

УДК 537.226.4

## ВЛИЯНИЕ ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ

Н.Н. Большакова, В.В. Иванов, Т.О. Зазнобин, Е.Б. Муравьева,  
Б.Б. Педько

Тверской государственной университет,  
кафедра физики сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков

В работе представлены результаты исследования термоиндуцированных процессов переключения кристаллов ниобата бария стронция с фоторефрактивными примесями.

В настоящее время внимание исследователей привлекают кристаллы, обладающие релаксорными свойствами, среди которых выделяется ниобат бария стронция (SBN):  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (конгруэнтный состав  $x = 0,61$ ) – фоторефрактивный материал, широко используемый в нелинейной оптике [1]. Известно, что примеси Cr и Ce снижают температуру фазового перехода и значительно улучшают фоторефрактивные свойства кристаллов: Ce повышает фоторефрактивную чувствительность [2], а Cr увеличивает скорость отклика фоторефракции [3]. В то же время влияние этих примесей на сегнетоэлектрические свойства кристаллов изучено недостаточно. Исследование термоиндуцированных процессов импульсного переключения в примесных кристаллах SBN, особенно с двойным легированием (Ce + Cr), представляется нам актуальным, поскольку изменение переключательных способностей при введении примесей может оказывать существенное влияние на их эксплуатационные характеристики.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов переполаризации кристаллов ниобата бария стронция с примесями Ce и Cr (500 ppm и 2000 ppm) в интервале температур  $0...150^\circ\text{C}$ , включающем область Кюри ( $T_P$ ), методом теплового эффекта Баркгаузена (ТЭБ). Интенсивность перестройки доменной структуры оценивалась по скорости следования скачков переполаризации [4]. Температура образцов изменялась непрерывно с постоянной скоростью  $\sim 0,7 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$  и контролировалась термопарой медь–константан с погрешностью, не превышающей 0,1 К. Указанные в работе концентрации примесей соответствуют их содержанию в шихте, используемой при росте кристаллов ( $1 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ ат. \%}$ ).

Установлено, что при первичном нагревании как чистых, так и примесных образцов SBN, не подвергавшихся ранее внешним воздействиям, в отсутствие внешних электрических полей в интервале температур  $30...130^\circ\text{C}$  возникают единичные скачки переполаризации, что свидетельствует о слабовыраженной перестройке доменной структуры. Для активизации ТЭБ кристаллы подвергались отжигу и поляризации, а их нагревания проводились в присутствии постоянного электрического поля  $100 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  и  $300 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ .

При нагревании беспримесного образца SBN после отжига ( $E = 100 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ ) скачки переполаризации появляются при  $T \sim 30^\circ\text{C}$ , наиболее интенсивно следуют в интервале температур  $80\text{...}100^\circ\text{C}$ , наибольшая их скорость составляет  $\sim 50 \text{ с}^{-1}$  (рис. 1, а). Кривая  $dN/dt(T)$  имеет один ярко выраженный максимум при  $T \sim 90^\circ\text{C}$ . Отметим, что скачки переполаризации наблюдаются и при температурах, превышающих область Кюри ( $T_p \sim 80^\circ\text{C}$ ), определенную по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Нагревание образцов SBN:Ce и SBN:(Ce+Cr) в поле  $100 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  вызывает появление скачков переполаризации при  $T \sim 20^\circ\text{C}$  (рис. 1, б и 1, в). Обращают на себя внимания два максимума на температурной зависимости скорости следования скачков переключения  $dN/dt(T)$ , первый из которых лежит существенно ниже  $T_p$ , в интервале температур  $25\text{...}50^\circ\text{C}$ , а второй – на  $\sim 30^\circ\text{C}$  выше температуры фазового перехода, в районе  $80\text{...}110^\circ\text{C}$ . При этом зависимость диэлектрической проницаемости от температуры имеет единственный четко выраженный максимум.

