

УДК 537.226.33

© 1993

## ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ПРОЦЕСС 180°-НОЙ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{PbTiO}_3$

*А. Ф. Семенчев, В. Г. Гавриляченко, Е. Г. Фесенко*

Установлено, что освещение кристаллов титаната свинца в процессе 180°-ной переполаризации оказывает как стимулирующее, так и подавляющее действие. Первое проявляется в уменьшении коэрцитивного поля и увеличении числа 180°-ных доменов, вовлеченных в процесс переполаризации; второе — в стабилизации 180°-ных доменных стенок и постепенном уменьшении от цикла к циклу величины переключающейся поляризации вплоть до полного исчезновения гистерезисной зависимости  $P(E)$ . Полученные результаты обсуждаются с привлечением известной модели переполаризации сегнетоэлектрических кристаллов при учете эффектов, связанных с существованием поверхностных слоев обеднения типа слоя Шоттки и экранирования приложенного поля свободными носителями заряда.

Явление влияния освещения на переполаризацию обнаружено в ряде сегнетоэлектриков, обладающих заметной фоточувствительностью, и получило название «фотопереполаризация» или «фотопереключение» [1]. Анализ литературных данных [2-5] показывает, что характер проявления фотопереключения у разных кристаллов в основном один и тот же, а именно: увеличение концентрации свободных носителей заряда за счет неравновесных, генерируемых светом, ведет к уменьшению коэрцитивного поля  $E_c$  и времени переключения  $\tau_s$ . При этом отмечаются возрастание общего числа 180°-ных доменов, участвующих в процессе переполаризации, и увеличение подвижности 180°-ных доменных стенок. Подобное влияние свободных носителей на 180°-ную переполаризацию было обнаружено нами в кристаллах титаната свинца (ТС), в которых концентрация носителей изменялась в результате термической активации ловушек [6].

Согласно данным [7], кристаллы ТС обладают значительной фотопроводимостью не только в области собственного поглощения, но и в длинноволновой области спектра. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние освещения на процесс 180°-ной переполаризации этих кристаллов.

Исследования проводились на двух группах кристаллов, отличающихся темновой проводимостью  $\sigma$  при комнатной температуре. Группу 1 составили кристаллы, имеющие  $\sigma \approx 10^{-8} + 10^{-10}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. По нашим данным [8], они содержат повышенную концентрацию свинцовых вакансий, являющихся ловушками для электронов. В исходном состоянии (после монодоменизации по методике, исключающей поляризацию кристалла во внешнем поле [9]) степень заполнения ловушек относительно велика, что и обуславливает повышенную темновую проводимость. Отличительной особенностью этих кристаллов является то, что прогрев их до температуры  $T = 575$  К с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью не менее  $1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  приводит к частичному опустошению ловушек, в результате чего проводимость снижается до  $\sigma \approx 10^{-10} + 10^{-12}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. Группу 2 составили кристаллы, характеризующиеся низкой, на уровне  $10^{-11} - 10^{-13}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, проводимостью в исходном состоянии, которая практически не меняется после прогрева кристаллов вплоть до температуры Кюри.

Рис. 1. Зависимости  $E_c^{-1}$  от  $\ln f$  для кристалла  $\text{PbTiO}_3$  группы 1.

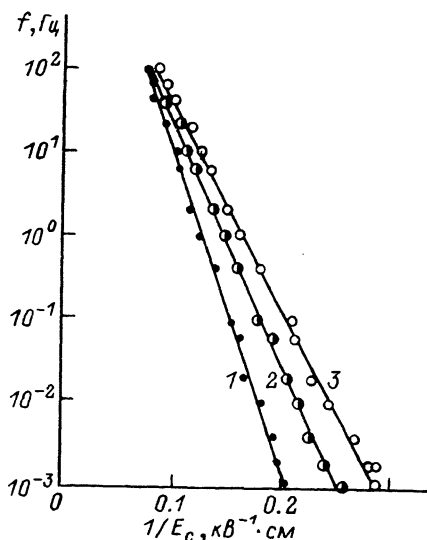
1 — переполаризация в темноте; 2, 3 — переполаризация при освещении светом с  $\lambda \approx 0.6$  мкм интенсивностью  $I_1$  (2) и  $I_2$  (3).  $I_1 < I_2$ .

