Classification
 Physics Abstracts
 72.40 — 72.70

LES PROPRIÉTÉS PHOTOFERROÉLECTRIQUES DE BaTiO_3 DOPÉ AU CUIVRE

A. OUEDRAOGO, B. DEHAUT et G. CHANUSSOT

Laboratoire de Diélectriques, Faculté des Sciences Mirande, 21100 Dijon, France

(Reçu le 5 décembre 1977, révisé les 23 janvier et 16 mars 1978, accepté le 5 mai 1978)

Résumé. — Les propriétés photoferroélectriques du titanate de baryum monocristallin dopé au cuivre sont étudiées pour différents pourcentages en ions dopants. Plus particulièrement, nous montrons les modifications des propriétés pyroélectriques sur des échantillons soumis à un éclairage laser ($\lambda = 5\,145\text{ Å}$). L'interprétation proposée pour des concentrations supérieures à 0,3 % est conforme à la théorie de l'effet Jahn-Teller ; elle est confirmée par les résultats obtenus sur des cristaux recuits et réduits dans différentes conditions.

Abstract. — The photoferroelectric properties of Cu doped BaTiO_3 are investigated for different dopings. The alterations of the pyroelectric properties of laser irradiated samples are especially considered ($\lambda = 5\,145\text{ Å}$). The proposed explanations for dopings higher than 0.3 % are based on the Jahn-Teller effect ; they are also confirmed by the results obtained on annealed and reduced crystals.

Introduction. — Dans les cristaux photosensibles, les variations d'indice optique sont déterminées principalement par l'existence d'un champ électrique (effet électro-optique) et par conséquent, indirectement par les transports de charge effectués au cours d'illuminations (uniformes ou sous forme d'hologrammes) [1]. Différents couplages électron-phonon photoinduits ont été proposés précédemment. Dans LiNbO_3 pur, l'effet photovoltaïque de volume a été attribué à un processus de relaxation Franck-Condon collectif [2] permettant ainsi d'expliquer les phénomènes photoréfractifs qui prennent lieu au cours d'enregistrements holographiques à deux photons [3]. Dans BaTiO_3 dopé avec des ions Fe^{3+} [4], les effets de polydomainisation observés par Fridkin [5] ont été expliqués par la modification de l'effet pseudo Jahn-Teller (couplage électrons-photons T.O.). Enfin, les résultats obtenus dans BaTiO_3 dopé avec des ions Cu^{2+} nous avaient conduits à introduire, en plus de cet effet, un effet Jahn-Teller *vrai* au niveau de l'ion Cu^{2+} . Dans ce cas, les phonons sont couplés à une bande électronique dégénérée unique [6, 7].

Mode opératoire. — Deux électrodes de laque d'argent (surface S) sont déposées sur chaque cristal obtenu par la méthode du flux de Remeika afin de permettre une mesure du signal pyroélectrique suivant une direction cristallographique a . La température T

du cristal est élevée linéairement (avec un taux $b = dT/dt$) au travers de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique et le courant continu $i = Sbf$ permet de déterminer le signal pyroélectrique $f = dP/dT$. Il est relié à une polarisation globale P , en général supérieure à la polarisation ferroélectrique spontanée P_s ; ceci est dû aux autres formes de polarisation présentes dans le cristal (dipolaire, par charge d'espace...). On ne peut donc pas atteindre, en général, le coefficient pyroélectrique dP_s/dT .

Résultats. — On observe des accroissements successifs de f_M , correspondant au maximum du signal pyroélectrique f pour des irradiations réalisées durant chaque cycle thermique autour de T_M . Dans tous les cas, cet accroissement est suivi par une décroissance pour les cycles suivants. En fonction de la puissance d'illumination W , le comportement de f_M a été trouvé identique : croissance initiale puis décroissance (Figs. 1 et 2).

