

A.A. Bokov¹, J.P. Rajewski¹, J. Dudek², M.A. Malicka¹

Zależność między szerokością pasma wzbronionego a temperaturą Curie w ferroelektrycznych roztworach stałych ze strukturą typu perowskitu

Do ważnych wielkości charakteryzujących elektrooptyczne własności materiałów ferroelektrycznych należy zakres spektralnej przezroczystości, którego krótkofalowa granica określa szerokość pasma wzbronionego. Efektywną metodą sterowania właściwościami elektrooptycznymi jest zmiana kationowego składu roztworu stałego. Dla prognozowania ferroelektrycznych właściwości roztworów stałych mogą być wykorzystywane w ostatnich latach rezultaty międzypasmowej teorii ferroelektryzmu, która pozwala ująć szereg współzależności między stosunkowo łatwo mierzalnymi ferroelektrycznymi i elektronowymi parametrami kryształu. Należy do nich zależność między temperaturą Curie (T_C) a szerokością pasma wzbronionego (E_g) [1,2]:

¹ Instytut Fizyki Uniwersytetu w Rostowie (ZSRR prosp. Stački 192).

² Instytut Problemów Techniki Uniwersytetu Śląskiego, Sosnowiec, ul. Snieżna 2.

$$T_c \approx \alpha(4\Gamma^2 - E_g) = T_c(0) - \alpha E_g \quad (1)$$

gdzie: Γ - stała sprzężenia międzypasmowego,

$T_c(0)$ - składnik niezależny od E_g

$$\alpha = 2/3 (\bar{\omega}/\omega_0)^2,$$

ω_0 - podstawowa częstość aktywnego drgania (tj. otrzymana bez uwzględnienia oddziaływania międzypasmowego),

$\bar{\omega}$ - uśredniona dla pasma częstość drgań aktywnych.

Liniowa zależność między E_g i T_c była stwierdzona dla szeregu roztworów stałych [2-5], jednakże prezentowane zależności dotyczyły tylko roztworów tworzonych na bazie $BaTiO_3$ ze składnikami typu $A^{2+}B^{4+}O_3$, w których w tworzeniu pasma przewodnictwa uczestniczą stany 3d jonu B (perowskity -3d). Zamianę jonu B (tj. Ti) na jony o innych zewnętrznych powłokach elektronowych przebadano tylko dla niewielkich koncentracji ($x \leq 0,3$).

W niniejszej pracy badano roztwory stałe ze składnikami typu $A^{1+}B^{5+}O_3$ - (perowskity -4d). Opierając się na rezultatach prac [1,2] oraz przeprowadzonej analizie związku T_c z ruchliwością nośników ładunku i częstością odpowiadającą maksimum spektralnej zależności optycznego współczynnika wewnątrzpasmowego pochłaniania w różnych tlenkach z rodziny perowskitu sądzić można, że wartości α dla perowskitów 4d winny być nieco większe niż w perowskitach 3d.

Roztwory stałe, dla których wyznaczono w naszej pracy wartość E_g , różnią się od wcześniej badanych także tym, że w niektórych z nich mają miejsce morfotropowe przemiany fazowe oraz że wykazują nieliniową zależność T_c od koncentracji składników, a także posiadają antyferroelektryczne punkty

Curie. Badano ferroelektryczne roztwory stałe następujących typów: PbTiO_3 -/ $1-x$ / SrTiO_3 (I) $x\text{PbTiO}_3$ -/ $1-x$ / PbZrO_3 (II), roztwory $x\text{AgNbO}_3$ -/ $1-x$ / NaNbO_3 (III) będące antyferroelektrykami przy wszystkich wartościach x oraz roztwory stałe $x\text{PbTiO}_3$ -/ $1-x$ / NaNbO_3 (IV), w których przy małych wartościach x występuje antyferroelektryczna przemiana fazowa, a przy dużych wartościach x -ferroelektryczna przemiana fazowa. Próbki dla roztworów II typu były monokrystaliczne, natomiast wszystkie pozostałe to polikrystaliczne gorąco prasowane ceramiki.

