

УДК 548.0 : 537.226.4

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ В СИНУСОИДАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ В ОБЛАСТИ РАЗМЫТОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

С. А. Флёрва, А. Ю. Кудзин, О. Е. Бочков, Н. Н. Крайник

Исследовалась электролюминесценция в кристаллах магнониобата свинца в возбуждающих синусоидальных электрических полях на частотах $20-2 \cdot 10^4$ Гц при 300 К с помощью синхронной регистрации поля и люминесценции и регистрации петель гистерезиса интенсивности люминесценции как функции мгновенного значения поля. Изучалась также люминесценция при одновременном приложении переменного и постоянного полей. Наблюдалось неравномерное увеличение интенсивности люминесценции с ростом амплитуды и частоты электрического поля, свидетельствующее о нескольких механизмах изменения поляризации. В интенсивность излучения при уменьшении мгновенного значения переменного поля дает вклад люминесценция, возникающая при деполяризации кристалла. Обсуждаются возможные механизмы изменения поляризации в условиях эксперимента.

Исследования электролюминесценции в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом (РФП) позволяют получать информацию о процессах изменения поляризации в этих неоднородных системах под действием электрического поля благодаря корреляции между кинетикой люминесценции и изменением спонтанной поляризации [1, 2]. В частности, исследования электролюминесценции в синусоидальных электрических полях могут углубить представления о механизмах изменения поляризации в зависимости от амплитуды и фазы возбуждающего поля, что важно для понимания свойств широко используемых электрострикционных и электрооптических эффектов в сегнетоэлектриках с РФП.

Электролюминесценция изучалась в модельном сегнетоэлектрике с РФП магнониобате свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) при 300 К в возбуждающем переменном поле $E = E_0 \sin 2\pi ft$. Частота поля f изменялась от 20 Гц до 20 кГц, $E_0 \leq 20$ кВ/см, E прикладывалось вдоль псевдокубического направления [001]. InGa электроды наносились на центральную часть наибольшей поверхности кристалла, размеры которого были $3 \times 3 \times (0.2-0.5)$ мм. Излучение света наблюдалось вдоль направления [100]. Некоторые эксперименты проводились при одновременном приложении переменного и постоянного полей $E \leq 25$ кВ/см. Электролюминесценция и поле E синхронно регистрировались с помощью осциллографа С8-17. Пример осциллограммы показан на рис. 1. Кроме того, наблюдались петли гистерезиса люминесценции с помощью осциллографа С1-78: измерялись зависимости интенсивности люминесценции A от мгновенного значения E (рис. 2); сигнал от фотоэлектронного умножителя и сигнал, пропорциональный E , подавались на сфазированные X- и Y-входы осциллографа.

Амплитудная величина интенсивности люминесценции A_0 была того же порядка, что и A_0 в обычных сегнетоэлектриках, например в BaTiO_3 . В синусоидальном режиме люминесценция могла наблюдаться в пороговом поле $E_{\text{п}} \sim 1$ кВ/см такого же порядка, как и пороговое поле в импульсном режиме [2]. $E_{\text{п}}$ уменьшалось при увеличении частоты возбуждающего поля (рис. 3).

Из рис. 1 видно, что люминесценция наблюдается как при положительном, так и при отрицательном полупериодах электрического поля. В полях E_0 , соответствующих уверенному наблюдению достаточно большого числа отдельных вспышек при экспозициях ~ 0.5 с, суммарная длитель-

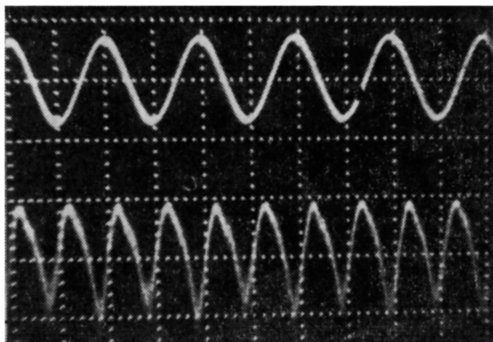


Рис. 1. Осциллограммы люминесценции (нижние кривые) в сравнении с возбуждающим электрическим полем.

