

Фотостимулированная проводимость в релаксорах

© С.А. Мигачев, М.Ф. Садыков, Р.Ф. Мамин

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

E-mail: smigach@dionis.kfti.knc.ru, mamin@dionis.kfti.knc.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2004 г.)

Изучены фотопроводящие свойства и получена спектральная зависимость фотопроводимости в области температуры максимума диэлектрической проницаемости для размытого фазового перехода в магнониобате свинца. Обнаружены фотостимулированные токи, обусловленные эффектом Дембера. На основании полученных данных обсуждается структура плотности состояний дефектных уровней.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-02-16350).

Среди сегнетоэлектриков одними из наиболее интенсивно изучаемых продолжают оставаться сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами, называемые обычно релаксорами [1–9]. Наиболее известными в этом семействе материалов являются соединения магнониобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) [1–5]. 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 связано с захватом генерируемых светом носителей заряда локальными центрами.

Подобные соединения исследуются уже достаточно давно, тем не менее удовлетворительного понимания физических механизмов происходящих в них процессов и однозначной интерпретации наблюдаемых явлений до сих пор нет. Основная проблема связана с определением природы релаксорного поведения в области максимума диэлектрической проницаемости. Кроме того, многочисленные экспериментальные данные [5] указывают на неэргодичность поведения низкотемпературной фазы, т.е. свойства этой фазы зависят от предыстории образцов. В последнее время определенные успехи достигнуты на основе модели, связывающей релаксорное поведение с динамикой процессов образования поляронных состояний в результате локализации зарядов на дефектах [6–8]. Поэтому актуальна задача обнаружения таких состояний и исследования их свойств. Выяснение этих вопросов может помочь правильно определить природу релаксоров. Для выявления свойств дефектной подсистемы в магнониобате свинца в настоящей работе проведены измерения спектральной зависимости фотопроводимости и фотостимулированного тока.

Измерения проводились на образце PMN размером $6.2 \times 4.5 \times 0.65$ mm. Для регистрации фототока на оптически обработанные поверхности образца размером 6.2×4.5 mm, ориентированные в плоскости [110], были нанесены прозрачные электроды размером 4.5×4.5 mm.

Оптическое пропускание прозрачных электродов измерялось на спектрофотометре СФ-46 и составляло 0.5 и более для длин волн падающего излучения $\lambda \geq 300$ nm. Регистрация фототока осуществлялась с помощью электрометрического усилителя постоянного тока У5-9. Измерения электропроводности велись с использованием усилителя У5-9 и тераомметра Е6-13А. Световое облучение производилось от газоразрядных ксеноновых либо галогенных ламп накаливания с использованием светосильного монохроматора МДР-12 с трехлинзовым кварцевым конденсором на входе. Плотность потока излучения на выходе монохроматора оценивалась с помощью измерителя средней мощности ИМО-2 либо болометрического измерителя БКМ-5а и в диапазоне 350–1000 nm составляла 0.5–7.5 mW/cm². Развертка длины волны светового облучения осуществлялась с постоянными скоростями, которые составляли обычно от 20 до 80 nm/min. Ширина спектра излучения при необходимости также могла варьироваться; большинство данных было получено при ширине спектра 9.6 nm. Температура образца в процессе измерений поддерживалась постоянной при помощи продувки сухим газообразным азотом и контролировалась термопарой медь–константан с точностью ± 0.1 K.

Исследованы спектральные зависимости фотостимулированного тока и электропроводности на постоянном токе для различных температур. Исследования электропроводности на постоянном токе (dc-электропроводность) магнониобата свинца показали, что при температурах $T > 300$ K проводимость кристаллов имеет активационный характер и обусловлена термоактивацией носителей с дефектных уровней в зону проводимости. Энергия активации составляет величину порядка $U_a = 0.65$ eV — от уровня химического потенциала до дна зоны проводимости. На спектральной зависимости фотопроводимости обнаружен ярко выраженный максимум фототока при энергии фотонов 2.85 eV. На рис. 1 приведена спектральная зависимость фотостимулированного тока, наблюдавшаяся в наших экспериментах при комнатной температуре в синей и ультрафиолетовой областях спектра для различных направлений изме-