Переполаризация кристаллов осуществлялась напряжением треугольной формы в диапазоне частот  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  Гц с одновременной регистрацией петель диэлектрического гистерезиса стандартным методом. В качестве электродов использовался насыщенный водный раствор  $\text{LiCl}$ . Источником света служил монохроматор УМ-2, оснащенный лампой накаливания типа ПЖ-24-220 и ртутной лампой ДРШ. Освещение осуществлялось через шелевую диафрагму в торец кристалла в направлении, перпендикулярном полярной оси. Доменная структура выявлялась на разных этапах процесса переполаризации методом избирательного травления.

Результаты исследований сводятся к следующему. Наиболее заметно влияние освещения проявляется у кристаллов группы 1 после предварительного термического опустошения ловушек. Освещение кристаллов в области примесной фоточувствительности приводит к уменьшению  $E_c$ . На рис. 1 приведены зависимости  $E_c^{-1}$  от логарифма частоты  $f$  переключающего поля, полученные при переполаризации типичного кристалла группы 1 в темноте (кривая 1) и при освещении светом с длиной волны  $\lambda \approx 0.6$  мкм интенсивностью  $I_1$  (кривая 2) и  $I_2$  (кривая 3;  $I_1 < I_2$ ). Определенные из этих зависимостей по методике Видера [10] значения полей активации  $\alpha$  равны соответственно 68, 57 и 48  $\text{kB} \cdot \text{cm}^{-1}$ , из чего следует, что освещение в значительной мере активирует процесс  $180^\circ$ -ной переполаризации.

Сравнение фигур травления после частичной переполаризации кристаллов в темноте и при освещении показывает, что освещение вызывает изменения в характере переключения, а именно: если в темноте кристалл переключался за счет бокового разрастания небольшого числа доменов, то при освещении число доменов резко увеличивается. В качестве иллюстрации на рис. 2 приведены микрофотографии фигур травления, полученных после частичной переполаризации одного и того же кристалла в темноте (а) и при освещении светом с  $\lambda \approx 0.6$  мкм (б, в). Последние две микрофотографии отвечают противоположным граням кристалла. Легко заметить, что выходы антипараллельных доменов на противоположные грани не эквивалентны по площади. Это означает, что  $180^\circ$ -ные доменные стенки наклонены к полярной оси кристалла. Угол наклона изменялся от кристалла к кристаллу в пределах  $30^\circ$ — $1^\circ 30'$ . Примечательно, что линия пересечения доменной стенки с гранью кристалла, обращенной к положительному электроду (аноду), всегда опережает при движении линию пересечения с гранью, обращенной к отрицательному электроду (кату).

Наряду с активацией процесса переполаризации освещение в то же время ведет к постепенному его подавлению, что проявлялось в уменьшении величины переключающейся поляризации в каждом последующем цикле переключения. Анализ фигур травления показал, что причиной этого является стабилизация отдельных  $180^\circ$ -ных доменных стенок и, как следствие, «выключение» некоторых областей кристалла из процесса переполаризации. Существенно, что эффект



