

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  ( $x = 0,25$ )

П. В. Ионов,<sup>\*)</sup> К. А. Михайлина,<sup>\*)</sup> Л. И. Ивлева,  
Д. С. Кузьминов, В. М. Фролкин<sup>\*)</sup>

УДК 548.55:573.226.33+535.215.4+541.65

Экспериментально исследована зависимость спектрального распределения (СР) фотопроводимости выращенных методом Чохральского крупных, оптически однородных монокристаллов  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  ( $x = 0,25$ )

от кристаллографического направления. Показано, что в полярном направлении вклад фототока экранирования сегнетоэлектрической поляризации обуславливает дополнительный длинноволновый максимум на СР фотопроводимости, отсутствующий в парафазе.

Монокристаллы сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция  $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$  (НЭС) относятся к оптически одноосным кристаллам, принадлежащим к точечной группе симметрии  $4mm/I$ . Кристаллы имеют пространственную решетку типа тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы, в которой ионы ниобия находятся в октаэдрической координации кислородных ионов /2/. Область существования твердых растворов простирается от  $x = 0,25$  до  $0,75$ , причем в этом интервале температура Кюри меняется от  $+50^\circ$  до  $\sim +250^\circ C$ . Диэлектрические свойства этого кристалла исследованы в работах /4,5,6/. Исследования в данной работе кристаллы НЭС состава  $x = 0,25$  имеют рваный фазовый переход при  $50^\circ C$ , спонтанная поляризация при комнатной температуре равна  $17$  мккул/см<sup>2</sup> /6/.

Кристаллы НЭС с успехом используются в качестве пироэлектрического датчика инфракрасного излучения со временем срабатывания меньше  $30$  нсек /3,4/, а также обладают поперечным электрооптическим эффектом, величина которого на два порядка выше, чем у таких известных сегнетоэлектриков, как ниобат лития и тарталат

<sup>\*)</sup> Институт кристаллографии АН СССР.

лития /I/. Данное сообщение посвящено новому свойству этого перспективного материала - фоточувствительности.

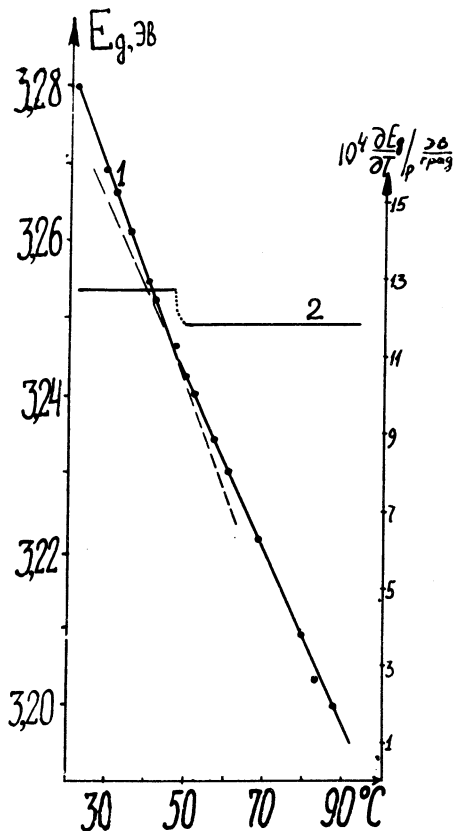
Кристаллы НБС выращиваются по методу Чохральского /7,8,9,10/. Наши кристаллы выращивались из стехиометрического расплава  $Ba_{0,25}Sr_{0,75}Nb_2O_6$ . Соединение предварительно синтезировалось в твердой фазе при температуре 1100-1200°C в течение 2-3 часов. Выращивание производилось в массивных платиновых тиглях объемом 350 см<sup>3</sup> на воздухе. Скорости вращения и вытягивания составляли 20-40 об/мин и 5 мм/час. Разогрев тигля проводился высокочастотным полем частотой  $f = 430$  кГц. Из були диаметром около 15мм были вырезаны пластинки размером 6х3х2 мм, ориентированные плоскостью перпендикулярно оптической оси. Для электрических измерений на образцы были нанесены электроды из серебряной пасты.