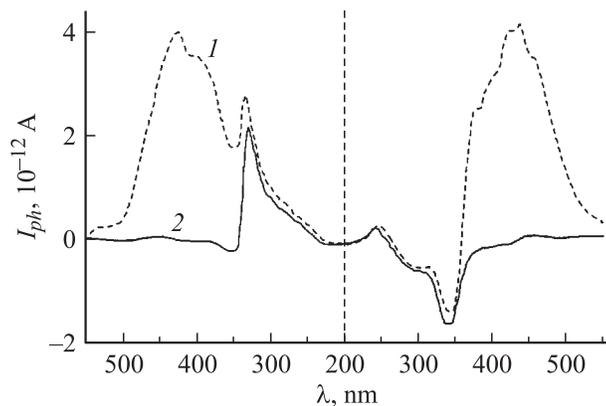


Рис. 1. Спектральная зависимость фотостимулированного тока для монокристаллов магнийобата свинца при комнатной температуре. $E, \text{V/cm}$: 1 — 140, 2 — 0.

нения длины волны падающего излучения. Кривые 1 соответствуют условиям эксперимента с приложением постоянного внешнего электрического поля, кривые 2 получены в отсутствие поля. На рис. 1 также приведены зависимости для противоположного направления развертки длины волны, начиная с $\lambda = 200 \text{ nm}$. Характерный пик в спектре с максимумом 435 nm (2.85 eV) соответствует пику плотности состояний дефектных уровней, расположенному ниже дна зоны проводимости. Сходная спектральная зависимость фототока наблюдалась в работе [4] для ориентации кристалла [100]; в нашем случае фототок и свет распространяются в направлении [110]. Следует отметить также, что величина фототока с максимумом вблизи 435 nm пропорциональна прикладываемому внешнему напряжению на электродах и меняет знак при изменении его направления. Величина и направление фототока, обусловленного световым облучением УФ-части диапазона (кривые 2), зависят как от направления изменения длины волны, так и от скорости развертки. Из кривых фототока, зарегистрированных для двух (различающихся в 5 раз) скоростей, видно, что при уменьшении скорости развертки величина фотостимулированного тока в полосе с максимумом при 330 nm существенно уменьшается, а фототок в полосе с максимумом при 435 nm остается неизменным. Пик в спектре с максимумом при 330 nm соответствует фотостимулированному току, возникающему при непосредственном забросе носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости (ширина запрещенной зоны в PMN составляет 3.4 eV). В нашем случае он обусловлен продольным эффектом Дембера, возникающим в спектральной области сильного поглощения света, так как образец освещался через прозрачные электроды. Направление этого тока зависит от направления изменения длины волны (увеличивается она или уменьшается в процессе регистрации). Величина тока зависит от скорости изменения длины волны. При увеличении длины волны фотостимулированный ток

течет в обратном направлении, т.е. против направления приложенного поля. При выключении напряжения фотостимулированный ток с максимумом при 330 nm не меняется ни по величине, ни по направлению. Все это означает, что фотостимулированный ток, обусловленный эффектом Дембера, много больше обычного тока фотопроводимости в этой области спектра фотовозбуждений.

В связи с тем, что в работе [4] свет подавался через боковую грань, т.е. перпендикулярно направлению внешнего поля, в этих экспериментах такой режим тока наблюдаться не мог. Скорее всего, в [4] наблюдали обычный максимум фототока в этой области спектра, связанный с забросом носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости. В этом случае ток должен пропадать при выключении напряжения.

Механизм эффекта Дембера схематически показан на рис. 2. Он связан с возникновением пространственного распределения возбужденных носителей заряда $f(x)$ (на рисунке это распределение представлено кривыми для двух значений длин волн) вдоль образца в спектральной области сильного поглощения света. В нашем случае картина усложняется: особенность экспериментальной ситуации связана с тем, что фототок протекает не просто вследствие возникновения распределения $f(x)$ носителей вдоль образца, а в связи с изменением этого распределения при изменении длины волны света. На основании совокупности спектроскопических данных и данных по фотопроводимости можно сделать вывод, что имеется достаточно широкое распределение плотности состояний дефектных уровней по энергиям вблизи дна зоны проводимости. Это означает возможность участия этих состояний в формировании размытого фазового перехода в релаксаторах [10].

