

## Elektryczne i fotoelektryczne własności monokryształów $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ w niskich temperaturach

### WSTĘP

Ferroelektryk  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  [PMN] z rozmytym fazowym przejściem posiada duży efekt elektrooptyczny, co pozwala mieć nadzieję, że znajdzie on szerokie zastosowanie [1]. Ostatnio dla PMN odkryto szereg zjawisk fotoindukcyjnych: fotoprzewodnictwo, stan fotoelektretowy, fotoluminescencję, efekt fotorefrakcyjny, efekt piezooscylacji [2,3], które świadczą o wpływie struktury elektronowej na własności PMN. Równocześnie badanie półprzewodnikowych własności PMN przeprowadzono tylko w obszarze  $T > T_{\text{pokojojowej}}$ , tzn. dla temperatur wyższych od  $T_R$  ( $T_R$  - temperatura pokojowa) z wyjątkiem [3], gdzie odkryto minimum  $\mu$  ( $\mu$  - ruchliwość nośników) i maksimum fotoluminescencji w obszarze  $T_R$ . Oprócz tego w pracach [3,4] pokazano możliwość indukowania polem faz w PMN w niskich temperaturach, co doprowadza do szeregu anomalii własności dielektrycznych, optycznych i mechanicznych. Celem niniejszej pracy było badanie niektórych półprzewodnikowych i ferroelektrycznych własności PMN a także zjawisk uwarunkowanych wzajemnymi związkami tych własności w szerokim przedziale temperatur włączając obszar przejścia fazowego. Te zjawiska można podzielić na dwie grupy: zmiany własności półprzewodnikowych przy przejściach fazowych oraz wpływ zmiany koncentracji nośników nierównowagowych na własności ferroelektryczne.

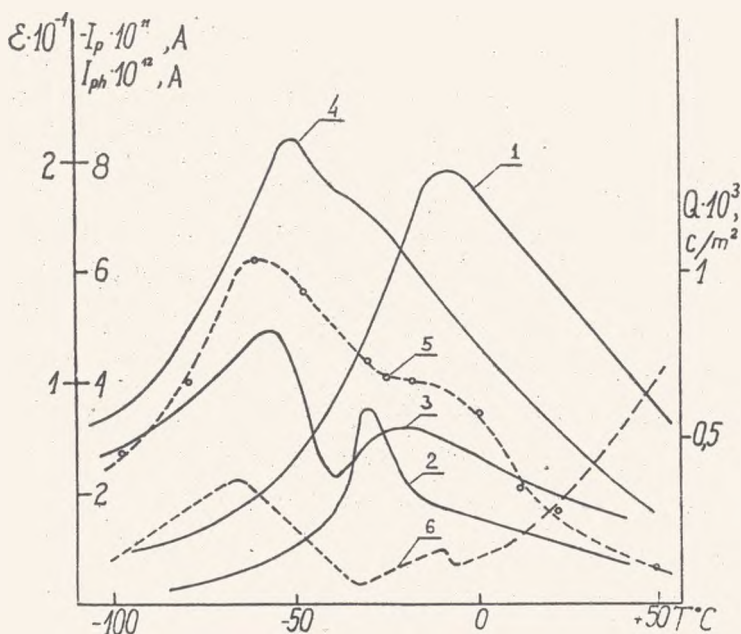
---

\* Uniwersytet w Rostowie, Instytut Fizyki.

Badano przezroczyste jasnożółte kryształy PMN wyhodowane metodą Czochralskiego w kształcie prostokątnych płytek o grubości 0,5 mm. Próbki wycięto równoległe do płaszczyzny (100). Elektrody z akwadaga naniesiono na próbki w ten sposób, że pomiaru dokonano w kierunku prostopadłym do płaszczyzny krystalograficznej (100). Pomiarów przeprowadzono w krio-stacie z optycznymi okienkami w przedziale temperatur od  $-190^{\circ}\text{C}$  do  $+100^{\circ}\text{C}$ . Dla dielektrycznych pomiarów wykorzystano mostek pojemności Tesla BM-484 ( $f = 1652 \text{ Hz}$ ). Pomiarów prądu dokonano za pomocą elektrometru BK2-16, na wyjściu którego podłączono w zależności od charakteru pomiaru rejestratory XY typu PDS-021 lub KSP-4. Pomiarów fotoelektrycznych dokonano za pomocą monochromatora DMR-4. Przy badaniu prądu piroelektrycznego kryształy nagrzewano z szybkością  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE I FOTOELEKTRYCZNE

