

## Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция с примесями некоторых редкоземельных металлов

© Т.Р. Волк, В.Ю. Салобутин, Л.И. Ивлева, Н.М. Полозков, Р. Панкрат, М. Вёлеке

Институт кристаллографии Российской академии наук,  
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 3 марта 2000 г.

В окончательной редакции 7 апреля 2000 г.)

Исследовано влияние легирования кристаллов  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  при  $x = 0.61$  (SBN-0.61) примесями редкоземельных элементов (RE). Показано, что в согласии с уже имеющимися в литературе данными введение всех RE сопровождается значительным снижением температуры фазового перехода  $T_p$  и увеличением его размытия. Смещение  $T_p$  для некоторых RE достигает  $20^\circ$  на 1at.% примеси в кристалле. В результате снижения  $T_p$  значительно возрастают величины диэлектрической проницаемости, пьезо- и электрооптических коэффициентов, что экспериментально установлено в кристаллах SBN-0.61:Yb, SBN-0.61:Ce, SBN-0.61:Tm, SBN-0.61:Tm, SBN-0.61:(Ce+La). Тем самым легирование RE является способом оптимизации свойств SBN. Впервые исследовано импульсное переключение кристаллов SBN-0.61 и SBN-0.61:RE. Обнаружен ряд особенностей переключения, главной из которых является уменьшение переключаемого заряда после приложения внешних полей. Предполагается, что этот эффект, связанный со спецификой переключения релаксорного сегнетоэлектрика, является одной из причин нестабильности параметров SBN.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-02-16384 и 00-02-16624).

Сегнетоэлектрические кристаллы  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN- $x$ ) обладают уникальным набором свойств для фундаментальных исследований и различных применений (оптических, пиро- и пьезоэлектрических) [1,2]. Их возможности в большой степени обусловлены сильной зависимостью температуры фазового перехода  $T_p$  и релаксорных характеристик от состава (соотношения  $[Sr]/[Ba]$ ), позволяющей в широких пределах варьировать различные параметры. Из литературы следует, что легирование SBN-0.61 примесями La [3], Tb [4] и Ce [5,6], подобно увеличению  $[Sr]/[Ba]$ , приводит к значительному снижению  $T_p$ ; на сходное воздействие других редкоземельных металлов (обозначаемых далее RE) имеются косвенные указания [7]. Легирование SBN-0.61 примесями RE, как и увеличение  $[Sr]/[Ba]$ , приводит к возрастанию таких параметров, как пьезокоэффициенты (в SBN-0.61:La [3] и SBN-0.61:Ce [8]) и электрооптические коэффициенты (в SBN-0.61:Ce [9]).

Несмотря на очевидные практические возможности SBN:Re, в литературе за исключением работ по голографической записи в SBN-0.61:Ce (например, [10]) очень мало публикаций, посвященных исследованию физических, в частности сегнетоэлектрических свойств этих кристаллов. Для сравнения отметим, что в нелегированных кристаллах SBN влияние соотношения  $[Sr]/[Ba]$  на фазовый переход и релаксорные характеристики проанализировано подробно ([1,11–13]).

Отдельного обсуждения заслуживает процесс импульсного переключения кристаллов SBN. Его исследование представляет интерес в связи с проблемой создания регулярных доменных структур для реализа-

ции условия квазифазового синхронизма, обеспечивающего преобразование оптических частот (см., например, обзор [14]). Имеется уже несколько публикаций по генерации второй гармоники (ГВГ) ИК излучения на доменной структуре SBN [15,16] и лазерной генерации с самоудвоением частоты на микродоменах в SBN:Nd [17]. Однако работ по исследованию импульсного переключения кристаллов SBN в литературе вообще не имеется. Исходя из обнаружения специфики статических петель гистерезиса в SBN [18], связанной с релаксорными свойствами, следует ожидать также особенностей кинетики импульсного переключения.

Настоящая работа представляет собой итог исследования влияния некоторых RE на сегнетоэлектрические свойства SBN-0.61. Прежде всего, предполагалось расширить число исследованных составов SBN-0.61:Re, т.е. выяснить общность характера влияния RE на фазовый переход. Влияние примесей Nd, Yb, Tm и комбинированного легирования изучено в данной работе впервые. Затем сделана оценка влияния некоторых RE на пьезоэлектрические и электрооптические свойства SBN. Проведены исследования импульсного переключения в нелегированном SBN-0.61 и SBN-0.61:Ce. Выбор примеси Ce в этом случае обусловлен тем, что в SBN:Ce обнаружены новые оптические эффекты, специфичные для фоторефрактивных сегнетоэлектриков и связанные с влиянием переключения на голографические характеристики [6].

Подчеркнем, что представляемая работа носит характер первичного обследования. Основной целью изучения SBN:RE в целом является поиск способов оптимизации свойств SBN для различных применений.