Wartości T_c określano z położenia maksimum temperaturowej zależności przenikalności elektrycznej ϵ . Wartości E_g wyznaczono z położenia maksimum spektralnej zależności prądu fotoelektrycznego. Stosowano metody pomiarów analogiczne jak w pracach [6,7].

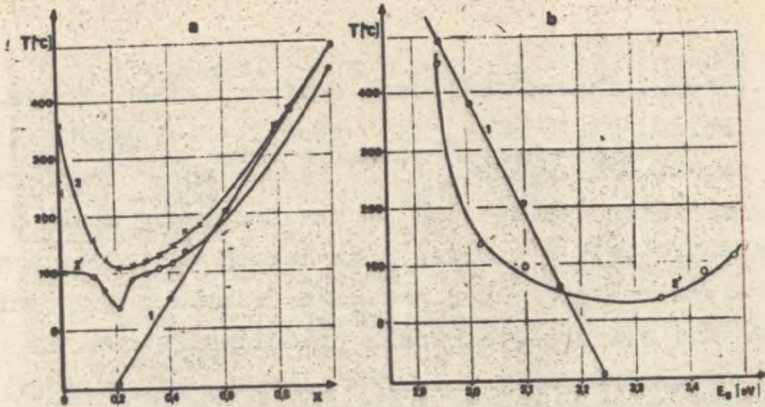
Prowadząc badania spektralnych zależności prądu fotoelektrycznego na próbkach mono- i polikrystalicznych z PbTiO_3 i NaNbO_3 stwierdzono, że wartości E_g dla monokryształów i ceramik są jednakowe.

Badania roztworów I typu (perowskitów 3d) potwierdziły słuszność zależności (1) (rys. 1b krzywa 1) a wyznaczone wartości $T_{c(0)} = (679 \pm 10) \cdot 10\text{K}$ i $\alpha = (0,176 \pm 0,003)$ są praktycznie zgodne z wartościami wyznaczonymi w pracy [2].

Przy badaniu roztworów stałych II typu, stwierdzono, że zależność (1) należy zmodyfikować: w miejsce temperatury Curie (T_c) należy wprowadzić temperaturę Curie-Weissa (T_{cw}) i wtedy

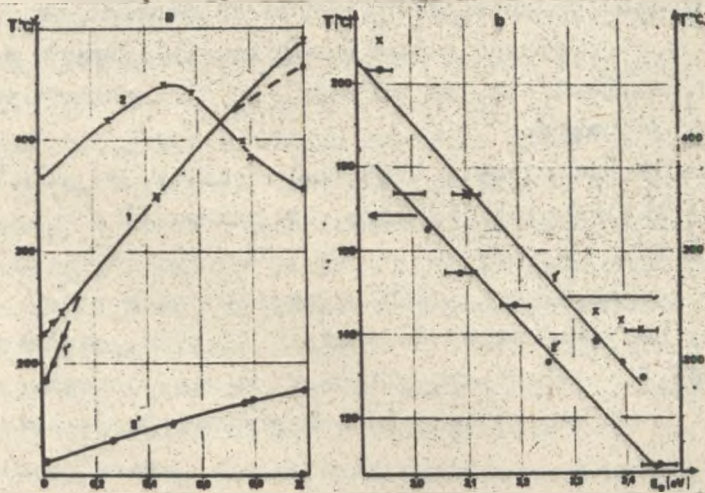
$$T_{cw} = T_{cw(0)} - \alpha E_g \quad (2)$$

Tego typu zależność jest zgodna z wynikami eksperymentalnymi (rys. 2b krzywa 1'). Można to zrozumieć jeśli weźmie się pod uwagę fakt, że zależność (1) uzyskano z teorii [1], w której



Rys. 1a - Zależność temperatury Curie (krzywe 1,2) i temperatury Curie-Weissa (2') od składu roztworów stałych: x PbTiO₃ - (1-x)SrTiO₃ - krzywa 1, x PbTiO₃ - (1-x)NaNbO₃ - krzywa 2 i 2'.

b - zależność między temperaturą Curie a szerokością pasma wzbronionego (E_g) dla roztworów stałych x PbTiO₃ - (1-x)SrTiO₃ - krzywa 1, zależność temperatury Curie-Weissa od E_g dla x PbTiO₃ - (1-x)NaNbO₃ - krzywa 2'.