Il existe un effet cumulatif des durées d'irradiation : néanmoins, la puissance d'irradiation et les temps d'exposition sont à considérer séparément (l'énergie n'est pas un paramètre caractéristique des expériences précédentes). Cet effet peut se comprendre sur la base des théories bien connues des effets photoferroélectriques basées sur l'intervention d'ions donneurs et d'ions accepteurs. La situation qui existe implique

FIG. 1. — Etude du signal pyroélectrique f_M dans le noir et sous éclairage laser ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$), pour différentes puissances.

[Variation of the pyroelectric signal f_M versus the incident power laser in darkness and under illumination ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$).]

FIG. 2. — Etude de f_M en fonction de la puissance lumineuse pour des cristaux non recuits et pour des cristaux recuits (courbe en pointillés).

[Variation of the maximum pyroelectric signal f_M versus the incident laser power; full line : before annealing; dotted line : after annealing.]

des états électroniques localisés par opposition au cas d'un photoconducteur où ces états sont délocalisés. Le cas des cristaux dopés au cuivre est le seul pour lequel un accroissement de polarisation ait été obtenu sous éclairage. La décroissance est observée seule dans le cas d'un dopage au fer [5].

Nous avons recommencé ces mesures avec des échantillons recuits; pour cela, on les porte à 1300 K pendant 150 heures (atmosphère : air sec). Une analyse chimique montre qu'il y a une perte de cuivre dans le cristal et la nouvelle concentration y en fonction de la concentration initiale x est donnée par :

$$y \sim 0,55 x.$$

Les courbes $f_M(x)$ et $f_M(y)$ conservent la même allure de variation avec deux maxima pour :

$$x_1 = 0,22 \% \quad (y_1 = 0,06 \%)$$

$$x_2 = 0,54 \% \quad (y_2 = 0,25 \%).$$

Sous irradiation, on observe une décroissance du signal pyroélectrique f_M pour les cristaux recuits (Fig. 2). Alors que $T_M(x)$ est une droite de pente négative, après recuit, $T_M(y)$ a une pente positive (Fig. 3) :

$$\Delta T = T_M(y) - T_M(y = 0) > 0.$$

FIG. 3. — Variation de la température T_M du maximum du signal pyroélectrique f_M , en fonction du pourcentage de cuivre avant recuit (courbe 1) et après recuit (courbe 2).

[Variation of the temperature T_M at which the maximum pyroelectric signal f_M occurs; curve 1 : before annealing; curve 2 : after annealing.]

Des résultats analogues ont été obtenus sur des cristaux réduits (900 °C, 1 mn, atmosphère H_2) : encore dans ce cas, seule une décroissance de f_M est observée.

Les courbes présentées figure 1 montrent des variations qui sont dues aux différents processus de compensation mis en jeu au cours du dopage (intervention d'ions étrangers K^+ , F^- , Sr^{2+} , Ba^{2+} , lacunes d'oxygène). Pour des pourcentages supérieurs à 0,3 %, la détermination par analyse chimique des concentrations des différents ions précédents, a permis d'en déduire que le site le plus probable pour l'ion cuivre est le site titane avec la valence + 2. Le cas des autres pourcentages n'est pas discuté ici.

Discussion. — Nous rappelons en annexe les deux effets qui sont possibles : l'effet Jahn-Teller et l'effet pseudo Jahn-Teller.

Les résultats expérimentaux précédents sont relatifs à des courants de déplacement (proportionnels à dP/dT). Les effets de transports sous illumination

(photoconduction et effets photovoltaïques) sont éliminés par nos conditions expérimentales. Le modèle qui suit a pour but de proposer une interprétation des variations de P en fonction des conditions d'illumination.

