

I.P.Rajewski¹, J.S. Kusminov¹, Cz. Kuś², T. Kwiecińska²,
A.M. Malicka¹, E. M. Panczenko¹

Fotoferroelektryczne zjawiska w monokryształach (Ba, Sr) Nb₂O₆

I. WSTĘP

Kryształy niobu-baru-strontu (NBS) Ba_xSr_{1-x}Nb₂O₆ należą do najbardziej czułych materiałów fotorefrakcyjnych (1). W odróżnieniu od większości ferroelektryków efekt fotorefrakcji w NBS wiąże się nie ze zjawiskiem fotowoltaicznym, a z ekranowaniem nierównowagowymi nośnikami pól wewnętrznych istniejących w obrębie strukturalnie niejednorodnego kryształu (1). Choć w niektórych pracach przy omawianiu charakteru efektu fotorefrakcyjnego podaje się rezultaty badania oddzielnych zjawisk fotoferroelektrycznych (zależność prądów rozładowania od wielkości spontanicznej polaryzacji (2), wpływ oświetlenia na przenikalność dielektryczną, piroprądy i przewodność (3), badanie efektu fotoelektretowego (4,5)) jednakże nie przeprowadzono kompleksowych badań zjawisk fotoferroelektrycznych NBS.

¹ Instytut Fizyki Uniwersytetu w Rostowie (ZSRR).

² Instytut Fizyki WSP, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków.

II. METODYKA POMIARÓW

Kryształy $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ są dogodnym obiektem dla badania zjawisk fotoferroelektrycznych (FFE), ponieważ w dużym przedziale wartości parametru x ferroelektryczne przejścia fazowe (FE) zachodzą w nich przy stosunkowo niskich temperaturach. Dotychczasowe prace koncentrowały się przede wszystkim na badaniu efektów fotorefrakcyjnego i fotowoltaicznego, natomiast inne FFE zjawiska, w szczególności fotostymulowana zmiana temperatury przejścia fazowego T , były stosunkowo mało badane. Jest to prawdopodobnie związane z faktem, że przy rozmytych przejściach fazowych wymienione efekty są znacznie trudniejsze do zaobserwowania. Oprócz tego większość prac dotyczyła kryształów NBS domieszkowanych pierwiastkami ziem rzadkich, w celu zwiększenia czułości fotorefrakcyjnej. Takie domieszkowanie zwiększa przewodnictwo ciemne kryształów i obniża ich fotoczułość (3).

Prezentowana praca dotyczy badania wpływu oświetlenia na temperaturę przejścia fazowego, przenikalność dielektryczną i piroprądy kryształu $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ dla $x = 0.4$, jak również badania zależności gęstości ładunku fotoelektretowego od temperatury, w obszarze przejścia fazowego.