Rys. 2. Zależności temperatur Curie (krzywe 1,2) i Curie-Weissa krzywe 1' i 2' od składu x roztworów - rys. a, oraz ich związek z szerokością pasma wzbronionego (E_g) - rys. b, krzywe 1' i 1' dotyczą x PbTiO₃ - (1-x)PbZrO₃, a krzywe 2 i 2' dotyczą x AgNbO₃ - (1-x)NaNbO₃. Zamieszczone na rys. b krzyżyki pokazują położenie punktów Curie dla roztworów stałych x PbTiO₃ - (1-x)PbZrO₃. Wartości y odpowiadające punktom na wykresach b należy odczytać z rysunków a posługując się wartościami temp. Curie (Curie-Weissa)

T_c traktowano jako temperaturę, w której częstość drgań krytycznych staje się równa zero, tj. jako granicę stabilności fazy paraelektrycznej. Jest to słuszne dla ferroelektryków z przemianą fazową II-go rodzaju, kiedy to maksimum pokrywa się z temperaturą Curie-Weissa (T_{cw}). Jednak większość ferroelektryków posiada przemianę fazową I rodzaju i dla nich granica stabilności fazy paraelektrycznej leży w temperaturze niższej niż temperatura przemiany T_c ; jest nią temperatura T_{cw} . Dlatego właśnie dla ferroelektryków z przemianą fazową I rodzaju winna być spełniona zależność (2) a zależność (1) pozostanie słuszna tylko przy stałej wartości $(T_c - T_{cw})$ lub liniowej zależności tej wartości od x .

W badanych roztworach typu II obserwuje się liniową zależność $T_{cw}(E_g)$ bez względu na to, że przy $x \approx 0,45$ ma miejsce morfotropowa przemiana fazowa i że składniki tego roztworu należą do dwu różnych tlenkowych grup ($PbTiO_3$ -perowskit 3d, $PbZrO_3$ -perowskit 4d). Okazało się, że dla tych roztworów $T_{cw(0)} = (242 \pm 9) \cdot 10K$; $\alpha = (57 \pm 3) \cdot 10K \cdot eV^{-1} = 0,049$, co jest bliskie wartościom $T_{c(0)} \approx 2500K$, $\alpha \approx 700K \cdot eV^{-1}$ uzyskanym w pracy [5] dla perowskitów 3d o podłożu $BaTiO_3$ (w których drugimi składnikami były $PbTiO_3$, $SrTiO_3$ i in.) z pomiarów E_g w punkcie przemiany z fazy regularnej w tetragonalną. Prowadząc badania roztworów typu III (należących do antyferroelektryków) ze składnikami $A^{1+}B^{5+}O_3$, w których za tworzenie pasm przewodnictwa odpowiadają stany 4d jonu B, stwierdziliśmy również stosowalność zależności (2) (rys. 2) z wartościami $T_{cw(0)} = (85 \pm 3)10K$, $\alpha = (133 \pm 8)K \cdot eV^{-1} = 0,0115$. Otrzymana wartość α jest o rząd mniejsza od wartości uzyskanych w pracach [1,2] drogą analizy związku temperatur przemian fazowych (w poszczególnych 4d-perowskitach typu $A^{1+}B^{5+}O_3$) z ruchliwością nośników i częstością odpowiadającą maksimum spektralnych zależności współczynnika pochłaniania wewnątrzpasemowego. | Te

niezgodność można wyjaśnić (jak już zaznaczyliśmy) tym, że w pracach [1,2] przyjmowano, iż przemiana strukturalna w NaNbO_3 zachodzi nie w antyferroelektrycznym punkcie Curie, a w temperaturze $T > T_c$.

Obliczenia wykonane według zależności (1) i (2) dają bardzo bliskie wartości stałej sprzężenia międzypasmowego Γ dla badanych tlenków z rodziny perowskitu, przy czym dla $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ są one nieco mniejsze niż dla roztworów typu $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ (1,26eV^{1/2} dla układu typu III) i wynoszą: 0,91eV^{1/2} dla układów typu I; 1,03eV^{1/2} dla układów typu II i 0,94eV^{1/2} dla układów na bazie BaTiO_3 [5].