Zależność  $\varepsilon(T)$  badanych kryształów miała maximum w okolicy  $-10^{\circ}\text{C}$  (rys. 1, krzywa 1), co jest zgodne z danymi literaturowymi [1,2]. Praktycznie kryształ  $\varepsilon(T)$  nie zmieniał się przy polaryzacji kryształów przez stałe pole elektryczne o napięciu do 3 kV/cm. Równocześnie po raz pierwszy przeprowadzone pomiary temperaturowych zależności prądu piroelektrycznego  $I_p$  wykazały, że kryształ  $I_p(T)$  silnie zależy od warunków uprzedniej polaryzacji kryształów. W niespolaryzowanych kryształach, a także w przypadkach gdy polaryzacji dokonywano podczas ochładzania kryształu do  $-50^{\circ}\text{C}$  obserwowano jedno maximum prądu piroelektrycznego. Również w innych ferroelektrykach z rozmytym fazowym przejściem maximum prądu piroelektrycznego obserwuje się w temperaturze znacznie niższej niż temperatura max  $\varepsilon(T)$ . Związane to jest z dużym rozmyciem temperaturowej zależności spontanicznej polaryzacji tych kryształów [1,3,6].



Rys. 1. Temperaturowe zależności  $\epsilon(T)$ , prądów piroelektrycznych (2-4), gęstości fotoelektrycznego ładunku (5) i fotoprądu (6) monokryształu  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ . Krzywe 2-5 otrzymane przy nateżeniu stałego polaryzującego pola  $E=600$  V/cm<sup>2</sup>. Polaryzację w przypadkach 2-4 przeprowadzono drogą ochłodzenia kryształu w polu od 20° do -40° (2), od -50° do -100° i od 20° do -100°

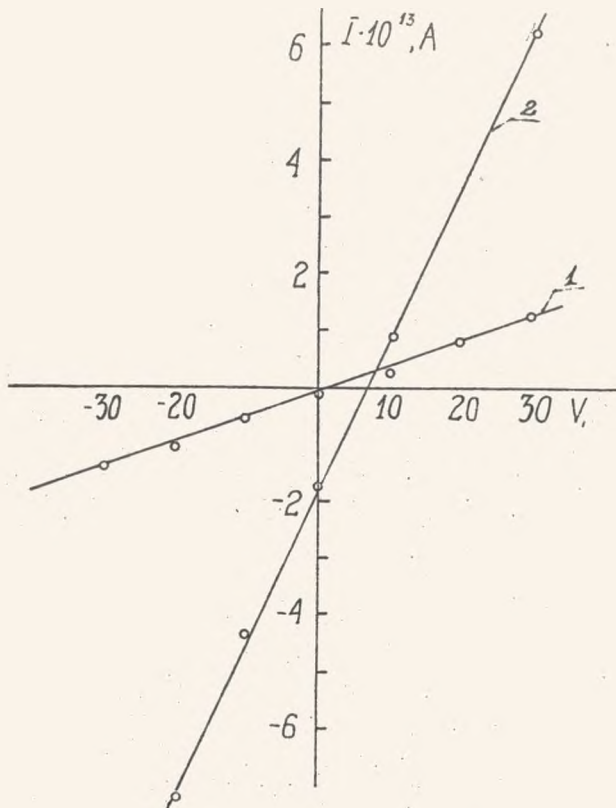
Jeżeli polaryzację przeprowadzono przy jednoczesnym obniżaniu temperatury kryształów od temp.  $T$  ok. -50° do -100°C, to na krzywych  $I_p(T)$  oprócz maximum odpowiadającemu maximum  $\epsilon(T)$  obserwuje się także maximum w obszarze -60°C (rys. 1, krzywa 3). Całkowity wydzielony piroelektryczny ładunek odpowiadający drugiemu sposobowi polaryzacji był znacznie większy w porównaniu z pierwszym, przy jednakowej wielkości pola polaryzującego. Jeszcze większy ładunek piroelektryczny wydzielili się, gdy polaryzację przeprowadzono przy ochładzaniu od temperatury pokojowej do -100°C (rys.1, krzywa 4). W tym przypadku oba maxima zlewają się i zależność  $I_p(T)$  ma kształt krzywej z maximum w obszarze -60°C i punkt przegięcia w obszarze

