

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ /
PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY**

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2024. Т. 27, № 3. С. 262—270.

DOI: 10.17073/1609-3577j.met202403.576

УДК 621.315:537.226

**Процессы переключения и диэлектрические свойства
монокристаллов ниобата бария–стронция, легированных
ионами тулия и гольмия**

© 2024 г. И. Л. Кислова¹✉, О. Н. Сергеева¹, М. С. Зварич¹,
П. А. Лыков², Л. И. Ивлева², А. В. Солнышкин¹

¹ *Тверской государственный университет,
ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Российская Федерация*

² *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: inkis@mail.ru

Аннотация. Исследованы диэлектрические свойства и процессы переключения монокристаллов ниобата бария–стронция состава $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61), легированных ионами гольмия (Ho^{3+}) и тулия (Tm^{3+}). Дисперсионные зависимости относительной диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) показали, что введение этих примесей приводит к увеличению диэлектрической проницаемости и неоднозначному изменению $\tan \delta$. Исследовано воздействие постоянного электрического поля на диэлектрические параметры кристаллов. Показано, что в поляризованных беспримесных образцах и образцах SBN61 : Tm значения диэлектрической проницаемости уменьшаются, а в образцах SBN61 : Ho и SBN61 : Tm + Ho возрастают. Поляризация всех исследованных образцов приводит к уменьшению значения тангенса угла диэлектрических потерь. Исследования температурного поведения диэлектрической проницаемости показали, что введение примесей тулия и гольмия в кристаллы SBN61 приводит к уменьшению максимального значения диэлектрической проницаемости в районе фазового перехода и расширению области Кюри. Наибольшее размытие максимума диэлектрической проницаемости зафиксировано в образцах SBN61 с примесью гольмия и с двойной примесью Ho+Tm. На основе регистрации петель диэлектрического гистерезиса исследованы процессы переключения при комнатной температуре в переменном поле напряженностью до 4 кВ/см. Рассмотрены особенности процессов переключения в примесных образцах SBN. В кристаллах с примесью гольмия, а также в образцах с малой концентрацией тулия величина коэрцитивного поля (E_c) значительно увеличивается, а переключаемой поляризации (P) уменьшается по сравнению с беспримесными образцами SBN и образцами с высокой концентрацией гольмия. Полученные результаты исследований кристаллов SBN, легированных ионами тулия и гольмия, можно связать со структурным разупорядочением и формированием доменной структуры в зависимости от типа и концентрации легирующего иона.

Ключевые слова: ниобат бария стронция, примесь ионов тулия и гольмия, диэлектрическая спектроскопия, процессы переключения поляризации, фазовый переход

Благодарности: Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда за счет гранта № 23-22-00224, <https://rscf.ru/project/23-22-00224/>

Для цитирования: Кислова И.Л., Сергеева О.Н., Зварич М.С., Лыков П.А., Ивлева Л.И., Солнышкин А.В. Процессы переключения и диэлектрические свойства монокристаллов ниобата бария-стронция, легированных ионами тулия и гольмия. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2024; 27(3): 262—270. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202403.576>

Switching processes and dielectric properties of single crystals of strontium barium niobate doped with thulium and holmium ions

I. L. Kislova¹✉, O. N. Sergeeva¹, M. S. Zvarich¹, P. A. Lykov²,
L. I. Ivleva², A. V. Solnyshkin¹

¹ *Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russian Federation*

² *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation*

✉ Corresponding author: inkis@mail.ru

Abstract. The dielectric properties and switching processes of polarization in single crystals of strontium barium niobate $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61) doped with holmium (Ho^{3+}) and thulium (Tm^{3+}) ions were studied. Dielectric measurements showed that the incorporation of these ions in the crystal lattice led to an increase of the dielectric constant (ϵ) and an ambiguous change in dielectric loss tangent ($\tan \delta$). In addition, the effect of a constant electric field (polarizing effect) on the dielectric parameters of the crystals was studied. Dielectric permittivity of SBN61 crystals undoped and doped with Tm^{3+} (SBN61:Tm) was decreased after the *dc*-field, while a value of ϵ for SBN61 doped with Ho^{3+} (SBN61:Ho) and holmium + thulium ions (SBN61:Tm+Ho) was increased. For all samples, the dielectric loss tangent became lower due to polarizing process. Temperature behavior study of the dielectric constant revealed that the presence of thulium and holmium ions into SBN61 crystal lattice caused decreasing the maximum value of ϵ in the phase transition region and broadening the Curie region. For the SBN61:Ho and SBN61:Tm+Ho samples, the broadest diffusion of the dielectric constant maximum was observed near the phase transition region. On the base of ferroelectric hysteresis loops, the polarization switching processes were studied in the samples under an *ac*-field up to 4 kV/cm at room temperature. Main features of the switching processes of the SBN61 samples doped with Ho^{3+} and Tm^{3+} were noted. In crystals doped with holmium ions as well with a low thulium ions concentration, the coercive field value (E_C) was significantly higher and the switched polarization (P) was lower as compared to pure SBN61 samples and crystals doped with a high holmium concentration. The study results obtained for SBN crystals doped with thulium and holmium ions were discussed on the base of structural disorder and domain structure changes depending on the type and concentration of the doping ions.

Keywords: strontium barium niobate, doping with holmium and thulium ions, dielectric spectroscopy, polarization switching process, phase transition

Acknowledgments: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 23-22-00224, <https://rscf.ru/project/23-22-00224/>).