Нагревание образцов SBN с примесью Cr при той же величине приложенного поля сопровождается появлением скачков переполаризации при  $T \sim 15^\circ\text{C}$  (рис. 1, г), наиболее интенсивно они следуют в температурном интервале  $60\text{...}120^\circ\text{C}$ . При этом кривая  $dN/dt(T)$  имеет лишь один максимум.

Увеличение напряженности приложенного к образцам поля до  $E = 300 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$  вызывает активизацию процессов переключения: температурный диапазон интенсивного следования скачков переполаризации расширяется и скорость их следования возрастает. При этом положение максимумов  $dN/dt(T)$  практически не изменяется по сравнению с приведенными результатами для  $E = 100 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Исследуемые образцы подвергались процессу поляризации: в постоянном поле  $E \sim 4,5 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$  они нагревались до  $T = 130^\circ\text{C}$ , выдерживались при этой температуре  $\sim 6$  ч и затем охлаждались под полем до комнатной температуры. На рис. 2 представлены результаты исследования термоиндуцированных процессов переключения поляризованных образцов SBN при  $E = 100 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Анализ кривых  $dN/dt(T)$  для поляризованных образцов показывает, что скорость следования скачков Баркгаузена в этом случае на два порядка выше приведенных на рис. 1 и для всех составов на кривой  $dN/dt(T)$  можно выделить два ярко выраженных максимума.

Известно, что доменный механизм является определяющим в процессах переключения сегнетоматериалов. Под воздействием внешних электрических полей в сегнетоэлектриках зарождаются домены, вектор поляризованности которых направлен вдоль поля, и далее процесс переполаризации осуществляется путем бокового роста и схлопывания образовавшихся доменов.

В отсутствие внешнего электрического поля изменение температуры также вызывает перестройку доменной структуры сегнетоэлектриков.

