

# Особенности электрооптических свойств кристаллов ниобата бария-стронция и их связь с доменной структурой

© Т.Р. Волк, Н.Р. Иванов, Д.В. Исаков, Л.И. Ивлева\*, П.А. Лыков\*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

\* Научный центр лазерных материалов и технологий  
Институт общей физики Российской академии наук,  
117942 Москва, Россия

E-mail: volk@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2004 г.)

В кристаллах ниобата бария-стронция, монодоменизированных в сегнетоэлектрической фазе, обнаружены координатные зависимости электрооптических коэффициентов  $r_{ij}$  и полуволнового напряжения  $V_{\lambda/2}$  вдоль полярной оси. Распределения  $r_{ij}(z)$  и  $V_{\lambda/2}(z)$  свидетельствуют о существовании остаточной доменной плотности  $D(z)$  и однозначно зависят от знака поляризующего поля: минимальная величина  $r_{ij}$ , т.е. максимальная  $D$ , всегда наблюдается у отрицательного электрода. Такой характер распределения  $D(z)$  и тем самым координатные зависимости  $r_{ij}(z)$  и  $V_{\lambda/2}(z)$  объясняются преимущественным зарождением доменов у отрицательного электрода, выявленным при исследованиях процессов переключения методом  $90^\circ$ - (рэлеевского) рассеяния света на доменных стенках.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-13272) и INTAS (грант № 01-0173).

## 1. Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы твердых растворов  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN- $x$ ) обладают высокими значениями оптических параметров и поэтому представляются весьма перспективными для различных оптических применений [1]. Например, в SBN-0.75 и SBN-0.61: (Ce,La) достигнуты исключительно высокие значения электрооптических коэффициентов ( $r_{33} = 1240$  [1] и  $1000 \text{ pm/V}$  [2] соответственно). В некоторых составах получены большие величины констант связи при двухволновом взаимодействии ( $\Gamma \geq 20 \text{ cm}^{-1}$  в SBN-0.61:Ce [3] и SBN-0.61:Cr [4]), что делает эти материалы привлекательными для динамической фоторефрактивной голографии. Большие значения нелинейно-оптических коэффициентов [5] и сравнительно низкие коэрцитивные поля  $\sim 1 \text{ kV/cm}$  стимулируют поиск путей создания регулярных доменных структур на базе этих материалов для преобразования оптических частот в режиме фазового квазисинхронизма [6] (истинный фазовый синхронизм в SBN не реализуется из-за малости двулучепреломления).

Однако практическому внедрению кристаллов SBN препятствует невоспроизводимость перечисленных параметров и имеющийся в литературе большой разброс их значений. Эти негативные факторы коррелируют с наблюдаемыми в SBN аномалиями сегнетоэлектрических свойств, в частности деградацией петель диэлектрического  $P(E)$  гистерезиса (уменьшением амплитуды петли при последовательном полевом циклировании) [7,8] и отсутствием однозначного коэрцитивного поля, которое в SBN распределено по объему кристалла в широком интервале значений [9]. Аномалии обусловлены, несомненно, спецификой структуры SBN (разупорядочением,

связанным с незаполненностью  $1/6$  позиций А-катионов в структуре тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы [1]), ответственной за релаксорные свойства этого твердого раствора [10]. Однако, несмотря на существование такой фундаментальной причины указанных негативных качеств кристаллов SBN, поиск путей оптимизации и контроля их свойств представляется целесообразным.

Цель настоящей работы — анализ особенностей электрооптических (ЭО) свойств SBN и их связи с процессами переключения и динамикой доменной структуры, исследуемыми методом  $90^\circ$ - (рэлеевского) рассеяния света на доменных стенках.

## 2. Кристаллы и экспериментальные методики

2.1. Исследуемые кристаллы. Кристаллы SBN были выращены модифицированным методом Степанова в НЦЛМиТ ИОФ РАН [11]. Измерения проводились в следующих составах: SBN-0.75, SBN-0.61, SBN-0.61:0.1 wt.%Ce (SBN-Ce), SBN-0.61:(0.1 wt.%Ce, 1 wt.%La) (SBN-Ce,La), SBN-0.61:0.01 wt.%Cr (SBN-Cr); последние три состава используются как голографические материалы [2–4]. Образцы представляли собой оптически полированные пластины с различной геометрией. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Измерения ЭО коэффициентов проводились в образцах с толщиной не выше  $2.5 \text{ mm}$  (в направлении распространения луча), поскольку в более толстых кристаллах такие измерения затруднены из-за больших значений  $r_{ij}$ . В оптических элементах с линейными размерами порядка  $10 \text{ mm}$  измерялись полуволновые напряжения  $V_{\lambda/2}$ .

2.2. Электрооптические методы. Линейные ЭО коэффициенты  $r_{ij}$  являются результатами линеаризации квадратичных [12] и выражаются следующим образом:

$$r_{33} = 2g_{33}P_s \varepsilon_{33} \varepsilon_0, \quad (1)$$

$$r_{13} = 2g_{13}P_s \varepsilon_{33} \varepsilon_0 \quad (2)$$

(где  $P_s$  — спонтанная поляризация,  $g_{ij}$  — коэффициенты квадратичного ЭО эффекта в центросимметричной фазе). Из (1), (2) очевидно, что зависимость  $r(E)$  имеет вид петли гистерезиса. В полидоменном кристалле эффективный коэффициент  $r < r_0$ , где  $r_0$  — ЭО коэффициент в монодоменном кристалле. В настоящей работе петля  $r(E)$  нормировалась к  $\pm 1$  путем деления  $r$  на  $r_0(E = 0)$ ; за величину  $r_0$  принималась максимальная величина ЭО коэффициента в данном кристалле, достигнутая хотя бы однажды. Полувольтные напряжения определяются как

$$V_{\lambda/2} = (\lambda/r_0 n_e^3) d/l \quad (3)$$

(для  $d/l = 1$ , где  $d, l$  — размеры образца). Из (1)–(3) очевидна гистерезисная зависимость  $V_{\lambda/2}$  от поля.

