

О диэлектрической проницаемости фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция

© 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 20 декабря 2005 г.

В окончательной редакции 8 февраля 2006 г.)

Исследована диэлектрическая проницаемость ϵ фоточувствительного релаксорного сегнетоэлектрика $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, легированного La и Ce, без воздействия освещения и при освещении с интенсивностью до 0.22 W/cm^2 в диапазоне длин волн 400–500 nm спектра поглощения кристалла. Измерения ϵ проведены на частотах 1 kHz, 1 MHz, а также в смещающем постоянном поле 2 kV/cm при различных температурах. Обнаружено фотоиндуцированное увеличение ϵ (фотодиэлектрический эффект), имеющее максимум в области температурного максимума диэлектрической проницаемости и пропорциональное интенсивности освещения. Обсуждаются особенности эффекта и возможное участие в нем процессов экранирования внутренних случайных неоднородных электрических полей фотоиндуцированными носителями заряда.

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

PACS: 77.22.Ch, 77.84.Dy, 77.90.+k

1. Введение

Диэлектрическая проницаемость твердых растворов ниобата бария-стронция (SBN), так же как у всех релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров) с существенно размытым фазовым переходом из неполярного в полярное состояние, имеет характерные для таких материалов пологий температурный максимум и ярко выраженную частотную дисперсию в радиодиапазоне вблизи температуры этого максимума [1]. В сильных переменных низкочастотных электрических полях поляризация этих кристаллов изменяется по петле гистерезиса, имеющей в отличие от обычных однородных сегнетоэлектриков аномальную форму с несовпадающими незамкнутыми траекториями нескольких первых циклов поляризации с гигантскими временами релаксации [2–4]. Все аномальные диэлектрические свойства кристаллов SBN, являющихся существенно неоднородными структурами, по-видимому, в значительной степени связаны с появлением случайно распределенных в объеме по величине и направлению внутренних электрических полей E_i , которые приводят к асимметрии и значительной дисперсии всех параметров локальной свободной энергии кристалла как функции поляризации [2–5]. Об этом свидетельствуют все характерные аномалии диэлектрических петель гистерезиса [2], уменьшение этих аномалий при возрастании электропроводности состава SBN, способствующей экранированию и уменьшению внутренних полей [3], а также эксперименты по исследованию влияния света на поляризацию фоточувствительных составов SBN в сильных электрических полях. Освещение таких составов в интервале их спектра поглощения существенно увеличивает электропроводность, уменьшает за счет экранирования внутренние поля E_i и все характерные

для релаксоров аномалии поляризации, при этом растет воспроизводимость значений поляризации при повторных включениях поля [6–8].

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния освещения на температурную зависимость диэлектрической проницаемости фоточувствительного SBN в слабых электрических полях, в которой могут проявиться те же эффекты экранирования поляризации фотовозбужденными носителями заряда, что и в случае измерения в сильных электрических полях.

2. Кристаллы и методика измерения

Объект исследования — кристалл $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$, выращенный по модифицированной методике Степанова в НЦЛМиТ ИОФ РАН с концентрацией примесей 0.44 at% La и 0.023 at% Ce ($\text{SBN}-0.61(\text{La} + \text{Ce})$) [9]. Образец для исследования представлял собой полированную пластину размером $3 \times 2 \times 0.9 \text{ mm}$. На поверхность граней, перпендикулярных полярному направлению вдоль самого короткого ребра (ось Z), наносились электроды из серебряной пасты. Образец помещался в термостат, позволяющий стабилизировать температуру в интервале $-50 - +60^\circ\text{C}$ с точностью 0.05°C . Для освещения образца в термостат помещался светодиод, который позволял при его подключении к источнику тока получить световой поток на образце с максимальной интенсивностью 0.22 mW/cm^2 в видимой области спектра 400–500 nm, т.е. в области широкой полосы поглощения исследуемого кристалла, обусловленной фотоактивной примесью Ce [7]. В качестве питающего светодиода источника тока использовался стандартный прибор Б5-50. Измерение диэлектрической проницаемости проводилось на частотах 1 kHz и 1 MHz с помощью

стандартных мостов VM-509 и цифрового E7-12 соответственно. Напряжение на кристалле составляло в первом случае 1 В/см и во втором 2.5 В/см. Регистрация температурных зависимостей диэлектрической проницаемости проходила при охлаждении кристалла после его нагрева до 60°C.