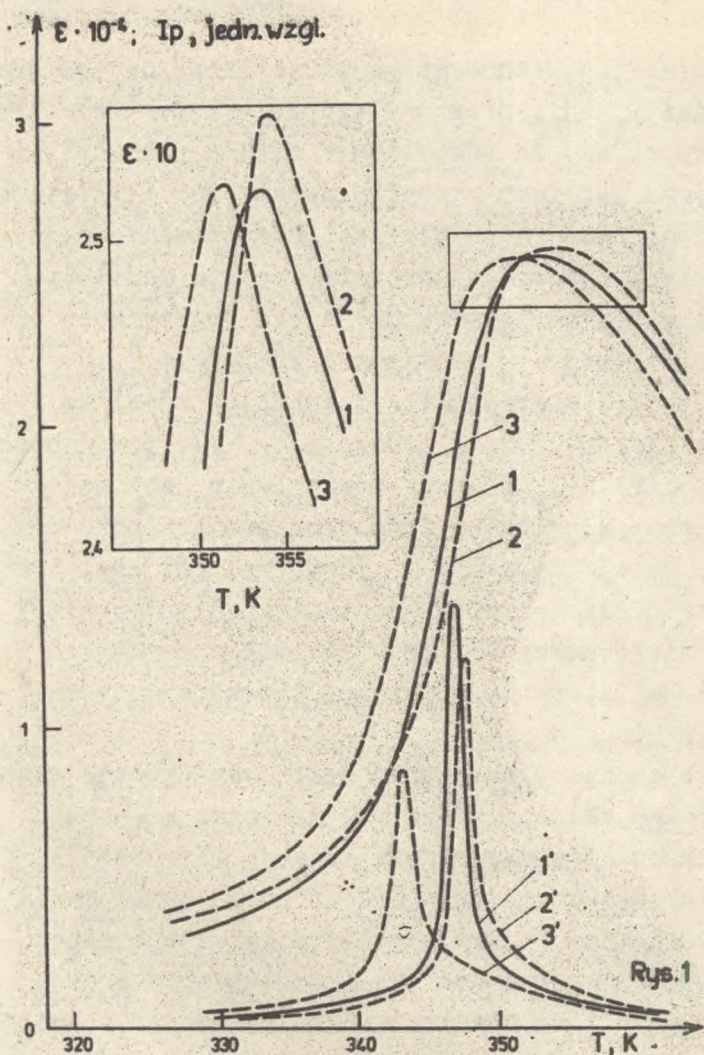
Badane kryształy NBS otrzymano metodą Czochralskiego (6). Do pomiarów użyto próbek w formie płaskorównoległych płytek, których większe krawędzie były równoległe lub prostopadłe do kierunku (100). Zogniskowaną wiązkę światła z lampy żarowej o mocy 300W kierowano na odpowiednie powierzchnie płytki kryształu. Pomiarы przenikalności dielektrycznej ϵ , piroprądów I_p i ładunku fotoelektretowego (FEZ) prowadzono zgodnie z wcześniej opisanymi metodami (7,8)

III. WYNIKI POMIARÓW I DISKUSJA

Na rys. 1 pokazano wpływ oświetlenia na temperaturowe zależności I_p i ξ , mierzone wzdłuż osi ferroelektrycznej. Z rysunku widać, że oświetlenie ciągle prowadzi do przesunięcia zarówno maksimum przenikalności, jak i maksimum piroprądu w stronę temperatur niskich. Równocześnie widać, że oświetlenie wstępne powoduje przemieszczenie maksimum ξ i I_p w stronę wyższych temperatur. W obu przypadkach oświetlenie zwiększa wartość ξ w maksimum i zmniejsza I_p .

Ponieważ histereza $\xi(T)$ i anomalne zjawisko fotowoltaiczne w kryształach NBS są bardzo małe (1), przemieszczenie maksimum $\xi(T)$ i $I_p(T)$ przy oświetleniu jest najwidoczniej uwarunkowane zjawiskiem fotostymulowanego przesunięcia temperatury przejścia fazowego i wpływem pól wewnętrznych, uwarunkowanych ekranowaniem spontanicznej polaryzacji (P_s) przez nośniki nierównowagowe. Przy oświetleniu ciągłym zasadniczą rolę odgrywa pierwsze zjawisko, w przypadku oświetlenia wstępnego drugie.

Zmniejszenie piroładunku jest uwarunkowane fotostymulowaną, bardziej złożoną strukturą domenową kryształu, przy której zmniejsza się sumaryczny ładunek ekranowania, jak również zwiększeniem ładunku wewnętrznego ekranowania polaryzacji spontanicznej. O ekranowaniu polaryzacji spontanicznej przez nierównowagowe nośniki i powstawaniu przy tym spontanicznego stanu fotoelektretowego świadczyła obecność prądów fotodepolaryzacji w przypadku oświetlenia próbek znajdujących się w fazie paraelektrycznej poddanych uprzednio oświetleniu w fazie ferroelektrycznej. Równocześnie należy wziąć pod uwagę, że w przypadku oświetlenia ciągłego, wkład w zmniejszenie piroprądu może wносить mechanizm neutralizacji fotonosnikami zmian powierzchniowego ładunku, wywołanych pi-