**Таблица 1.** Влияние примесей редкоземельных металлов на температуру фазового перехода кристаллов SBN-0.61

Кристалл	Концентрация примеси		$T_{\max}$ °C, (1 kHz)	$\Delta T_{\max}$ °C, на 1 at.% примеси
	в расплаве, wt.%	в кристалле, at.%		
SBN-0.75			48	
SBN-0.61			83	
SBN-0.61:Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	1.4	54–56	18
SBN-0.61:Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	1.4	58–60	17–18
SBN-0.61:La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	0.9	61	22
SBN-0.61:CeO <sub>2</sub>	0.4	0.66	63	
SBN-0.61:CeO <sub>2</sub> [6]	1.6	2.1	27–30	25
SBN-0.61:La + Ce	1 + 0.01		35–37	
SBN-0.61:Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	2.6	62	7
SBN-0.61:Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [4]	1.0		70	≤ 10

## 1. Исследуемые кристаллы

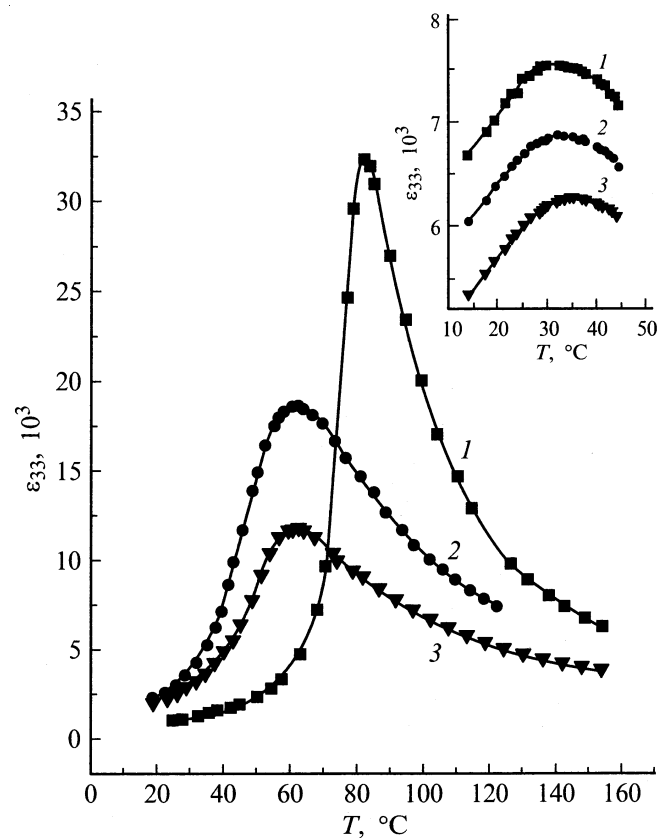
Изучались кристаллы SBN-0.61 и SNB-0.61:RE, где Re = Ce, La, La + Ce, Nd, Tm, Yb. Кристаллы SBN-0.61:Ce, SNB-0.61:La, SNB-0.61:Tm и SBN-0.61:Yb выращены методом Чохральского; профилированные кристаллы SBN, SBN-0.61:Nd и кристаллы с двойным легированием SNB-0.61:(La:Ce) выращены методом Степанова [19]. Для легирования в расплав вводились оксиды соответствующих RE. Все составы, кроме SBN-0.61:Ce, выращены в НЦЛМиТ ИОФ РАН; кристаллы SBN-0.61:Ce выращены на физическом факультете Университета г. Оснабрюка (Германия). Приводимые ниже весовые концентрации относятся к концентрации оксидов в расплаве; соответствующие молярные и атомные концентрации означают концентрации в кристалле, определенные на микроанализаторе Camebax. Коэффициенты распределения различных RE в SBN-0.61 приведены в [19].

## 2. Влияние примесей RE на температуру фазового перехода кристаллов SBN-0.61

Исследовались температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{33}$  в тонких пластинах z-срезов с электродами из серебряной пасты или напыленного золота. Измерения проводились в диапазоне частот 100 Hz–20 kHz, с амплитудой измерительного напряжения не выше 0.5 V/cm. На рис. 1 показаны зависимости  $\epsilon_{33}(T)$  на частоте 1 kHz для нелегированного кристалла SBN-0.61 и кристаллов SBN-0.61 с примесями Ce, Yb и (La + Ce) (вставка). Как известно, в нелегированных кристаллах SBN различных составов проявляется характерная для релаксоров частотная зависимость температуры максимума  $\epsilon_{33}$ , причем с увеличением соотношения [Sr]/[Ba] эта зависимость усиливается [11–13]; подобная зависимость  $T_{\max}$  от частоты отмечена в SBN:La [3] и SBN:Tb [4]. В исследуемых нами SBN:RE также наблюдается уменьшение пика  $\epsilon_{33}$  и смещение  $T_{\max}$  в

сторону высоких температур с увеличением частоты поля (пример приведен на вставке рис. 1). В целом влияние RE на частотные зависимости  $\epsilon_{33}$  качественно сходно с влиянием увеличения [Sr]/[Ba].

В табл. 1 приводятся значения  $T_{\max}$  на частоте 1 kHz для кристаллов, исследованных в настоящей работе; приведены также данные для SBN-0.61:Ce, полученные



**Рис. 1.** Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры в кристаллах SBN-0.61 (1), SBN-0.61:Yb (2), SBN-0.61:Ce (3) на частоте 1 kHz. На врезке — зависимость  $\epsilon_{33}(T)$  в SBN-0.61:1 wt.% La:0.01 wt.% Ce на частотах 0.1 (1), 1 (2) и 20 kHz (3).