$\text{maximum } \epsilon(T)$ . To przegięcie staje się coraz mniej widoczne ze wzrostem polaryzującego pola. Zależność wydzielającego się przy nagrzewaniu ładunku piroelektrycznego od polaryzującego go pola określona całkowaniem krzywych prądu piroelektrycznego po czasie miała nieliniowy charakter z tendencją do nasycenia. Jednakże w badanym przedziale pól ( $E \leq 3\text{KV. cm}^{-1}$ ) nie udało się osiągnąć nasycenia. Otrzymane maksymalne wartości ładunku piroelektrycznego leżą w przedziale od  $16\text{--}20 \mu\text{C/cm}^2$ , co jest bliskie wielkości  $P_s$  dla  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_2/3\text{O}_3$  określonej na podstawie pętli histerezy [4] przy niskich temperaturach. Obserwowane osobliwości temperaturowych zależności prądu piroelektrycznego związane są z indukowaniem zewnętrznym polem elektrycznym nowej fazy ferroelektrycznej. Jak było ustalone w pracach [3,4] na podstawie badań własności dielektrycznych, mechanicznych i optycznych nowa faza posiadająca ortorombową symetrię może być indukowana przez stosunkowo słabe pola i po usunięciu tego pola staje się metastabilna w temperaturze niższej od  $-60^\circ\text{C}$ . Badane kryształy posiadały własne samoistne i domieszkowe fotoprzewodnictwo. Rozkład zależności prądu fotoelektrycznego w odniesieniu na jednostkę, padającej energii posiada trzy maxima. Maximum w obszarze  $370\text{nm}$  ( $3,4 \text{ eV}$ ) odpowiada szerokości przerwy wzbronionej ( $E_g$ ). Określona przez nas wielkość  $E_g$  zgadza się z wartościami określonymi wcześniej [2] na podstawie optycznej absorpcji i fotoprzewodnictwa. Dla określenia poziomów energii odpowiedzialnych za dwa rozmyte maxima  $I_\varphi$  była wykorzystana [7] metoda, zgodnie z którą, jako granicę długofalowej części rozmytego maximum należy brać punkt, w którym prąd fotoelektryczny obniża się od 0,1 wartości jaką posiada w obszarze stosunkowo słabej swojej zmiany. Określone w ten sposób energie aktywacji stanowią  $2,8$  i  $2,2 \text{ eV}$ , co jest bliskie wartościom podawanym w pracy [2].