Целью настоящей работы явилось изучение температурной зависимости ширины запрещенной зоны вблизи фазового перехода, фоточувствительности и ее спектрального распределения в монокристаллах НБС.

Исследование собственного поглощения кристаллов проведено на спектрофотометре "Spectord UV-VIS", в проходящем свете в области спектра от 200 до 800 нм. Измерения проводились в неполяризованном свете вдоль оптической оси кристалла. Приближенное значение ширины запрещенной зоны  $E_g$  определялось экстраполяцией наиболее крутого участка края основной полосы поглощения на ось  $\lambda$ . При комнатной температуре  $E_g \sim 3,28$  эВ. Как видно из рис. 1, ширина запрещенной зоны  $E_g$  линейно изменяется с температурой с коэффициентами  $\Delta E_g / \Delta T|_p = -(1,27 \pm 0,03)$  мэВ/град в сегнетоэлектрической фазе и  $\Delta E_g / \Delta T|_p = -(1,18 \pm 0,03)$  мэВ/град в параэлектрической.

Таким образом при фазовом переходе имеет место скачок температурного коэффициента ширины запрещенной зоны  $\Delta(\Delta E_g / \Delta T) = (0,10 \pm 0,06)$  мэВ/град (рис. 1, кривая 2). Скачок самой величины запрещенной зоны  $\Delta(E_g / \Delta T)$ , характерный для фазовых переходов I-го рода, не обнаружен. (Если этот скачок действительно существует, то его величина не должна превышать  $\sim 3$  мэВ.) Кривая 1 на рис. 1 претерпевает излом вблизи 47°. Обнаруженная аномалия  $E_g(T)$  характерна для фазовых переходов II рода /II, I2/, а также для размытых сегнетоэлектрических переходов. Размытый фазовый переход в крис-

таллах НБС обусловлен статистическим замещением ионов бария ионами стронция /14/. Сопоставление полученных данных с данными ди-

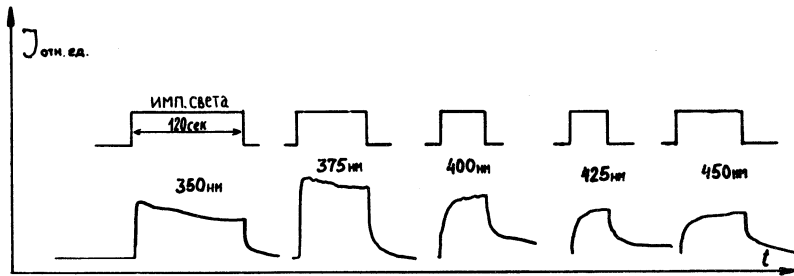


Р и с. 1. Температурная зависимость (1) ширины запрещенной зоны  $E_g(T)$  и (2) температурного коэффициента  $\frac{\partial E_g}{\partial T_p} \left|_p$  монокристалла  $Ba_{0,25}Sr_{0,75}Nb_2O_6$  в направлении оптической оси

электрических измерений /6/ не позволяет окончательно судить о характере фазового перехода.

Фотопроводимость кристаллов НБС была обнаружена ранее /13/. На рис. 2 показан фронт нарастания фототока для разных длин волн

возбуждающего света. Видно, что время установления стационарного фототока возрастает при уменьшении энергии кванта падающего на кристаллы света. Время нарастания сигнала измеряется секундами. Соответствующее спектральное распределение представлено кривой 1 на рис. 3. Аналогичный вид имеет спектральное распределение фотопробности, когда кристалл НБС находится в параэлектрической фазе ( $T > 50^\circ\text{C}$ ).

