

I. P. RAJEWSKI, M. A. MALICKA, O. I. PROKOPAŁO,
I. P. POPOV, T. KWIECIŃSKA

Zjawiska fotoelektryczne w monokryształach $BaTiO_3$ w obszarze niskotemperaturowych przejść fazowych

WSTĘP

Wśród materiałów ferroelektrycznych ważną grupę stanowią fotoczułe ferroelektryki, których własności silnie zmieniają się pod wpływem oświetlenia. Po raz pierwszy zwrócił na to uwagę Mertz w 1962 roku [1] badając ferroelektryki typu $A^V B^{VI} C^{VIII}$. Choć obecnie znanych jest wiele materiałów tego typu, w dalszym ciągu poświęca się dużo uwagi dalszym badaniom wpływu oświetlenia na ich własności [2, 3, 4, 5]. Związane jest to z możliwościami różnorodnych zastosowań fotoczułych ferroelektryków, wśród których warto wymienić zastosowania do rejestracji obrazu [6, 7] i w holografii [1]. Obserwowane zjawiska fotoferroelektryczne można podzielić na dwie grupy w zależności od mechanizmu, który za nie odpowiada. Do pierwszej grupy należą te, które są związane ze wzbudzeniem nierównowagowych nośników ładunku i optycznym wzbudzeniem poziomów energetycznych w ferroelektryku neutralnym, w którym pole wewnętrzne nie istnieje. Jednak w rzeczywistym ferroelektryku pole wewnętrzne zawsze istnieje, a jego wielkość i rozkład przestrzenny jest określony warunkami ekranowania polaryzacji spontanicznej. Wzbudzenie nierównowagowych nośników zmienia warunki ekranowa-

nia zmieniając równocześnie rozkład pól wewnętrznych w ferroelektryku. Następstwem tego może być przesunięcie temperatury przejścia fazowego i zmiana innych własności ferroelektryka, w tym również struktury domenowej. W rzeczywistych ferroelektrykach zjawiska fotoferroelektryczne stanowi superpozycję obydwu grup o rozdzielenie ich jest często bardzo trudnym zadaniem. Z eksperymentalnego punktu widzenia najbardziej interesującym jest wpływ niezrównoważonych elektronów na przejścia fazowe ferroelektryków. Dla takich przejść fazowych przyjęto w literaturze nazwę przejścia fotostymulowane [8]. Choć tytanian baru jest jednym z najwszechstronniej przebadanych ferroelektryków, to jednak zjawiska fotoferroelektryczne badane były dotychczas głównie w okolicy punktu Curie [8].

WYNIKI POMIARÓW I DISKUSJA

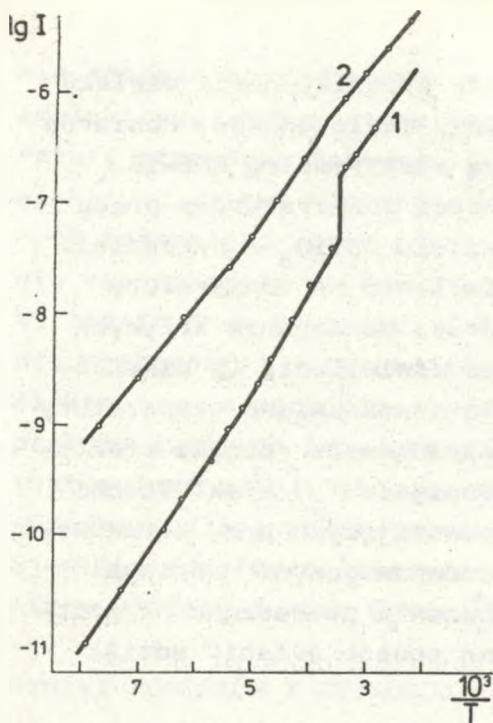
Fotoczulłość kryształów $BaTiO_3$ zwiększa się wraz z obniżeniem temperatury i w obszarze przejść między fazami ferroelektrycznymi rombowo-tetragonalną ($T_2 = 280K$) i romboedryczno-rombową ($T_3 = 200K$) koncentracja nierównowagowych nośników generowanych światłem o tym samym natężeniu jest znacznie wyższa niż w obszarze temperatury Curie T_C . Pozwala to przypuszczać, że wpływ oświetlenia na własności ferroelektryka jest znacznie silniejszy w okolicy niższych przejść fazowych niż w okolicy T_C .