Rys. 2. Spektralna zależność fotoprądu kryształu PMN przy 20°C

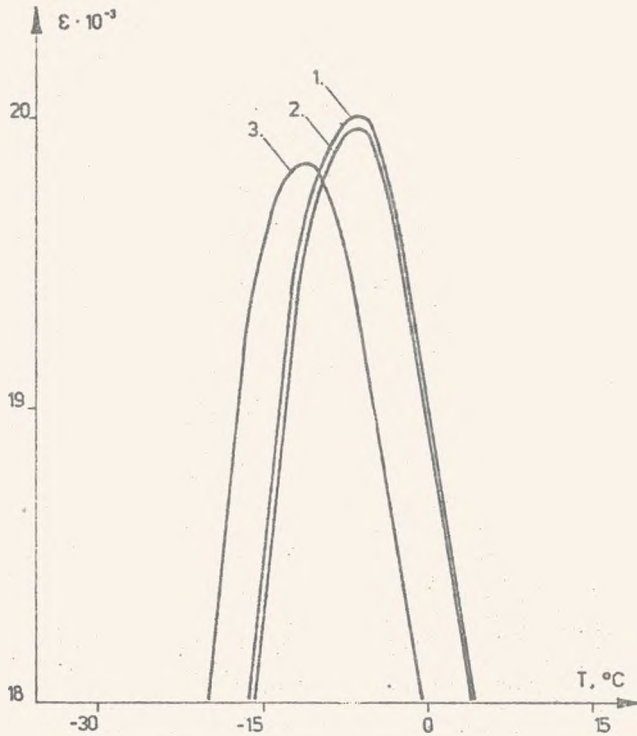
Istnienie w PMN fotoprzewodnictwa i głębokich lokalnych poziomów umożliwia utworzenie w nim stałej elektronowej polaryzacji - stanu fotoelektrycznego (FES). FES w kryształach PMN badano tylko w temperaturach wyższych od pokojowej 3,8 . Przy tym ustalono, że ze wzrostem temperatury ładunek FES zmniejsza się proporcjonalnie do kwadratu malejącego współczynnika elektrooptycznego  $M_{1j}$ . Według autorów [3] związane to jest z tym, że niektóre poziomy energetyczne, odpowiadające za wytworzenie FES, uwarunkowane są obecnością defektów związanych z istnieniem ferro- i paraelektrycznych faz w obszarze rozmytego przejścia fazowego. (Kwadrat elektrooptycznego współczynnika jest proporcjonalny do koncentracji obszarów ferroelektrycznych). Z tego przykładu wynika, że temperaturowa zależność ładunku (Q) FES powinna posiadać maximum w obszarze przejścia fazowego. Badana przez nas temperaturowa zależność Q określona drogą fotopolaryzacji, potwierdza istnienie anomalii w obszarze maximum  $\epsilon(T)$  (rys. 1, krzywa 5). Oprócz tego na zależności Q(T) widoczne jest maximum w temp.  $-60^{\circ}\text{C}$ , związane prawdopodobnie z fazowym przejściem z indukowanej polemi fazy w fazę stabilną przy wyższych temperaturach [4]. Anomalie temperaturowych zależności fotoprzewodnictwa badane w quasi-statycznym układzie (rys. 1, krzywa 6) były obserwowane w tych temperaturach. Anomalie fotoprzewodnictwa Q(T) mogą być związane ze zmianami energii aktywacji lokalnych poziomów oraz warunków ekranowania  $P_g$  przy przejściach fazowych [9,10]. Z wpływem ferroelektrycznego stanu na procesy transportu w kryształach związany jest również anomalny efekt fotowoltaiczny, polegający na tym, że przy równomiernym oświetleniu jednorodnego spolaryzowanego ferroelektryka z wyłączonymi elektrodami powstaje fotonapięcie przewyższające wielkość  $E_g$  materiału [5]. Pokazane na rysunku 3 charakterystyki prądowo-napięciowe kryształu PMN dla  $-30^{\circ}\text{C}$  bez oświetlenia (krzywa 1) i przy fotoaktywnym oświetleniu (krzywa 2). Widać, że powstające fotonapięcie znacznie przewyższa wartość  $E_g$ .



Rys. 3. Prądowo-napięciowe charakterystyki kryształu w ciemności (1) i przy fotoaktywnym oświetleniu (2). Temperatura  $-30^{\circ}C$ . Kryształ poprzednio polaryzowano polem  $E = 1,5 \text{ kV/cm}^2$

#### WPLYW NIERÓWNOWAGOWYCH NOSNIKÓW ŁADUNKU NA FERROELEKTRYCZNE WŁASNOŚCI

Efekty odnoszące się do tej grupy zjawisk nie były wcześniej badane dla PMN. Wykazaliśmy, że fotoaktywne oświetlenie tak spolaryzowanych jak i niespolaryzowanych kryształów PMN prowadzi do zmniejszenia wielkości  $\epsilon_{\max}$  i obniżenia temperatury maximum  $\epsilon(T)$ , przykładowo o  $5^{\circ}C$  (rys. 4). Wstępne oświetlenie praktycznie nie wpływa na maximum  $\epsilon(T)$ . Jak wiemy z [5], najbardziej prawdopodobnymi mechanizmami zmiany temperatury fazowego przejścia  $T_p$  przy oświetleniu są: efekt fotostymulującego prze-



Rys. 4. Temperaturowe zależności  $\epsilon$  kryształu w ciemności (1), po uprzednim oświetleniu w ferroelektrycznej fazie (2) i przy nieprzerwanym oświetleniu (3). Kryształ polaryzowano polem  $E = 3 \text{ kV/cm}^2$

sunięcia  $T_p$ , efekt fotowoltaiczny i wpływ wewnętrznych pól powstających podczas ekranowania  $P_s$  nierównowagowymi nośnikami ładunku. W naszym przypadku stosunkowo nieduża wartość anomalnych fotonapięć a także w przybliżeniu jednakowa wartość zmiany  $T_p$ , świadczą o tym, że zasadniczą rolę odgrywa efekt fotostymulującego przejścia  $T_p$ . Pokazany wyżej wpływ oświetlenia na wielkość  $\epsilon$  (fotodielektryczny efekt) uwarunkowany jest, jak wiadać, powstaniem w próbce przestrzennego ładunku podczas ekranowania spontanicznej polaryzacji nierównowagowymi nośnikami ładunku. Z faktu ekranowania  $P_s$  nierównowagowymi nośnikami wynika istnienie w PMN fotoprądów krótkiego zwarcia  $I_{\varphi}^{kz}$ , mających ten sam kierunek co prąd piroelektryczny