$E_0 = 9.6$ кВ/см, $f = 5$ кГц, чувствительность 20 мВ/дел.

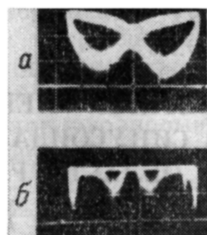


Рис. 2. Петли гистерезиса люминесценции $A(E)$ PMN (а) и BaTiO₃ (б). $E_0 = 6.9$ кВ/см, $f = 2$ кГц.

ность наблюдаемых вспышек обычно не превышала четверти периода поля $T/4$ и максимум интенсивности наблюдался при фазе поля между $\pi/4$ и $(\pi/2 - \Delta)$, где $\Delta < \pi/4$.

При увеличении амплитуды поля E_0 длительность импульса люминесценции возрастала, свечение становилось непрерывным, а форма импульса — более асимметричной. Длительность импульса достигала $T/2$.

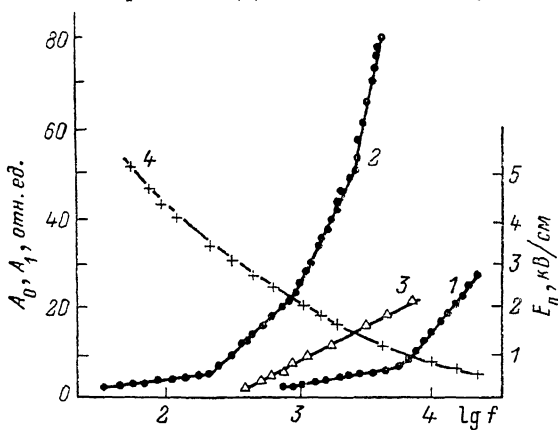


Рис. 3. Зависимости амплитудной интенсивности люминесценции A_0 (1, 2), интенсивности люминесценции в момент нулевого значения поля A_1 (3) и порогового поля E_n (4) от частоты.

E_0 , кВ/см: 1 — 4.2, 2 — 16.7, 3 — 19.2.

Проанализируем зависимость люминесценции от времени в сильных электрических полях, начиная с окрестности фазы $\pi/2$. Деполяризация проходит в период времени от $\pi/2$ до π , затем в кристалле начинает устанавливаться поляризация противоположной полярности. Скорость роста люминесценции увеличивается и рост продолжается до $(3\pi/2 - \Delta)$; Δ зависит от частоты приложенного поля. Торможение и затухание процесса люминесценции происходят в окрестности $(3\pi/2 + \Delta)$, ширина 2Δ определяет время спада люминесценции. Таким образом, в течение периода люминесценция растет от $(\pi/2 + \Delta)$ до $(3\pi/2 - \Delta)$ и от $(3\pi/2 + \Delta)$ до $(5\pi/2 -$

Δ), обнаруживая за счет деполяризационной люминесценции достаточно интенсивное излучение при мгновенном значении $E=0$ при фазах, кратных π .

С ростом E_0 и частоты поля f происходило неравномерное возрастание амплитуды максимального значения интенсивности люминесценции. На кривых $A(E_0)$ и $A(f)$ наблюдались перегибы (рис. 3, 4).

Отличие интенсивности от нуля в моменты обращения поля в нуль характеризует незавершенные процессы деполяризации, происходящие при уменьшении поля в области РФП, которые сопровождаются люминесценцией [3]. В синусоидальном режиме деполяризационная люминесценция добавляется к люминесценции, связанной с различными процессами увеличения поляризации, и вклады различных механизмов изменения в поляризацию зависят от f и частот релаксации различных поляризационных процессов. Некоторые из этих частот при 300 К были порядка используемых в работе частот возбуждающего поля [4].

