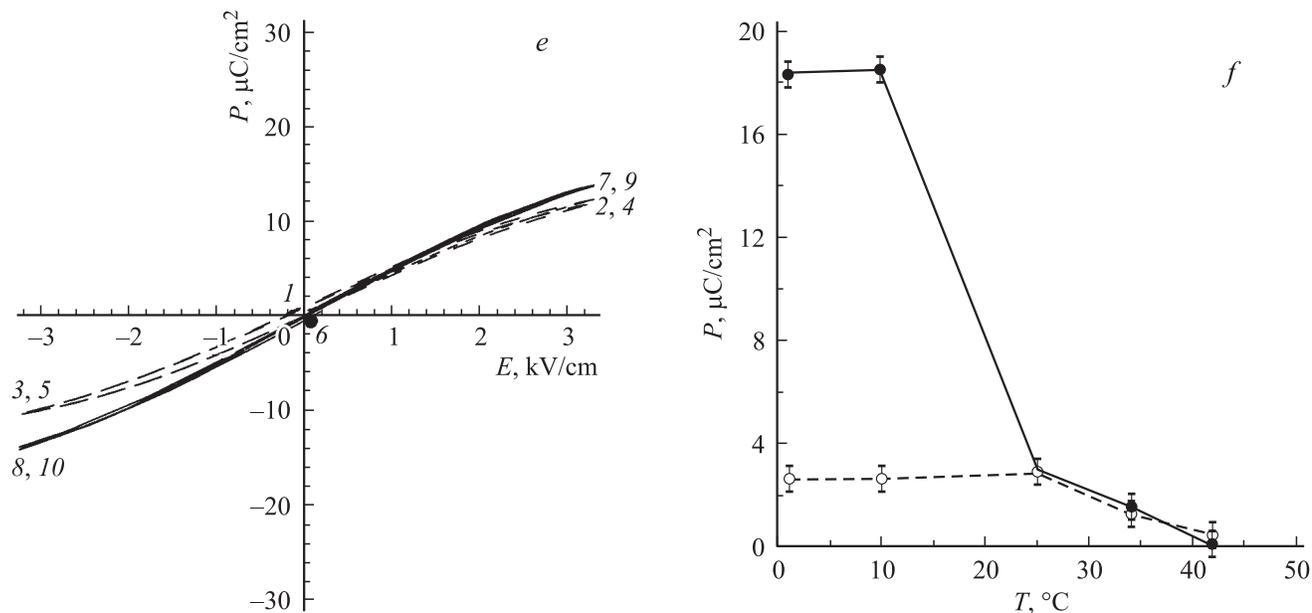


Рис. 3 (продолжение).

другие характерные признаки петель при более высоких температурах, в частности отсутствие остаточных значений поляризации  $P$  при  $E = 0$ , должны сохраняться неизменными.

#### 4. Заключение

Обратим внимание на то, что все обнаруженные особенности поведения петель гистерезиса, наблюдаемые для фоточувствительного релаксора при различных температурах, не противоречат упомянутому ранее предположению об экранировании фотоиндуцированными носителями заряда внутренних случайных электрических полей. Действительно, при любой температуре экранирование внутренних полей уменьшает барьеры, разделяющие метастабильные и стабильные состояния кристалла, при этом растут доля поляризующегося объема и суммарная величина поляризации. Приблизительные оценки времени диэлектрической релаксации  $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0\rho_{ph}$  (где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума) на основе экспериментальных значений  $\varepsilon$  и  $\rho_{ph}$  дают величины  $\tau_M \approx 1 \text{ min}$ , т.е. в случае низкочастотного внешнего поля ( $10^{-4} \text{ Hz}$ ) и соответственно медленно меняющегося внутреннего поля имеет место полное экранирование. Очевидно, следует ожидать существования зависимости фотоиндуцированных эффектов от частоты внешнего поля. При повышении температуры и приближении к температуре максимума диэлектрической проницаемости, т.е. к точке размытого фазового перехода, уменьшаются величины локальных потенциальных ям и барьеров между ними, спонтанная поляризация  $P_s$  и, по-видимому, случайные внутренние поля  $E_i$ , связанные с  $P_s$ . Поэтому все характерные для релаксорных сегнетоэлектриков особенности процессов

поляризации, эффекты воздействия света на фоточувствительный кристалл уменьшаются, и различие петель диэлектрического гистерезиса освещаемого и неосвещаемого кристаллов постепенно исчезает.

#### Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Б. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). С. 355.
- [2] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 316.
- [3] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. Письма в ЖЭТФ **71**, 328 (2000).
- [4] T. Granzow, V. Doerfler, Th. Woike, M. Woehleke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleeman. Phys. Rev. B **63**, 174 101 (2001).
- [5] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. ЖЭТФ **120**, 1 (2001).
- [6] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. ФТТ **42**, 1296 (2000).
- [7] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [8] В.М. Фридкин. Фотосегнетоэлектрики. Наука, М. (1979). 264 с.
- [9] T. Granzow, V. Doerfler, Th. Woike, M. Woehleke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleeman. Europhys. Lett. **57**, 597 (2002).
- [10] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Е.С. Иванова, Л.И. Ивлева. ФТТ **47**, 286 (2005).
- [11] V.V. Gladkii, V.A. Kirikov, T.R. Volk, E.S. Ivanova. Ferroelectrics **314**, 115 (2005).
- [12] L.I. Ivleva, N.V. Bogodaev, N.M. Polozkov, V.V. Osiko. Opt. Mater. **4**, 168 (1995).
- [13] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Е.С. Иванова. ФТТ **39** 2046 (1997).
- [14] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Д.В. Исаков, Е.С. Иванова. ФТТ **45**, 2067 (2003).