

# Реверсивная диэлектрическая проницаемость фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика

© 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 21 марта 2006 г.)

Исследована реверсивная диэлектрическая проницаемость фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция, легированного La и Ce, без освещения и при освещении мощностью  $0.22 \text{ mW/cm}^2$ . Измерения проницаемости проведены при одновременном воздействии на кристалл слабого переменного электрического поля частотой 1 MHz и медленно меняющегося периодического поля  $E_b$  с амплитудой в пределах  $\pm 2.3 \text{ kV/cm}$ . Показано, что освещение существенно увеличивает проницаемость, изменяет вид ее зависимости от величины поля  $E_b$ , ликвидирует возможную униполярность кристалла, при этом значительно улучшается воспроизводимость значений проницаемости при повторных измерениях.

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

PACS: 77.84.Dy, 77.22.Ch

## 1. Введение

Диэлектрическая проницаемость ниобата бария-стронция (SBN), как хорошо известно для всех релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров), в отличие от однородных кристаллов с четким структурным переходом в полярную фазу имеет пологий, размытый в широкой области температур максимум и обладает отчетливой частотной дисперсией в радиодиапазоне вблизи этого максимума [1,2]. Диэлектрические свойства релаксоров обнаруживают ярко выраженные аномалии также в сильных электрических полях: неповторяющиеся траектории поляризации нескольких первых циклов петель диэлектрического гистерезиса [3,4], отсутствие однозначного коэрцитивного поля и гигантские времена релаксации [5]. Наиболее вероятной причиной всех диэлектрических аномалий релаксоров, которые могут служить признаком и мерой их структурного беспорядка, являются внутренние смещающие электрические поля  $E_i$ , случайно распределенные по величине и направлению в объеме материала [6,7]. Подтверждением этого являются данные об уменьшении специфических диэлектрических аномалий в релаксорах с более высокой электрической проводимостью [7], а также в фоточувствительных релаксорах с фотопроводимостью [8,9], поскольку проводимость должна способствовать экранировке внутренних полей  $E_i$ , а следовательно, и симметризации асимметричных локальных двуминимумных свободных энергий как функции поляризации [6].

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  фоточувствительного релаксора в слабых полях существенно возрастает при освещении в полосе его поглощения (фотодиэлектрический эффект), и этот рост  $\epsilon$  увеличивается при температурах, близких к температуре максимума  $\epsilon$  [10]. Реверсивная диэлектрическая проницаемость, измеряе-

мая также при одновременном приложении сильного электрического поля, может дать представление о проницаемости релаксора для различных состояний его поляризации, соответствующих различным амплитудам сильных полей. Поэтому целью настоящей работы является выяснение поведения реверсивной проницаемости фоточувствительного релаксора при его освещении в интервале оптических частот полосы поглощения.

## 2. Кристалл и методика измерения

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)) был выращен по модифицированной методике Степанова в НЦЛМиТ ИОФ РАН [11]. Приготовленный образец представлял собой полированную пластину размером  $3 \times 2 \times 0.9 \text{ mm}$ . На грани, перпендикулярные самому короткому полярному направлению Z, пастой наносились серебряные электроды, к которым от измерительного входа стандартного цифрового моста E7-12 подводились тонкие медные контакты. Образец помещался в криостат, позволяющий стабилизировать температуру в интервале от  $-50$  до  $+60^\circ\text{C}$  с точностью  $0.05^\circ\text{C}$ . Внутри криостата размещался светодиод, который при его подключении к стандартному источнику тока Б5-50 обеспечивал световой поток на образце с максимальной интенсивностью  $0.22 \text{ mW/cm}^2$  в видимой области спектра 400–500 nm, т.е. в широкой полосе поглощения исследуемого кристалла, обусловленной фотоактивной примесью Ce [9]. Измерение проницаемости  $\epsilon$  проводилось на частоте 1 MHz при напряжении  $2.5 \text{ V/cm}$ . Одновременно к кристаллу можно было подвести постоянное напряжение  $E_b$  в интервале от 0 до  $\pm 2.3 \text{ kV/cm}$ . Стабилизированная температура, при которой измерялись все зависимости реверсивной  $\epsilon$  от смещающего постоянного

поля  $E_b$  для неосвещенного и освещенного образца, выбрана равной  $41.8^\circ\text{C}$ , поскольку при ней ранее наблюдались достаточно большие значения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и фотодиэлектрического эффекта [10]. Перед каждым измерением образец предварительно нагревался до  $60^\circ\text{C}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Приводятся (рис. 1) два часто встречающихся варианта поведения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  в медленно меняющемся сильном периодическом поле  $E_b$  (реверсивная проницаемость): изменение  $\varepsilon$  в поле  $E_b$  в кристалле с начальной нулевой суммарной поляризацией (неполярное состояние образца) и изменение  $\varepsilon$  в кристалле с начальной ненулевой поляризацией (униполярное состояние образца).

