

Фотопроводимость и фотостимулированные явления в керамике $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

© Р.Ф. Мамин¹, С.А. Мигачев¹, М.Ф. Садыков¹, Р.В. Юсупов²

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН, Казань, Россия

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

E-mail: smigach@kfti.kcn.ru, mamin@kfti.kcn.ru

Исследованы спектральные зависимости фотопроводимости и фотостимулированных токов в отсутствие внешнего напряжения в керамических образцах $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$. На основе полученных данных предложена структура плотности состояний дефектных уровней и обсуждается возможность участия этих состояний в формировании размытого фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-01154 а).

Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами, которые обычно называют релаксорами, продолжают оставаться одними из наиболее интенсивно изучаемых материалов [1–19]. Наиболее известными из семейства этих материалов являются соединения магнониобата свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [1–5] и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ [9,10], а также $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PLZT) [11–13,18]. Неугасающий интерес к этим соединениям обусловлен совокупностью сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и оптических свойств, а также возможностью использования этих материалов в разнообразных устройствах электронной техники. В частности, оптически прозрачные релаксоры являются прекрасной средой для накопления информации, индуцированной светом. Это свойство связано с захватом генерируемых светом носителей заряда локальными центрами.

Исследования этих соединений проводятся уже весьма давно, тем не менее однозначной интерпретации наблюдаемых явлений нет до сих пор. Не поставлена точка в дискуссии о природе релаксорного поведения в области максимума диэлектрической проницаемости. Кроме того, многочисленные экспериментальные данные [5,14] указывают на неэргодичность поведения низкотемпературной фазы, т.е. свойства низкотемпературной фазы зависят от предыстории образцов. Таким образом, в низкотемпературной фазе эти соединения проявляют неэргодическое поведение. В последнее время определенные успехи достигнуты при описании поведения релаксоров на основе модели, связывающей появление релаксорного поведения с динамикой процессов образования поляронных состояний в результате локализации зарядов на дефектах [15]. Поэтому актуальна задача обнаружения таких состояний, а также исследование их свойств.

Свойства релаксоров значительно изменяются при добавлении примеси, которая влияет на зарядовое состояние системы из-за того, что имеет другую валентность, чем исходный ион. Увеличение концентрации

лантана в PLZT, изменяющее зарядовое состояние этого состава [12,13], приводит к появлению релаксорного поведения. Интересно проследить связь появления релаксорного поведения с динамикой изменения свойств дефектов с температурой. Первым шагом на пути реализации такой программы являются представленные исследования спектральной зависимости фотопроводимости и фотостимулированных токов, возникающих в отсутствие внешнего напряжения, на керамических образцах $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$.

Измерения проводились на прозрачном керамическом образце $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ размером $7.3 \times 4.8 \times 0.3$ mm при комнатной температуре. Для регистрации фототока на оптически обработанные поверхности образца размером 7.3×4.8 mm были нанесены прозрачные электроды размером 5.3×4.8 mm. Оптическое пропускание прозрачных электродов измерялось на спектрофотометре СФ-46 и составляло величину 0.5 и более для длин волн падающего излучения $\lambda \geq 300$ nm. Схема проведения экспериментов показана на рис. 1. Регистрация фототока осуществлялась с использованием электрометрического усилителя постоянного тока У5-9. Световое облучение производилось от газоразрядных ксеноновых либо галогенных ламп накаливания с ис-

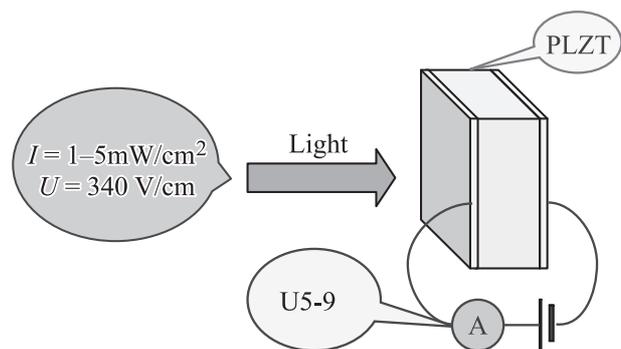


Рис. 1. Схема эксперимента.