Рис. 3 иллюстрирует характер воздействия на спектральные зависимости фототока длительного облучения светом, соответствующим максимуму полосы фотопроводимости в видимой области (435 nm), при приложенном напряжении смещения 100 V . При этом записывалось фотоэлектрическое состояние [4]. Длительность облучения выбиралась такой, чтобы эффект достигал насыщения. Кривые, полученные до облучения (кри-

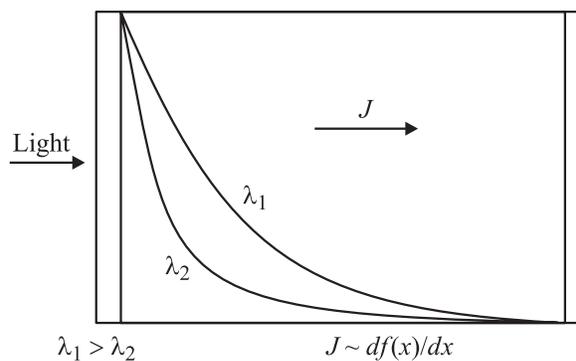


Рис. 2. Схематическое изображение эффекта Дембера. Кривыми показано распределение возбужденных носителей заряда $f(x)$ вдоль образца для двух различных длин волн.

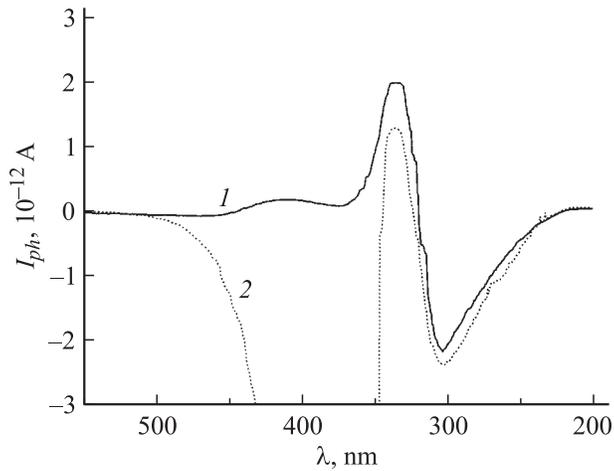


Рис. 3. Спектральные зависимости фототока. 1 — исходная зависимость до облучения в поле, 2 — после длительного облучения светом с длиной волны 435 nm при приложенном внешнем поле 100 V. Обе кривые регистрировались при отсутствии внешнего напряжения.

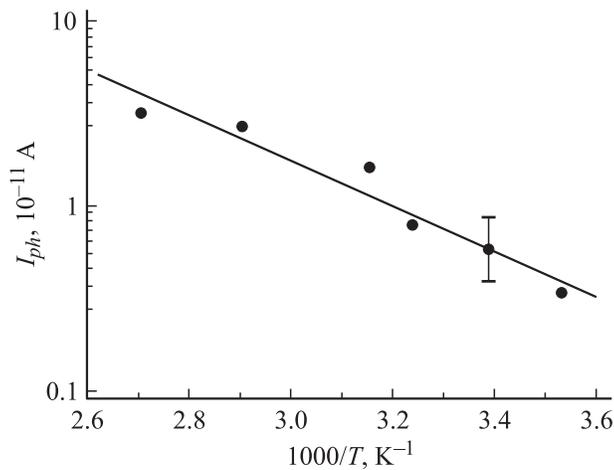


Рис. 4. Температурная зависимость фототока.