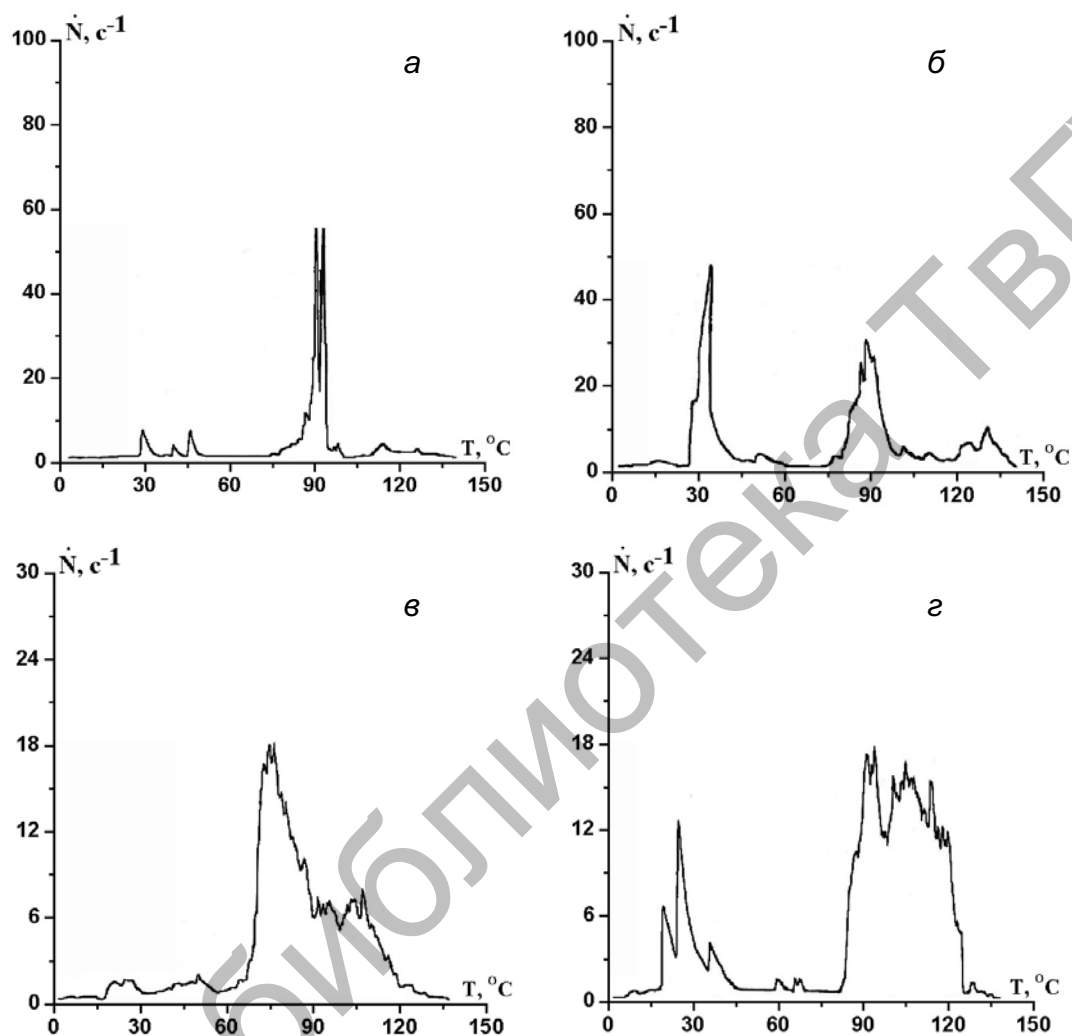


Рис. 1. Температурные зависимости скорости следования скачков переключения ( $E = 100 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ ), полученные для кристаллов SBN: *a* – беспримесного; *б* – SBN:Ce 500 ppm; *в* – SBN:Cr 2000 ppm; *з* – SBN:(Ce+Cr) 500 ppm

Градиентное изменение температуры механически и электрически свободного сегнетоэлектрического кристалла приводит к неоднородному распределению поляризованности в образце и возникновению внутреннего деполяризующего поля [5]. Расчеты поля  $E$  проведены для центральной части пластины SBN при направлении теплового потока вдоль оси [001] кристаллов и скорости нагревания  $\dot{T} = 0,7 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$ . Установлено, что внутренние электрические деполяризующие поля в SBN имеют значение  $\sim 0,3 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ .

По данным [5; 6] коэрцитивное поле для чистого SBN при  $T = 20^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 2,3 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ , для примесных кристаллов SBN  $E_c \sim 1 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ . Существует некоторое «пороговое» поле начала переключения кристаллов группы SBN  $\sim 0,2 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ . Значение деполяризующего поля  $E_3$ , равное  $0,3 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ , для SBN близко к величине «порогового» поля. Поэтому внутренние деполяризующие поля также могут вызвать процесс его переключения, что и наблюдалось в экспериментах методом ТЭБ.