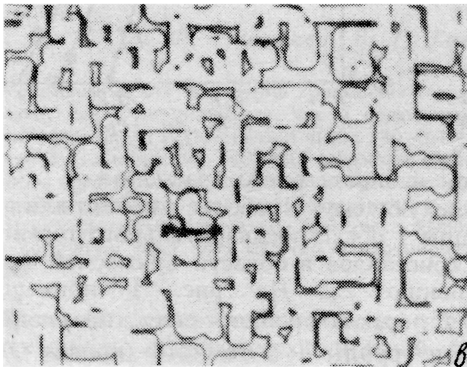
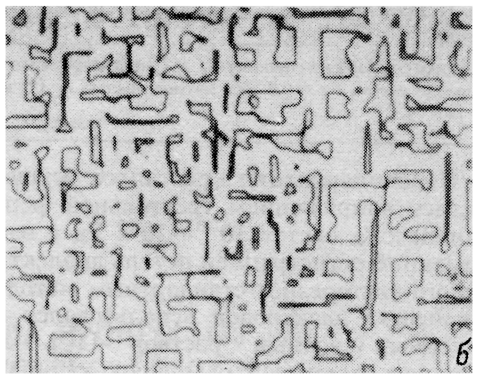
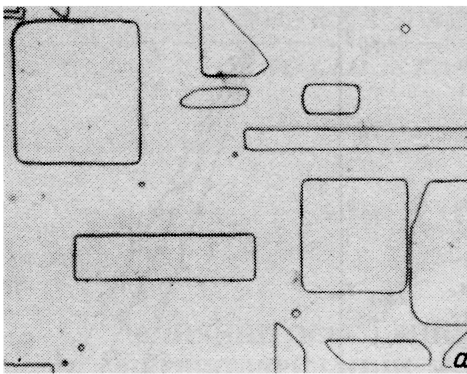


Рис. 2. Фигуры травления частично переключенного кристалла  $\text{PbTiO}_3$  группы 1.

*a* — в темноте; *б, в* — при освещении светом с  $\lambda \approx 0.6$  мкм; *б* — грань кристалла, обращенная к катоду; *в* — грань кристалла, обращенная к аноду.

подавления переполаризации усиливается с увеличением толщины кристаллов и уменьшением частоты переключающего поля.

Освещение кристаллов группы 2 светом во всем диапазоне длин волн УМ-2, исключая область собственного поглощения, слабо влияет на процесс переполаризации: величина  $E_c$  практически не меняется, а число доменов, вовлеченных в процесс переполаризации, увеличивается незначительно. Рис. 3 иллюстрирует качественные изменения в характере переключения одного из кристаллов группы 2 при освещении примесным светом.

Освещение кристаллов обеих групп светом в области собственного поглощения в меньшей степени влияет на величину  $E_c$ , зато величина переключающейся поляризации с каждым циклом переключения резко уменьшается, и через 7–10 циклов гистерезисная зависимость  $P(E)$  полностью исчезает. Изучение фигур травления показало, что уже после первых циклов переполаризации при освещении в кристаллах образуются устойчивые  $180^\circ$ -ные конфигурации в виде встречных доменов. На рис. 4, *a* приведены микрофотографии фигур травления на противоположных гранях и схемах поперечного сечения кристалла группы 2 после частичного переключения в первом цикле при освещении собственным светом. Видны следы ориентированных по (100) и (110)  $180^\circ$ -ных доменных стенок, за счет движения которых происходило переключение кристалла. На верхней грани, обращенной при переполаризации к катоду, выделяются контуры произвольной формы, которые ограничивают непереключившиеся области кристалла — основания встречных доменов (см. схему поперечного сечения). На рис. 4, *б* показаны фигуры травления, выявленные после окончания пятого цикла переполаризации. Здесь замкнутые фигурки — основания встречных доменов. От цикла к циклу число таких доменов непрерывно увеличивается до тех пор, пока они не начнут сливаться, образуя в конечном итоге устойчивую конфигурацию из двух встречных доменов, разделенных сплошной зубчатой границей. В результате кристалл перестает переключаться.

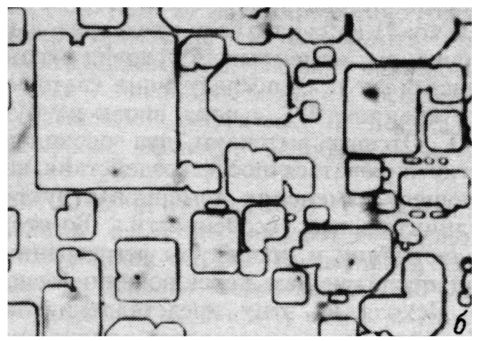
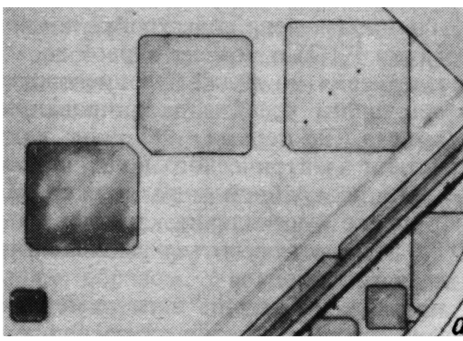