На рис. 1, *a* представлена зависимость  $\varepsilon$  от поля  $E_b$  для неполярного образца. Тонкими сплошными линиями показано изменение  $\varepsilon$  как функции поля  $E_b$  для образца, который оставался без освещения, жирными сплошными линиями — для освещаемого образца, штриховыми линиями — для образца после выключения освещения. Числа около кривых указывают последовательность изменения величины поля и  $\varepsilon$ . Без освещения образца траектории изменения  $\varepsilon$  расположены между точками 1–6. В точке 6 включается освещение, и  $\varepsilon$  изменяется по траекториям между точками 7–12. В точке 12 освещение выключается и дальнейшее изменение  $\varepsilon$  в периодическом поле  $E_b$  следует по кривым между точками 13–18. При включении и выключении освещения  $\varepsilon$  медленно релаксирует со временем к новому значению от точки 6 к 7 и от точки 12 к 13 соответственно так, как показано на вставке к рис. 1, *a*. Полный период изменения поля  $E_b$  при всех измерениях составлял 16 min. Основное различие кривых зависимости  $\varepsilon$  от поля  $E_b$  для классических однородных сегнетоэлектриков с прямоугольной петлей диэлектрического гистерезиса [1] и для релаксоров — наличие максимумов  $\varepsilon$  на зависимостях  $\varepsilon(E_b)$  для первых и монотонное уменьшение  $\varepsilon$  от максимального значения для вторых. Причина этого очевидна: при переполяризации в момент  $E_b = 0$  однородный сегнетоэлектрик проходит через монодоменное состояние, а релаксор ввиду отсутствия однозначного коэрцитивного поля [5] — через полидоменное, имеющее максимальные плотность доменных стенок и пропорциональную этой плотности проницаемость  $\varepsilon$ . При увеличении  $E_b$  плотность стенок и  $\varepsilon$ , конечно, уменьшаются.

Специфическими особенностями реверсивной проницаемости  $\varepsilon$  для фоточувствительных релаксоров являются также следующие.

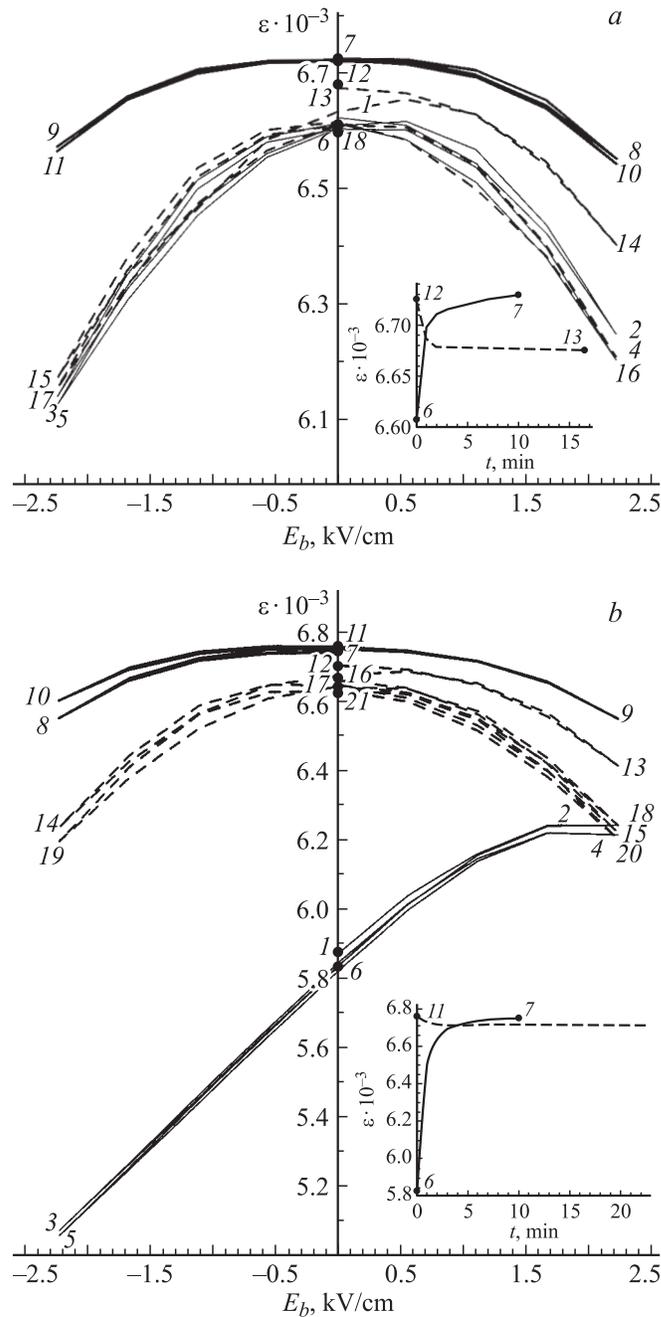
1) В отсутствие освещения траектории реверсивной проницаемости  $\varepsilon$  для нескольких первых циклов поля  $E_b$  между точками 1–6 не совпадают, поскольку для первых циклов не совпадают и траектории поляризации петель диэлектрического гистерезиса в сильных электрических