Удобной характеристикой зависимости параметров от доменной структуры кристалла является понятие доменной плотности  $D$ . Для объемов „+“ и „–“ доменов ( $v^+$  и  $v^-$  соответственно) при достаточно тонких стенках  $v^+ + v^- = v$ , где  $v$  — исследуемый объем кристалла. Например, положительная доменная плотность в отрицательной матрице  $D^+ = v^+/v$ , а ЭО сигнал связан с объемной степенью поляризации как  $r/r_0 = (v^- - v^+)/v$ , т.е. связь между ними линейна

$$r/r_0 = 1 - 2D^+. \quad (4)$$

С ростом  $D$  величина  $r$  уменьшается, а  $V_{\lambda/2}$  возрастает. Таким образом, любые изменения  $r$  и  $V_{\lambda/2}$  при приложении поля в данном кристалле могут быть интерпретированы как результат изменения доменной плотности  $D$  (в предположении  $r_0 = \text{const}$ ). Распределения  $r(z)$  и  $r(x, y)$ , полученные с помощью сканирования лучом вдоль кристаллографических направлений, дают одномерные и двумерные распределения  $D^+$  или  $D^-$ .

Измерения ЭО коэффициентов и полувольтных напряжений проводились на  $\lambda = 633 \text{ nm}$  He-Ne-лазера. ЭО коэффициенты измерялись динамическим методом с высокой фазовой чувствительностью  $2\pi \times 10^{-6}$ . ЭО сигнал возбуждался переменным измерительным полем с эффективной напряженностью  $6 \text{ V/cm}$  и частотой  $1000 \text{ Hz}$  (случай механически свободного кристалла). На кристалл подавалось пилообразное поле  $E$  с периодом  $27 \text{ min}$  и амплитудой  $\pm 5.6 \text{ kV/cm} > |E_c| \leq (2-2.5) \text{ kV/cm}$ . Нормированная к  $\pm 1$  зависимость  $r(E)$ , как указано выше, имеет форму петли гистерезиса, форма которой в насыщении несколько отличается от насыщенной формы петель диэлектрического  $P(E)$  гистерезиса за счет вклада квадратичного ЭО эффекта, приводящего к „падающей“

(почти линейной) зависимости  $r_0(E)$ . Для получения пространственного распределения ЭО коэффициентов образец сканировался тонким (диаметром  $0.1 \text{ mm}$ ), почти параллельным лучом. При используемой поперечной геометрии ( $E \parallel z, k \perp z$ ) измеряемой величиной являлся линейный ЭО коэффициент

$$r_c = |r_{33} - (n_0/n_e)^3 r_{13}|. \quad (5)$$

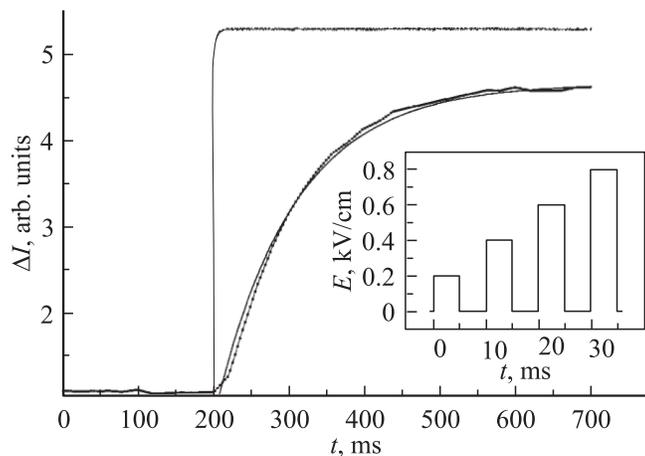
Для измерений соответствующих  $V_{\lambda/2}$  использовалась стандартная поляризационно-оптическая методика. Исследования проводились динамическим методом в синусоидальном поле  $50 \text{ Hz}$  в поперечной геометрии ( $E \parallel z, k \perp z$ ), поляризация излучения ориентирована под углом  $45^\circ$  по отношению к поляризации скрещенных поляризаторов.