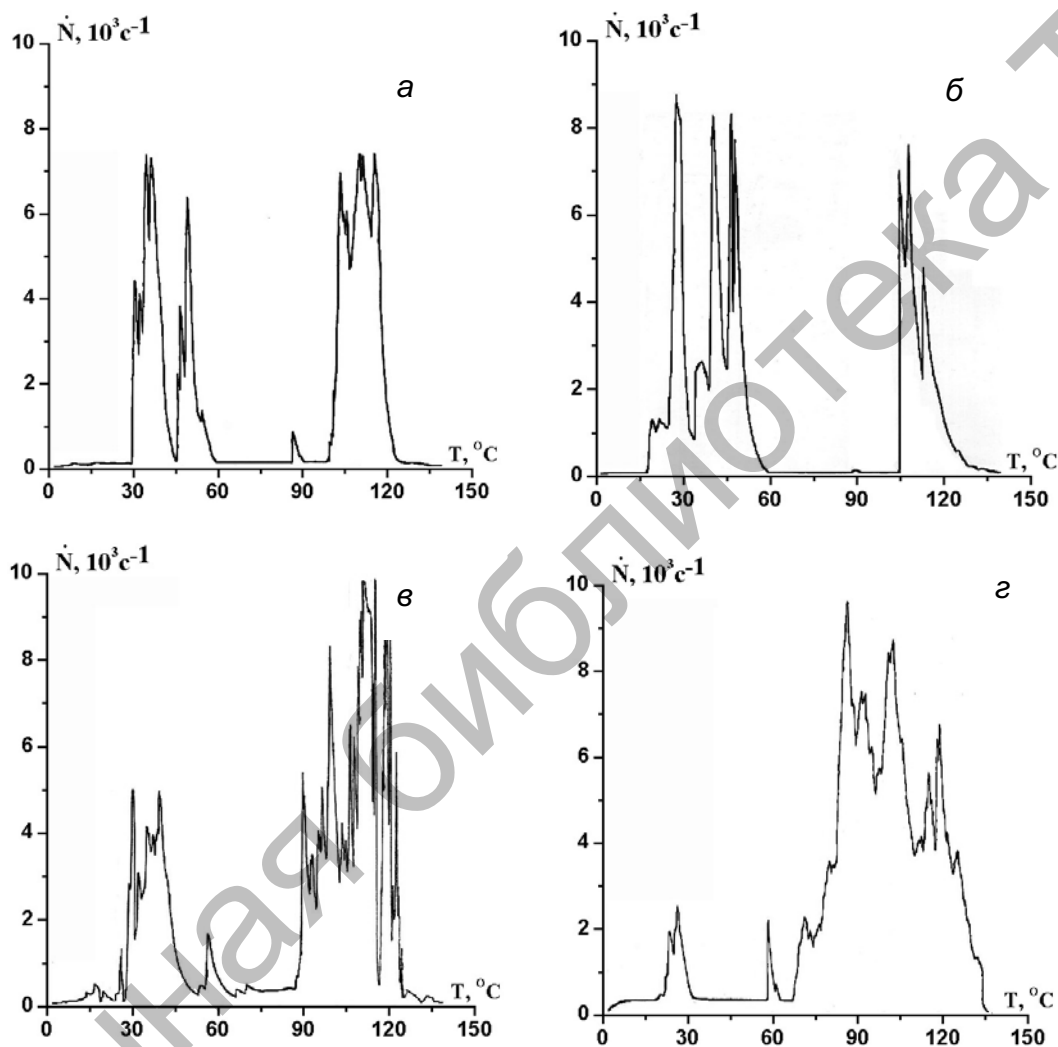


Рис. 2. Температурные зависимости скорости следования скачков переключения ( $E=100 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ ), полученные для поляризованных кристаллов SBN: *а* – беспримесного; *б* – SBN:Ce 500 ppm; *в* – SBN:Cr 2000 ppm; *г* – SBN:(Ce+Cr) 500 ppm

Как известно, кристаллы SBN:0,61 имеют  $180^\circ$  доменную структуру. Для них характерны относительно крупные иглообразные домены – четырехгранные пирамиды с поперечным сечением порядка 12 мкм, длиной 0,2–0,5 мм и углом при вершине  $\sim 0,5^\circ$  [7–9]. При приложении поля преобладает их фронтальное прорастание, а стадия бокового движения доменных стенок и «слипания» доменов выражена слабо [10].

В кристаллах SBN выявляется и более мелкая доменная структура [11]. Ее средний поперечный размер 2,5 мкм, высота  $\sim 12$  мкм, а угол при вершине  $\sim 10^\circ$ , что в 20 раз больше, чем у острых доменов. Такая структура сильно электрически компенсирована и малоподвижна.

Можно предположить, что двум типам доменной структуры могут соответствовать разные «механизмы» торможения динамических стенок дефектами. Этим же можно объяснить и наличие двух максимумов на кривой температурной зависимости скорости следования скачков переключения: низкотемпературный максимум соответствует перестройке крупной игольчатой доменной структуры, а высокотемпературный – менее подвижной мелкой. Существенное влияние на доменную структуру кристаллов SBN оказывает введение фоторефрактивных примесей, таких, как Cr и Ce. Методом травления в кристаллах SBN:Cr выявлена значительно более мелкая доменная структура по сравнению с SBN:Ce, тогда как крупная игольчатая не обнаружена. Поэтому на зависимости  $dN/dt(T)$  для кристаллов SBN:Cr наблюдается единственный максимум. На кривой  $dN/dt(T)$  для SBN:Ce появляются два четко выраженных максимума, при этом травление выявляет монодоменный приповерхностный слой и полидоменный с мелкой структурой – в глубине образца.