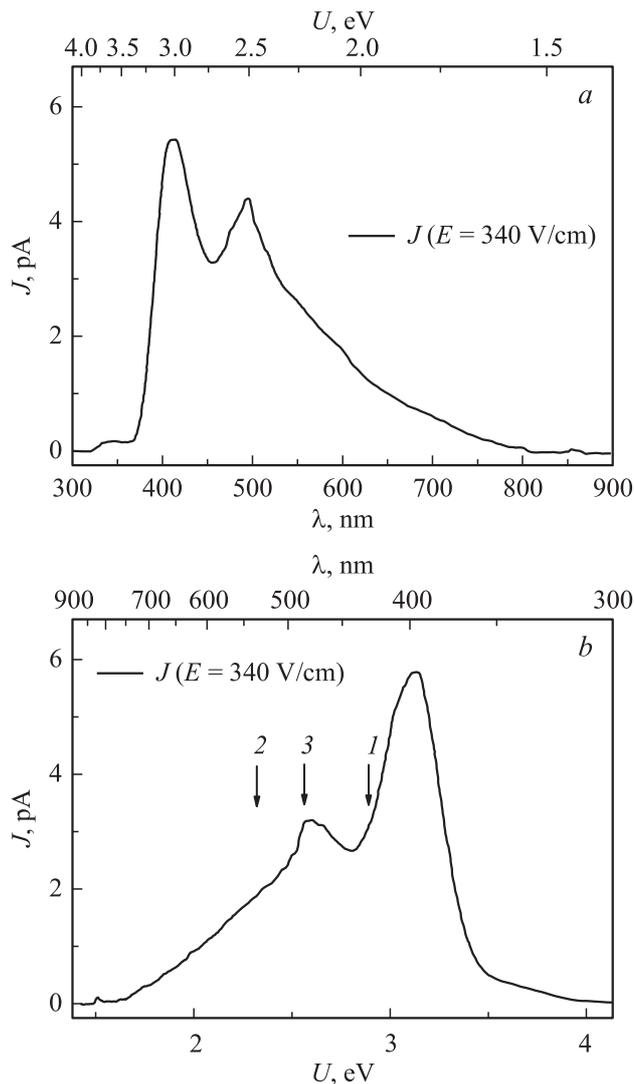


Рис. 2. Зависимости фотостимулированного тока J от длины волны λ возбуждающего света при прямом ходе изменения длины волны (a) и от энергии фотона света U при обратном ходе изменения длины волны (b) ($E = 340 \text{ V/cm}$). На верхних шкалах частей a и b приведены значения энергии U и длины волны λ соответственно. Стрелками (b) показаны характерные энергии, использованные при построении предполагаемой схемы структуры плотности дефектных состояний (см. рис. 5) для $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$.

пользованием светосильного монохроматора МДР-12 с трехлинзовым кварцевым конденсором на входе. Плотность потока излучения на выходе монохроматора оценивалась с использованием измерителя средней мощности ИМО-2 либо болометрического измерителя БКМ-5а и в диапазоне 200–900 nm составляла 1–5 mW/cm^2 . Протяжка длины волны светового облучения осуществлялась с постоянными скоростями и составляла обычно от 20 до 80 nm/min . Ширина спектра излучения при необходимости также могла варьироваться, большинство данных было получено при ширине спектра 1.2 nm. Температура образца в процессе измерений поддер-

живалась постоянной при помощи продувки сухим газообразным азотом и контролировалась термопарой медь–константан с точностью $\pm 0.1 \text{ K}$.

На рис. 2, a приведена зависимость фототока J от длины волны света (λ) в приложенном постоянном поле ($E = 340 \text{ V/cm}$), а на рис. 2, b — зависимость фототока от энергии фотона света U . При этом на рис. 2, a представлены результаты эксперимента, в котором длина волны увеличивалась, а на рис. 2, b увеличивалась энергия фотона (длина волны уменьшалась). Наблюдаются выраженные максимумы фототока при 420 и 505 nm и монотонный продолжительный спад фототока до минимального значения $\sim 900 \text{ nm}$ (небольшой подъем фототока вблизи 860 nm обусловлен увеличением излучения ксеноновой лампы в данной области спектра). При прохождении в обратном направлении (уменьшение длины волны света) помимо перераспределения