1. INTERPRÉTATION DE L'ACCROISSEMENT DE LA POLARISATION. — Les ions Cu dans les cristaux de BaTiO₃ sont dans l'état de valence 2 (pourcentage supérieur à 0,3 %). Il en résulte qu'ils peuvent passer soit à l'état Cu⁺, soit à l'état Cu³⁺. Dans ce dernier cas, on a la conversion électronique : d⁹(Cu²⁺) → d⁸(Cu³⁺). Or, l'état d⁹ (spin haut ou bas) présente une distorsion Jahn-Teller importante, contrairement à l'état d⁸ qui n'en possède pas. Il en résulte que l'ordre antiferroélectrique [8] provoqué par la présence d'un ion d⁹ disparaît. En conséquence, une irradiation photoactive sera susceptible de produire la conversion électronique précédente, à condition qu'un électron soit photoexcité dans un autre état. Le gain d'énergie du système est approximativement [9] de :

$$\Delta W = W_{\text{Cu}^{3+}} - I_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}} - W_{\text{Cu}^{2+}}$$

avec

$$W_{\text{Cu}^{3+}} = 65,60 \text{ eV}$$

$$I_{\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}} = 29,5 \text{ eV}$$

$$W_{\text{Cu}^{2+}} = 43,80 \text{ eV}.$$

Les énergies W sont les énergies de liaison des ions avec le réseau ; I est le potentiel d'ionisation. On trouve $\Delta W \sim -7,70 \text{ eV}$. Cette conversion est donc plus aisée que celle qui prend lieu pour l'ion Fe²⁺ (on trouve alors $-8,84 \text{ eV}$) ; pour ce dernier cas, la conversion Fe²⁺ → Fe³⁺ a été vérifiée par RPE [10]. En conséquence, la conversion Cu²⁺ → Cu³⁺ semble très probable.

Expérimentalement, si un électron quitte Cu²⁺ pour se délocaliser dans le réseau, les distorsions antiferroélectriques disparaissent au niveau de cet ion [10] et le signal pyroélectrique augmentera. C'est ce qu'on observe sur les courbes 1 et 2 de la figure 1 pour les pourcentages supérieures à 0,3 %. Des mesures quantitatives sont en cours afin de déterminer la concentration en Cu⁺ et Cu³⁺ par RPE sous éclaircissement. Connaissant la concentration totale en ions Cu, on pourra en déduire la concentration en ion Cu⁺ (configuration d¹⁰).

2. INTERPRÉTATION DE LA DÉCROISSANCE DE LA POLARISATION. — Comme pour les cristaux dopés au fer, il semble logique *a priori* de l'attribuer à un effet pseudo Jahn-Teller (P.J.T.E.) se produisant au niveau des lacunes d'oxygène. En effet, si le remplissage électronique augmente au niveau d'un défaut axial Cu²⁺ — □ 0, la probabilité d'instabilité sera plus grande et une polydomainisation du cristal doit en résulter. L'électron qui se localise vient en général de la bande de conduction, donc initialement d'un ion Cu²⁺. En conséquence, cet effet d'instabilité se

produira en même temps que l'effet Jahn-Teller. Expérimentalement, on mesure toujours la superposition des deux effets.

Le cas des cristaux recuits apporte une confirmation de cette hypothèse. En effet, le recuit tend à favoriser le passage d⁹ → d⁸. En conséquence, le mécanisme Jahn-Teller est défavorisé au profit du second mécanisme : c'est ce qui est vérifié. Expérimentalement, la décroissance est obtenue seule sur les courbes relatives aux cristaux recuits (Fig. 2).

Pour les cristaux réduits, le passage d⁹ → d¹⁰ est favorisé par le traitement chimique ; en conséquence, l'irradiation produit de préférence la conversion d¹⁰ → d⁹ à laquelle est associée l'apparition d'un effet Jahn-Teller conduisant à une diminution de f_M qui s'ajoute à celle produite par l'effet pseudo Jahn-Teller. Expérimentalement la décroissance sera encore obtenue seule.

On remarque que si l'on part de configurations d⁸ (cristaux recuits) ou d¹⁰ (cristaux réduits), on observe des effets identiques malgré des mécanismes microscopiques différents.