2.3. Метод  $90^\circ$ -рассеяния света на доменах. В кристаллах SBN имеет место значительное  $90^\circ$ -рассеяние лазерного луча, распространяющегося нормально полярной оси [13–15]. Интенсивность рассеяния резко уменьшается после монодоменизации кристалла или в параэлектрической фазе [14]; характеристики динамики рассеяния при приложении импульсных полей согласуются с кинетическими характеристиками импульсного переключения [15]. Таким образом,  $90^\circ$ -рассеяние света связано с существованием доменов и может служить инструментом исследования их динамики. Рассеивающими центрами служат доменные стенки, являющиеся областями неоднородности показателей преломления  $n_i$ . Поскольку стенка может рассматриваться как локальная двухслойная неоднородность  $n_i$  [16], волновой вектор  $k_i$ , нормальный полярной оси, частично отражается доменной стенкой в направлении  $k_r = k_i + 2(k_i q_m) q_m$ , где  $q_m$  — единичный вектор нормали к доменной стенке [15]. Амплитуда отраженного излучения при приращении показателя преломления  $dn$  и площади стенки  $dA$  может быть выражена как [15]

$$dE_r = E_i \cdot |k_i| \cdot H \cdot \frac{dn}{2n} \cdot dA, \quad (6)$$

где  $H$  — толщина стенки (для  $|k_i|H \ll 1$ ). Интегрирование  $dE_r$  приводит к зависимости интенсивности  $90^\circ$ -светорассеяния от трех факторов: средней толщины доменной стенки, величины изменения  $dn$  в области стенки и общей площади стенок в освещенном объеме. Предполагая в первом приближении толщину стенки и величину  $dn$  слабо зависящими от внешнего поля, можно считать интенсивность светорассеяния пропорциональной общей площади доменных стенок, т.е. плотности и размеру доменов.

Метод измерения  $90^\circ$ -светорассеяния позволяет провести зондирование объема тонким лучом и поэтому является информативным для исследования пространственного распределения процессов, связанных с динамикой доменов. В настоящей работе этот метод использован для исследований пространственного распределения доменной плотности при приложении к кристаллу переключающих импульсных полей. Применялась



**Рис. 1.** Пример кинетики интенсивности рассеяния ( $I$ ) при приложении П-импульса (2). Сплошная линия на кривой  $I$  — аппроксимация  $\Delta I(t)$  экспоненциальной функцией. На вставке показана форма используемой последовательности импульсов.

следующая геометрия эксперимента: сфокусированный лазерный луч He-Ne лазера ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) распространялся в кристалле нормально полярной оси вдоль  $x$ - (или  $y$ -) осей; рассеянное излучение регистрировалось в ортогональном направлении (вдоль  $y$ - или  $x$ -осей соответственно) через диафрагму, расположенную непосредственно за образцом, т.е. выделялась лишь малая часть рассеянного излучения. Падающий луч поляризован  $\parallel z$ ; рассеянный пучок проходил через анализатор также  $\parallel z$  (так называемая конфигурация  $X(ZZ)Y$  или  $Y(ZZ)X$ ). Интенсивность падающего излучения не превышала  $0.05 \text{ W/cm}^2$ , чтобы избежать возникновения фоторефракции при приложении поля. Вдоль полярной оси прикладывались импульсы поля с фронтом нарастания менее  $1 \mu\text{s}$  и длительностью от 4 до 20 ms.

На рис. 1 показан пример кинетики светорассеяния ( $I$ ) при приложении импульса поля (2). Измерения светорассеяния проводились при приложении вдоль оси  $z$  последовательности импульсов поля с постоянной полярностью, постоянной скважностью и нарастающей амплитудой (вставка на рис. 1). Как видно из рис. 1, приложение импульса поля сопровождается изменением светорассеяния  $\Delta I = I_s - I_b$ , где  $I_s$  и  $I_b$  — интенсивности в поле и при отсутствии поля соответственно (при  $E = 0$  всегда существует некоторое фоновое рассеяние  $I_b \neq 0$ , связанное в значительной степени с неоднородностью кристалла). Далее  $+\Delta I$  и  $-\Delta I$  обозначают соответственно увеличение и уменьшение интенсивности по отношению к  $I_b$ . Зависимость  $\Delta I(t)$  существенно „затянута“ по отношению к фронту нарастания импульса. Если бы изменение рассеяния было частично связано с изменением показателей преломления в антипараллельных доменах за счет ЭО эффекта  $n_O^E = (n_O \pm 1/2n_O^3 r_{13} E_3)$  (где  $n_O$  и  $n_O^E$  — обыкновенный показатель преломления в отсутствие и при приложении поля  $E_3$  соответственно),