**Таблица 2.** Параметры кристаллов SBN и SBN:RE при комнатной температуре

Кристалл*	$\epsilon_{33}$ (1 kHz)	$d_{33}$ , C/N, $10^{-12}$	$r_{33}$ , pm/V	$V_{\lambda/2}$ , V
SBN-0.75	3500		770	80
SBN-0.61	800	140	250	250
SBN-0.61:0.4% CeO <sub>2</sub>	1500	190	330 [9]	
SBN-0.61:0.5% Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000			180
SBN-0.61:2.6% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2500	210		130
SBN-0.61:1% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1800			160
SBN-0.61:(1% La + 0.01% Ce)	6000			130
SBN-0.61:(1% La + 0.1% Ce)	8000			≤ 100

\* Концентрация примесей в расплаве приведена в wt.%.

нами ранее [6], и результаты для SBN-0.61:Tb [4]. Как видно из табл. 1 и рис. 1,  $T_{\max}$  резко смещается вниз при введении RE, а размытие фазового перехода возрастает.

В кристаллах SBN-0.61:Ce величина сдвига  $T_{\max}$  линейно зависит от атомной концентрации Ce в кристалле:  $T_{\max} = (80 - 25[\text{Ce}])$  [6]. Мы провели грубую оценку величины смещения  $\Delta T_{\max}$  в пересчете на 1 at.% примеси в кристалле для других RE (табл. 1), предполагая в каждом случае линейную зависимость  $\Delta T_{\max}$  от концентрации примеси по аналогии с SBN-0.61:Ce. (В [4] приведены концентрации Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплаве; поэтому для верхней оценки  $\Delta T_{\max}$  в SBN-0.61:Tb мы предполагали коэффициент распределения Tb  $k_{\text{eff}} \approx 0.5 - 0.6$ , в среднем характерный для RE в SBN). Как видно из табл. 1, величина смещения температуры фазового перехода достигает 20° на 1 at.% примеси для Ce, Tm, La, Nd.

Наиболее удивительный результат получен в кристаллах с двойным легированием (La + Ce), выращенных с целью их использования в голографии. В этих кристаллах концентрация La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt.%) существенно превышает концентрацию CeO<sub>2</sub> (0.01 и 0.1 wt.%). Поэтому в них ожидалась температура фазового перехода, близкая к  $T_{\max}$ , полученной в SBN-0.61:1 at.% La, поскольку легирование 0.1 wt.% CeO<sub>2</sub> (0.2 at.% Ce) смещает  $T_{\max}$  не более чем на 5° [6]. Однако влияние двойного легирования оказалось неаддитивным и аномально большим: в кристаллах SBN-0.61:1 at.% La:Ce  $T_{\max} \approx (37 - 40)^\circ\text{C}$  (вставка на рис. 1). При этом согласно оценке методом микроанализа концентрации La в кристаллах SBN-0.61:1 at.% La и SBN-0.61:1 at.% La:Ce практически одинаковы, т.е. резкое различие  $T_{\max}$  в этих кристаллах не может быть объяснено различием концентраций примеси La. Фазовый переход в кристаллах SBN-0.61:(La + Ce) наиболее размыт и в них наблюдается наиболее ярко выраженная частотная дисперсия  $\epsilon_{33}$  (вставка на рис. 1).

Несмотря на увеличивающееся размытие фазового перехода при легировании RE, во всех исследованных нами кристаллах SBN-0.61:RE за исключением SBN-0.61:(La + Ce) в интервале частот 100 Hz–20 kHz закон Кюри–Вейсса выполняется с хорошим приближением.

### 3. Влияние примесей RE на некоторые параметры кристаллов SBN-0.61

Легирование SBN-0.61 всеми примесями RE сопровождается возрастанием величины  $\epsilon_{33}$  при нормальных условиях (табл. 2), что связано со снижением  $T_p$  и размытием фазового перехода. Увеличение  $\epsilon_{33}$  должно привести к увеличению ряда параметров. Это продемонстрировано нами на примере пьезоэлектрических и электрооптических свойств SBN-0.61:RE. Сделаны оценки пьезокоэффициентов  $d_{33}$  и полуволновых напряжений  $V_{\lambda/2}$ ; результаты для комнатной температуры приведены в табл. 2.

Измерения пьезокоэффициентов проводились в кристаллах, предварительно поляризованных внешним полем. Пьезокоэффициенты  $d_{33}$  измерялись с помощью метода резонанса–антирезонанса [20] в диапазоне частот 100 kHz–5 MHz. Расчет проводился по формуле

$$d_{33} = \frac{\pi}{4} \sqrt{\frac{\epsilon_{33}\epsilon_0(f_r - f_a)}{\rho \cdot f_r^3 h^2}},$$

(где  $f_r, f_a$  — резонансные и антирезонансные частоты,  $\rho$  — плотность кристаллов, принимаемая равной плотности нелегированного SBN-0.61 [7],  $h$  — толщина кристаллов в направлении полярной оси). Погрешность измерения составляла не более 10%. Полученное значение  $d_{33}$  для нелегированного SBN-0.61 (табл. 2) находится в хорошем согласии со справочными данными [2,7] (однако ниже величины  $d_{33} = 190 \times 10^{-12}$  C/N, полученной в [3]).

На рис. 2, а приведены полученные температурные зависимости  $d_{33}$  в SBN, SBN-0.61:0.66 at.% Ce и SBN-0.61:2.6 at.% Yb. Легирование RE привело к значительному увеличению пьезокоэффициентов во всем температурном интервале. На рис. 2, б приведены температурные зависимости упругих податливостей  $s_{33}^E$ , рассчитанные из резонансных частот. Эти зависимости сходны с  $s_{33}^E(T)$  в SBN:Ce [8]. Из рис. 2, а, б следует, что рост  $d_{33}$  при легировании примесями RE связан преимущественно с увеличением  $\epsilon_{33}$ . В то же время для каждого данного состава SBN:RE увеличение  $d_{33}$  с температурой обусловлено как  $\epsilon_{33}(T)$ , так и  $s_{33}^E(T)$ .