Celem pracy jest zbadanie wpływu oświetlenia na własności elektryczne kryształu $BaTiO_3$ w obszarze niskotemperaturowych przejść fazowych. Badane kryształy miały kształt prostokątnych płytek o grubości od 0.1 do 0.2mm, na które naniesiono elektrody z akwadagu. Prostopadłe do elektrod duże płaszczyzny ścian kryształu oświetlano światłem białym z lampy żarowej o mocy 350W. Pomiarы przenikalności dielektrycznej i przewodnictwa przeprowadzono metodami opisanymi wcześniej [4], umieszczając badaną próbkę w kriostacie

z okienkami kwarcowymi. Do pomiarów przenikalności dielektrycznej służył mostek pojemnościowy Tesla BM-484. Pomiarów natężenia prądu dokonano za pomocą elektrometru BK2-16.

Rysunek 1 przedstawia zależności temperaturowe prądu przewodzenia i fotoprądu dla kryształu BaTiO_3 w przedziale temperatur 120 - 400K. Wpływ oświetlenia na temperatury przejść fazowych T_2 i T_3 badano przez porównanie krzywych zależności $\epsilon(T)$ sporządzonych bez oświetlenia (w ciemności) i przy oświetleniu ciągłym. Ponieważ zmiana temperatury przejścia fazowego T_p może być uwarunkowana różnymi efektami (efekt fotostymulowanego przesunięcia T_p , efekt fotohisterezy, wpływ pól wewnętrznych powstających przy ekranowaniu polaryzacji spontanicznej nierównowagowymi nośnikami ładunku, efekt fotowoltaiczny), badania prowadzono na próbkach niespolaryzowanych, aby w ten sposób osłabić udział trzech ostatnich efektów.

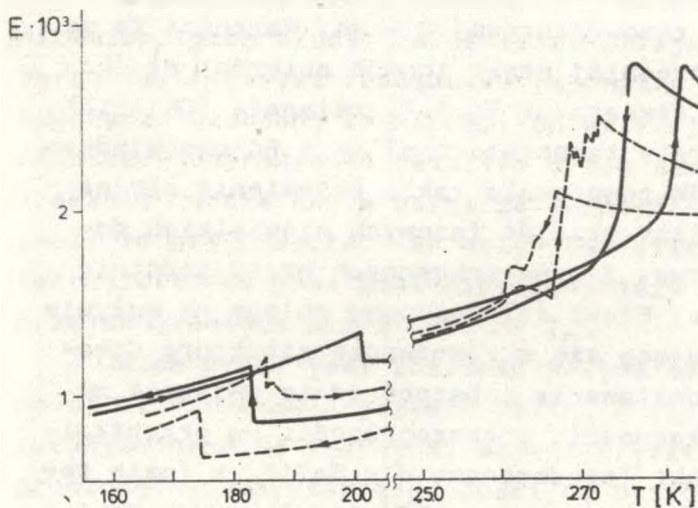
Zmiana T_C przy oświetleniu wynosi 5 - 8K, a zmiana parametrów histerezy temperaturowej 2 - 4K. Wartości te są bliskie otrzymanym wcześniej przez innych autorów [8]. Fotostymulowane zmiany temperatur T_2 i T_3 osiągają 10K i 15K, a zmniejszenie histerezy temperaturowej 4K i 6K odpowiednio. Oświetlenie kryształów powodowało także pojawienie się na krzywych $\epsilon(T)$ w okolicy przejść fazowych niewielkich dodatkowych anomalii (rys. 2) uwarunkowanych prawdopodobnie efektem fotodomenowym. Efekt fotodomenowy polega na wpływie oświetlenia na znajdującą się w równowadze strukturę domenową, kinetykę jej powstawania i bezpośrednio związane ze strukturą domenową własności, w szczególności na przenikalność elektryczną. Efekt fotodomenowy dla BaTiO_3 w fazie tetragonalnej został opisany w pracy [10] i polega na przyspieszeniu procesu polidomenizacji kryształu w obecności światła. Efekt ten wzmacnia się z podwyższeniem temperatury. Z analizy krzywych przedstawionych na rysunku 2 wynika, że wielkości zmian T_2 i T_3 , a także parametrów histerezy, są



Rys.1. Zależności temperaturowe przewodnictwa elektrycznego /1/ i foto-przewodnictwa /2/

Fig.1. Electric conduction /1/ and photoconduction /2/ as a function of temperature

Рис.1. Температурные зависимости электропроводности (1) и фотопроводности (2)



Rys.2. Wpływ oświetlenia na zależność temperaturową przenikalności dielektrycznej: krzywa ciągła - bez oświetlenia, krzywa przerywana - z oświetleniem. Strzałki wskazują kierunek zmian temperatury.

Fig.2. ϵ as a function of temperature: continuous curve - without illumination, dashed curve - with illumination. Arrows show the direction of the temperature changes.

Рис.2. Влияние освещения на температурную зависимость диэлектрической проницаемости: сплошная кривая - без освещения, прерывистая - с освещением. Стрелки показывают направление изменений температуры.