For citation: Kislova I.L., Sergeeva O.N., Zvarich M.S., Lykov P.A., Ivleva L.I., Solnyshkin A.V. Investigation of the cobalt ions diffusion processes in calcium orthovanadate crystals. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2024; 27(3): 262—270. <https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202403.576>

Введение

Кристаллы ниобата бария–стронция $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (**SBNx**) со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз относятся к сегнетоэлектрикам–релаксорам [1–4]. Симметрия решетки этих материалов соответствует точечной группе $4mm$. Температура фазового перехода для кристаллов SBN61 составляет порядка 83–85 °C [1]. Эти материалы успешно используются в нелинейной оптике и доменной инженерии [2, 5–8], а также являются перспективными для пиро- и пьезоэлектрических приложений [9–16]. Кристаллы **SBNx** обладают целым рядом уникальных свойств, которые в значительной степени определяются как соотношением Sr/Ba в твердом растворе [3, 12, 17], так и типом и концентрацией легирующих добавок, в том числе ионов редкоземельных элементов [6, 11, 18]. Ряд исследований посвящен влиянию примесей редкоземельных (**P3**) ионов на температуру и структуру фазового перехода [18]. Так, диэлектрические параметры кристаллов приведены в работах [19–21], особенности поведения материалов при введении в матрицу P3-ионов и воздействии внешних полей рассмотрены в работе [18]. Отметим, что легирование кристаллов SBN61, выращенных методом Чохральского, ионами La, Tb приводит к значительному снижению температуры фазового перехода и увеличению степени его размытости [18]. Введение примеси Ce способствует увеличению пьезо- и электрооптических коэффициентов [6, 21]. В кристаллах, легированных ионами Yb, Tm и (Ce + La), обнаружены особенности переключения, а именно: уменьшение переключаемого заряда после приложения внешних полей [18]. В работе [19] обсуждена сильная дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах SBN61 в широком температурном интервале, включая температуру фазового перехода.

Ниже представлены результаты впервые проведенного исследования влияния примесей гольмия, а также двойной примеси гольмия и тулия (Ho + Tm) на диэлектрические свойства и процессы переключения монокристаллов ниобата бария–стронция состава $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Впервые изучены дисперсионные зависимости диэлектрических параметров в этих материалах.

Материалы и методы исследования

Исследовали кристаллы ниобата бария стронция: беспримесные (SBN61), с примесью тулия (SBN61 : 0,5 % Tm), с примесью гольмия (SBN61 : 0,5 % Ho) и с двойной примесью тулия и гольмия (SBN61 : 1,0 % Tm + 0,5 % Ho). Кристаллы выращивали модифицированным методом Степанова из расплавов, содержание соответствующих оксидов

редкоземельных элементов в которых составляло 0,5 и 1,0 % (вес.) [23]. Образцы для исследований, вырезанные из монокристаллической були (слитка) и прошедшие механическую шлифовку, представляли собой плоскопараллельные пластины полярного среза, на поверхности которых для электрофизических измерений наносили серебряные электроды. Исследовали как исходные материалы, так и образцы, поляризованные постоянным электрическим полем. Поляризацию кристаллов осуществляли путем приложения постоянного поля величиной ~5,0 кВ/см вдоль полярной оси при температуре 130 °C (в парафазе) с дальнейшим охлаждением под полем до комнатной температуры.

Исследования диэлектрических свойств образца проводили на анализаторе частотных характеристик емкости и тангенса угла диэлектрических потерь «Вектор–175» в широком диапазоне частот 10^1 – 10^7 Гц при температурах от 20 до 120 °C. Значение диэлектрической проницаемости рассчитывали по формуле плоского конденсатора. Погрешность измерений не превышала 5 %.

Переключаемую поляризацию и коэрцитивное поле определяли при комнатной температуре на установке с использованием модифицированной схемы Сойера–Тауэра. Частота измерительного поля составляла 50 Гц. Амплитуда переключающего поля — 4 кВ/см. Изначально образцы не обладали естественной униполярностью, что определяли по отсутствию пьезоэлектрического отклика, регистрируемого динамическим методом [16].

Результаты и их обсуждение

Исследованы дисперсионные характеристики диэлектрических параметров образцов. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ($\epsilon = \epsilon_{33}$) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в частотном интервале 10^1 – 10^7 Гц получены для неполяризованных кристаллов (рис. 1) и кристаллов после поляризации в постоянном электрическом поле напряженностью $E = 5$ кВ/см (рис. 2).

Частотные измерения диэлектрической проницаемости показали, что во всем интервале частот для всех образцов наблюдается ярко выраженная дисперсия (см. рис. 1, а).

Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для неполяризованных кристаллов приведены на рис. 1, б. Следует отметить, что в диапазоне частот 10^2 – 10^4 Гц в исходных беспримесных образцах SBN61 и образцах SBN61 : 0,5 % Tm тангенс угла диэлектрических потерь имеет небольшие значения. В образцах с примесью гольмия (см. рис. 1, б, кривые 3 и 4) диэлектрические потери выше примерно в 3–4 раза. Более того, в кристаллах с двойной примесью тулия и гольмия в области 5 кГц значение $\text{tg } \delta$ макси-