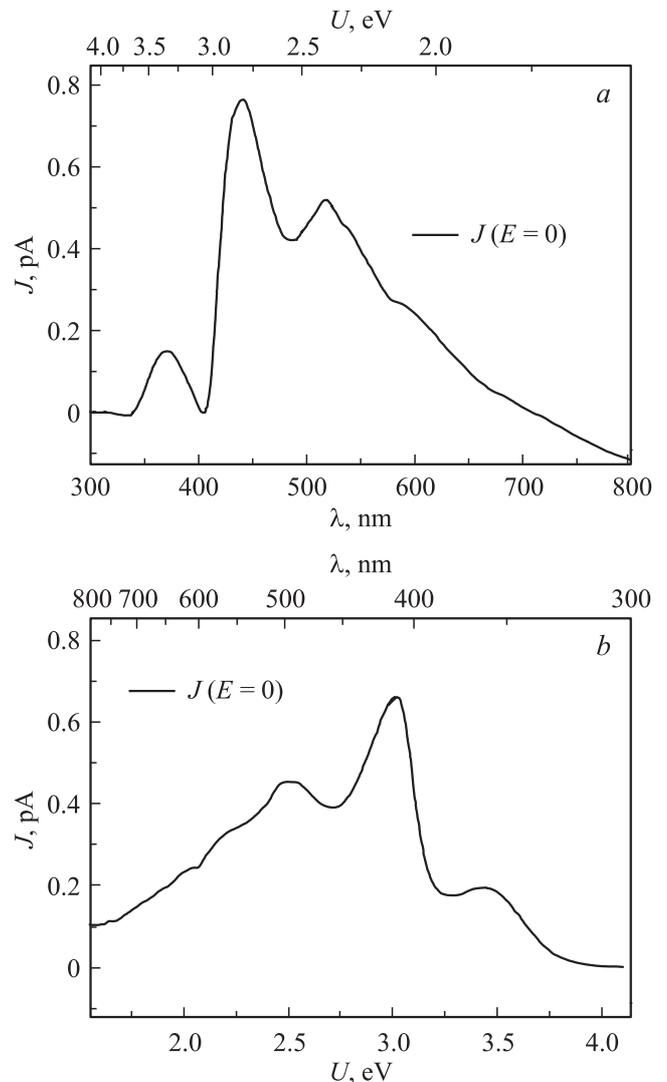


Рис. 3. Зависимости фотостимулированного тока $J(\lambda)$ (a) и $J(U)$ (b) в отсутствие напряжения после снятия напряжения смещения ($E = 0 \text{ V/cm}$). На верхних шкалах частей a и b приведены значения энергии U и длины волны λ соответственно.

соотношения интенсивностей полос происходит также смещение (~ 14 nm) максимумов фототока в более коротковолновую область.

На рис. 3, *a, b* показана кинетика фототока после снятия постоянного поля смещения ($E = 340$ V/cm) как для прямого, так и для обратного направления прохождения по длине волны, т.е. в случае $E = 0$ V/cm (заметим, что для ситуации, представленной на рис. 3 и 4, направление тока после снятия напряжения смещения противоположно направлению тока на рис. 2). На рис. 3, *a* запись проводилась при малой интенсивности возбуждающего света через 20 min после отключения поля смещения. На рис. 3, *b* представлены результаты, полученные через 45 min после отключения поля смещения. Заметим, что при 800 nm зависимость $J(\lambda)$ не доходит до нулевой отметки (не становится полой). На рис. 3, *b* нули при обратном ходе также не совпадают.