Tym sposobem wartość stałej Γ (a przede wszystkim α) dla tlenków z rodziny perowskitu zależy w pierwszej kolejności od walencyjności jonu B, a nie od jego przynależności do 3d- lub 4d-perowskitów. Udział jonu A w formowaniu dna pasma przewodnictwa, mający miejsce w tlenkach rodziny perowskitu zawierających ołów [8], także nie wpływa istotnie na parametry teorii międzypasmowej. Wnioski te nie przeczą rezultatom prac [1,2], ponieważ rozważone tam wszystkie 3d-perowskity były typu $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, a wszystkie 4d-perowskity były typu $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$.

Niezgodność parametrów Γ i α dla perowskitów $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ i $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ pozwala oczekiwać występowania anomalii na krzywych obrazujących zależność $T_{cw}(E_g)$ dla roztworów stałych, w których składniki należą do różnych typów perowskitów. Taką anomalię rzeczywiście odkryliśmy w roztworze stałym typu IV (rys. 1 krzywa 2'). Przy małych x (do 0,21) obserwuje się wzrost T_{cw} ze wzrostem E_g . Dla tych x obserwuje się również obniżenie wartości T_c i T_{cw} (krzywe 2,2') ze wzrostem x do 0,21. Taką zależność można uzyskać, jeśli się założy, że ze zmianą x mają miejsce także zmiany Γ i α takie, że ze wzrostem x, przy małych x, Γ maleje, a przy dużych x zwiększa

się α . Korelacja między wartościami E_g a x jest widoczna przy porównaniu punktów pomiarowych na rysunkach a i b.

Uzyskane w niniejszej pracy rezultaty potwierdzają możliwość stosowania międzypasmowej teorii ferroelektryzmu do badanych tlenków rodziny perowskitu i wykorzystywania wpływających z niej wniosków przy programowaniu elektrooptycznych własności materiałów.

Obliczenia wykonane wg zależności (1) i (2) dają bardzo bliskie wartości stałej sprzężenia międzystrefowego Γ dla badanych tlenków z rodziny perowskitu, przy czym dla $A^{2+}B^{4+}O_3$ są one nieco mniejsze ($0,91 \text{ eV}^{1/2}$ dla układów typu I, $1,03 \text{ eV}^{1/2}$ dla układów typu II i $0,94 \text{ eV}^{1/2}$ dla układów na bazie $BaTiO_3$ [5]) niż dla roztworów typu $A^{1+}B^{5+}O_3$ ($1,26 \text{ eV}^{1/2}$ dla III).

Tym sposobem, wartość stałej Γ (a przede wszystkim α) dla tlenków z rodziny perowskitu określona jest w pierwszej kolejności przez walencyjność jonu B, a nie ich przynależność do 3d- lub 4d-perowskitów. Udział jonu A w formowaniu dna strefy przewodzenia, mający miejsce w tlenkach rodziny perowskitu zawierających ołów [8], także nie wpływa istotnie na parametry teorii międzystrefowej. Wnioski te nie przeczą rezultatom prac [1,2], w których uzyskano wartości dla 3d- i 4d-perowskitów, ponieważ rozważane tam wszystkie 3d-perowskity były typu $A^{2+}B^{4+}O_3$, a wszystkie 4d-perowskity były typu $A^{1+}B^{5+}O_3$.

Niezgodność parametrów Γ i α dla perowskitów $A^{1+}B^{5+}O_3$ i $A^{2+}B^{4+}O_3$ pozwala oczekiwać występowania anomalii na krzywych obrazujących zależność $T_{cw}(E_g)$ dla roztworów stałych, w których składniki należą do różnych typów perowskitów. Taką anomalię rzeczywiście odkryto w roztworze stałym typu IV (rys. 1). Przy małych x obserwuje się wzrost T_{cw} (a także T_c) ze wzrostem E_g . Taką zależność można uzyskać, jeśli

się założy, że ze zmianą x mają miejsce także zmiany Γ i α takie, że ze wzrostem x , przy małych x , Γ maleje, a przy dużych x zwiększa się α .