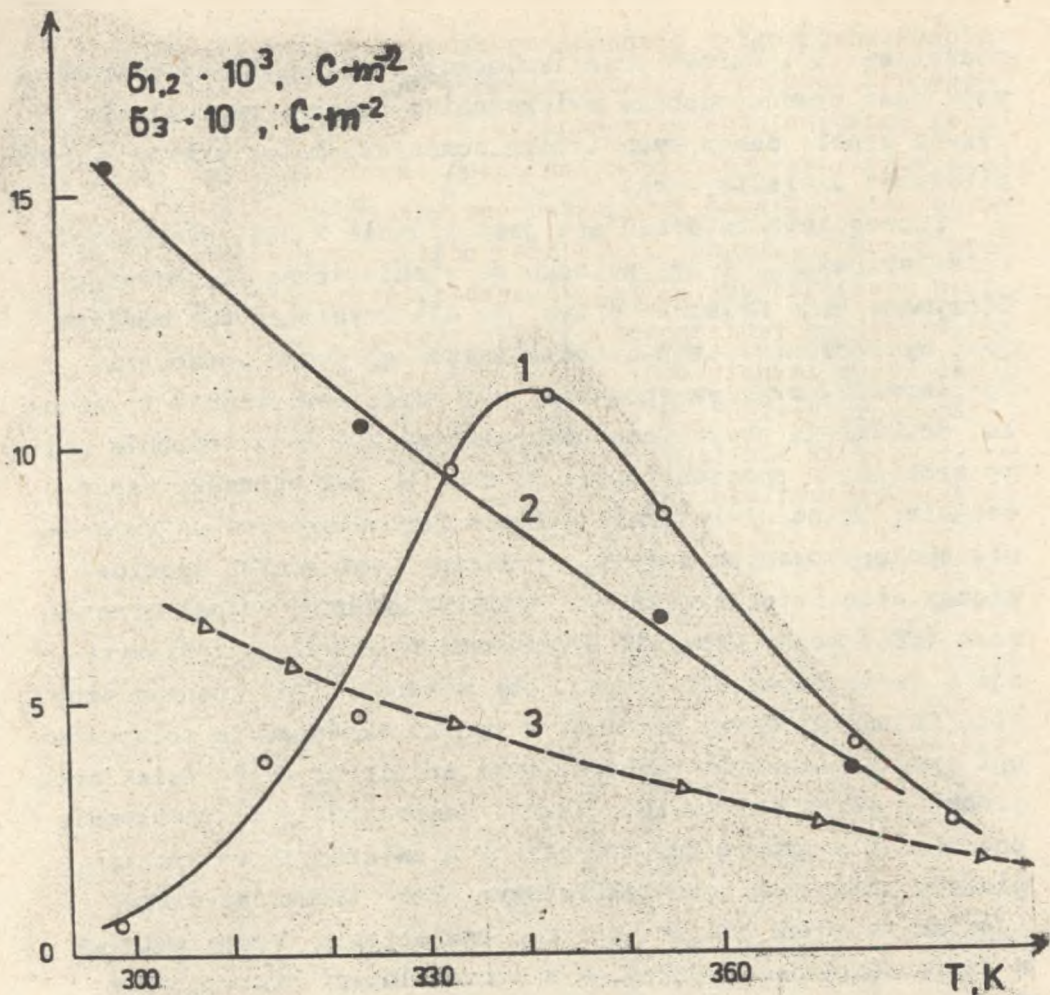
Rys. 1. Temperaturowe zależności przenikalności dielektrycznej (krzywe 1, 2 i 3) i prądu piroelektrycznego (krzywe 1', 2' i 3') dla kryształu NBS.
 Krzywe 1 i 1' - pomiar bez oświetlenia
 Krzywe 2 i 2' - po uprzednim oświetleniu w ferrofazie
 Krzywe 3 i 3' - przy oświetleniu ciągłym.

roefektem (3). Wzrost przenikalności dielektrycznej uwarunkowany jest prawdopodobnie zwiększeniem podczas oświetlania liczby granic domenowych (efekt domenowy) i ich wkładu w przenikalność dielektryczną.