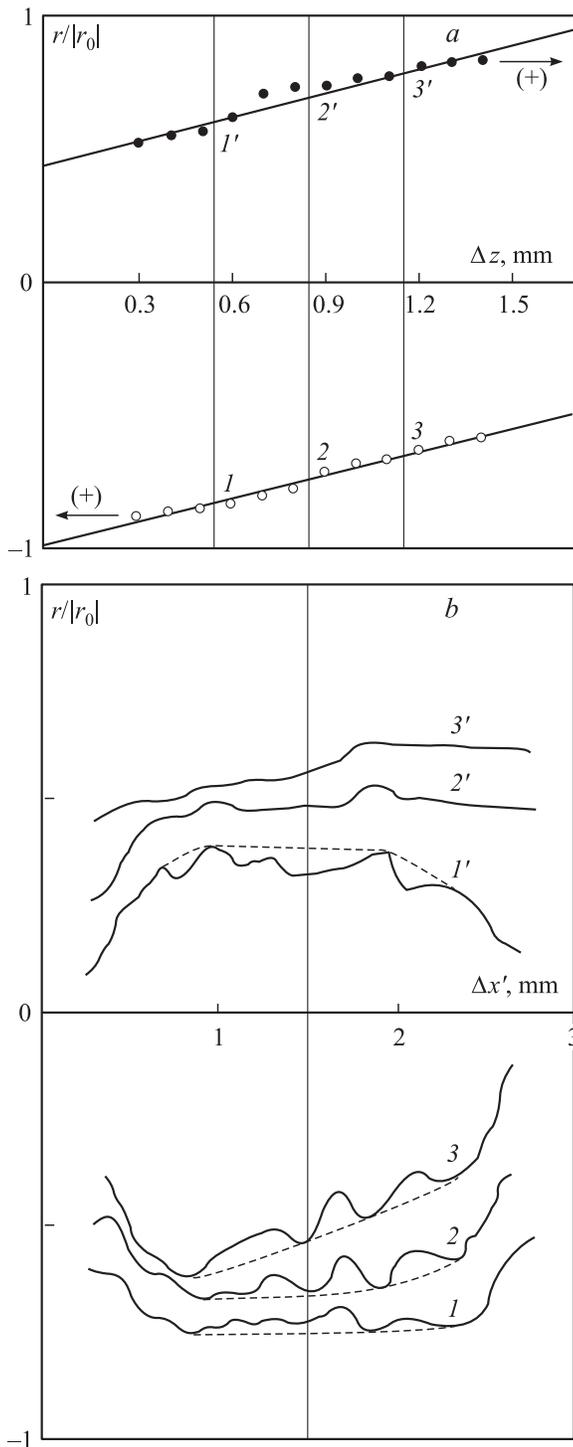
то наблюдалась бы компонента рассеяния, синхронная нарастанию импульса. Ее отсутствие указывает на малость вклада ЭО эффекта и позволяет связать кинетику изменения светорассеяния  $\Delta I(t)$  при приложении поля только с динамикой доменов [15]. Распределения  $\Delta I(E)$  в объеме кристалла использовались для качественной оценки распределения доменной плотности  $D(z)$  *in situ* под действием поля.

### 3. Экспериментальные результаты

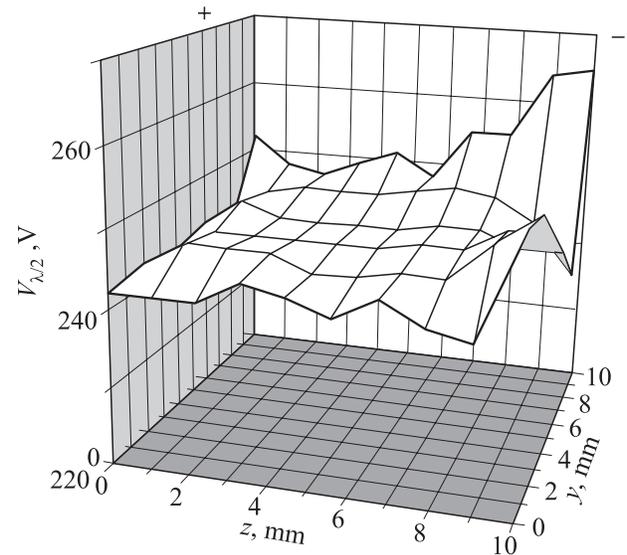
3.1. Результаты электрооптических измерений. Пространственные распределения ЭО коэффициента и  $V_{\lambda/2}$  исследовались в *as-grown* кристаллах, монодоменизированных при комнатной температуре приложением внешнего поля  $E > E_c$ . На рис. 2 представлены распределения ЭО сигнала вдоль полярного (001) и неполярного (110) направлений в кристалле SBN-0.61, поляризованном полем  $5.6 \text{ kV/cm}$ . Верхние и нижние кривые на обеих частях рисунка получены после монодоменизации в полях противоположного знака. Точками представлены результаты измерений, сплошными линиями — результаты независимой линейной регрессии. Для направления (001) (рис. 2, *a*) сканирование проводилось приблизительно вдоль центральной осевой линии образца; вдоль направления (110) (рис. 2, *b*) — при трех фиксированных значениях  $z$ -координаты, обозначенных на рис. 2, *a*. Полная монодоменизация кристаллов SBN практически не достигалась, всегда  $r/r_0 < 1$ , т.е. в любом случае имеется остаточная доменная плотность.

Как следует из рис. 2, *a*, ЭО коэффициент практически линейно зависит от координаты  $z$ , причем зависимость  $r_c(z)$  обращается ( $dr_c/dz$  изменяется знак относительно выбранной системы координат) при изменении знака поляризующего поля. Таким образом, наблюдаемый градиент ЭО коэффициента вдоль оси  $z$  является результатом приложения поля, а не связан с возможными ростовыми причинами, например с плавным изменением состава. Это означает, что после приложения поля в кристалле возникает устойчивое линейное распределение остаточной доменной плотности вдоль полярной оси. Наибольшая доменная плотность (наименьшая величина ЭО коэффициента) наблюдается всегда вблизи отрицательного электрода (рис. 2, *a*).

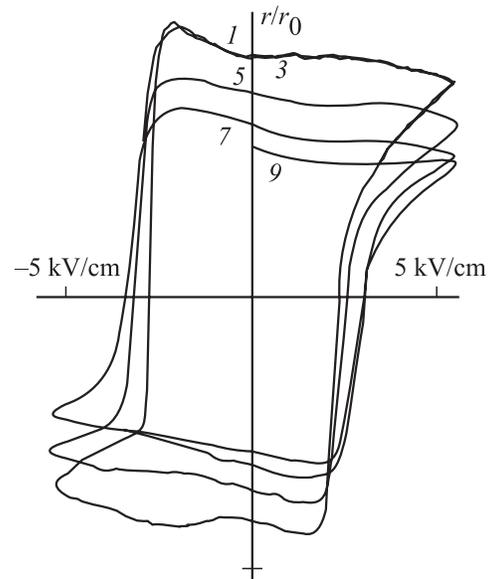
В неполярном направлении величина  $r_c(x)$  имеет тенденцию к уменьшению вблизи боковых граней кристалла (рис. 2, *b*). Поскольку линейные размеры образца в этом направлении значительно ниже диаметра выращенной кристаллической були, уменьшение  $r_c$  (увеличение доменной плотности) снова не связано с ростовыми причинами, а обусловлено свойствами боковых поверхностей, по-видимому характером их механической обработки. Пики доменной плотности, наблюдаемые на  $r_c(x)$  (рис. 2, *b*) и скоррелированные по координате  $z$  (рис. 2, *a*), по характерным размерам и ориентации