Рис. 3. Микрофотографии фигур травления частично переключенного кристалла  $\text{RbTiO}_3$  группы 2. *a* — в темноте, *б* — при освещении светом с  $\lambda = 0.6$  мкм.

Для объяснения явления фотопереключения обычно привлекается модель сегнетоэлектрического кристалла с поверхностными слоями и закороченными электродами [1]. Согласно этой модели, неравновесные носители заряда, генерируемые светом, перераспределяются под действием внутреннего поля деполаризации и меняют характер его распределения таким образом, что поле в приповерхностных слоях увеличивается, а внутри кристалла уменьшается. Увеличение поля в приповерхностном слое стимулирует зарождение ядер антипараллельных доменов при реполяризации.

Такая модель предполагает протекание переходных фототоков короткого замыкания ( $\Phi_{\text{ТКЗ}}$ ), обусловленных экранированием спонтанной поляризации  $P_s$  неравновесными носителями при освещении кристалла с закороченными элект-

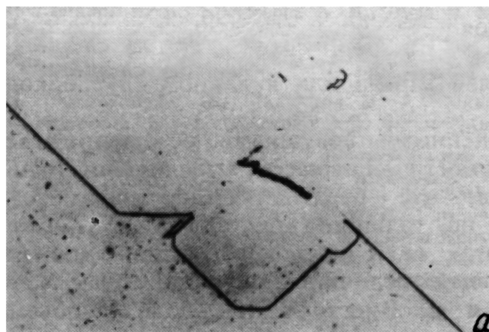
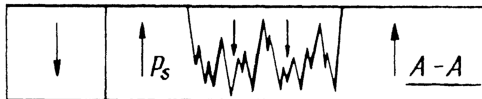
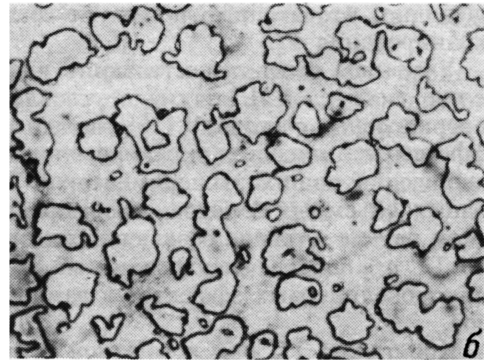
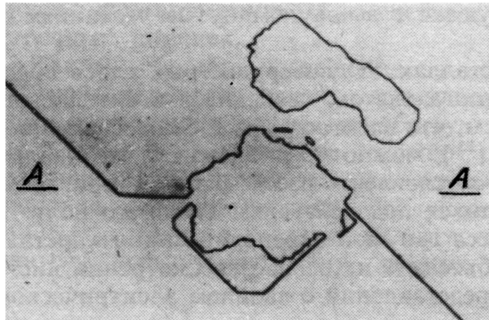


Рис. 4. К иллюстрации образования встречных доменов в кристалле  $\text{RbTiO}_3$  при освещении собственным светом в процессе реполяризации.

*a* — в первом цикле переключения, *б* — после пятого цикла переключения.  $P_s$  — спонтанная поляризация.

додами. Характерной особенностью ФТ<sub>кз</sub> является то, что они проявляются только: 1) в случае, если предварительно была произведена перестройка доменной структуры, изменяющая условия экранирования P<sub>с</sub>; 2) в момент первой засветки кристалла, т. е. последующие световые воздействия не должны сопровождаться протеканием ФТ<sub>кз</sub>, пока вновь не будут нарушены условия экранирования P<sub>с</sub> [11]. Отсюда вытекают два очевидных вывода. Во-первых, ФТ<sub>кз</sub> не должен регистрироваться после воздействия на кристалл электрического поля, не вызывающего изменения доменной структуры, или по крайней мере должен иметь отличительные особенности. Во-вторых, после нескольких циклов переполяризации и процедуры регистрации ФТ<sub>кз</sub> должно отмечаться уменьшение E<sub>с</sub> при последующем переключении кристалла в темноте.