En conclusion, les cristaux de BaTiO₃ dopés au cuivre (pour des pourcentages supérieurs à 0,3 %) offrent un exemple de système composite P.J.T.-J.T. : dopage par ions Jahn-Teller d'un cristal où la transition de phase se fait par effet pseudo Jahn-Teller. Un phénomène nouveau a été obtenu : la modulation possible par un faisceau laser de l'effet de distorsion des octaèdres produit par la présence des ions Cu²⁺. On a vérifié que ce phénomène dépend évidemment de l'état d'oxydation des ions Cu, par contre, il est indépendant de son état de spin.

Pour les pourcentages inférieurs à 0,3 %, les deux types d'effet Jahn-Teller introduits précédemment sont insuffisants pour rendre compte des effets photoferroélectriques observés.

Annexe. — 1. L'effet pseudo Jahn-Teller résulte de l'interaction de deux bandes électroniques différentes avec un mode de vibration à symétrie appropriée. La stabilité du système est donnée par la condition :

$$T_c > 0 \quad \sum \frac{A^2}{A} - \omega^2 > 0$$

A : élément de matrice associé à la transition électronique ;

Δ : gap moyen du système ;

ω : fréquence harmonique pure ;

T_c : Température de Curie.

La sommation porte sur toutes les transitions possibles.

Un tel système est décrit dans le cadre de la dynamique de réseau par un mode mou Ω :

$$\Omega^2 \sim T - T_c.$$

Si T devient inférieur à T_c (variation de température), ou si T_c devient supérieur à T (illumination photoactive), Ω devient imaginaire et une transition se produit.

2. L'effet Jahn-Teller résulte de l'interaction d'une bande électronique dégénérée avec un mode de vibration lui aussi dégénéré. Cette interaction conduit,

dans certains cas, à une instabilité du système (théorème Jahn-Teller).

Les résultats élémentaires sont bien connus (voir [11] par exemple). En particulier la présence d'ions Cu^{2+} dans une structure pérovskite produit une contribution antiferroélectrique à l'ordre ferroélectrique initial [8].

Bibliographie

- [1] BALKANSKI, M., LALLEMAND, P., *Photonique* (Dunod, Paris) 1974.
- [2] CHANUSSOT, G., GLASS, A. M., *Phys. Lett.* **59A** (1976) 5, 405.
- [3] DER LINDE, D. V., GLASS, A. M., RODGERS, K. F., *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 217.
- [4] CHANUSSOT, G., THIEBAUD, C., *Ferroelectrics* **8** (1974) 663.
- [5] FRIDKIN, V. M., GREKOV, A. A., KOSONOGOV, N. A., VOLK, T. R., *Ferroelectrics* **4** (1972) 169.
- [6] CHANUSSOT, G., S.A.F. (juin 1975) U.S.A. Albuquerque; *Ferroelectrics* **10** (1976) 149.
- [7] CHANUSSOT, G., VOISIN, J., DEHAUT, B., GODEFROY, G., *Rev. Phys. Appl.* **10** (1975) 405.
- [8] BERSUKER, I. B., *Phys. Tverd. Tela.* **15** (1973) 946.
- [9] COUFOVA, P., *Czech. J. Phys. B* **18** (1968) 1038.
- [10] MÜLLER, K. A., VON WALDKIRCH, Th., BERLINGER, W., FAUGHNAN, B. W., *Solid State Commun.* **9** (1971) 1097; BLAZEY, K. W., SCHIRMER, O. F., BERLINGER, W., MÜLLER, K. A., *Solid State Commun.* **16** (1975) 589; SCHIRMER, O. F., BERLINGER, W., MÜLLER, K. A., *Solid State Commun.* **16** (1975) 1289.
- [11] ENGLMAN, R., *The Jahn-Teller effect in crystals and molecules* (J. Wiley and Sons, London) 1972.