**Рис. 2.** Пространственные распределения ЭО сигнала вдоль полярного [001] (*a*) и неполярного [110] (*b*) направлений в кристалле SBN-0.61, монодоменизированном полем 5.6 kV/cm при комнатной температуре. *a* — верхняя и нижняя кривые соответствуют двум направлениям поля монодоменизации; стрелка со знаком „+“ указывает по *z*-координате на электрод с положительным потенциалом. 1–1', 2–2', 3–3' показывают линии сканирования кристалла вдоль неполярного направления (часть *b*); *b* — кривые 1–3 и 1'–3' получены для трех фиксированных значений *z*-координаты, изображенных на части 2, *a*, и соответствуют верхней и нижней ветвям петли ЭО гистерезиса, показанной на рис. 4.



**Рис. 3.** Пространственное распределение полуволнового напряжения  $V_{\lambda/2}$  в кристалле SBN-Cr после монодоменизации полем  $E = 7$  kV/cm в течение 14 h при комнатной температуре; „+“ и „-“ — знаки приложенного к электродам потенциала.



**Рис. 4.** Дegradация петель ЭО гистерезиса в кристалле SBN-0.61 при переключении пилообразным напряжением (нумерация по полуциклам, часть кривых пропущена).

можно сопоставить с известными макродефектами типа свилей [1].

Пространственные распределения  $V_{\lambda/2}$  качественно сходны с распределением ЭО коэффициентов. На рис. 3 приведены распределения  $V_{\lambda/2}$  в кристалле SBN-0.61 :Cr после приложения поля  $E = 7$  kV/cm в течение 14 h при комнатной температуре. Как видно из рис. 3, полная монодоменизация не достигается даже при столь жестком режиме, поскольку вдоль оси *z* наблюдается неоднородное распределение  $V_{\lambda/2}$ , указывающее на су-

ществование остаточной доменной плотности. Сходные распределения  $V_{\lambda/2}(x, z)$  получены в кристаллах SBN-Ce и SBN-Ce,La. Зависимость распределения  $V_{\lambda/2}$  от знака поля идентична зависимости ЭО коэффициента: наибольшее  $V_{\lambda/2}$  (наибольшая доменная плотность) всегда наблюдается у отрицательного электрода. Описанные в следующем разделе исследования динамики доменов методом измерения  $90^\circ$ -светорассеяния объясняют природу этой закономерности.

Петли ЭО гистерезиса обнаруживают деградацию (уменьшение амплитуды) при последовательном циклировании в поле. На рис. 4 показано изменение вида петель ЭО гистерезиса в *as-grown* кристалле SBN-0.61 при последовательных полувциклах переключения пилообразным напряжением и при изменении амплитуды пилы от  $\sim E_c$  до  $\sim 2E_c$ . Деградация петель гистерезиса (усталость) в сильном поле, наблюдаемая другими оптическими [17,18] и электрическими [7,8] методами в различных составах SBN, является фундаментальным свойством релаксорного сегнетоэлектрика.

3.2. Результаты измерений  $90^\circ$ -рассеяния света. Измерения полевых зависимостей светорассеяния проводились в полидоменных кристаллах после отжига кристаллов в параэлектрической фазе и медленного охлаждения в парафазу. На рис. 5 представлена зависимость интенсивности светорассеяния  $\Delta I$  от поля в кристалле SBN-0.75. Правая и левая „ветви“ кривой получены соответственно при приложении последовательности импульсов (вставка на рис. 1) противоположной полярности (знаки поля „+“ и „-“ однозначно установлены в кристаллодержателе безотносительно к кристаллу). Перед каждым приложением последователь-