вая 1) и после облучения с внешним напряжением смещения 100 V (кривая 2), регистрировались при отсутствии внешнего напряжения. В этих условиях максимальное значение фототока (на рис. 3 это минимум, находящийся за границами нижнего края рисунка) достигало величины $12 \cdot 10^{-12}$ А. Нагревание образца до температур 400–450 K с последующим выдерживанием при этих температурах в течение 30 min и остывание до комнатной температуры в течение часа приводили к полному исчезновению возникающего дополнительно фототока. Облучение кристалла светом с длиной волны вблизи 435 nm при отсутствии напряжения смещения также приводило к постепенному уменьшению наведенного фототока. Фототок, обусловленный продольным эффектом Дембера, присутствует и для полосы 435 nm. Это следует из рис. 3, где он обуславливает некоторое увеличение фототока вблизи $\lambda = 435$ nm (кривая 1).

Исследовалась также температурная зависимость фототока. Результаты представлены на рис. 4, где приведена максимальная величина фототока (для $\lambda = 435$ nm) в зависимости от обратной температуры. Сплошная линия соответствует закону Аррениуса с энергией активации $U_1 = 0.23$ eV. Отметим также, что фототок при освещении в УФ-части спектра при температурах 270–370 K не обнаруживает температурной зависимости в пределах погрешности эксперимента. На рис. 5, a, b показана кинетика изменения фотостимулированного тока (полученного при отключенном источнике напряжения) при включении и выключении облучения различной длины волны. Экспозиция во всех случаях составляла 600 s. Последовательность измерений в эксперименте была следующей: сначала записывалась кинетика при ступенчатом уменьшении длины волны с шагом 5 nm от 360 до 300 nm (рис. 5, a), а затем при увеличении длины волны с тем же шагом от 300 до 360 nm (рис. 5, b). На рис. 6 показаны аналогичные изменения кинетики фототока при включенном внешнем напряжении 9 V. В этом случае длительность экспозиции выбиралась из соображений выхода процесса на стационарные условия. Данные исследования динамики фотостимулированного тока показали, что не только величина, но и направление тока зависит от предыстории образца: от условий облучения светом различного спектрального состава, длительности облучения и наличия внешнего электрического поля при

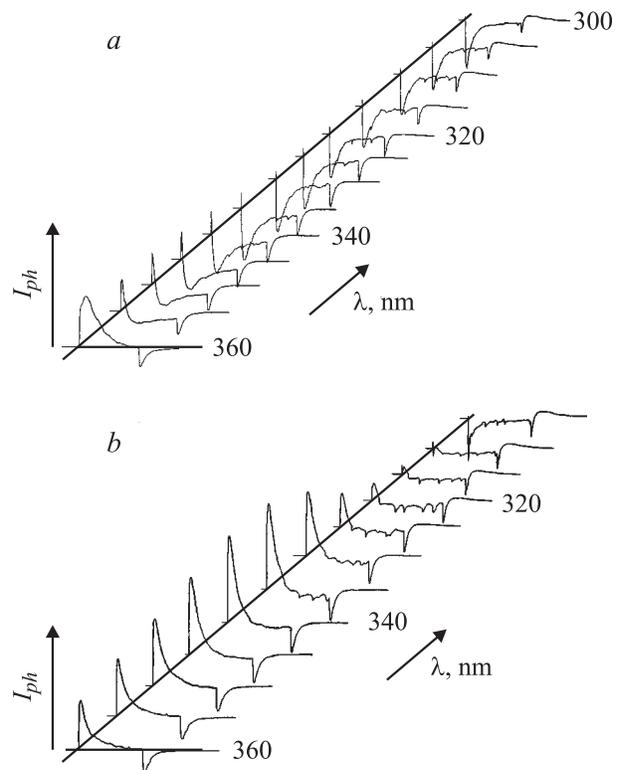


Рис. 5. Динамика изменения фототока при включении и выключении облучения для различных длин волн света в зависимости от предыстории. a — уменьшение длины волны, b — увеличение длины волны.

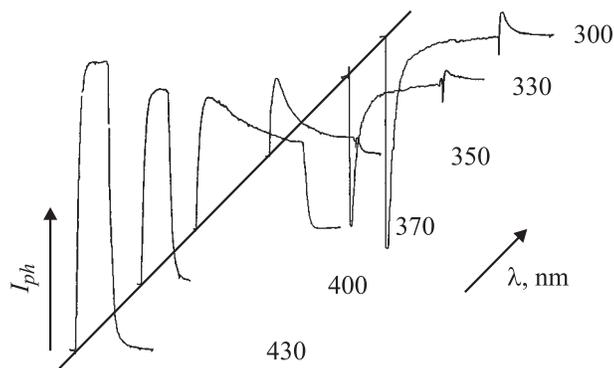


Рис. 6. Динамика изменения фототока при включении и выключении облучения при постоянном напряжении смещения 9 В для различных длин волн света.