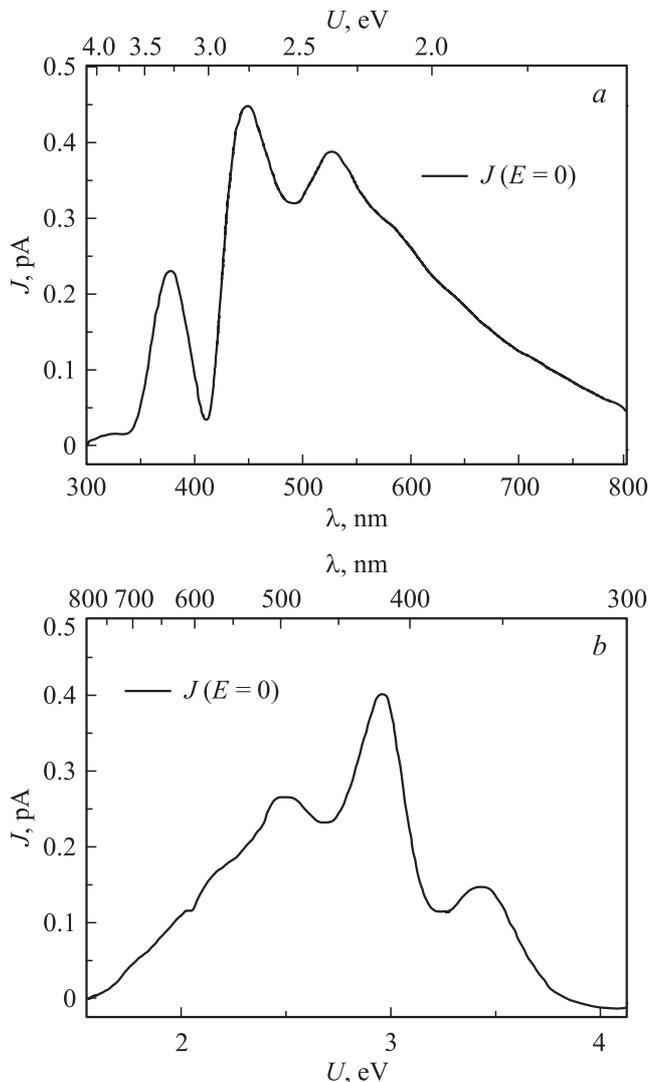


Рис. 4. Зависимости фотостимулированного тока $J(\lambda)$ (*a*) и $J(U)$ (*b*) через 14 h после снятия напряжения смещения. На верхних шкалах частей (*a*) и (*b*) приведены значения энергии U и длины волны λ соответственно.

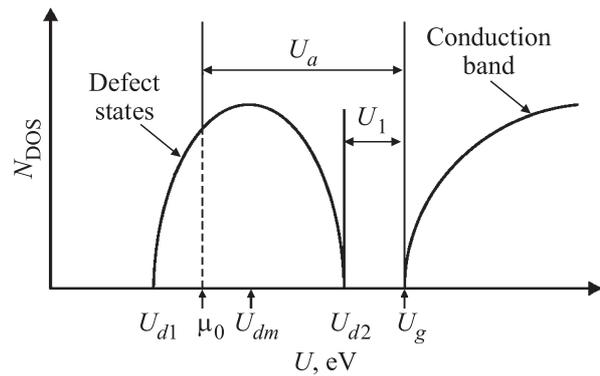


Рис. 5. Предполагаемая структура дефектных состояний.

По всей вероятности, это обусловлено тем фактом, что в процессе регистрации зависимости $J(\lambda)$ имеет место разряд накопленного фотоиндуцированного заряда.

На рис. 4, *a, b* приведены зависимости $J(\lambda)$ для $E = 0$ V/cm через 14 h после снятия напряжения смещения. Заметно дальнейшее уменьшение фототока в полосах вблизи 405–420 nm и 495–505 nm, а также некоторое относительное увеличение фототока в полосе 350–380 nm, фототок в которой наблюдается в отсутствие напряжения внешнего смещения.

Полученных экспериментальных данных недостаточно для окончательного вывода о структуре дефектных состояний. Для этого необходимы дальнейшие исследования температурной зависимости фототока, спектра пропускания света и других оптических свойств. Однако для удобства восприятия экспериментальных данных и как основу для дальнейших экспериментов мы предлагаем схему структуры дефектных состояний, представленную на рис. 5. Основной вклад в фотопроводимость вносят два вида процессов: первый вклад связан с фотоактивацией носителей заряда из дефектных уровней (в том числе и акцепторных) в зону проводимости, а второй обусловлен фотоактивацией носителей заряда из валентной зоны на дефектные уровни и в зону проводимости. Первый вклад растет с повышением энергии фотона, что коррелирует с повышением плотности состояний в зоне проводимости. Второй вклад сильно зависит от плотности свободных носителей, на которые осуществляется генерация носителей. На основе экспериментальных данных по спектральной зависимости фотопроводимости для $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ (рис. 2) были определены характерный вид плотности состояний дефектных уровней $N_{DOS}(U)$ и интервал энергии U_1 , который характеризует энергию активации фототока (рис. 5). Характерный пик в спектре с энергией вблизи 2.55 eV соответствует максимальной плотности состояний дефектных уровней U_{dm} , расположенных ниже дна зоны проводимости (все энергии отсчитываются от потолка валентной зоны, однако в случае обнаружения большого числа акцепторных состояний вблизи потолка валентной зоны следует сделать коррекцию и

отсчитывать энергии от верхней границы существования акцепторных состояний).