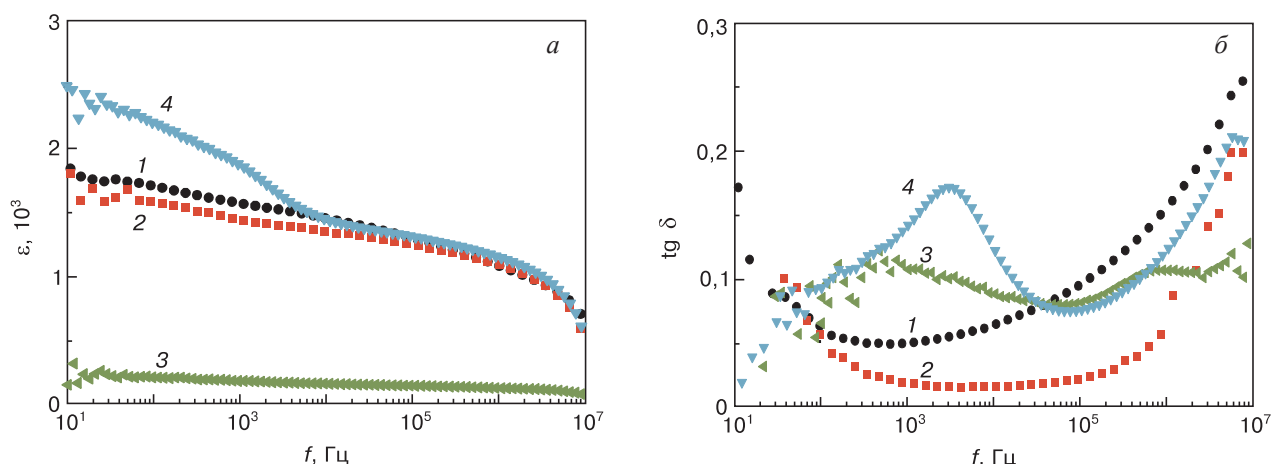


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для неполяризованных кристаллов SBN61: 1 — беспримесный SBN61; 2 — SBN61 : 0,5 % Tm; 3 — SBN61 : 0,5 % Ho; 4 — SBN61 : 0,5 % Ho + 1,0 % Tm

Fig. 1. Frequency dependences of permittivity (a) and dielectric loss tangent (б) for unpolarized SBN61 crystals: (1) pure SBN61; (2) SBN61 : 0.5% Tm; (3) SBN61 : 0.5% Ho; (4) SBN61 : 0.5% Ho + 1.0% Tm

мально (см. рис. 1, б), что можно связать с наличием тепловой ионной поляризации, обусловленной разупорядоченностью структур типа вольфрамовых бронз.

С целью монодоменизации образцов проводили их поляризацию. Обнаружено, что в поляризованных образцах (в отличие от исходных) дисперсия ϵ практически отсутствует в интервале частот от 10 Гц до 10 МГц (см. рис. 2, а).

На зависимости $\epsilon(f)$ для поляризованных образцов в области частот 10^5 — 10^6 Гц наблюдаются аномалии, которые можно связать с электромеханическими резонансами, которые наблюдали в поляризованных сегнетоэлектриках [22]. В качестве примера на рис. 2, в для образца SBN61 : 0,5 % Ho + 1,0 % Tm приведена частотная зависимость ϵ , характеризующаяся наличием резонансов.