Uzyskane w naszej pracy rezultaty potwierdzają możliwość stosowania międzystrefowej teorii ferroelektryzmu do badanych tlenków rodziny perowskitu i wykorzystywania wypływających z niej wniosków przy programowaniu własności elektrooptycznych materiałów.

Autorzy wyrażają wdzięczność L.A. Raznicenko i V.B. Nałbadianowi za dostarczenie próbek roztworów typu IV i III odpowiednio, a także V.G. Smotrakovy za wyhodowanie monokryształów typu II.

LITERATURA

- [1] Giršberg J.G., Bursian E.V. "Fazovyje pierechody w segnetoelektrikach kak rezultat meżzonnogo elektron-donornogo wzaimodiejstvja", w kn.: Segnetoelektriki, L. 1978, s. 8-30.
- [2] Bursian E.V., Girshberg Ya.G., Baryshnikov S.V., Baharev V.N., "The connection between electron spectrum parameters and ferroelectric parameters in displacive ferroelectrics" - Ferroelectrics, 21, p. 393-394, 1978.
- [3] Baharev V.N., Birks E.H. "Sirina zapreščennoj zony v tvjordych rostorach $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ i $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ", w kn.: Segnetoelektriki, L. 1978, s. 61-70.
- [4] Baharev V.N., Birks E.H., "Optičeskoe pogłoščenje segnetoelektričeskich tvjordych rastvorov", w kn.: Segnetoelektriki, L. 1978, s. 73-75.

- [5] Baharov V.N., Bursian E.V., Fricberg V.Ya "Korrelacija elektronnych spektrov i temperatur fazovych piererchodov v tvordych rastvorach na osnovie titanata baria", v kn.: X Wsesojuznoj Konf. po segnetoeletričestvu ..., Tez. dokl.č.I., Minsk, 1982, s. 150.
- [6] Rajevskij I.P., Malickaja M.A., Prokopalo O.I., Smotrakov V.G., Fesenko E.G., Cichockij E.S. "Fotoprovodimost i termostimulirovannaja provodimost monokristallov niobatov kalija i natrija", FTT, t. 19, N^o 2, s. 492-494 1977.
- [7] Smotrakov V.G., Bokov A.A., Rajevskij I.P., Malickaja M.A., Zajcev S.M. "Poščenie i svojstra monokristallov Pb₂InNbO₆", Izv. AN SSSR, Nieorg. mater., t. 19 N^o 7, s. 1172-1175, 1983.
- [8] Prokopalo O.I. "Točejnaja defektnost', elektroprovodnost i energetičeskie spektry elektronnych urovnej okisl'ov semejatva perovskita", FTT, t. 21 N^o 10, s. 3073-3076, 1979.

Bokov A.A., Rajevski J.P., Dudek J., Malicka M.A

The relation between the width the forbidden band and the Curie temperature in ferroelectric perovskite - type solid solutions

A b s t r a c t

On the base of the spectral dependence of the photoconductivity the width of forbidden band E_g was determined in ferroelectric solid solutions: $x \text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{SrTiO}_3$ I, $x \text{PbTiO}_3 - (1-x)\text{PbZrO}_3$ II, $\text{AgNbO}_3 - (1-x)\text{NaNbO}_3$ III, $x \text{PbTiO}_3 - (1-x) \text{NaNbO}_3$ IV.

It was found, that for the solid solution of type I the dependence $T_c = T_{c(0)} - \alpha E_g$ takes place arising from the interband theory of ferroelectricity; $T_{c(0)} = 68 \cdot 10^2 K$, $\alpha = 0.176$, T_c - Curie temperature.

For other solid solutions (II, III and IV) this dependence does not take place, but for II and III the dependence $T_{cw} = T_{cw(0)} - \alpha E_g$, takes place where T_{cw} is the Curie-Weiss temperature. The experimental values for II are: $T_{cw(0)} = 24,2 \cdot 10^2 K$, $\alpha = 0.049$, and for III - $T_{cw(0)} = 8,5 \cdot 10^2 K$, $\alpha = 0.0115$.

It has been concluded that the linear dependence between E_g and T_c (T_{cw}) takes place only in ferro and antiferroelectric solid solutions where both components belong to the same type ($A^{2+}B^{4+}O_3$ or $A^{1+}B^{5+}O_3$).