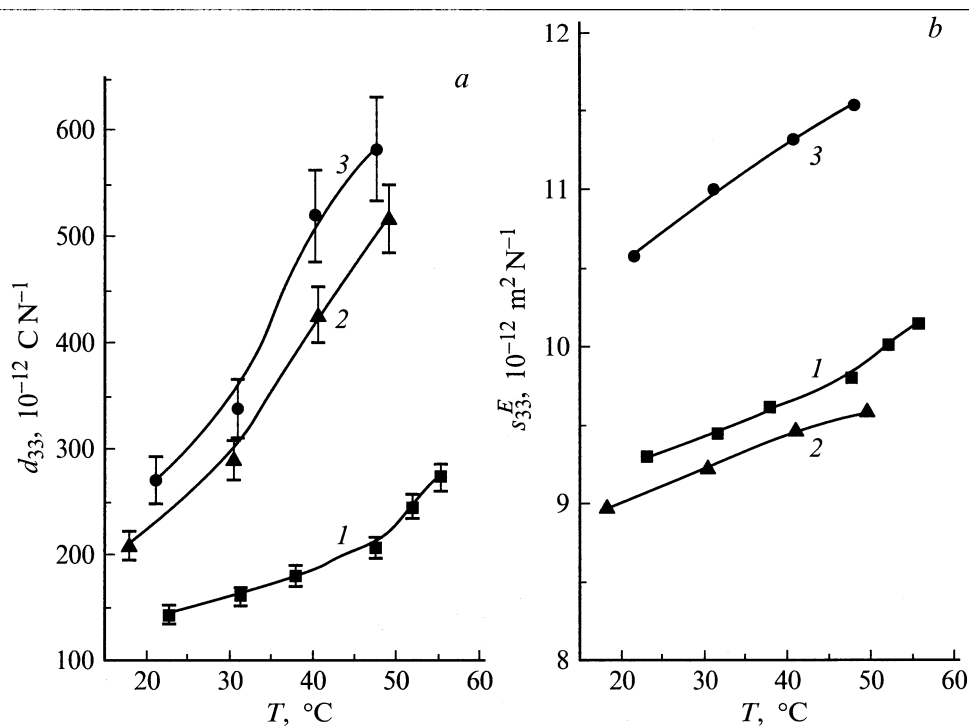


Рис. 2. Температурные зависимости пьезокоэффициентов (а) и упругой податливости (б) в кристаллах SBN-0.61 (1), SBN-0.61:Yb (2), SBN-0.61:Ce (3).

Для измерений величин полуволновых напряжений  $V_{\lambda/2}$  использовалась стандартная поляризационно-оптическая методика с He-Ne-лазером ( $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ ) в качестве источника излучения. Поляризация излучения ориентирована под углом  $45^{\circ}$  по отношению к поляризации скрещенных поляризаторов, волновой вектор излучения перпендикулярен полярной оси  $z$ , поле прикладывалось вдоль оси  $z$ . Оценка  $V_{\lambda/2}$  проводилась динамическим методом в синусоидальном поле 50 Hz. Полученные значения  $V_{\lambda/2}$  для нелегированного SBN-0.61 (табл. 2) находятся в хорошем согласии со справочными данными [2,5]. Заметное уменьшение  $V_{\lambda/2}$  во всех кристаллах SBN-0.61:RE по сравнению с нелегированным SBN-0.61 свидетельствует о соответствующем увеличении коэффициентов линейного электрооптического эффекта  $r_y$ . Величина  $V_{\lambda/2} \leq 100 \text{ V}$ , наблюдаемая в кристаллах с двойным легированием SBN-0.61:(La + Ce), близка к известной рекордной величине 50–75 V, зафиксированной в SBN-0.75 [2]. (В кристаллах SBN-0.75, выращенных нами,  $V_{\lambda/2} = 80 \text{ V}$  (табл. 2)).

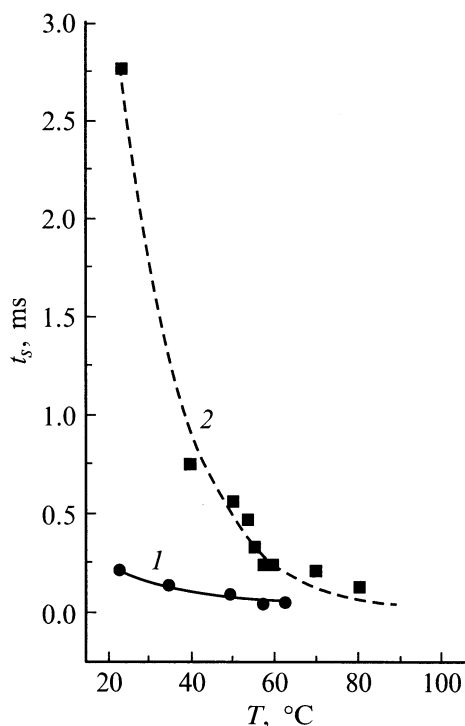
#### 4. Особенности сегнетоэлектрического переключения кристаллов SBN