3. Результаты и обсуждение

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ фоточувствительного образца SBN-0.61 (La + Ce) имеет все характерные для сегнетоэлектрических релаксоров особенности [1]. На рис. 1 приведены температурные зависимости ϵ , полученные на частотах 1 кГц и 1 МГц, а также на частоте 1 МГц и при смещающем постоянном поле 2 кВ/см. Видно, что все зависимости существенно размыты в широкой температурной области, их максимумы T_m смещаются в область более высоких температур от $T_m = 43.11^\circ\text{C}$ на частоте 1 кГц (кривая 1) до $T_m = 55.16^\circ\text{C}$ на частоте 1 МГц (кривая 2) и до $T_m = 58.8^\circ\text{C}$ при 1 МГц и приложении смещающего поля (кривая 3). Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, как и для большинства релаксоров [1], имеет максимум при более низких температурах, и на рис. 1 в измеренной температурной области только уменьшается при нагревании кристалла (кривая 4). Штриховыми линиями показаны диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, измеренные без воздействия света.

Включение освещения приводит к увеличению диэлектрической проницаемости ϵ к $\text{tg}\delta$ (фотодиэлектрический эффект). Особенно большой прирост наблюдается при

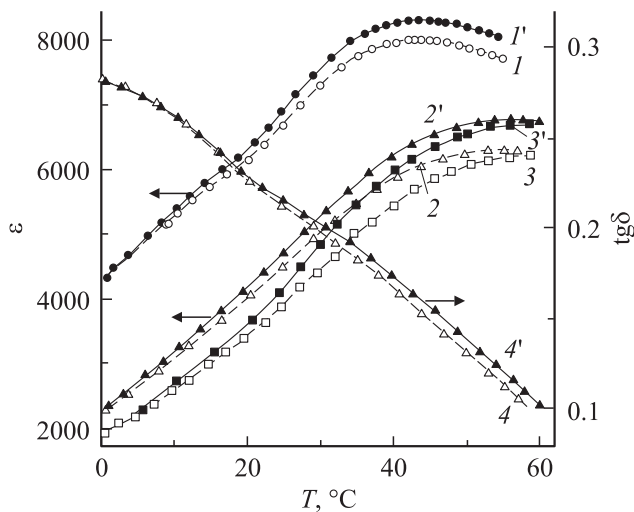


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1–3, 1'–3') и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (4, 4') релаксорного сегнетоэлектрика SBN-0.61 (La + Ce) без освещения (1–4) и при освещении (1'–4'). Частоты измерения 1 кГц (1, 1'), 1 МГц (2–4, 2'–4') и смещающее постоянное электрическое поле 2 кВ/см (3, 3').