ности импульсов данного знака кристалл отжигался в парафазе, т.е.  $+E$ - и  $-E$ -ветви  $\Delta I(E)$  получены в идентичных условиях в исходно полидоменном кристалле. Не останавливаясь подробно на анализе  $\Delta I(E)$ , сделанном в [15], отметим, что главной особенностью этой зависимости является существование „пороговых“ полей  $\pm E_{max}$ , при которых интенсивность рассеяния резко нарастает и  $\Delta I(E)$  проходит через максимумы. При этом  $+E$ - и  $-E$ -ветви асимметричны — величины полей  $+E_{max}$  и  $-E_{max}$  и максимальные значения  $\Delta I(E)$  несколько различаются. Поскольку предполагается, что  $\Delta I$  характеризует площадь доменных стенок, поля  $\pm E_{max}$  имеют смысл коэрцитивного поля  $E_c$ . Действительно, средняя величина  $E_{max} \sim 2 \text{ kV/cm}$  в SBN-0.75 коррелирует с  $E_c \sim (1.5-2) \text{ kV/cm}$ , оцененным в этом же кристалле SBN-0.75 методом квазистатической петли  $P(E)$  гистерезиса [9,15]. Такие же зависимости  $\Delta I(E)$  и сходство величин  $E_{max}$  и  $E_c$  наблюдаются в других составах SBN [15]. На языке сегнетоэлектричества форма кривой  $\Delta I(\pm E)$  означает слабую реакцию исходной доменной структуры на приложение поля  $|E| < |E_{max}|$  и резкое возрастание с последующим спадом площади доменных стенок при  $|E| \geq |E_{max}|$ . Различие значений  $E_{max}^+$  и  $E_{max}^-$  характеризует униполярность кристалла. Можно ввести понятие смещающего поля  $E_b = (|E_{max}^+ - E_{max}^-|)/2$ . Полученная величина  $E_b \approx 0.3 \text{ kV/cm}$  для SBN-0.75 находится в хорошем согласии с  $E_b$ , измеренным в том же кристалле обычным методом из петли  $P(E)$ . Униполярность в полидоменном состоянии характерна для кристаллов SBN [7,9] и обусловлена их релаксорными свойствами.

Итак, зависимость  $\Delta I(E)$  по смыслу идентична полевой зависимости тока переключения  $i_s(\pm E)$ . В этой связи необходимо подчеркнуть принципиальное отличие импульсного переключения (поляризации) SBN от модельного сценария [19]. Как было показано при исследованиях токов переключения в SBN [20,21], при приложении коротких импульсов с амплитудами, даже значительно превышающими  $E_c$ , переключается (поляризуется) лишь незначительная часть объема кристалла; его полная реполяризация (поляризация) требует приложения полей в течение десятков секунд. Поэтому в рассматриваемом случае при длительности импульсов в миллисекундном интервале наблюдаемые максимумы  $\Delta I(E)$  соответствуют поляризации очень малой части объема; переключаемый заряд  $Q_s \ll P_s$  [20,21].

Зондирование центральной области данного кристалла вдоль неполярной оси выявило практически идентичные зависимости  $\Delta I(E)$  (рис. 5) с очень небольшим разбросом значений  $E_{max}^\pm$ . Однако при приближении к электродам характер  $\Delta I(E)$  качественно изменяется. На рис. 6 представлены кривые  $\Delta I(E)$ , полученные в том же образце SBN-0.75 на расстоянии приблизительно 0.5 mm от верхнего (кривая 1) и нижнего (кривая 2) электродов (вставка *a* на рис. 6). Ветви  $\Delta I(\pm E)$  вновь получены в идентичных условиях после отжига кристалла в параэлектрической фазе перед приложением последовательности импульсов данной полярности. Как видно из

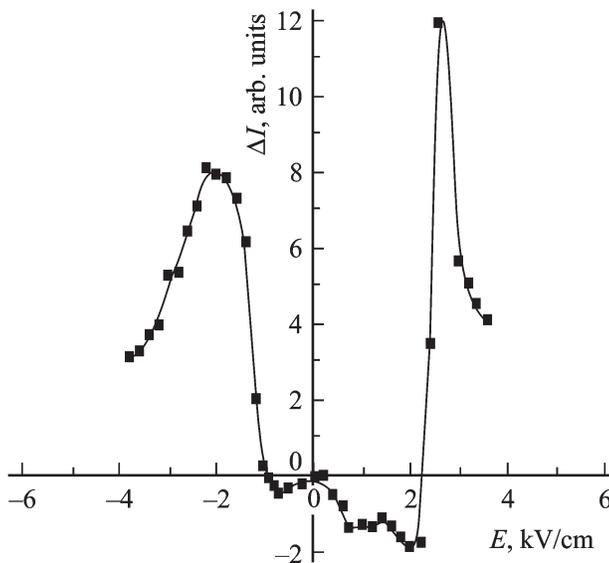
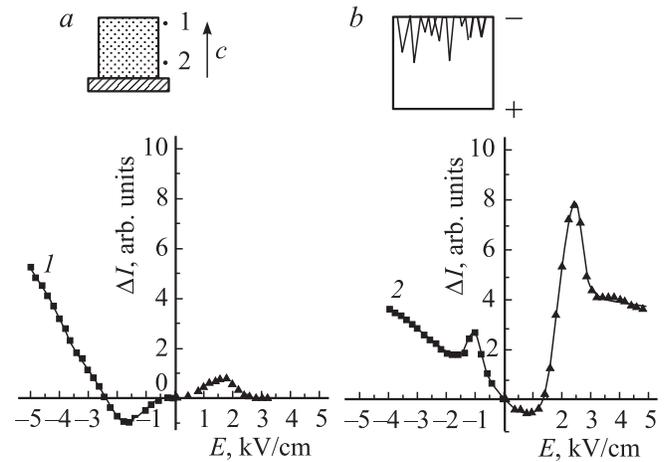


Рис. 5. Зависимость интенсивности  $90^\circ$ -светорассеяния в полидоменном кристалле SBN-0.75 от амплитуды импульсов поля (при подаче цугов импульса двух полярностей, форма последовательности показана на вставке к рис. 1). Кривая получена в центральной области кристалла.