Поскольку работ по импульсному переключению кристаллов SBN в литературе не имеется, было необходимо начать с измерений в нелегированных кристаллах SBN-0.61. Затем для сравнения исследовался главным образом кристалл SBN-0.61:0.66 at.% Ce. В этих

кристаллах при комнатной температуре величина  $P_s$ , рассчитанная нами из пьезоэлектрических измерений, составляет  $16\text{--}20 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

С помощью методики Мерца (например, [21]) были выполнены измерения токов переключения, возбуждаемых в кристаллах одиночными прямоугольными импульсами длительностью 0.1 s с коротким фронтом нарастания  $\leq 0.1 \mu\text{s}$ . Амплитуда импульсов достигала  $8 \text{ kV/cm}$ ; интервалы между импульсами составляли несколько минут. Измерения проводились в пластинах толщиной 1–2 mm. Наблюдаемая в исследуемых кристаллах форма тока переключения  $i_s$  идентична характерному импульсу, приводимому в монографиях для модельных сегнетоэлектриков [21]. Исследовались зависимости  $i_s$ , переключаемого заряда  $\Delta Q_s$  (интеграла тока переключения  $i_s$  по времени) и времени переключения  $t_s$  от амплитуды импульса и температуры. За величину  $t_s$  принималось время, соответствующее 90% переключенного заряда [21].

Процесс переключения SBN, чистых и примесных, подчиняется общим закономерностям, характерным для модельных сегнетоэлектриков [21], но в то же время обнаруживает ряд особенностей принципиального значения. Кинетика переключения в полях, соответствующих "полному" переключению (подробнее см. далее), во всей температурной области, описывается обычной активационной зависимостью  $t_s^{-1} = t_{\infty}^{-1} \exp(-\alpha/E)$  (где  $\alpha$  — поле активации). Величина  $t_s$  обнаруживает характерное для сегнетоэлектриков уменьшение по мере



**Рис. 3.** Температурные зависимости времени переключения в SBN-0.61 (1) и SBN-0.61:Ce (2) в поле 5 kV/cm.

приближения к фазовому переходу (рис. 3). Величина  $\alpha$  в SBN-0.61:RE ниже, чем в SBN-0.61, например, при  $T = 30^\circ\text{C}$   $\alpha = 17$  и 11 kV/cm для SBN-0.61 и SBN-0.61:Ce соответственно; с ростом  $T$  величина  $\alpha$  в обоих кристаллах уменьшается.

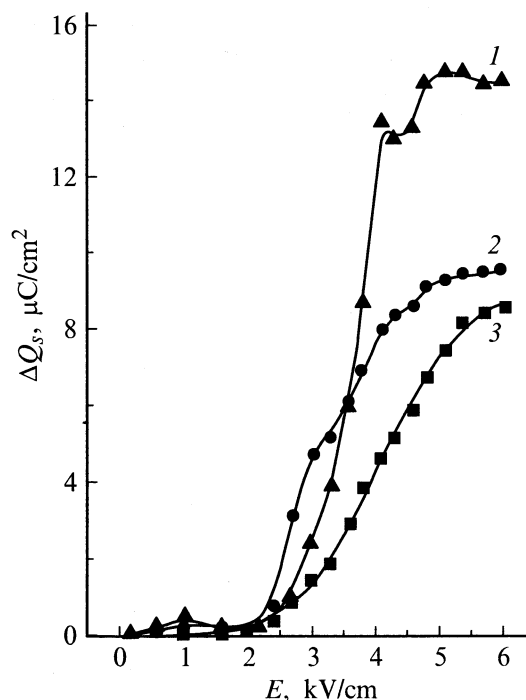
Легирование примесями RE приводит к "замедлению" переключения. Как видно из зависимостей  $t_s(T)$  (рис. 3), во всем температурном интервале наблюдается значительное (практически на порядок) увеличение  $t_s$  в SBN-0.61:Ce по сравнению с нелегированным кристаллом SBN-0.61.

К числу принципиальных особенностей импульсного переключения кристаллов SBN и SBN:RE относится резкое различие характеристик переключения неполяризованных ("полидоменных") и поляризованных внешним полем кристаллов. На рис. 4 приведены зависимости  $\Delta Q_s$  от переключающего поля для кристалла SBN-0.61:Ce. Кривая 1 получена для полидоменного кристалла; в этом случае зависимости  $\Delta Q_s(E)$  практически идентичны для переключающих полей обоих знаков. Кривые 2 и 3 получены для того же кристалла, предварительно поляризованного внешним полем в различных условиях (в этих случаях зависимости  $\Delta Q_s(E)$  для полей противоположных знаков резко различаются; кривые 2 и 3 соответствуют переключению в полях, противоположных направлению поляризующего поля). Кривая 2 характеризует переключение кристалла, поляризованного приложением поля 4 kV/cm в течение 1 часа при комнатной температуре; кривая 3 соответствует переключению

кристалла, "жестко" монодоменизированного путем длительного охлаждения из параэлектрической фазы до комнатной температуры в поле 2 kV/cm. Зависимости  $\Delta Q_s(E)$  во всех случаях выходят на насыщение, но предельное значение  $\Delta Q_s$  различно. В неполяризованных кристаллах оно максимально  $\Delta Q_s \approx P_s$ , в поляризованных кристаллах  $\Delta Q_s$  значительно ниже и уменьшается с ростом длительности или амплитуды поляризующего поля. После длительного приложения полей чередующейся полярности к поляризованному кристаллу величина  $\Delta Q_s$  возрастает благодаря частичной деполяризации.