Во всех случаях температурные зависимости скорости следования скачков переключения не являются монотонными. Фазовый переход в чистом SBN наблюдается при температуре  $T_p \sim 80^\circ\text{C}$ . Из рис. 1 видно, что в кристаллах SBN процессы перестройки доменной структуры происходят в широком интервале температур, превышающем  $80^\circ\text{C}$ . Это свидетельствует о размытии фазового перехода и сохранении сегнетофазы при  $T > 80^\circ\text{C}$ .

Данные нейтронно-активационного анализа показывают, что ионы  $\text{Ce}^{3+}$  замещают местоположение Sr/Ba, а ионы  $\text{Cr}^{3+}$  – местоположение Nb в решетке SBN [2; 3]. Следовательно, различие механизмов протекания ТЭБ в кристаллах с примесями Cr и Ce может быть связано и с различием занимаемого ими положения в структуре кристалла SBN, т.е. с изменением условий зародышеобразования и движения доменных стенок.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России», проект № УР 01.01.053. Авторы благодарят профессоров С. Капхана и Р. Панкхрата (Университет г. Оснабрюка, ФРГ) за предоставленные для исследования кристаллы.

### Список литературы

1. Vasquez R.A., Ewbank M.D., Neurgaonkar R.R. Photorefractive properties of doped strontium-barium niobate //Opt. Comm. 1991. V. 80. P. 253–258.
2. Woike Th., Weckwerth G., Palme Y., Pankrath R. Instrumental neutron activation and absorption spectroscopy of photorefractive strontium-barium niobate single crystals doped with cerium //Sol. State Comm. 1997. V. 102. P. 743–747.
3. Woike Th., Dofler U., Tsankov L., Weekwerth G., Wolf D., Wohlecke M., Granzow T., Pankrath R., Imlau M., Kleemann W. Photorefractive properties of Cr-doped  $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$  related to crystal purity and doping concentration //Appl. Phys. B: Lasers and Optics. 2001. V. 72. P. 661–666.
4. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах. М.: Наука, 1986.
5. Bolshakova N.N., Rudyak V.M., Cheresheva N.N. Temperature induced rearrangement of DS in barium titanate crystals //Crystal. Reports. 1997. V. 42. № 6. P. 1020–1024.
6. Салобутин В.Ю. Сегнетоэлектрические свойства монокристаллов ниобата бария стронция с примесями редкоземельных металлов //Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2000.
7. Исаков Д.В. Процессы переключения кристаллов ниобата бария–стронция чистых и легированных в импульсных полях //Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. ИК РАН, М., 2003.
8. Bursill L.A., Peng J.L. Chaotic states observed in strontium barium niobate //Phil. Mag. 1986. B 54. P. 157–170.
9. Fogarty G., Steiner B., Cronin-Golomb M., Laor U., Garrett M.H., Martin J., Uhrin R. Antiparallel ferroelectric domains in photorefractive barium titanate and strontium barium niobate observed by high-resolution x-ray diffraction imaging //J. Optical Soc. America. 2003. B 13, No. 11. P. 2636–2643.
10. Ivanov N.R., Volk T.R., Ivleva L.I., Chumakova S.P., Ginzberg A.V. Ferroelectric domain structure in strontium barium niobate crystals statics and dynamics //Crystal. Reports. 2002. V. 47, № 6. P. 1023–1030.
11. Ivanov N.R., Volk T.R., Ivleva L.I., Chumakova S.P., Ginzberg A.V. Switching of strontium barium niobate crystals: comparison with the model case (DTGS) //Crystal. Reports. 2004. V. 49, № 6. P. 1018–1027.