полях [3,4]. Наиболее вероятной причиной этой особенности переполяризации релаксора являются, как было отмечено ранее [3,4,7], случайные внутренние электрические поля его неоднородной структуры.

2) При включении освещения значение  $\varepsilon$  довольно резко возрастает от точки 6 до 7 за время порядка нескольких минут (фотодиэлектрический эффект), а при переполяризации в поле  $E_b$  амплитуда изменения  $\varepsilon$  существенно уменьшается и траектории изменения  $\varepsilon$  практически не различаются при повторных периодических изменениях поля  $E_b$  (точки 7–12 на кривых  $\varepsilon(E_b)$ ). Другими словами, воспроизводимость значений  $\varepsilon$  при переполяризации кристалла в значительной степени улучшается. Аналогичный эффект наблюдается также при исследовании петель диэлектрического гистерезиса в сильных полях [12]. Максимальное увеличение  $\varepsilon$  под воздействием света имеет место при максимальном смещающем поле  $E_b = \pm 2.3 \text{ kV/cm}$ .

3) При выключении освещения проницаемость  $\varepsilon$  уменьшается от точки 12 к 13 и далее при переполяризации в поле  $E_b$  следует по траектории от точки 13 до 18, которые не совпадают для первых циклов поля, так же как и до включения освещения, т.е. фактически повторяют кривые, которые наблюдаются до первого включения освещения.

Второй вариант поведения реверсивной проницаемости  $\varepsilon$  встречается в практике ее исследования в том случае, если образец кристалла к началу измерения оказывался в частично поляризованном состоянии (униполярное состояние образца). На рис. 1, *b* представлен такой случай. Без освещения кристалла зависимость проницаемости  $\varepsilon$  от поля  $E_b$  изменяется по траекториям от точки 1 до 6 (тонкие сплошные линии). Видно, что благодаря начальной униполярности образца максимум зависимости  $\varepsilon(E_b)$ , который для неполярного образца находился при  $E_b = 0$  (рис. 1, *a*), смещен в точку 2, где  $E_b = +2.3 \text{ kV/cm}$  и плотность доменных стенок, по видимому, также максимальна. При включении освещения в точке 6 при  $E_b = 0$  проницаемость  $\varepsilon$  довольно быстро увеличивается так, как показано на вставке к рис. 1, *b*, до значения, соответствующего точке 7. При циклировании поля  $E_b$  в случае освещенного образца значение  $\varepsilon$  изменяется по траекториям от точки 7 до 11 (жирные сплошные линии). Выключение освещения переводит  $\varepsilon$  из точки 11 в точку 12 (см. вставку к рис. 1, *b*), и при циклировании поля  $E_b$  далее  $\varepsilon$  изменяется по траекториям от точки 12 до точки 16 (штриховые линии). Выдержка кристалла в течение часа при  $E_b = 0$  в точке 16 практически не изменяет величину  $\varepsilon$  (точка 17), а при дальнейшем циклировании поля  $E_b$  изменение значения  $\varepsilon$  идет по траекториям между точками 17–21. Заметим, что максимальные значения  $\varepsilon$  при  $E_b = 0$  и значения  $\varepsilon$  на краях кривых  $\varepsilon(E_b)$  при  $E_b = \pm 2.3 \text{ kV/cm}$  для образцов, соответствующих рис. 1, *a* и *b*, после отключения освещения практически одинаковы, т.е. данные измерений для образцов, которые были изначально в различных состояниях, в кон-