Выше говорилось о том, что кинетические характеристики переключения  $t_s(E)$  исследовались в полях, соответствующих "полному" переключению. Понятие "полного" переключения использовалось в соответствии с принятой терминологией и означает лишь, что зависимости  $t_s(E)$  получены в полях, соответствующих выходу  $\Delta Q_s(E)$  на насыщение. Однако в поляризованных кристаллах в насыщении  $\Delta Q_s < P_s$  (рис. 4), т.е. переключаемый объем значительно меньше, чем в полидоменном кристалле. Поэтому значения  $t_s$  в полидоменных кристаллах заметно превышают  $t_s$ , наблюдаемые в тех же кристаллах после предварительной поляризации.

Другой особенностью импульсного переключения SBN-0.61 и SBN-0.61:RE являются высокие значения так называемых полей начала переключения. Например, при используемых полевых режимах эта пороговая величина



**Рис. 4.** Зависимость переключенного заряда от поля в кристаллах SBN-0.61:Ce в неполяризованном кристалле (1), после поляризации во внешнем поле 4 kV/cm при комнатной температуре (2), после поляризации во внешнем поле 2 kV/cm при медленном охлаждении от 120°C до комнатной температуры (3).

составляет примерно 2 кВ/см (рис. 4); в меньших полях ток переключения по крайней мере на порядок ниже. Те же особенности импульсного переключения (высокие поля начала переключения, уменьшение величины  $\Delta Q_s$  и  $t_s$  в результате поляризации внешним полем) наблюдаются в кристаллах состава SBN-0.75.

## 5. Обсуждение результатов

Обсудим результаты, следуя порядку изложения экспериментального материала. Наши эксперименты в согласии с литературными данными показали, что легирование кристаллов SBN всеми исследованными примесями RE приводит к значительному снижению температуры фазового перехода  $T_p$ . По-видимому, этот вывод можно распространить на все примеси RE. Влияние RE на  $T_p$  является гораздо более эффективным, чем изменение соотношения [Sr]/[Ba]; повышение содержания Sr от 61 до 75 at.% приводит к снижению  $T_p$  от 80 до 40–50°C [1,2] (см. табл. 1), тогда как тот же результат может быть достигнут легированием всего 1–2 at.% примеси RE. Согласно нашим и литературным результатам, можно выделить две группы примесей RE, различающихся по количественному эффекту на  $T_p$ : RE1 = Ce, Tm, La, Nd, где величина  $\Delta T_{\max} \geq 20^\circ$ , и RE2 = Tb, Yb, где эффект значительно меньше:  $\Delta T_{\max} \leq 10^\circ$ .

Природу сильного влияния примесей RE на фазовый переход в SBN и различие влияния двух групп примесей обсуждать невозможно, так как неизвестна локализация ионов RE в решетке SBN. Этот вопрос изучался только для примеси Ce; показано, что Ce находится в решетке SBN преимущественно в зарядовом состоянии 3+ [22,23] и, очевидно, замещает Sr [24]. При этом локализация ионов Ce не определена, так как Sr статистически распределен между двумя структурными позициями [1,2]. Очевидно, примеси La [3], Tm [6], Nd [17] находятся в решетке также в зарядовом состоянии 3+. В целом логично предположить, что все ионы RE, обладая большими ионными радиусами ( $r_i \geq 0.85 \text{ \AA}$ ) [25], замещают  $\text{Sr}^{2+}$  либо  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_i = 1.12$  и  $1.34 \text{ \AA}$  соответственно), а не  $\text{Nb}^{5+}$  ( $r_i \approx 0.7 \text{ \AA}$ ).

Важным практическим результатом снижения  $T_p$  при введении RE является повышение значений многих параметров, в частности диэлектрической проницаемости в широкой температурной области. В этом отношении особый интерес представляют кристаллы с двойным легированием (La + Ce), в которых величина  $\epsilon_{33}$  почти на порядок превышает  $\epsilon_{33}$  в нелегированном SBN-0.61, а широкое размытие фазового перехода (рис. 1) обеспечивает весьма слабую температурную зависимость  $\epsilon_{33}$ .

Коэффициенты линейного электрооптического эффекта в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках свя-

заны с  $\epsilon_{33}$  известными соотношениями [26]