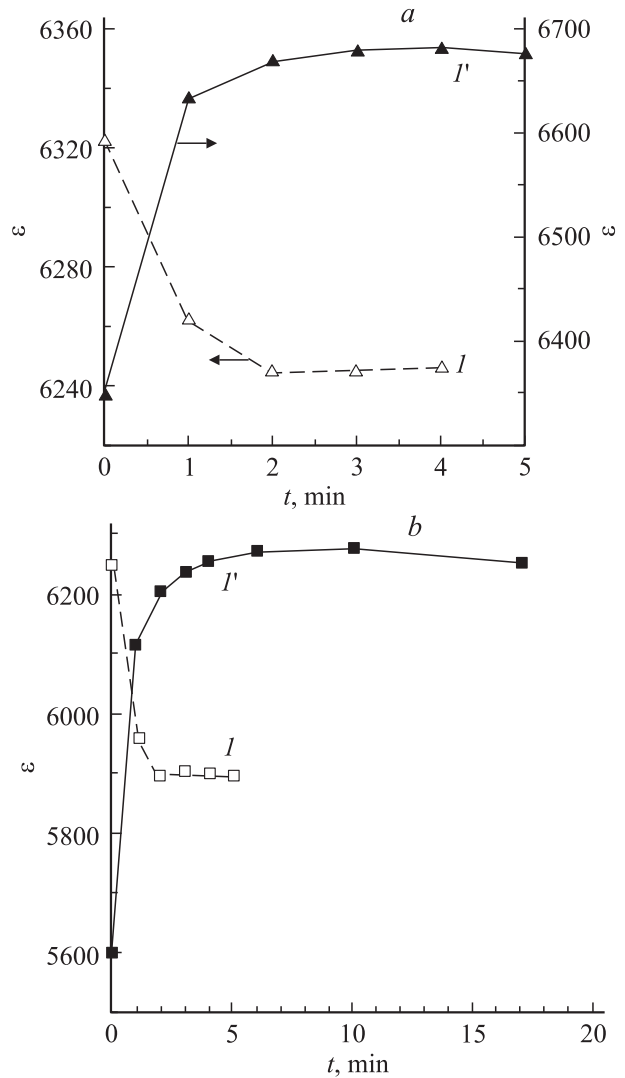


Рис. 2. Изменение со временем t диэлектрической проницаемости ϵ на частоте 1 МГц в отсутствие смещающего электрического поля (a) и в смещающем поле 2 кВ/см (b) при включении освещения (1') и при выключении освещения (1).

температурах, близких к T_m . При охлаждении образца этот прирост постепенно уменьшается (сплошные линии на рис. 1). Температурные максимумы зависимостей $\epsilon(T)$ при освещении кристалла смещаются в области высоких температур на 0.6°C при 1 кГц и на 1.0°C при 1 МГц. Напомним, что для однородного сегнетоэлектрика это смещение обычно имеет противоположное направление [10]. Температуры, при которых на рис. 1 приросты малы и практически незаметны, для ϵ и $\text{tg}\delta$ приблизительно совпадают.

Возрастание ϵ при освещении кристалла обратимо и носит релаксационный характер. На рис. 2, a показаны изменения ϵ на частоте 1 МГц со временем при включении света в температурной точке $T_1 = 43.65^\circ\text{C}$ и при выключении света в точке $T_2 = 40.03^\circ\text{C}$. Изменение ϵ при освещении — кривая 1', при выключении освещения — кривая 1. Видно, что время релаксации ~ 1 min, и

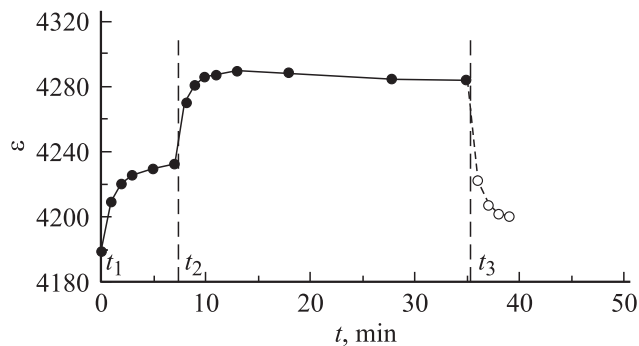


Рис. 3. Изменение диэлектрической проницаемости ε со временем t для различных мощностей освещения I при температуре $T = 21.33^\circ\text{C}$; t_1 — момент включения освещения мощностью $I_{0.5} = 0.11 \text{ mW/cm}^2$; t_2 — мощности $I_m = 0.22 \text{ mW/cm}^2$, t_3 — момент выключения освещения.

поэтому диэлектрическая проницаемость относительно быстро переходит на рис. 1 с кривой 2 на кривую 2' и обратно при изменении светового режима на противоположный. Таким образом, изменение диэлектрической проницаемости фоточувствительного релаксора SBN при освещении практически не имеет эффекта последствия, или эффекта памяти. Однако, эффект памяти появляется при измерении ε в смещающем электрическом поле. На рис. 2, *b* приводятся результаты измерений ε в смещающем поле 2 kV/cm при температуре 43.6°C . Отчетливо видно, что при отключении освещения значение ε сначала хотя и уменьшается, но имеет по крайней мере в течение 10 min существенную остаточную величину, эта величина больше значения ε до освещения на половину ее изменения при воздействии освещения (кривая 1 на рис. 2, *b*). Возможной причиной этого может быть экранирование деполяризующих полей фотоиндуцированными носителями заряда. Деполяризующие поля появляются в кристалле при его частичной поляризации смещающим электрическим полем. Отметим, что фотостимулированное изменение диэлектрической проницаемости ε у релаксора магнитонообата свинца (PMN), обнаруженное в [11] при освещении кристалла в ультрафиолетовом свете, носит иной характер: проницаемость ее увеличивается, а уменьшается и сохраняет свое новое значение достаточно длительное время после отключения освещения.