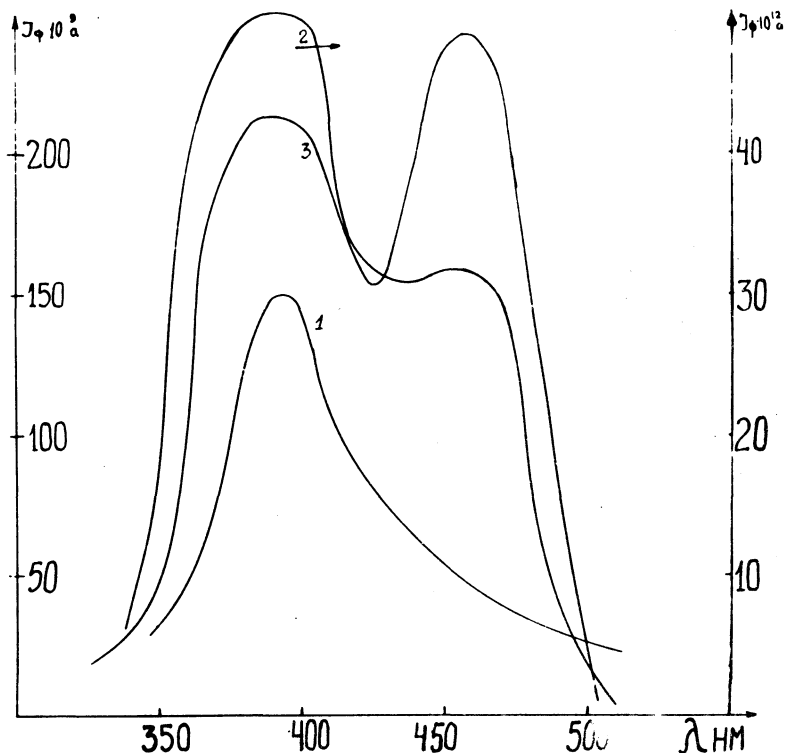


Р и с. 2. Зависимость формы фронта нарастания фототока от длины волны падающего на кристаллы света

Изучение зависимости спектрального распределения фотопробности в полях, менших коэрцитивного, от кристаллографического направления показало, что продольная (кривая 1, рис. 3) и поперечная фотопробность (кривая 3) имеют спектральное распределение различного вида. Кривая (E1C, C - направление спонтанной поляризации) имеет один максимум при 390 нм, а кривая 2 (E1C) имеет два максимума при 390 нм и 455 нм.

Особенности фотоэлектрических явлений в сегнетоэлектриках обусловлены влиянием дополнительных фотовозбужденных носителей заряда на условия экранирования спонтанной индукции. Исследования роли неравновесных носителей в сегнетоэлектриках было предпринято ранее в работах по фотодоменному эффекту /16,17/, по влиянию освещения на пиротокки /18,19,20/ и форму вольтамперных характеристик /15/. Можно предполагать, что при увеличении концентрации свободных носителей вследствие освещения нарушается экранирование из-за изменения деполаризующего поля, что приводит к возникновению тока экранирования, соответствующего установлению новых условий экранирования для освещенного кристалла. Для объяснения формы

кривой 3 (рис. 3) было измерено спектральное распределение токов экранирования, возникающих при генерации фотоносителей. Образец, вырезанный перпендикулярно оси С, с контактами из серебряной пас-



Р и с. 3. Спектральное распределение собственной фотопроводимости (кривые 1 и 3, см. пояснение в тексте) и фотополяризационного тока (кривая 2, правая ордината) монокристалла  $Ba_{0,25}Sr_{0,75}Nb_2O_6$ . (Приведено к единице падающей энергии)

ты или аквадага был замкнут на входную цепь электрометра У1-2. При этом регистрировался медленно спадающий со временем ток разрядки сегнетоэлектрического конденсатора ( $\sim 10^{-12}$  а). В процессе измерения при освещении образца регистрируемый ток увеличивал-

ся, а постоянная времени уменьшалась. Кривая 2 на рис. 3 показывает спектральное распределение тока экранирования, которое характеризуется также двумя максимумами при 390 нм и 455 нм.

Сопоставление кривых на рис. 3 позволяет сделать вывод о том, что максимум при 390 нм обусловлен собственной фотопроводимостью кристалла НБС ( $E_g \approx 3,3$  эв), что хорошо согласуется с данными наших оптических измерений (см. рис. 1). Наличие длинноволнового максимума ( $\lambda \sim 455$  нм) на кривой 3 обусловлено током экранирования, как это видно из кривой 2, дающим заметный вклад в полярином направлении и имеющим иное спектральное распределение, чем ток проводимости. Отметим, что спектральное распределение собственной фотопроводимости отличается от спектрального распределения экранированного тока и в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  /13/. Из работы /21/ (см. рис. 6) следует, что спектральное распределение экранировочного тока в  $\text{LiNbO}_3$  сильно зависит от кристаллографического направления, хотя ее авторы дают другое толкование полученных ими результатов.