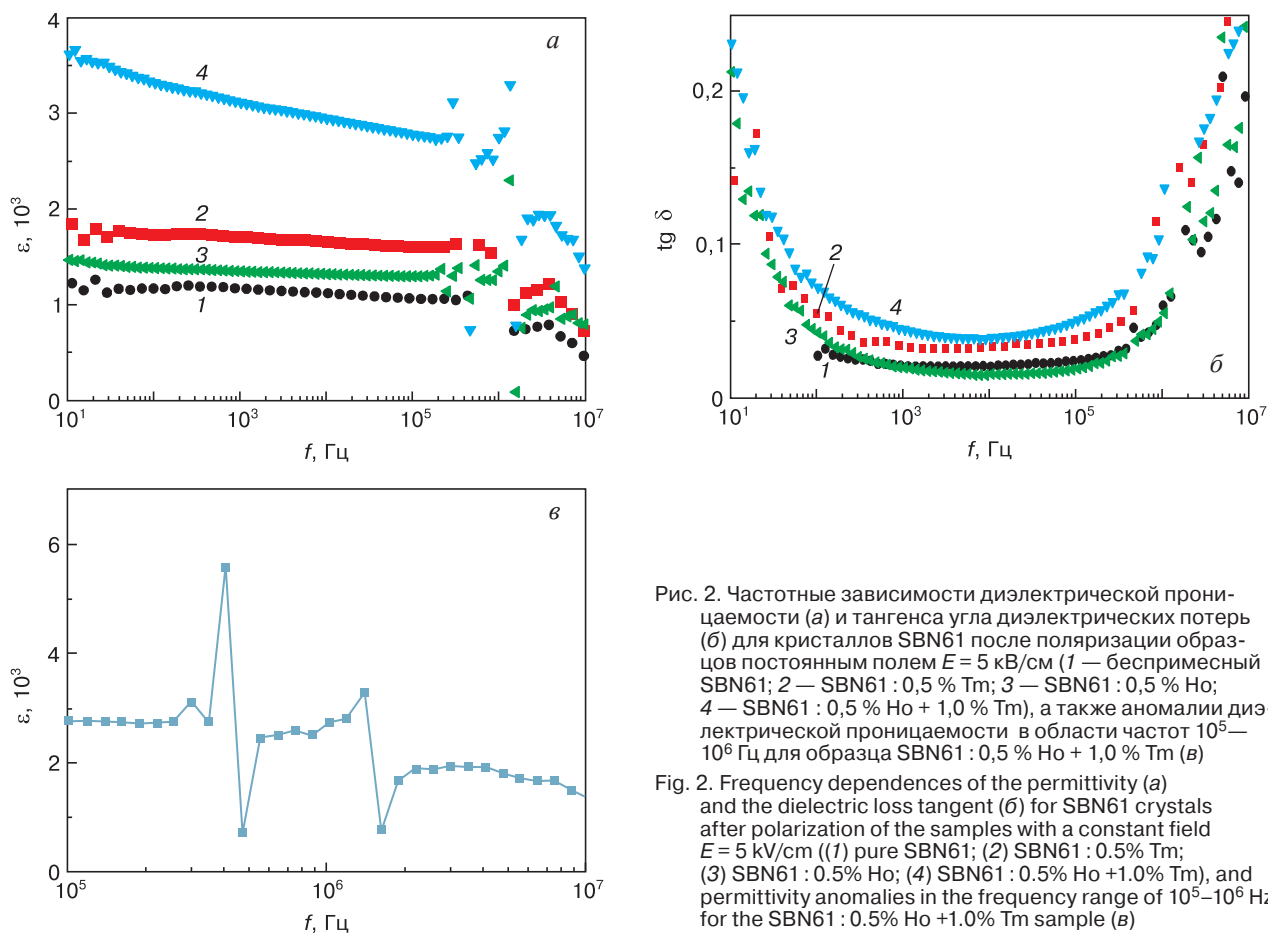


Рис. 2. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для кристаллов SBN61 после поляризации образцов постоянным полем $E = 5$ кВ/см (1 — беспримесный SBN61; 2 — SBN61 : 0,5 % Tm; 3 — SBN61 : 0,5 % Ho; 4 — SBN61 : 0,5 % Ho + 1,0 % Tm), а также аномалии диэлектрической проницаемости в области частот 10^5 — 10^6 Гц для образца SBN61 : 0,5 % Ho + 1,0 % Tm (в)

Fig. 2. Frequency dependences of the permittivity (a) and the dielectric loss tangent (б) for SBN61 crystals after polarization of the samples with a constant field $E = 5$ kV/cm ((1) pure SBN61; (2) SBN61 : 0.5% Tm; (3) SBN61 : 0.5% Ho; (4) SBN61 : 0.5% Ho + 1.0% Tm), and permittivity anomalies in the frequency range of 10^5 — 10^6 Hz for the SBN61 : 0.5% Ho + 1.0% Tm sample (в)

Таблица 1 / Table 1

Значения ϵ и $\text{tg } \delta$, полученные до и после поляризации образцов, частота измерительного поля 1 кГц ($T = 25^\circ\text{C}$)
Values of ϵ and $\text{tg } \delta$ obtained before and after polarization of samples, frequency of measuring field 1 kHz ($T = 25^\circ\text{C}$)

Образцы	До поляризации		После поляризации	
	ϵ	$\text{tg } \delta$	ϵ	$\text{tg } \delta$
SBN pure	1600	0,049	1100	0,021
SBN : 0,5 % Tm	1400	0,018	1700	0,033
SBN : 0,5 % Ho	170	0,140	1300	0,019
SBN : 0,5 % Ho + 1 % Tm	1900	0,106	3100	0,044
SBN : 1 % Tm [19]	2600	0,051	1700	0,026
SBN : 2 % Tm [19]	3700	0,054	1100	0,045

В табл. 1 приведены значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте измерительного поля 1 кГц до и после поляризации образцов. Наибольшими значениями диэлектрической проницаемости во всем частотном диапазоне обладают образцы с примесью тулия. У образцов с примесью гольмия SBN61 : 0,5 % Ho значение диэлектрической проницаемости почти в 10 раз меньше по сравнению со значениями ϵ в других кристаллах. Возможно, это связано с особенностями доменной структуры в данных материалах, которая более «зажата» и не дает вклада в диэлектрическую проницаемость. Установлено, что в беспримесном SBN61 и в кристаллах с примесью тулия поляризация постоянным электрическим полем приводит к умень-

шению значения диэлектрической проницаемости по сравнению с исходными образцами (см. рис. 1, а и 2, а). Меньшие значения ϵ в поляризованных кристаллах SBN61 и SBN61 : Tm могут быть связаны с уменьшением в результате поляризации количества доменных стенок [24, 25]. Обращает на себя внимание тот факт, что в образцах с примесью гольмия диэлектрическая проницаемость значительно увеличилась, а именно: в кристаллах SBN61 : 0,5 % Ho + 1,0 % Tm практически в два раза, а в SBN61 : 0,5 % Ho возросла почти в 10 раз по сравнению с исходными образцами (см. табл. 1). Рост значений ϵ для поляризованных образцов SBN61 с примесью гольмия, по мнению авторов, может быть обусловлен тем, что процесс поляризации приводит к формированию большого числа зародышей новых доменов, которые дают существенный вклад в диэлектрическую проницаемость. Значение тангенса угла диэлектрических потерь после поляризации уменьшается по сравнению с результатами первичных измерений и практически не изменяется с увеличением частоты прикладываемого поля, что характерно для всех образцов (см. рис. 2, б). Зависимость носит монотонный характер и не претерпевает скачков во всем диапазоне. Во всех образцах на частоте 10^6 Гц наблюдается значительный рост тангенса угла диэлектрических потерь, что обычно связывают с поляризацией ионно-релаксационного типа [22]. В поляризованных образцах введение примеси тулия не приводит к существенному изменению тангенса угла диэлектрических потерь. Наибольшее значение $\text{tg } \delta$ во всем частотном диапазоне имеют образцы с двойной примесью гольмия и тулия (см. рис. 2, б). Ниже приведены результаты исследований диэлектрических свойств материалов в широком