Благодаря деполяризационным процессам петли гистерезиса люминесценции PMN отличаются от петель в обычных сегнетоэлектриках (рис. 2), так как в обычных сегнетоэлектриках интенсивность деполяризационных процессов су-

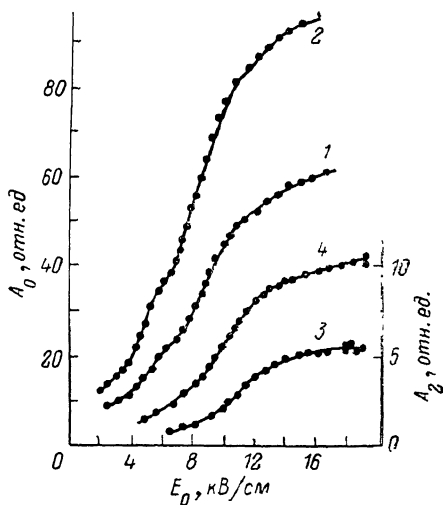


Рис. 4. Зависимости амплитудной интенсивности люминесценции PMN A_0 (1, 2) и интенсивности в момент достижения амплитудного значения поля A_2 (3, 4) от напряженности поля на частотах 8 (1, 3) и 10 кГц (2, 4).

щественно ниже, остаточная поляризация сохраняется и деполяризационная люминесценция практически отсутствует. В области РФП интенсивность деполяризационной люминесценции ниже, чем люминесценции при увеличении поля, как это видно из сравнения восходящей и нисходящей ветвей петли гистерезиса (рис. 2). Такое различие может быть связано с различием времен релаксации при нарастании поляризации и при распаде поляризованного состояния с уменьшением поля, возможно, из-за менее выраженной коллективности термоактивированного распада поляризованного состояния по сравнению с процессами поляризации в синусоидальном поле, что увеличивает вероятность безызлучательных переходов при деполяризации. Вопрос о временах релаксации при различной степени поляризации кристалла в области РФП нуждается в дальнейшем исследовании.

Интенсивность деполяризации в моменты нулевого мгновенного значения поля, характеризующая интенсивность люминесценции A_1 в этот момент, увеличивается с ростом амплитуды и частоты возбуждающего поля, обнаруживая зависимости, качественно согласующиеся с соответствующими зависимостями для амплитудных значений интенсивности A_0 (пример частотной зависимости A_1 см. на рис. 3, 3). Такое качественное соответствие может быть объяснено тем, что в процессе деполяризации участвуют те же полярные области, состояние поляризации которых изменялось при увеличении возбуждающего поля.

Интенсивность люминесценции при амплитудном значении поля A_2 с увеличением E_0 при фиксированной частоте сначала возрастает, а затем стремится к насыщению. Можно предполагать, что в исследуемом диапазоне частот в сильных полях при приближении к амплитудным значениям

поля процессы нарастания поляризации успевают завершиться из-за уменьшения времен релаксации с увеличением напряженности поля.

Несколько перегибов, наблюдающихся на кривых полевых и частотных зависимостей амплитудной интенсивности люминесценции, свидетельствует о вкладе различных процессов изменения поляризации. Сравнение настоящих и ранее полученных [2, 3, 5] результатов исследования люминесценции в области РФП с результатами для обычных сегнетоэлектриков [1] позволяет заключить, что люминесценция в PMN не может быть объяснена обычными доменными процессами. В нарушение условия $\operatorname{div} \mathbf{P} = 0$ в области РФП в синусоидальных полях дают вклад процессы резкого изменения поляризации в отдельных областях, происходящие при увеличении поля, интенсивное слияние взаимодействующих областей при достижении критических размеров и локальных концентраций, скачкообразный распад слившихся областей при уменьшении поля за счет термоактивированной деполяризации и внутренних механических напряжений. Необходимо также учитывать различие частот релаксации этих процессов и изменение частот при изменении напряженности поля. На интенсивность процессов укрупнения и слияния полярных областей сильное влияние могут оказывать процессы индуцирования фазовых переходов между полярной и неполярной фазами. Можно предполагать, что высоко-температурная фаза в PMN антисегнетоэлектрическая [6]. Сосуществование областей этих фаз при индуцированных фазовых переходах обычно наблюдается в широком интервале полей и может сохраняться длительное время.