$$r_{13} = 2g_{13}P_s\epsilon_{33}\epsilon_0,$$

$$r_{33} = 2g_{33}P_s\epsilon_{33}\epsilon_0$$

(где  $g_{ik}$  — коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта в соответствующей центросимметричной фазе, не зависящие от температуры). Таким образом, увеличение  $\epsilon_{33}$  при легировании RE должно сопровождаться возрастанием  $r_{ij}$ . Наши весьма грубые оценки величины  $V_{\lambda/2}$  (табл. 2) показывают, что во всех исследованных нами кристаллах электрооптические коэффициенты  $r_{33}$  увеличились приблизительно вдвое. Это несколько ниже величин, ожидаемых из возрастания  $\epsilon_{33}$  (в некоторых SBN:RE ее величина в 3–4 раза выше, чем в SBN, см. табл. 2). Отчасти это объясняется тем, что в SBN:RE из-за размытия фазового перехода  $P_s = 15\text{--}20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ниже, чем в SBN ( $P_s \geq 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [1,2]). Легирование некоторыми RE (La, Yb) не сопровождается появлением полос поглощения в видимой области спектра. Благодаря этому такие примеси RE, не изменяя пропускания, могут служить в качестве эффективных "регуляторов" оптических параметров, таких как электрооптические коэффициенты, линейная и нелинейная восприимчивость и т.д. Для повышения значений оптических параметров кристаллов SBN способ легирования SBN-0.61 примесями RE представляется более эффективным, чем увеличение содержания Sr, поскольку кристаллы SBN-0.61, соответствующие конгруэнтному расплаву [2], обладают лучшим оптическим качеством среди всех составов SBN. При использовании определенных технологических приемов легирование SBN-0.61 примесями RE не ухудшает однородность кристаллов, о чем свидетельствует, в частности, широкое применение SBN-0.61:Ce в голографии [10].

Наш вывод о значительном повышении  $d_{33}$  в SBN-0.61:Ce и SBN-0.61:Yb (табл. 2) показывает, что эти материалы, подобно SBN:La [3], могут найти определенные применения в пьезотехнике (заметим, что повышение пьезокоэффициентов не является а priori очевидным результатом снижения  $T_p$ , например, при легировании примесью Tb величина  $d_{33}$  практически не изменилась [4]).

Характер влияния примесей RE на  $T_p$  в SBN, возможно, не является уникальным; например, сообщалось о значительном снижении  $T_p$  в SBN-0.61 при сильном легировании Cr [27]. Этот интересный результат в отличие от легирования RE не имеет практического значения, поскольку появляющееся в сильнолегированном SBN:Cr большое оптическое поглощение в видимой области препятствует его традиционному использованию в голографии [10].

Обсудим результаты исследования импульсного переключения. Наиболее важным является вывод об уменьшении величины переключаемого заряда в результате приложения полей. Этот результат согласуется с обнаруженной в SBN [18,28] невозможностью петель

диэлектрического гистерезиса в статических и квазистатических полях при повторном циклировании, в процессе которого происходит изменение формы петли и уменьшение ее амплитуды. Результаты оптических экспериментов (возникновение ВГ-излучения Nd-YAG-лазера на микродоменной структуре SBN-0.6 при переключении) [15] также косвенно указывают на уменьшение переключаемого заряда после повторного приложения импульсного поля, в результате чего интенсивность излучения второй гармоники оказывается неуправляемой.

Обнаруженные нами закономерности импульсного переключения находят интерпретацию в рамках модели, объясняющей "аномальные" полевые и временные зависимости поляризации  $P$  в кристаллах SBN [18,29]. Предполагается, что наблюдаемые особенности связаны с релаксорной природой материала и обусловлены существованием большого случайно распределенного внутреннего поля  $E_i$  в полярном кристалле с неоднородным распределением состава. "Полная" переполаризация такого кристалла реализуется лишь при условии, когда в каждой точке объема внешнее поле  $|E| > |E_i|$  (т.е. в данном случае понятие об однозначном коэрцитивном поле теряет смысл). Приложение поля  $|E| < |E_i|$  переводит часть объема в некоторое стабильное непереполаризуемое состояние, в результате чего величина переключаемого заряда в поле обратного знака уменьшается по сравнению с неполяризованным кристаллом, как и следует из рис. 4. На наш взгляд, модель [18,29] и полученные нами зависимости  $\Delta Q_s(E)$  (рис. 4) отчасти объясняют наблюдающийся в литературе разброс значений  $P_s$  для SBN (для SBN-0.61 от 20 до  $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ); по-видимому, в ряде случаев измерялась лишь предельная ("равновесная") для данного поляризуемого поля величина  $P_e < P_s$ . Как показано в [29], в SBN кинетика релаксации поляризации  $P(t)$  для данного  $E$  содержит быструю и медленную (порядка 1 мин) компоненту. Тем самым в импульсных полях (в нашем случае с длительностью импульса 0.1 с) вплоть до очень больших амплитуд полное переключение вообще не реализуется.

Совокупность результатов [18,28] и настоящей работы, свидетельствующая о зависимости поляризации в SBN от воздействия внешних полей, отчасти объясняет упоминаемую в литературе деградацию или неустойчивость различных параметров SBN (например, пьезо- или электрооптических коэффициентов) в процессе использования. Эта деградация является одной из причин, лимитирующих применения SBN. Таким образом, с практической точки зрения оптимизация свойств SBN для применений заключалась бы в уменьшении величины энергетических барьеров и выравнивании их спектра по объему (т.е. соответственно уменьшению величины и увеличению однородности распределения поля  $E_i$ ). Наблюдаемое уменьшение полей активации переключения  $\alpha$  при легировании Ce, некоторые предварительные исследования, а также литературные данные [2,4] указывают на то, что такая возможность в определенной степени обеспечивается путем легирования примесями RE.