рис. 6, в обеих приэлектродных областях зависимости  $\Delta I(\pm E)$  резко асимметричны. При приложении к данному электроду положительного потенциала зависимость  $\Delta I(+E)$  качественно напоминает ту же кривую в центральной области кристалла (рис. 5), а величина  $E_{\max}^+$  согласуется со средним значением  $E_{\max}^{\pm}$ . Напротив, при приложении отрицательного потенциала (левые ветви кривых на рис. 6) величина  $\Delta I$  после прохождения слабого максимума продолжает плавно возрастать с ростом  $E > E_{\max}^{\pm}$  без тенденции к уменьшению или насыщению. Следует подчеркнуть, что характер приэлектродных зависимостей  $\Delta I(E)$  однозначно определяется полярностью электродов: плавный рост  $\Delta I(E)$  наблюдается всегда у отрицательного электрода. Асимметрия кривых  $\Delta I(\pm E)$  в приэлектродных областях указывает на то, что при приложении поля площадь доменных стенок (доменная плотность  $D$ ) у отрицательного электрода всегда превышает ту же величину у положительного электрода. Это означает, что преимущественное зарождение доменов происходит у отрицательного электрода (схематически процесс показан на вставке *b* на рис. 6). Подобная асимметрия зарождения доменов характерна для некоторых сегнетоэлектриков; например, в  $\text{LiNbO}_3$  возникновение доменов в более низких полях наблюдалось также у отрицательного электрода [22]. Причины такого асимметричного зарождения доменов связаны, очевидно, с неэквивалентностью поверхностных слоев у „+“ и „-“ поверхностей сегнетоэлектрика.

#### 4. Обсуждение результатов

Напомним, что все приведенные результаты получены в кристаллах, поляризованных приложением поля  $E > E_c$  в сегнетоэлектрической фазе (при комнатной температуре). Результаты измерений показывают, что такой режим монодоменизации в сегнетоэлектрической фазе (даже в очень жестких условиях) приводит к возникновению градиентов  $r_c$  и  $V_{\lambda/2}$  вдоль полярной оси, т.е. к распределению остаточной доменной плотности. Связь распределений  $r_c(z)$  и  $V_{\lambda/2}(z)$  со знаком поляризующего поля однозначна: наименьший  $r_c$  и наибольшее  $V_{\lambda/2}$ , т.е. максимальная остаточная доменная плотность  $D$ , наблюдаются у отрицательного электрода. Эта закономерность объясняется преимущественным зарождением доменов у отрицательного электрода, которое обнаружено при исследованиях доменной плотности  $D(z)$  методом  $90^\circ$ -светорассеяния (рис. 6). Наблюдаемое при увеличении амплитуды импульсов плавное возрастание  $\Delta I(-E)$  (левые ветви кривых на рис. 6) можно качественно объяснить следующим образом. Для кристаллов SBN характерны иглообразные домены — четырехгранные пирамиды с поперечным сечением порядка нескольких  $\mu\text{m}$  длиной до 0.2–0.5  $\text{mm}$  и углом при вершине порядка  $0.5^\circ$  [23–25]. При приложении поля преобладает их фронтальное прорастание, а стадия бокового движения доменных стенок и „слипания“ доменов



**Рис. 6.** Зависимость интенсивности  $90^\circ$ -светорассеяния в полидоменном кристалле SBN-0.75 от амплитуды импульсов поля в приэлектродных областях. Кривые 1 и 2 получены в точках, изображенных на вставке *a* (у верхнего и нижнего электродов соответственно). На вставке *b* схематически изображен процесс, происходящий при приложении импульсов поля, — преимущественное зарождение доменов у отрицательного электрода (причина роста  $\Delta I(-E)$  на кривых 1 и 2).

выражена слабо [25]. Таким образом, вблизи отрицательного электрода с ростом амплитуды поля происходят, во-первых, зарождение и, во-вторых, фронтальное прорастание иглообразных доменов в объем, т.е. площадь доменных стенок (соответственно  $\Delta I$ ) увеличивается. У положительного электрода под действием полей той же амплитуды плотность доменов не изменяется (правые ветви кривых  $\Delta I(E)$  на рис. 6). Ситуация схематически изображена на вставке *b* на рис. 6. Распределение плотности доменов с максимумом у отрицательного электрода существует даже после очень длительных полевых воздействий (рис. 3), т.е. „выравнивания“  $D(z)$  практически не наступает. Форма петель ЭО гистерезиса (рис. 4) также указывает на существование „сверхмедленной“ компоненты переключения (или поляризации) в полях  $E > E_c$  с временами вплоть до нескольких часов, причем даже после столь длительного приложения поля величина  $r/r_0 < 1$ .

Аномально длинные времена процессов поляризации кристаллов SBN являются фундаментальным свойством релаксорных сегнетоэлектриков [7]. В таких кристаллах кинетика поляризации (выход на квазиравновесное состояние, соответствующее данному приложенному полю) в отличие от обычных сегнетоэлектриков [19] описывается степенным законом [7]

$$p(t) = 1/(1 + t/a)^n \quad (7)$$

с временами, определяемыми спектром распределения потенциальных барьеров (распределением внутреннего поля, характерного для неоднородного (релаксорного) сегнетоэлектрика). Эти времена могут достигать гигантских величин [7], т.е. полная монодоменизация кри-

сталла с помощью приложения поляризующего поля в сегнетоэлектрической фазе практически недостижима. Наряду с этой фундаментальной причиной большие времена процессов поляризации могут отчасти объясняться затрудненностью фронтального прорастания доменов с наклонными стенками в кристаллах с большими величинами пьезокоэффициентов.