Кроме того, из полученных результатов видно, что в условиях эксперимента деполяризационные процессы не успевают завершиться к моменту изменения полярности поля, что согласуется с тем, что при 300 К в PMN имеются времена релаксации, превышающие использованные в работе величины $T/4$. Таким образом, переменное поле противоположного направления прикладывается к возбужденному гетерофазному кристаллу, в котором облегчены процессы переполаризации и скачкообразного «схлопывания» полярных областей. Влияние незавершенной деполяризации подтверждается, в частности, тем, что уже на частотах 15—20 кГц величина порогового поля в 1.5—2 раза ниже, чем при возбуждении импульсными электрическими полями с длительностью фронта импульса $\sim 10^{-7}$ с, и большой скважностью, когда время нулевого поля на образце превышает время релаксации поляризации.

Постоянное смещающее поле E_{\pm} , приложенное одновременно с переменным полем, уменьшало интенсивность люминесценции за счет уменьшения интенсивности процессов поляризации и деполяризации и приводило к асимметрии петель гистерезиса люминесценции.

Процессы деполяризации наблюдались не только при $E_{\pm} < E_0$, но и при $E_{\pm} > E_0$ под воздействием однополярного пульсирующего напряжения, что согласуется с релаксационными частотными сдвигами максимумов температурных зависимостей электрооптических коэффициентов в PMN, измеренных в переменных полях при приложении сильных постоянных смещающих полей [7]. Такое поведение люминесценции и электрооптических коэффициентов свидетельствует о продолжении термоактивированных реориентаций поляризации и ориентаций под действием внутренних механических напряжений даже при E_{\pm} , в 3 раза больших E_0 . Эти результаты показывают неоднородное распределение постоянного смещающего поля, а также наличие широкого интервала критических полей индуцирования полярной фазы в этой гетерофазной системе.

Таким образом, проведенные исследования кинетики электролюминесценции в PMN показали, что в синусоидальных электрических полях существенный вклад в интенсивность люминесценции дает деполяризационная люминесценция, обуславливающая непрерывное свечение кристалла в сильных электрических полях. Незавершенность деполяризации к моменту изменения знака поля, а также возможность сохранения гетерофазности кристалла, индуцированной электрическим полем, в метаста-

бильном состоянии при уменьшении поля обуславливают увеличение интенсивности люминесценции в синусоидальном режиме в исследованном частотном диапазоне.

Представляет интерес проведение исследований кинетики люминесценции в синусоидальных полях в зависимости от температуры для выяснения отличия неоднородных состояний при РФП от обычного сегнетоэлектрического состояния.

Л и т е р а т у р а

- [1] Флерова С. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1984. Т. 48. № 6. С. 1233—1237.
- [2] Флерова С. А., Попов С. А., Крайник Н. Н. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3492—3494.
- [3] Флерова С. А., Попов С. А., Крайник Н. Н., Лазарев А. П. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 18. С. 1134—1137.
- [4] Надолинская Е. Г., Крайник Н. Н., Шильников А. В. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 11. С. 3368—3374.
- [5] Крайник Н. Н., Флерова С. А., Попов С. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2845—2847.
- [6] Крайник Н. Н., Маркова Л. А., Жданова В. В. и др. // Тез. докл. III Междувед. семинара-выставки «Получение и применение прозрачной сегнетокерамики». Рига, 1987. С. 229—231.
- [7] Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Березной А. А., Мыльникова И. Е. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 2. С. 467—471.

Днепропетровский государственный университет
Днепропетровск
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
24 августа 1988 г.