Szczególnie interesujące jest badanie w NBS polaryzacji fotoelektretowej i jej związku ze spontaniczną polaryzacją. Otrzymane dane świadczą o tym, że dla kryształu NBS możliwe jest wytworzenie stanu fotoelektretowego dwoma sposobami. Po pierwsze, zwykłym sposobem, tj. przez oświetlenie kryształu, do którego przyłożono pole elektryczne (9), podobnie jak to zrobiono w pracach (4,5). Po drugie, jak wykazały nasze badania, przez oświetlenie w fazie ferroelektrycznej uprzednio spolaryzowanych próbek, wzbudzany jest w nich spontaniczny stan fotoelektretowy. Wielkość ładunku fotoelektretowego (FEZ) można określić z pomiarów prądów fotodepolaryzacji w fazie paraelektrycznej. Jak wiadomo (10), spontaniczny stan fotoelektretowy powstaje w wyniku ekranowania polaryzacji spontanicznej nierównowagowymi nośnikami przy oświetlaniu próbki w fazie ferroelektrycznej. Zaznaczono już, że właśnie obecnością w próbce pól wewnętrznych związanych ze spontanicznym ładunkiem fotoelektretowym można tłumaczyć szereg zjawisk mających miejsce podczas oświetlania ferroelektryka w fazie ferroelektrycznej, a w szczególności przesunięcie temperatury przejścia fazowego.

Na rys. 2 widać, że istnienie w próbce spontanicznego ładunku fotoelektretowego ma istotny wpływ na pomiar FEZ wytworzonego i mierzonego zwykłą metodą.

Dla wytworzenia FEZ kryształ oświetlano światłem z obszaru maksimum fotoczułości przy równoczesnym przyłożeniu pola zewnętrznego. Po fotopolaryzacji oświetlenie wyłączano, odłączano pole zewnętrzne i zwierano elektrody. Fakt możliwości wytworzenia stanu fotoelektretowego w kryształach świadczy



Rys. 2. Temperaturowe zależności gęstości ładunku fotoelektrycznego kryształów NBS mierzonego metodą fotodepolaryzacji.
 Krzywe 1 i 2 - fotodepolaryzacja przy temperaturze powstawania FEZ
 Krzywa 2 - fotodepolaryzacja przy temperaturze powstawania FEZ z następującą fotodepolaryzacją w fazie paraelektrycznej przy 380K. Pole polaryzujące 10 V/m.
 Krzywe 1 i 2 pomiary wzdłuż (001), krzywa 3 - pomiary wzdłuż osi prostopadłej do (001)

o obecności w nich głębokich poziomów lokalnych. Obecność takich pułapek w niobianie strontu zarejestrowano w pracy (11). Pomiar ładunku fotoelektretu przeprowadzono metodą depolaryzacji przy oświetleniu (9). Naruszenie polaryzacji w próbce wywołuje w obwodzie zewnętrznym pojawienie się prądu, który scałkowany po czasie pozwala określić wielkość oswobodzonego podczas depolaryzacji ładunku.

Wielkość FEZ przy danej intensywności i temperaturze zależy od natężenia polaryzującego pola E i czasu polaryzacji t . Ze wzrostem E i t ładunek Q_{FEZ} zwiększa się i przy $E = 800 \text{ V/cm}$ i $t = 1 \text{ min}$ osiąga nasycenie. Na rys. 2 podano temperaturowe zależności Q_{FEZ} . Ze spadkiem temperatury gęstość FEZ mierzonego wzdłuż kierunku (001) rośnie w fazie paraelektrycznej i spada w fazie ferroelektrycznej (krzywa 1). Wielkość FEZ w fazie ferroelektrycznej określono odejmując od sumarycznego ładunku Q_F wydzielającego się przy depolaryzacji, fotoelektretowy ładunek ciemny Q_F^T i piroładunek Q_p , który powstaje w wyniku nagrzewania się kryształu podczas oświetlania. Jeśli jednak ładunek fotoelektretowy tworzy się w fazie ferroelektrycznej a fotodepolaryzację przeprowadza się w fazie paraelektrycznej, tak jak to opisano w pracy (5), to ze spadkiem temperatury FEZ rośnie zarówno w fazie paraelektrycznej, jak i ferroelektrycznej. Przeprowadzono również eksperyment, w którym kryształy po fotodepolaryzacji i w fazie ferroelektrycznej przeprowadzano w fazę paraelektryczną i przy powtórnym oświetleniu próbki obserwowano w obwodzie zewnętrznym dodatkowy skok prądu fotodepolaryzacji. Na rys. 2 krzywa 2 odpowiada sumarycznemu $Q_F = Q_F^{FE} + Q_F^{PE}$ ładunkowi fotoelektretowemu uwolnionemu podczas fotodepolaryzacji w fazie FE i dodatkowej fotodepolaryzacji próbki w fazie PE przy 380K. Jak widać, przy fotodepolaryzacji w fazie FE część FEZ