podczas nagrzewania. Prądy te mające "impulsowy" charakter powstały podczas oświetlenia próbki tylko w tym przypadku, jeśli wcześniej dokonano przebudowy struktury domenowej, która zmienia warunki ekranowania  $P_s$ . Przebudowy tej można dokonać pod działaniem zewnętrznego stałego lub zmiennego pola elektrycznego lub drogą przeprowadzania kryształu z jednej fazy do drugiej przy zmianie temperatury. Wartości fotoprądu zwarcia kilka razy przewyższyły wartości prądu piroelektrycznego związane z nagrzewaniem kryształu przy oświetleniu, które w odróżnieniu od  $I_q^{kz}$  dały się zaobserwować przy włączaniu i wyłączaniu światła.

## WNIOSKI

W obszarze niskich temperatur elektryczne własności PMN w znacznym stopniu określone są przez "historię" próbki (warunkami wcześniejszej polaryzacji), co związane jest z możliwością indukowania nowych ferroelektrycznych faz zewnętrznym polem. Istnienie znacznej fotoczułości i fazowych przejść przy stosunkowo niskich temperaturach, gdzie możliwa jest stabilna, optyczna wymiana ładunku między poziomami [5] doprowadza do tego, że w tych kryształach dostateczną rolę odgrywają efekty uwarunkowane wzajemnym związkiem ferroelektrycznych i półprzewodnikowych własności. Świadczy o tym obserwowany w tej pracy wpływ przejść fazowych na fotoprzewodnictwo i fotoelektretową polaryzację, a także wpływ nierównowagowych nośników ładunku na temperaturę przejścia fazowego oraz przenikalność dielektryczną  $\epsilon$ .

## LITERATURA

1. Smoleński G.A., Bokow W.A., Isupow W.A., Krainik N.N., Pasynkow R.E., Szur M.S., Siegnietoelektriki i antisiegnietoelektriki, Nauka 1971.

2. Triepakow B.A., Krainik N.N., Olifir A.W., Fizika Twierdowo Tielea 18, 1751-1753 (1976).
3. Smoleński G.A., Krainik N.N., Triepakow W.A., Ktitozow S.A., Kamzina L.S., Mylnikowa I.E., Zdanowa W.W., Siergiejew W.P., Kuźniecowa L.A., Ferroelektriki, 21, 521-523 (1978).
4. Arendt H., Schmidt G., Kamzina L.S., Krainik N.N., Smoleński G.A., Wiss.Beitr. M.-Luther-Univ. Halle - Wittenberg, Reihe O, 6, Teil 2, 62-68 (1979).
5. Fridkin W.M., Fotosiegnietoelektriki, Nauka 1979.
6. Nomura S., Mizuno M., Kuwata I., Abe A., Ferroelektriki, 23, Nr 1-4, 183-186 (1980).
7. Biub R., Fotoprowodimost twierdych tieł, Inostrannaja Litieratura, 1962.
8. Zienalły A.H., Liebiediewa N.N., Mamiedow A.M., Morduhajew A.R., Żurnał Tiechniczieskoj Fizyki, 50, nr 4, 822-823 (1980).
9. Rajewski I.P., Malickaja M.A., Prokopało O.I., Smotrakow W.G., Fiesienko E.G., Cichocki E.S., Fizika Twierdowo Tielea, 19, nr 7, 2033 (1977).
10. Rajewski I.P., Malickaja M.A., Wójcik K.A., Prokopało O.I., Smotrakow W.G., Fiesienko E.G., Fizika Twierdowo Tielea, 19, nr 12, 3589-35929 (1972).

#### SUMMARY

Electric and fotoelectric properties of monocrystals  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  in low temperatures are discussed.

It is found that in the region of low temperatures electric properties of  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  are to large extent determined by a "history" of a sample. This is connected with the possibility to induce new ferroelectric phases by the external field.

## РЕЗЮМЕ

Представлены электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{Pb}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  при низких температурах.

Обнаружено, что в области низких температур электрические свойства  $\text{Pb}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  в значительной степени определяются предисторией образцов, что связано с возможностью индуцирования внешним полем новых сегнетоэлектрических фаз.