Мы определили $U_g \approx 2.95 \text{ eV}$ (стрелка 1 на рис. 2, *b*) как точку перегиба в изменении фототока с изменением энергии фотона U при выходе на основной максимум фототока, $U_{d1} \approx 2.30 \text{ eV}$ (стрелка 2 на рис. 2, *b*) как точку начала изменения кривизны роста фототока с изменением энергии фотона U вблизи первого максимума. Энергия $U_{dm} \approx 2.55 \text{ eV}$ (стрелка 3 на рис. 2, *b*) соответствует энергии первого максимума. Энергия $U_{d2} \approx 2.80 \text{ eV}$ находится из предположения о параболическом виде плотности дефектных состояний: $U_{d2} = U_{dm} + (U_{dm} - U_{d1})$. Тогда получаем $U_1 \approx 0.15 \text{ eV}$ ($U_1 = U_g - U_{d2}$). На рис. 5 также представлено экспериментальное значение энергии активации температурной зависимости проводимости $U_a \approx 0.60 \text{ eV}$ [18] (μ_0 — энергия Ферми при $T = 0 \text{ K}$). Значение энергии активации и энергетический интервал между областью локализации носителей заряда на дефектах и зоной проводимости хорошо согласуются между собой. Значения использованных нами параметров также согласуются с экспериментальными данными по проводимости [18]. Это позволяет сделать вывод, что характерная температурная область термоллокализации носителей заряда на дефектных уровнях находится в интервале от 300 до 700 K. Поэтому модель [15] может быть применима для PLZT, и обнаруженные дефектные состояния могут участвовать в формировании размытого фазового перехода и определять его дисперсионные свойства.

Таким образом, проведены исследования спектральной зависимости фотопроводимости и фотостимулированных токов в отсутствие внешнего напряжения на керамических образцах $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$. На основе полученных данных обсуждены структура плотности состояний дефектных уровней и возможность участия этих состояний в формировании размытого фазового перехода в релаксорах.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. ФТТ **2**, 2906 (1960).
- [2] L.K. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [3] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2192 (2000).
- [4] Е.В. Колла, С.Б. Вахрушев, Е.Ю. Королева, Н.М. Окунева. ФТТ **38**, 2183 (1996).
- [5] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
- [6] V.S. Vikhnin, R. Blinc, R. Pirc, S.E. Kapphan, I.L. Kislova, P.A. Markovin. *Ferroelectrics* **268**, 257 (2002).
- [7] Р.Ф. Мамин. ФТТ **43**, 1262 (2001).
- [8] Р.Ф. Мамин. Письма в ЖЭТФ **58**, 534 (1993).
- [9] X. Zhao, J. Wang, H.I.W. Chan, C.I. Choy, H. Luo. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 6899 (2003).
- [10] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Emelyanov, S.I. Raevskaya, E.V. Colla, D. Viehland, W. Kleemann, S.B. Vakhrushev, J-L. Dellis, M. ElMarssi, L. Jastrabik. *Phys. Rev. B* **72**, 184 104 (2005).
- [11] Ю.Л. Максименко, М.Д. Глинчук, И.П. Быков. ФТТ **39**, 1833 (1997).
- [12] A.E. Krumin, U.I. Ilyin, V.I. Dimza. *Ferroelectrics* **22**, 695 (1978).
- [13] S. Miga, K. Wojcik. *Ferroelectrics* **100**, 167 (1989).
- [14] Р.Ф. Мамин, Р. Блинец. ФТТ **45**, 897 (2003).
- [15] Р.Ф. Мамин. Изв. РАН. Сер. физ. **71**, 1398 (2007).
- [16] Р.Ф. Мамин. ЖЭТФ **111**, 1 (1997).
- [17] Р.Ф. Мамин. Изв. РАН. Сер. физ. **67**, 1160 (2003).
- [18] A. Stogis, V. Dimza. *Phys. Status Solidi A* **72**, K57 (1982).
- [19] В.А. Исупов. ФТТ **45**, 1056 (2003).