Фотостимулированное приращение диэлектрической проницаемости ε кристалла SBN–0.61 (La + Ce), конечно, зависит от интенсивности освещения I . На рис. 3 представлены результаты измерения ε от времени t на частоте 1 MHz при температуре $T = 21.3^\circ\text{C}$ и при двух значениях интенсивности: максимальной $I_m = 0.22 \text{ mW/cm}^2$ и половине от максимальной $I_{0.5} = 0.11 \text{ mW/cm}^2$. Сначала в момент времени $t_1 = 0$ включалось более слабое освещение и величина ε медленно возрастала по кривой, показанной на рисунке, стремясь к насыщению. Затем в момент $t_2 = 7 \text{ min}$ включалось полное освещение, и прирост ε резко увеличивался, достигая максимально возможного значения.

В момент времени $t_3 = 35 \text{ min}$ освещение выключалось и проницаемость ε резко уменьшалась, принимая в течение 5 min значение, близкое к первоначальному, которое кристалл имел до облучения светом. Сравнивая приращение ε для двух значений интенсивности освещения I_m и $I_{0.5}$, можно видеть, что оно приблизительно пропорционально величине интенсивности.

Результаты регистрации фотодиэлектрического эффекта в основном согласуются с данными измерения фотоиндуцированной поляризации релаксора SNB–0.61 (La + Ce) в сильных электрических полях [6–8]. В обоих случаях поляризация растет при освещении кристалла. Однако если при измерениях в сильных полях в аномалиях поляризации существуют ярко выраженные особенности, которые нетрудно объяснить влиянием экранирования случайных внутренних электрических полей фотоиндуцированными носителями заряда, при регистрации температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε можно найти только слабые признаки эффекта экранирования. Действительно, при освещении кристалла максимум температурной зависимости ε увеличивается (рис. 1) пропорционально интенсивности освещения (рис. 3). Увеличивается также отношение максимума ε к полуширине зависимости $\varepsilon(T)$ на половине ее высоты (рис. 1). Следовательно, можно сказать, что размытый пик ε становится несколько острее при освещении, что и должно наблюдаться в случае экранирования случайных внутренних электрических полей E_i . Поэтому представляет интерес провести исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости при больших интенсивностях освещения, при которых влияние экранирования должно проявляться более отчетливо из-за возросшей концентрации фотоиндуцированных носителей заряда.

Список литературы

- [1] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 355 с.
- [2] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, С.В. Нехлюдов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. Письма в ЖЭТФ **71**, 328 (2000).
- [3] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. ЖЭТФ **120**, 1 (2001).
- [4] T. Granzon, V. Doerfler, Th. Woike, M. Woehleke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleeman. Phys. Rev. B **63**, 174 101 (2001).
- [5] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [6] T. Granzon, V. Doerfler, Th. Woike, M. Woehleke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleeman. Europhys. Lett. **57**, 597 (2002).
- [7] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Е.С. Иванова, Л.И. Ивлева. ФТТ **47**, 286 (2005).
- [8] V.V. Gladkii, V.A. Kirikov, T.R. Volk, E.S. Ivanova. Ferroelectrics **314**, 115 (2005).
- [9] L.I. Ivleva, N.V. Bogodaev, N.M. Polozkov, V.V. Osiko. Optical Mater. **4**, 168 (1995).
- [10] В.М. Фридкин. Фотосегнетоэлектрики. Наука, М. (1979). С. 264.
- [11] Р.Ф. Мамин, С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков, И.В. Лунев, В.В. Изотов, Ю.А. Гусев. Письма в ЖЭТФ **78**, 1232 (2003).