Стрелки показывают направление изменений температуры.

w przybliżeniu proporcjonalne do stosunku wartości prądu bez i z oświetleniem w obszarze tych przejść.

Należy zaznaczyć, że w odróżnieniu od efektu fotostymulowanej zmiany T_p wartość histerezy temperaturowej przy oświetleniu silnie zmieniała się od próbki do próbki, przy czym dla niektórych kryształów zmiana pod wpływem oświetlenia nie była w ogóle obserwowana. Rezultat ten potwierdza wcześniejsze dane [9] świadczące o silnej zależności tego efektu od stopnia zdefektowania próbek.

Przeprowadzone pomiary pozwoliły również stwierdzić, że wielkości T_2 i T_3 zarówno przy oświetleniu ciągłym jak i w wypadku wstępnego oświetlenia bardzo słabo zależą od stopnia wcześniejszej polaryzacji próbek. Zwykle do zmiany T_p spolaryzowanych próbek przy oświetleniu znaczny wkład wnosi efekt powstawania pól wewnętrznych, które prowadzą do przesunięcia T_p analogicznie do działania zewnętrznego pola. Zaobserwowany słaby wpływ pól wewnętrznych na T_2 i T_3 najprawdopodobniej związany jest z polidomenizacją kryształów. Polidomenowość kryształów nie wpływa w istotny sposób na wielkość zmian T_C pod działaniem wewnętrznego lub zewnętrznego pola elektrycznego, ponieważ zmiana orientacji pola względem osi krystalograficznych prowadzi jedynie do stosunkowo niedużej zmiany współczynników dT_C/dE [10]. W przeciwieństwie do tego w obszarze niskotemperaturowych przejść $BaTiO_3$ przy zmianie orientacji pola względem osi krystalograficznych zmienia się nie tylko wielkość, ale i znak dT_2/dE i dT_3/dE . Inną przyczyną słabego wpływu pól wewnętrznych na T_2 i T_3 może być to, że absolutne wartości współczynników dT_2/dE i dT_3/dE są w przybliżeniu o rząd wielkości mniejsze w porównaniu z dT_C/dE .

Wpłynęło do Redakcji 30 września 1985r.

Literatura

- [1] Fatuzzo E., Harbeke G., Mertz W.J., Nitsche R., Roetschi H. Ruppel W., Phys. Rev. 127/1962/2036.

- [2] Fridkin V.M., Photoferroelectrics, Springer-Verlag 1979.
- [3] Rajewski I.P., Malicka M.A., Wójcik K.A., Prokopało O.I., Smotrakov V.G., Fesenko E.G., Fiz.Tv.Tiela 19/1977/3589.
- [4] Rajewski I.P., Malicka M.A., Prokopało O.I., Smotrakov V.G., Fesenko E.G., Cichocki E.S., Fiz.Tv.Tiela 19/1977/2033.
- [5] Rajewski I.P., Malicka M.A., Prokopało O.I., Smotrakov V.G., Fesenko E.G., Fiz.Tv.Tiela 19/1977/492.
- [6] Percy P.S., Land C.E., Nucl.Inst.Meth. 182/183 /1980 /787.
- [7] Micheron F., Ferroelectrics 12/1976/41.
- [8] Fridkin V.M., Segnetoelektriki-poluprovodniki, Nauka 1976.
- [9] Smotrakov V.G., et al., Izv.A.N.Neorg.Mat. 19/1983/123.
- [10] Siniakov E.V., Praca habilitacyjna wydana przez Instytut Krystalografii w Moskwie, 1971 r.

I.P. Rajewski, M.A. Malicka, O.I. Prokopało, J.P. Popov,
T. Kwiecińska

Photoferroelectric phenomena in $BaTiO_3$ monocrystals in the region of low temperature phase transitions.

ABSTRACT

This work concerns ferroelectric phenomena in monocrystals $BaTiO_3$. Influence of light illumination on electric conductivity and on phase transition temperature was studied in particular. It was found that illumination causes the shift of the phase transition temperature towards lower values by $10-15^{\circ}K$ and the decrease of the temperature hysteresis parameters by $4-6^{\circ}K$.

И.П. Раевский, М.А. Малицка, О.И. Прокопало, Ю.П. Попов,
Т. Квечињска

фотосегнетоэлектрические явления в монокристаллах $BaTiO_3$
в области низкотемпературных фазовых переходов

РЕЗЮМЕ

Статья посвящена анализу фотосегнетоэлектрического эффекта для монокристалла $BaTiO_3$, в частности влиянию освещения на электрическую проводимость и на температуры фазовых переходов. Установлено, что освещение белым светом вызывает смещение температур фазовых переходов на $10-15$ К в сторону более низких значений и уменьшение температурного гистерезиса на $4-6$ К.