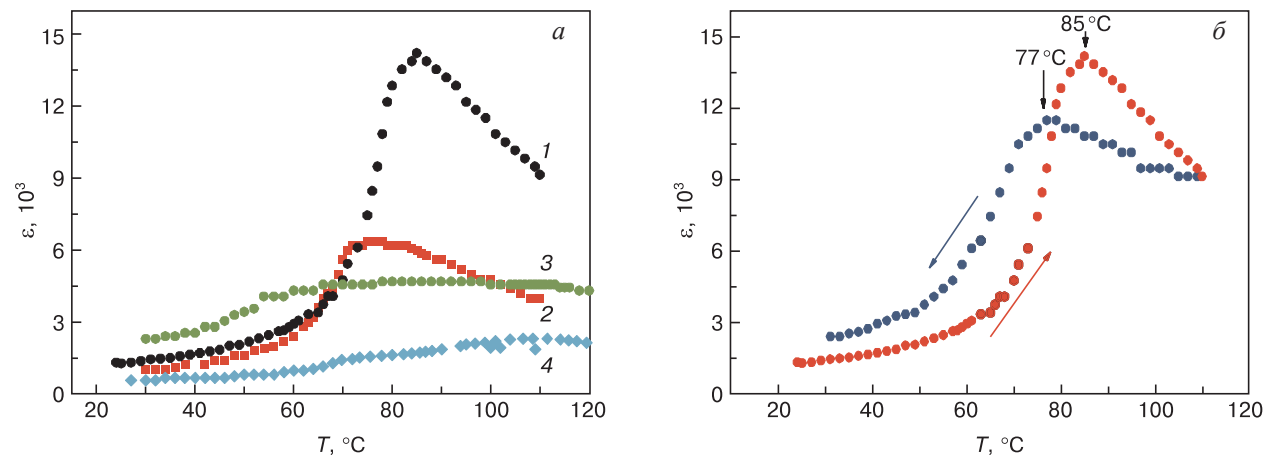


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов SBN61: а — измерения выполнены на частоте измерительного поля 1 кГц (1 — беспримесный SBN61; 2 — SBN61 : 0,5 % Tm; 3 — SBN61 : 0,5 % Ho; 4 — SBN61 : 0,5 % Ho + 1,0 % Tm); б — зависимости $\epsilon(T)$ при нагреве и охлаждении для беспримесного SBN61
Fig. 3. Temperature dependences of permittivity for SBN61 samples: (a) measurements were performed at a measuring field frequency of 1 kHz ((1) pure SBN61; (2) SBN61 : 0.5% Tm; (3) SBN61 : 0.5% Ho; (4) SBN61 : 0.5% Ho + 1.0% Tm); (б) $\epsilon(T)$ dependences during heating and cooling for pure SBN61

Таблица 2 / Table 2

Значения диэлектрических и сегнетоэлектрических характеристик поляризованных кристаллов SBN61 с различным содержанием примесей тулия и гольмия

Values of dielectric and ferroelectric characteristics of polarized SBN61 crystals with different content of thulium and holmium impurities

Параметр	SBN-61					
	Номинально чистый	0,5 % Tm	1 % Tm [24]	2 % Tm [24]	0,5 % Ho + 1 % Tm	0,5 % Ho
$T_{\max}$, °C	85	77	75	68	90	110
$\varepsilon(T_{\max})$	14000	6600	9000	8500	4500	2250
Θ , °C	13	18	24	30	50	27
E , кВ/см	0,7	2,6	0,8	0,6	0,9	1,9
P , Кл/м ²	0,50	0,08	0,37	0,36	0,20	0,12

Обозначения: $T_{\max}$ — температура максимума диэлектрической проницаемости; $\varepsilon(T_{\max})$ — значение максимума относительной диэлектрической проницаемости; Θ — область Кюри; E — коэрцитивное поле; P — спонтанная поляризация.

интервале температур, включающих область фазового перехода. На рис. 3, а для исследуемых материалов приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости, измеренные на частоте 1 кГц.

Наибольшего значения ε достигает у беспримесного SBN61 при температуре ~90 °C, наименьшего — у образца SBN : 0,5 % Ho в температурном интервале 65—110 °C. Введение примесей тулия и гольмия приводит к снижению как температуры максимума диэлектрической проницаемости ($T_{\max}$), так и самой величины ε в максимуме, а также к увеличению области Кюри Θ , характеризующей размытость фазового перехода в сегнетоэлектриках-релаксорах (см. табл. 2). Причем степень размытия максимума ε увеличивается для легированных образцов SBN, особенно с примесями гольмия.

Во всех образцах было также обнаружено наличие температурного гистерезиса максимума диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении (рис. 3, б), что характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров [4].

Увеличение области Кюри, изменение температуры фазового перехода и уменьшение максимального значения диэлектрической проницаемости легированных кристаллов SBN61 можно объяснить ростом неупорядоченности в расположении катионов при увеличении концентрации примесных ионов тулия и гольмия. В частности, исследования оптических, спектроскопических и структурных характеристик кристаллов SBN61, легированных тулием и гольмием, показали, что примесные ионы, действительно, могут находиться в различных структурных положениях, а именно в четырех различных катионных состояниях [26]. Вследствие этой неупорядоченности элементарные

ячейки становятся неидентичными и параметры, определяющие сегнетоэлектрические свойства кристаллов меняются от одной ячейки к другой или от одного микроучастка к другому, что и приводит к размытию фазового перехода.

Для определения величины переключаемой поляризации и коэрцитивного поля образцов были получены петли диэлектрического гистерезиса в переменном поле напряженностью до 6 кВ/см. Исследования проводили при комнатной температуре. Во всех исследованных образцах наблюдалась динамика петель диэлектрического гистерезиса во времени, т. е. при значениях напряженности электрического поля, превышающих 4,5 кВ/см,