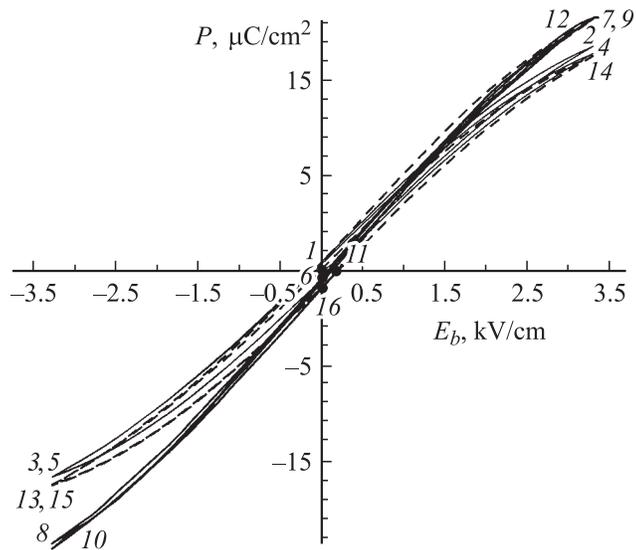


**Рис. 1.** Реверсивная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  неполярного (а) и униполярного (б) образцов кристалла SBN-0.61(La + Ce) в различных смещающих электрических полях  $E_b$ . Тонкие сплошные линии — кристалл без освещения, жирные сплошные линии — кристалл освещен, штриховые линии — после отключения света. Числа показывают последовательность изменения состояния кристалла.  $T = 41.8^\circ\text{C}$ . На вставках — изменение  $\epsilon$  со временем для  $E_b = 0$  при включении (сплошная линия) и выключении света (штриховая линия).

це всех процедур хорошо воспроизводятся. Основным результатом измерения реверсивной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  образца, который находился сначала в униполярном состоянии, является то, что в результате его освещения и переполяризации в переменном поле  $E_b$  униполярное состояние исчезает и образец становится неполярным. Возможно, что такая процедура обработки кристалла, ликвидирующая случайную нежелательную

в некоторых случаях униполярность, может быть использована для всех фоточувствительных релаксорных сегнетоэлектриков.

Отмеченные выше основные особенности поведения реверсивной диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  при освещении фоточувствительного релаксора наблюдаются также при исследовании поляризации  $P$  в сильных низкочастотных квазистатических электрических полях



**Рис. 2.** Петли диэлектрического гистерезиса кристалла SBN-0.61(La + Ce) без освещения (тонкие сплошные линии), при освещении (жирные сплошные линии) и после отключения света (штриховые линии).

$\sim 10^{-5}$  Hz. Поскольку на результаты измерения поляризации релаксора под влиянием освещения существенно влияет фотопроводимость, уменьшающая величину удельного электрического сопротивления до значения  $\rho \approx 8 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , при расчете поляризации вносилась поправка на проводимость. Методика измерения поляризации, учитывающая поправки на электрическую проводимость, представлена в [12].

На рис. 2 показана петля диэлектрического гистерезиса  $P(E_b)$  при той же температуре  $41.8^\circ\text{C}$ , при которой измерялась реверсивная проницаемость  $\epsilon$ , без и при воздействии освещения. Петля в отсутствие освещения показана тонкой сплошной линией, при освещении — жирной сплошной линией, при повторном выключении освещения — штриховой линией. Числа около кривых указывают последовательность изменения поля и поляризации  $P$ . Видно, что производная  $dP/dE$ , пропорциональная реверсивной квазистатической проницаемости  $\epsilon$ , так же как и при измерении на частоте 1 MHz, возрастает при освещении кристалла во всем интервале изменения поля  $E_b$ . Уменьшение  $dP/dE$  с увеличением  $E_b$  больше у образца, не подвергнутого воздействию света. Конечно, эти специфические свойства фоточувствительного релаксора более выражены при измерении на частоте 1 MHz. Особенно это относится к влиянию света и реполяризации на униполярном кристалле.

Наиболее вероятной причиной влияния света на поляризацию и диэлектрическую проницаемость фоточувствительного релаксора является экранирование внутренних электрических полей фотоиндуцированными носителями заряда [7], и измерение реверсивной проницаемости релаксора может служить удобным методом для выявления этих особенностей свойств кристалла.

## 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). 475 с.
- [2] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.
- [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. Kleemann. Phys. Rev. B **63**, 174 101 (2001).
- [5] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Д.В. Исаков, Е.С. Иванова. ФТТ **45**, 2067 (2003).
- [6] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [7] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. ЖЭТФ **120**, 1 (2001).
- [8] T. Granzow, V. Doerfler, Th. Woike, M. Woehleke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleemann. Europhys. Lett. **57**, 597 (2002).
- [9] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Е.С. Иванова, Л.И. Ивлева. ФТТ **47**, 286 (2005).
- [10] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Е.С. Иванова, Т.Р. Волк. ФТТ **48**, 1817 (2006).
- [11] L.I. Ivleva, N.V. Bogodaev, N.M. Polozkov, V.V. Osiko. Opt. Mater. **4**, 168 (1995).
- [12] V.V. Gladkii, V.A. Kirikov, T.R. Volk, E.S. Ivanova. Ferroelectrics **314**, 115 (2005).