Исходя из этих представлений, мы провели две серии экспериментов. В первой серии исследовалось влияние предварительной засветки на последующую переполяризацию кристаллов в темноте. В результате было установлено, что никаких видимых изменений в характере переполяризации не происходит, если пауза между моментами выключения света и включения переполяризующего поля превышает время релаксации неравновесной проводимости. Для разных кристаллов это время составляет 10—20 с.

Во второй серии исследовались ФТ<sub>кз</sub> в такой последовательности. После нескольких циклов переключения в темноте кристалл закорачивался через наиболее низкоомный вход электрометрического усилителя У5-6, освещался светом из области примесной или собственной фоточувствительности и с помощью самопишущего прибора Н-306 регистрировался ФТ<sub>кз</sub>. Затем свет выключался, на кристалл подавалось электрическое напряжение той же полярности, что и в последнем цикле переключения перед первой засветкой, и после выключения напряжения снова регистрировался ФТ<sub>кз</sub>. Здесь результаты оказались следующими: 1) ФТ<sub>кз</sub> протекают в обоих случаях и практически не отличаются по форме, 2) максимум ФТ<sub>кз</sub> растет с увеличением выдержки кристалла под полем. Очевидно, что эти результаты не согласуются с вышеупомянутым механизмом экранирования P<sub>с</sub>.

Учитывая факт существования в кристаллах ТС поверхностных слоев обеднения типа слоя Шоттки, обусловленных захватом свободных носителей на поверхностные состояния [12], наряду с тем, что электроды из LiCl обеспечивают эффективное внешнее экранирование P<sub>с</sub> [13], можно предположить, что наблюдавшиеся в наших экспериментах ФТ<sub>кз</sub> обусловлены рассасыванием приэлектродных объемных зарядов, сформировавшихся под действием внешнего поля. В таком случае влияние освещения на процесс 180°-ной переполяризации кристаллов ТС с жидкими электродами можно объяснить на основе рассмотрения чисто полупроводниковых эффектов в рамках представлений о двойном электрическом слое.

Кристаллы ТС при комнатной температуре обладают дырочным типом проводимости [11]. В случае захвата на поверхностные состояния дырок в приповерхностной области возникает слой отрицательного объемного заряда ионизированных акцепторов, который экранирует объем кристалла от действия поля зарядов на поверхностных состояниях. Толщина слоя и глубина проникновения поля в кристалл характеризуются дебаевской длиной экранирования, которая определяется концентрацией свободных носителей заряда или в данном случае концентрацией ионизированных акцепторов.

В кристаллах группы I с незаполненными ловушками освещение светом из области примесной фотопроводимости приводит к увеличению концентрации ионизированных акцепторов, что отражается на параметрах слоя и характере распределения поля по толщине кристалла: слой сужается, а поле в слое возрастает, достигая величины, необходимой для зарождения 180°-ных доменов при меньшей величине внешнего поля. Это находит отражение в уменьшении E<sub>с</sub> и α. Вместе с тем поле в объеме

кристалла существенно экранируется, так как длина экранирования Дебая, по оценкам, оказывается меньше толщины кристалла. В результате прямой рост антипараллельных доменов затрудняется и может полностью прекратиться в области кристалла, где локальное поле ослаблено действием какого-нибудь дефекта или комплекса дефектов. В последнем случае в кристалле остаются непереключенные области, подобные изображенным на рис. 4.