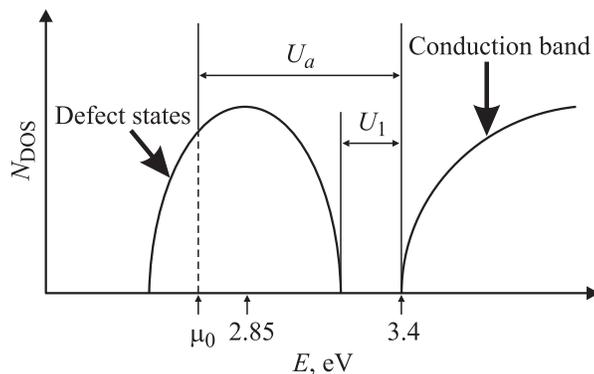


Рис. 7. Схема плотности состояний дефектных уровней.

облучения. Сложность картины кинетических процессов при включении-выключении освещения свидетельствует об участии в них двух видов фотовозбужденных носителей, различающихся по величине подвижности. Однако для более детальных выводов необходимо проведение комплексных исследований свойств носителей обоих типов.

На основании совокупности спектроскопических данных и данных по фотопроводимости мы предлагаем следующую картину плотности состояний дефектных уровней (рис. 7). Дефектные уровни расположены ниже зоны проводимости с энергетическим зазором порядка $U_1 = 0.23$ eV. Мы имеем достаточно широкий дефектный спектр с полушириной порядка 0.32 eV. Это позволяет сделать вывод, что такой спектр дефектных состояний может обеспечить искомое распределение времени релаксации и его температурную зависимость, часто обсуждаемую при описании релаксационного поведения [8,10]. Это указывает на возможность участия именно таких дефектных состояний в формировании размытого фазового перехода в релаксаторах, а также на возможные пути светового воздействия на релаксаторы. Из работы [9] следует, что температурная область локализации носителей находится вблизи температуры фазового перехода. Энергия активации $U_a = 0.65$ eV определяет

энергетический интервал от дна зоны проводимости до уровня химического потенциала в нашем образце. На основании изложенного выше можно сделать вывод, что дефектные уровни заполнены менее чем наполовину (рис. 7).

Таким образом, проведены исследования спектральных зависимостей фотопроводимости и фотостимулированного тока как при наличии, так и в отсутствие внешнего напряжения на монокристаллах магнитообита свинца $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. Показано, что фотостимулированный ток, не зависящий от величины и направления внешнего напряжения, обусловлен эффектом Дембера. Динамика фотостимулированного тока по величине и направлению зависит от предыстории облучения светом различного спектрального состава. На основании полученных данных выявлена возможная картина плотности состояний дефектных уровней.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, А.И. Аграновская, С.Н. Попов. ФТТ **2**, 10, 2906 (1960).
- [2] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [3] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2192 (2000).
- [4] В.А. Трепаков, Н.Н. Крайник, А.В. Олифир. ФТТ **18**, 4, 1751 (1976).
- [5] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhruшев. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1681 (1995).
- [6] Р.Ф. Мамин. Письма в ЖЭТФ **58**, 7, 534 (1993).
- [7] V.S. Vikhnin, R. Blinc, R. Pirc, S.E. Kapphan, I.L. Kislova, P.A. Markovin. *Ferroelectrics* **268**, 257 (2002).
- [8] Р.Ф. Мамин. ФТТ **43**, 7, 1262 (2001).
- [9] A.E. Krumin, U.I. Ilyin, V.I. Dimza. *Ferroelectrics* **22**, 695 (1978).
- [10] Р.Ф. Мамин. Изв. РАН. Сер. физ. **67**, 8, 1157 (2003).