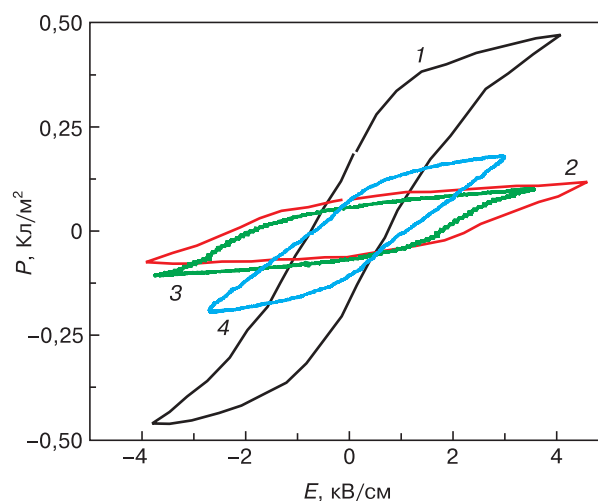


Рис. 4. Семейство установившихся петель диэлектрического гистерезиса для исследованных кристаллов SBN61: 1 — беспримесный SBN61; 2 — SBN61 : 0,5 % Tm; 3 — SBN61 : 0,5 % Ho; 4 — SBN61 : 0,5 % Ho + 1,0 % Tm

Fig. 4. Family of steady-state dielectric hysteresis loops for the studied SBN61 crystals: (1) pure SBN61; (2) SBN61 : 0.5% Tm; (3) SBN61 : 0.5% Ho; (4) SBN61 : 0.5% Ho + 1.0% Tm

происходит трансформация петли во времени, т. е. при неизменном значении внешнего поля во всех образцах наблюдается резкий рост переключаемой поляризации и уменьшение коэрцитивного поля, как показано в работе [19].

Изменения параметров петли гистерезиса во времени при неизменной амплитуде внешнего поля для кристаллов SBN61 с примесью ионов Tm аналогичны поведению $P(E)$ в беспримесном SBN61 и SBN61 с примесями Ce, Cr и Rh [1, 27, 28]. На рис. 4. представлены сформированные во времени петли диэлектрического гистерезиса.

По параметрам петель гистерезиса рассчитаны величины коэрцитивного поля и переключаемой поляризации (см. табл. 2). Установлено, что в образцах с примесью гольмия величина коэрцитивного поля значительно увеличивается, а величина переключаемой поляризации уменьшается по сравнению с образцами SBN и SBN : Tm, что может быть связано с пиннингом доменов, т. е. с уменьшением подвижности доменных стенок в образцах SBN : Ho. В образцах с примесью тулия и с двойной примесью тулия и гольмия ионы расположены более неупорядоченно и вводимая примесь становится центром зародышеобразования новых доменов, что приводит к значительному увеличению переключаемой поляризации и уменьшению коэрцитивного поля. Отметим, что под действием внешних полей в легированных кристаллах пропорции крупных и мелких доменов могут изменяться.

Заключение

Исследовано влияние легирующих ионов гольмия и тулия на диэлектрические параметры и процессы переключения монокристаллов твердых растворов SBN61. Измерения проводились до и после процессов поляризации образцов. Установлено, что в исходных образцах ниобата бария стронция введение примеси тулия в малых концентрациях приводит к слабому уменьшению диэлектрических характеристик, а при увеличении концентрации ионов тулия (1 % и 2 %) значение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь значительно возрастает. В свою очередь, введение примеси гольмия вызывает значительное (почти на порядок) уменьшение диэлектрической проницаемости и увеличение тангенса угла диэлектрических потерь (в 3 раза). Содержание двойной примеси концентрацией 0,5 % Ho и 1 % Tm вызывает рост ϵ и $\tan \delta$ по сравнению с номинально чистым SBN61.

Известно, что диэлектрический отклик в сегнетоэлектриках определяется доменной структурой [25, 29—32]. Поэтому любые изменения доменной структуры вызывают вариацию величины диэлектрической проницаемости. В монокристаллическом

состоянии диэлектрическая проницаемость имеет самые низкие значения. Если домены закреплены (запиннированы) или в кристалле малое количество доменных стенок, то диэлектрическая проницаемость, оставаясь небольшой, принимает значения выше, чем для монокристаллического состояния. Самая высокая диэлектрическая проницаемость в поликристаллических кристаллах, имеющих много доменных стенок и зародышей новых доменов [32]. Введение примесей в сегнетоэлектрик приводит к изменению доменной структуры, что должно обуславливать вариацию диэлектрического отклика в легированных кристаллах.

По мнению авторов, подобное изменение диэлектрического отклика при малых концентрациях примеси гольмия (0,5 %) связано с неоднородным распределением примеси в объеме образца, что приводит к появлению большого количества пиннинга, затрудняющего движение доменных стенок, который дает вклад в величину диэлектрической проницаемости. В свою очередь, при введении больших концентраций примеси тулия (1 % и 2 %) или двойной примеси 0,5 % Ho + 1 % Tm распределение примесных ионов по объему кристалла происходит более равномерно, что возможно приводит к большому числу центров зародышеобразования новых доменов, которые обуславливают высокие значения диэлектрической проницаемости.

После процесса поляризации беспримесные образцы SBN61 и с высокой концентрацией ионов тулия становятся более монокристаллическими, количество доменных стенок уменьшается и поэтому значение диэлектрической проницаемости падает. В образцах, содержащих ионы гольмия, доменные стенки остаются сильно запиннированными, но вместе с тем появляется и большое количество зародышей новых доменов, которые, не прорастая в объеме кристалла, дают большой вклад в величину диэлектрического отклика. На это указывают и процессы переключения поляризации, регистрируемые с помощью петель диэлектрического гистерезиса, а именно: значительное уменьшение величины переключаемой поляризации и рост коэрцитивного поля.