В кристаллических фотоэлектретах максимум спектрального распределения фотоэлектретного состояния не совпадает с максимумом собственной фотопроводимости и сдвинут в длинноволновую сторону /22/. Аналогичная картина наблюдается в сегнетоэлектрических фотопроводниках, в частности в НБС, т.е. изменение при освещении деполаризующего поля, созданного объемным зарядом, локализованным на глубоком уровне  $E_t < E_g$ , обусловлено опустошением этого уровня фотонами с энергией 2,7 эв.

В заключение заметим, что монокристалл НБС может применяться в качестве среды, запоминающей оптическую информацию /23/. При этом, как показано в /13/ для  $\text{LiNbO}_3$ , полоса фоточувствительности с  $\lambda_{\text{max}} = 455$  нм является "записывающей", а полоса  $\lambda_{\text{max}} = 390$  нм - "стирающей". Однако, в  $\text{LiNbO}_3$  аналогичные полосы фоточувствительности отстоят друг от друга на  $\sim 100$  нм, что позволяет достигать на  $\text{LiNbO}_3$  дифракционной эффективности  $> 40\%$ , в то время как для НБС из-за сильного перекрытия этих полос, несмотря на его высокую фоточувствительность, дифракционная эффективность по данным /23/ не более 2%.

Поступила в редакцию  
27 июля 1973 г.

## Л и т е р а т у р а

1. P. V. Lenzo, E. G. Spencer, A. A. Ballman. Appl. Phys. Letts., 11, 23 (1967).
2. A. A. Ballman, H. Brown. J. Crystal. Growth, 1, 311 (1967).
3. A. M. Glass. Appl. Phys. Letts., 12, 147 (1968).
4. A. M. Glass. J. Appl. Phys., 40, 4699 (1969).
5. T. S. Chang, E. Amsallag, M. Rokni. Ferroelectrics, 2, 57 (1971).
6. В. В. Воронов, С. М. Деслятова, Л. Н. Ивлева, Д. С. Кузьминов, Л. Г. Ляпунова, В. В. Осипко. Физика твердого тела (в печати, 1973 г.).
7. Д. С. Кузьминов, Э. М. Новикова, К. Я. Туркина, Л. Г. Ляпунова. Изв. АН СССР, сер. неорганические материалы, 5, 1982 (1969).
8. J. C. Brice, O. F. Hull, F. A. C. Whiffin, J. A. Wilkinson. J. Crystal Growth, 10, 133 (1971).
9. J. R. Carruthers, M. Grasso. J. Electrochem. Soc., 117, 1426 (1970).
10. М. Ф. Дубовая, Е. А. Драгайцева, В. П. Мартинов, Т. С. Теплицкая. Монокристаллы и техника, вып. 6, 130, Харьков, 1972 г.
11. В. М. Фридкин. Доклады в ИЭТФ, 3, 252 (1966).
12. К. А. Верховская. Канд. диссерт., ИКАН, 1968 г.
13. П. В. Ионов. ФТТ, 15, 2827 (1973).
14. В. Э. Бржевич, Б. М. Рогов. Тезисы II Всесоюзного семинара по полупроводниковым свойствам сегнетоэлектриков, стр. 36, Ростов, 1972 г.
15. V. M. Fridkin, V. N. Nosov, I. I. Groshik. Appl. Phys. Letts., 10, 354 (1967).
16. V. M. Fridkin. Ferroelectrics, 2, 119 (1971).
17. В. П. Бандер, В. М. Фридкин. ФТТ, 13, 614 (1971).
18. А. Х. Зейналин. ФТТ, 14, 254 (1972); 14, 921 (1972).
19. И. И. Громик, П. В. Ионов, В. М. Фридкин. ФТТ, 2, 1630 (1968).
20. Р. Бьюс. Фотопроводимость твердых тел. М., 1962 г.
21. W. Bollman, M. Germand. Phys. stat. sol(a), 9, 301 (1972).
22. В. М. Фридкин. Физические основы фотографического процесса. Изд. "Энергия", 1966 г.
23. J. B. Thaxter. Appl. Phys. Letts., 15, 210 (1969).