Итак, распределение ЭО коэффициентов и  $V_{\lambda/2}(z)$  вдоль полярной оси в кристаллах SBN, т. е. существование остаточной доменной плотности вблизи отрицательного электрода после приложения поля в сегнетоэлектрической фазе, обусловлено несколькими причинами: возникновением доменов только у отрицательного электрода в широком интервале полей  $E > E_c$ ; спецификой динамики доменов — преимущественно фронтальным прорастанием под действием поля; исключительно большими временами поляризации. Наблюдаемая координатная зависимость ЭО коэффициентов в кристаллах SBN, а также деградация величины ЭО коэффициентов при повторном приложении поля являются, по-видимому, основными причинами их невоспроизводимости и наблюдаемого в литературе разброса значений.

## 5. Заключение

В кристаллах SBN при приложении поля в сегнетоэлектрической фазе зарождение и прорастание доменов происходят преимущественно вблизи отрицательного электрода в большом интервале полей  $E > E_c$ . Остаточная доменная плотность  $D(z)$  сохраняется после очень длительного приложения поля. Поэтому во всех кристаллах SBN, монодоменизированных в сегнетофазе, всегда существует координатная зависимость электрооптических коэффициентов  $r_{ij}$  и полуволнового напряжения  $V_{\lambda/2}$  вдоль полярной оси. Распределения  $r_{ij}(z)$  и  $V_{\lambda/2}(z)$ , следуя распределению  $D(z)$ , определяются знаком поляризующего поля: минимальная величина  $r_{ij}$  (максимальное значение  $V_{\lambda/2}(z)$ ) наблюдается у отрицательного электрода. Подчеркнем эффективность используемого метода 90°-рассеяния, продемонстрированную в настоящей работе, для локального зондирования процессов переключения в сегнетоэлектриках.

## Список литературы

- [1] Ю.С. Кузьминов. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. Наука, М. (1982). 400 с.
- [2] T. Volk, L. Ivleva, P. Lykov, D. Isakov, V. Osiko, M. Woehlecke. Appl. Phys. Lett. **79**, 6, 854 (2001).
- [3] M.D. Ewbank, R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J. Feinberg. J. Appl. Phys. **62**, 2, 374 (1987).
- [4] K. Sayano, A. Yariv, R.R. Neurgaonkar. Appl. Phys. Lett. **55**, 4, 378 (1989).

- [5] А.Е. Андрейчук, Л.М. Дорожкин, Ю.С. Кузьминов, И.А. Масляницын, В.Н. Молчанов, А.И. Русаков, В.И. Симонов, В.Д. Шигорин, Г.П. Шипуло. Кристаллография **29**, 6, 1094 (1984).
- [6] Y.Y. Zhu, R.F. Xiao, J.S. Fu, G.K.L. Wong, N. Ming. Opt. Lett. **22**, 18, 1382 (1997).
- [7] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева. ЖЭТФ **120**, 3, 678 (2001).
- [8] T. Granzow, V. Doerfler, Th. Woike, M. Woehlecke, R. Pankrath, M. Imlau, W. Kleemann. Phys. Rev. B **63**, 174 101 (2001).
- [9] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк, Д.В. Исаков, Е.С. Иванова. ФТТ **45**, 11, 2067 (2003).
- [10] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [11] L.I. Ivleva, N.V. Bogodaev, N.M. Polozkov, V.V. Osiko. Opt. Mater. **4**, 168 (1995).
- [12] M. DiDomenico, S.H. Wemple. J. Appl. Phys. **40**, 3, 720 (1969).
- [13] A.I. Bezhanova, V.G. Silvestrov, G.A. Zeinalova, T.R. Volk. Ferroelectrics **111B**, 299 (1990).
- [14] J.P. Wilde, R.E. Wilde. J. Appl. Phys. **71**, 1, 418 (1992).
- [15] D. Isakov, T. Volk, L. Ivleva, K. Betzler, C. David, A. Tunyagi, M. Woehlecke. Appl. Phys. Lett. Письма в ЖЭТФ **80**, 4, 289 (2004).
- [16] S. Kawai, T. Ogawa, H.S. Lee, R.C. DeMattei, R.S. Feigelson. Appl. Phys. Lett. **73**, 6, 768 (1998).
- [17] M.Y. Goulikov, T. Granzow, U. Doerfler, Th. Woike, M. Imlau, R. Pankrath. Appl. Phys. B **76**, 4, 407 (2003).
- [18] U. Doerfler, T. Granzow, Th. Woike, M. Woehlecke, R. Pankrath, M. Imlau. Appl. Phys. B **78**, 2, 211 (2004).
- [19] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). С. 123.
- [20] T. Volk, D. Isakov, L. Ivleva, M. Woehlecke. Appl. Phys. Lett. **83**, 11, 2220 (2003).
- [21] Т.Р. Волк, Д.В. Исаков, Л.И. Ивлева. ФТТ **45**, 8, 1463 (2003).
- [22] Н.Ф. Евланова. Канд. дис. МГУ, М. (1978). 160 с.
- [23] L.A. Bursill, P.J. Lin. Phil. Mag. B **54**, 157 (1986).
- [24] G. Fogarty, B. Steiner, M. Cronin-Golomb, U. Laor, M.H. Garrett, J. Martin, R. Uhrin. J. Optical Soc. America B **13**, 11, 2636 (1996).
- [25] Н.Р. Иванов, Т.Р. Волк, Л.И. Ивлева, С.П. Чумакова, А.В. Гинзберг. Кристаллография **47**, 6, 1065 (2002).