Библиографический список / References

1. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука; 1982. 400 с.
2. Kuz'minov Yu.S. Ferroelectric crystals for laser radiation control. Moscow: Nauka; 1982. 400 p. (In Russ.)
3. Ewbank M.D., Neurgaonkar R.R., Cory W.K., Feinberg J. Photorefractive properties of strontium-barium niobate. *Journal of Applied Physics*. 1987; 62(2): 374—380. <https://doi.org/10.1063/1.339807>
4. Graetsch H.A. Large structural modulations in the relaxor ferroelectric and intermediate state of strontium rich members ($x > 0.6$) of the $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) solid

solution series. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017; 246: 167—175. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.013>

4. Dwivedi A., Singh K.N., Hait M., Bajpai P.K. Ferroelectric relaxor behavior and dielectric relaxation in strontium barium niobate — a lead-free relaxor ceramic material. *Engineered Science*. 2022; 20: 117—124. <https://doi.org/10.30919/es8d760>

5. Simagina L.V., Mishina E.D., Semin S.V., Ilyin N.A., Volk T.R., Gainutdinov R.V., Ivleva L.I. Second harmonic generation in microdomain gratings fabricated in strontium-barium niobate crystals with an atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*. 2011; 110(5): 052015. <https://doi.org/10.1063/1.3624800>

6. Volk T.R., Ivleva L.I., Lykov P.A., Polozkov, N.M., Salobutin V.Yu., Pankrath R., Wöhlecke M. Effects of rare-earth impurity doping on the ferroelectric and photorefractive properties of strontium-barium niobate crystals. *Optical Materials*. 2001; 18(1): 179—182. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00162-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00162-8)

7. Волк Т.Р., Иванов Н. Р., Исаков Д.В., Ивлева Л.И., Лыков П.А. Особенности электрооптических свойств кристаллов ниобата бария стронция и их связь с доменной структурой. *Физика твердого тела*. 2005; 47(2): 293—299.

Volk T.R., Ivanov N.R., Isakov D.V., Ivleva L.I., Lykov P.A. Electro-optical properties of strontium-barium niobate crystals and their relation to the domain structure of the crystals. *Physics of the Solid State*. 2005; 47(2): 305—311. <https://doi.org/10.1134/1.1866411>

8. Шур В.Я., Шихова В.А., Пелегов Д.В., Иевлев А.В., Ивлева Л.И. Формирование ансамблей нанодоменов при переключении поляризации в монокристаллах $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$. *Физика твердого тела*. 2011; 53(11): 2195—2199.

Shur V.Ya., Shikhova V.A., Pelegov D.V., Ievlev A.V., Ivleva L.I. Formation of nanodomain ensembles during polarization reversal in $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Ce}$ single crystals. *Physics of the Solid State*. 2011; 53(11): 2311—2315. <https://doi.org/10.1134/S106378341111028X>

9. Bodnarchuk Ya., Gainutdinov R., Lavrov S., Volk T., Chen F., Liu H. Fabrication of microdomains and microdomain patterns by AFM method in Heimplanted optical waveguides on strontium-barium niobate crystals. *Ferroelectrics*. 2015; 485: 1—12. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.1060069>

10. Malyshkina O., Lisitsin V., Movchikova A., Dec J., Lukasiewicz T. The pyroelectric properties of SBN crystals with different composition. *Ferroelectrics*. 2012; 426(1): 230—235. <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.671748>

11. Movchikova A., Malyshkina O.V., Pedko B.B., Suchanek G., Gerlach G. The influence of doping on the pyroelectric response of SBN single crystals. *Ferroelectrics*. 2009; 378(1): 186—194. <https://doi.org/10.1080/00150190902859229>

12. Chauhan V.S., Sharma S.K., Dutta S., Srikanth K.S. A study on SBN-POP composites for pyroelectric sensing applications. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2018; 54(3): 389—394. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0164-1>

13. Spinola D.U.P., Moreira E.N., Bassora L.A., Eiras I.A., Garcia D. Pyroelectric and piezoelectric properties of SBN ceramics. In: *Proc. 1996 IEEE Ultrasonics symposium. 03–06 November 1996. San Antonio, TX, USA*. IEEE; 1996. Vol. 1. P. 523—526. <https://doi.org/10.1109/ULT-SYM.1996.584029>

14. Venet M., Santos I.A., Eiras J.A., Garcia D. Potentiality of SBN textured ceramics for pyroelectric applications. *Solid State Ionics*. 2006; 177(5–6): 589—593. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.006>

15. Amorin H., Guerrero F., Portelles J., Venet M., Fundora A., Siqueiros J.M. A modified SBN System for pyroelectric sensors. *MRS Online Proceedings Library*. 2000; 655: 72—77. <https://doi.org/10.1557/PROC-655-CC11.11.1>

16. Kislova I.L., Sergeeva O.N., Shcheglova A.I., Zvarich M.S., Lykov P.A., Ivleva L.I. Influence of thulium impurity on dielectric and pyroelectric properties of single crystals of Barium Strontium Niobate. *Physics of the Solid State*. 2023; 65(3): 430—433. <https://doi.org/10.21883/PSS.2023.03.55585.535>

17. Shikhova V. A., Shur V.Ya., Pelegov D.V., Ivleva L.I. Double loops formation in $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ single crystals in relaxor phase. *Ferroelectrics*. 2013; 443(1): 116—123. <https://doi.org/10.1080/00150193.2013.784178>

18. Волк Т.Р., Салобутин В.Ю., Ивлева Л. И., Полозков Н.М., Панкрат Р., Вёлеке М. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов ниобата-бария стронция с примесями некоторых редкоземельных металлов. *Физика твердого тела*. 2000; 42(11): 2066—2073.