Если рассматривать боковое движение  $180^\circ$ -ной доменной стенки как результат последовательного ядрообразования и последующего двумерного разрастания ядер вдоль стенки [14], то ее наклон можно представить следующим образом. Увеличение поля в слое в области пересечения  $180^\circ$ -ной доменной стенки с гранью кристалла, обращенной к аноду, ведет к тому, что число зародышей, возникающих здесь в единицу времени, также возрастает, в то время как скорость прямого роста их может уменьшаться из-за ослабления поля в объеме. В итоге на поверхности стенки возникает большое число ступенек, образованных наложением двумерных ядер [15], что и обуславливает ее наклон.

В кристаллах группы 2 освещение примесным светом не изменяет существенно концентрацию ионизированных акцепторов (или неравновесных носителей). В результате распределение электрического поля в кристалле не нарушается и изменений в характере переполаризации не отмечается.

При освещении кристаллов собственным светом наряду с дырками генерируются неосновные носители — электроны. Появление неравновесных электронов снижает степень обеднения поверхностных слоев, в результате чего поле в слое уменьшается и эффективность действия слоя как инициатора зарождения антипараллельных доменов снижается. Кроме того, электроны экранируют положительный связанный заряд  $180^\circ$ -ных доменных стенок, уменьшая их подвижность при прямом росте доменов, что способствует формированию в кристалле устойчивых конфигураций в виде встречных доменов.

Таким образом, освещение, с одной стороны, активизирует процесс  $180^\circ$ -ной переполаризации, стимулируя зарождение доменов, а с другой стороны, подавляет его, способствуя закреплению  $180^\circ$ -ных доменных стенок [1]. В заключение можно отметить, что фотопереключение в кристаллах ТС имеет те же основные черты, что и в ранее исследованных сегнетоэлектриках — полупроводниках, таких как  $\text{SbSI}$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ . Однако механизмы, ответственные за это явление, могут быть разными, что, по-видимому, зависит от условий эксперимента.

#### Список литературы

- [1] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М., 1976. 408 с.
- [2] Sinjakov E. V., Diatlov V. A. // *Ferroelectrics*. 1973. V. 6. N 1—2. P. 57—59.
- [3] Land C. E., Peercy P. S. // *Ferroelectrics*. 1978. V. 22. N 1/2. P. 677—679.
- [4] Синяков Е. В., Крейчерек А. Я., Дуда В. М. // *ДАН СССР*. 1979. Т. 246. № 2. С. 318—320.
- [5] Синяков Е. В., Крейчерек А. Я. // *ФТТ*. 1980. Т. 22. № 1. С. 242—244.
- [6] Семенчев А. Ф., Гавриляченко В. Г., Фесенко Е. Г. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 10. С. 2929—2932.
- [7] Прокопало О. И., Малицкая М. А., Максимов С. М., Попов Ю. М., Раевский И. П., Редичкин Б. М., Смотраков В. Г. // *Полупроводники—сегнетоэлектрики*. Ростов-на-Дону, 1978. В. 2. С. 87—93.
- [8] Барабанова Л. А., Гавриляченко В. Г., Цихоцкий Е. С., Фесенко Е. Г., Куприянов М. Ф. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1979. Т. 15. № 9. С. 1612—1614.
- [9] Фесенко Е. Г., Гавриляченко В. Г., Семенчев А. Ф. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов. Ростов-на-Дону, 1990. 186 с.
- [10] Wieder H. N. // *J. Appl. Phys.* 1957. V. 28. N 3. P. 369.
- [11] Прокопало О. И., Раевский И. П. Электрофизические свойства оксидов семейства перовскита. Ростов-на-Дону, 1985. 104 с.

- [12] Дудкевич В. П., Цихоцкий Е. С., Захарченко И. Н., Фесенко Е. Г. // ФТТ. 1971. Т. 16. № 11. С. 3492—3493.
- [13] Семенчев А. Ф., Юфатова С. М., Гавриляченко В. Г., Фесенко Е. Г. // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. № 4. С. 202—204.
- [14] Miller R. C., Weinreich G. // Phys. Rev. 1960. V. 117. N 6. P. 1460—1466.
- [15] Hayashi M. // J. Phys. Soc. Japan. 1972. V. 33. N 3. P. 616—628.

Научно-исследовательский институт физики  
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию  
30 июля 1992 г.