Таким образом, легирование кристаллов SBN примесями RE металлов приводит к резкому снижению температуры фазового перехода  $T_p$ , причем в пересчете на 1 at.% примеси в кристалле смещение  $T_p$  составляет около  $20^\circ$  для RE1 = Ce, Tm, La, Nd и  $\leq 10^\circ$  для RE2 = Tb, Yb. Одновременно усиливается размытие фазового перехода, особенно сильно проявляющееся в кристаллах с двойным легированием (La + Ce). Это воздействие примесей RE на  $T_p$  сопровождается значительным увеличением диэлектрической проницаемости в широком температурном интервале и как результат заметным увеличением пьезо- и электрооптических коэффициентов. Экспериментально установлено значительное повышение пьезокоэффициента  $d_{33}$  в кристаллах SBN-0.61:Ce и SBN-0.61:Yb и снижение полуволнового напряжения (для излучения  $0.63 \mu\text{m}$ ) в кристаллах SBN-0.61:La, SBN-0.61:Tm, SBN-0.61:Yb, SBN-0.61:(Ce + La) (в последнем случае  $V_{\lambda/2} \leq 100 \text{V}$ ). Таким образом, примеси RE могут рассматриваться в качестве эффективных "регуляторов" практически важных параметров кристаллов SBN.

Впервые исследовано импульсное переключение в нелегированном SBN-0.61 и SBN-0.61:Ce. Оказалось, что наряду с кинетическими закономерностями, характерными для сегнетоэлектриков в целом, кристаллы SBN всех составов обнаруживают ряд особенностей переключения, главной из которых является уменьшение величины переключаемого заряда  $\Delta Q_s$  в результате предварительного приложения к кристаллу внешних полей. Этот эффект, очевидно, ответственный за известную из практики неустойчивость параметров SBN, обусловлен спецификой процессов поляризации релаксорного сегнетоэлектрика.

Авторы признательны В.В. Гладкому за полезные замечания.

## Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с. [M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977)].
- [2] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [3] R.R. Neurgaonkar, J.R. Oliver, W.K. Cory, L.E. Cross, D. Viehland. *Ferroelectrics* **160**, 265 (1994).
- [4] P.L. Zhang, W.L. Zhong, Y.Y. Song, H.C. Chen. *Ferroelectrics* **142**, 115 (1993).
- [5] N. Wittler, G. Greten, S. Kapphan, R. Pankrath, J. Seglins. *Phys. Stat. Sol. (b)* **189**, K37 (1995).
- [6] T. Volk, Th. Woike, U. Doerfler, R. Pankrath, L. Ivleva, M. Woehlecke. *Ferroelectrics* **203**, 457 (1997).
- [7] Landolt Boernstein III/28a. New Series (1990). P. 338.
- [8] B.M. Jin, Ruyan Guo, A.S. Bhalla. *Ferroelectrics* **195**, 73 (1997).

- [9] U. Doerfler, R. Piechatzek, Th. Woike, M.K. Imlau, V. Wirth, L. Bohaty, T. Volk, R. Pankrath, M. Wochlecke. *Appl. Phys.* **B68**, 5, 843 (1999).
- [10] R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver, M. Khoshnevisan. *Ferroelectrics* **102**, 3 (1990).
- [11] J. Oliver, R. Neurgaonkar, L. Corss. *J. Appl. Phys.* **64**, 1, 37 (1988).
- [12] W.H. Huang, D. Viehland, R.R. Neurgaonkar. *J. Appl. Phys.* **76**, 1, 490 (1994).
- [13] D. Viehland, Z. Xu, Weng-Hsing Huang. *Philosophical Magazine A*/**71**, 2, 205 (1995).
- [14] M. Houe, P.D. Townsend. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 1747 (1995).
- [15] Y.Y. Zhu, J.S. Fu, R.F. Xiao, G.K.L. Wong. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 14, 1793 (1997).
- [16] S. Kawai, T. Ogawa, H.S. Lee, R.C. DeMattei, R.S. Feigelson. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 6, 768 (1998).
- [17] А.А. Каминский, Х. Гарсия-Золе, С.Н. Багаев, Д. Хаке, Х. Капмани. *Квантовая электроника* **25**, 12, 1059 (1998).
- [18] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 1, 38 (2000).
- [19] L.I. Ivleva, N.V. Bogodaev, N.M. Polozkov, V.V. Osiko. *Optical Materials* **4**, 168 (1995).
- [20] У. Мэзон. *Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке*. Изд-во иностранной литературы, М. (1952). 448 с.
- [21] Дж. Барфут. *Введение в физику сегнетоэлектрических явлений*. Мир, М. (1970). 352 с. [J.C. Burfoot. *Ferroelectrics. An Introduction to the Physical Principles*. Princeton, N.J. Toronto (1967)].
- [22] N.C. Giles, J.L. Wolford, G.J. Edwards, R. Uhrin. *J. Appl. Phys.* **77**, 3, 976 (1995).
- [23] R. Niemann, K. Buse, R. Pankrath, M. Neumann. *Solid State Commun.* **98**, 209 (1996).
- [24] Th. Woike, G. Weckwerth, H. Palme, R. Pankrath. *Solid State Commun.* **102**, 10, 743 (1997).
- [25] R.D. Shannon, C.T. Prewitt. *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
- [26] M. DiDomenico, S.H. Wemple. *J. Appl. Phys.* **40**, 2, 720 (1969).
- [27] J. Seglins, S. Mendricks, R. Pankrath, V. Vikhnin, S. Kapphan. *Verhand. DPG* 1, 33, 601 (1998).
- [28] А.И. Бурханов, А.В. Шильников, Р.Э. Узаков. *Кристаллография* **42**, 6, 1069 (1997).
- [29] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. *ФТТ* **42**, 7, 1296 (2000).