Volk T.R., Salobutin V.Yu., Ivleva L.I., Polozkov N.M., Pankrath R., Woehlecke M. Ferroelectric properties of strontium barium niobate crystals doped with rare-earth metals. *Physics of the Solid State*. 2000; 42(11): 2129—2136. <https://doi.org/10.1134/1.1324052>

19. Shcheglova A.I., Kislova I.L., Sergeeva O.N., Barabanova E.V., Ivleva L.I., Lykov P.A., Effect of thulium impurity on the dielectric properties of barium strontium niobate single crystals. *Ferroelectrics*. 2022; 590(1): 75—80. <https://doi.org/10.1080/00150193.2022.2037941>

20. Volk T.R., Isakov D., Ivanov N., Ivleva L.I., Betzler K., Tunyagi A., Wöhlecke M. Study of ferroelectric domain switching by domain wall induced light scattering. *Journal of Applied Physics*. 2005; 97(7): 074102. <https://doi.org/10.1063/1.1882772g>

21. Korchak Yu., Kapustianyk V., Fedor B., Girnyk I., Eliyashevsky Yu. Dielectric relaxation phenomena in SBN single crystals doped with Ce. *Acta Physica Polonica A*. 2011; 119(6): 871—874. <https://doi.org/10.12693/APhysPoLA.119.871>

22. Poplavko Y.M. Dielectric spectroscopy of electronic materials: Applied physics of dielectrics. In: *Series in electronic and optical materials*. Oxford, England: Woodhead Publishing; 2021. 376 p. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-00504-9>

23. Ivleva L.I., Bogodaev N.V., Polozkov N.M., Osiko V.V. Growth of SBN single crystals by Stepanov technique for photorefractive applications. *Optical Materials*. 1995; 4(2–3): 168—173. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(94\)00055-7](https://doi.org/10.1016/0925-3467(94)00055-7)

24. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит; 2000. 240 с.

Sidorkin A.S. Domain structure in ferroelectrics and related materials. Moscow: Fizmatlit; 2000. 240 p. (In Russ.)

25. Галиярова Н.М. Диэлектрическая спектроскопия сегнетоэлектриков, фрактальность и механизмы движения доменных и межфазных границ. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж; 2006. 399 с.

Galijarova N.M. Dielectric spectroscopy of ferroelectrics, fractals and mechanisms of movement of domain and interphase boundaries. Diss. ... Dr. Sci. (Phys.-Math.). Voronezh; 2006. 399 p. (In Russ.)

26. Wei T., Zhao C.Z., Zhou Q.J., Li Z.P., Wang Y.Q., Zhang L.S. Bright green upconversion emission and enhanced ferroelectric polarization in $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Er}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Optical Materials*. 2014; 36(7): 1209—1212. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.001>

27. Choy C. L., Leung W.P., Xi T.G., Fei Y., Shao C.F. Specific heat and thermal diffusivity of strontium barium niobate ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$) single crystals. *Journal of Applied Physics*. 1992; 71(1): 170—173. <https://doi.org/10.1063/1.350732>

28. Kip D., Wesner M., Krätzig E., Shandarov V., Moretti P. All-optical beam deflection and switching in strontium-barium-niobate waveguides. *Applied Physics Letters*. 1998; 72(16): 1960—1962. <https://doi.org/10.1063/1.121317>

29. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Ленинград: Наука; 1985. 396 с.

Smolenskii G.A., Bokov V.A., Isupov V.A., Krainik N.N., Pasyнков R.E., Sokolov A.I., Yushin N.K. Physics of ferroelectric phenomena. Leningrad: Nauka; 1985. 396 p. (In Russ.)

30. Liu Sh., Cohen R.E. Origin of stationary domain wall enhanced ferroelectric susceptibility. *Physical Review B*. 2017; 95: 094102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.094102>

31. Fancher C.M., Brewer S., Chung C.C., Röhrig S., Rojac T., Esteves G., Deluca M., Bassiri-Gharb N., Jones J.L. The contribution of 180° domain wall motion to dielectric properties quantified from in situ X-ray diffraction. *Acta Materialia*. 2017; 126: 36—43. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.037>

32. Darinskii B.M., Sidorkin A.S. Effective dielectric constant of the polydomain ferroelectric plate. *Ferroelectrics*. 2016; 497(1): 107—113. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1164505>

Информация об авторах / Information about the authors

Кислова Инна Леонидовна — канд. физ.-мат. наук, доцент физико-технического факультета, Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3418-7929>; e-mail: inkis@mail.ru

Inna L. Kislova — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Condensed Matter Physic Department, Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3418-7929>; e-mail: inkis@mail.ru

Сергеева Ольга Николаевна — канд. физ.-мат. наук, ведущий инженер, Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Российская Федерация; e-mail: o_n_sergeeva@mail.ru

Olga N. Sergeeva — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Engineer, Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russian Federation; e-mail: o_n_sergeeva@mail.ru

Зварич Мария Сергеевна — магистрант физико-технического факультета, Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Российская Федерация; e-mail: mariasergeevna27092014@gmail.com

Maria S. Zvarich — Master's Student of the Condensed Matter Physic Department, Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russian Federation; e-mail: mariasergeevna27092014@gmail.com

Лыков Павел Андреевич — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; e-mail: lykov@lst.gpi.ru

Pavel A. Lykov — Cand. Sci. (Eng.), Senior Research, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; e-mail: lykov@lst.gpi.ru

Ивлева Людмила Ивановна — доктор техн. наук, главный научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1643-9179>; e-mail: ivleva@lst.gpi.ru

Liudmila I. Ivleva — Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1643-9179>; e-mail: ivleva@lst.gpi.ru

Солнышкин Александр Валентинович — доктор физ.-мат. наук, профессор физико-технического факультета, Тверской государственный университет, ул. Желябова, д. 33, Тверь, 170100, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4044-8761>; e-mail: a.solnyshkin@mail.ru

Alexander V. Solnyshkin — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Condensed Matter Physic Department, Tver State University, 33 Zhelyabova Str., Tver 170100, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4044-8761>; e-mail: a.solnyshkin@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2024; поступила после доработки 28.05.2024; принята к публикации 05.06.2024

Received 24 March 2024; Revised 28 May 2024; Accepted 5 June 2024