nie zostaje naruszona i może to nastąpić tylko równocześnie ze zniknięciem polaryzacji spontanicznej w próbce. Ten objętościowy ładunek związany z ekranowaniem spontanicznej polaryzacji nierównowagowymi nośnikami powinien równolegle z innymi czynnikami być brany pod uwagę przy badaniu stanu fotoelektretowego w kryształach ferroelektrycznych. Podczas pomiarów w kierunku prostopadłym do osi FE zaobserwowano monotoniczną zależność gęstości FEZ od temperatury zarówno w fazie FE i w fazie PE. Jest to zgodne z omawianymi wyżej danymi, gdyż polaryzacja spontaniczna w kierunkach prostopadłych do krystalograficznego kierunku (001) nie występuje. Zwraca uwagę fakt, że wielkość Q_F w kierunku prostopadłym do (001) jest więcej niż o rząd wielkości mniejsza niż przy pomiarach wzdłuż osi FE (krzywe 2 i 3 na rys. 2). Dane te są zgodne z wynikami badań gęstości powierzchniowej ładunku termoelektretowego w kryształach NBS (12). Różnica wielkości Q_F mierzonych w polarnym i niepolarnym kierunku jest najprawdopodobniej uwarunkowana różnicą wielkości ξ wzdłuż różnych kierunków krystalograficznych, a także obecnością w ferroelektrykach na płaszczyznach (001) powierzchniowej warstwy o szczególnych własnościach dielektrycznych.

LITERATURA

- [1] Volk T.R., Kovalevic W.I., Kusminov Yu.S., Schuvalov I.A.: *Avtometrija*, 46 (1980) 1.
- [2] Guinzberg A.V., Kochev K.D., Kusminov Yu.S., Volk T.R., *Phys. Stat. Sol.* 29 (1975) 309.
- [3] Kubota K., Kuroda S. *J. Phys. Chem. Solids.* 42 (1981) 715.

- [4] Zeinally A.Ch., Lebedeva N.N., Mamedov A.N., Mordukhaiem A.R.: J.T. Fiz. 50 (1980) 822. 5.
- [5] Kopylov Yu.L., Kravcenko W.B.: F.T. Tiela 24 (1982) 4.
- [6] Kusminov Yu.S. Segnietoelektriceskije kristaly dla upravlienija lasernym izucienijem, Nauna, Moskwa 1982.
- [7] Rajewski I.P., Malicka M.A., Prokopalo O.I., Smotrakov V.G., Fiesienko E.G., Cichocki E.S.: F.T. Tiela 19 (1977) 2033.
- [8] Smotrakov V.G., Rajewski I.P., Malicka M.A., Zaicev S.M., Popov Yu.P., Striekijeva N.A.: Izv. A.N. ZSRR 1 (1983) 123.
- [9] Fridkin V.M., Fiziceskije osnovy elektrofotograficeskogo procesa, Energija, Moskwa 1966.
- [10] Fridkin V.M., Segnetoelektriki - poluprovodniki, Moskwa Nauka, 1976.
- [11] Aleksiuk V.E., Kushnir O.B., Savicki V.G.: Fiz. elektronika 15 (1977) 49.
- [12] Kusminov Yu.S., Prokopalo O.I., Pancenko E.M., Zagorujko V.A., Polozkov I.M., F.T. Tiela 25 (1983) 758.

Kusminov J.S., Kuś Cz., Kwieciński T., Malicka M.A., Panczenko E.M., Rajewski I.P

Photoelectric phenomena in monocrystals

A b s t r a c t

Influence of illumination on phase transition temperature, on dielectric permittivity and on pyro currents in $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ was studied. Dependence of photoelectretic charge density on temperature in the region of phase transition was also investigated.