

Перенос заряда в кристаллах PbMoO_4

© М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, С.Н. Пляка, З. Баласме

Днепропетровский национальный университет,

320625 Днепропетровск, Украина

E-mail: SPlyaka@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в Редакцию 17 марта 2004 г.)

Изучена проводимость кристаллов молибдата свинца на постоянном и переменном токе в интервале температур 300–550 К. Показано, что электропроводность носит электронный (дырочный) примесный характер. Вольт-амперные характеристики типичны для токов, ограниченных объемным зарядом. Оценена подвижность носителей заряда ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$). На основании проведенных исследований сделан вывод о прыжковом механизме проводимости в кристаллах PbMoO_4 .

Кристаллы молибдата свинца являются объектом интенсивных исследований более тридцати лет. Это связано с тем, что кристаллы PbMoO_4 обладают совокупностью физических свойств, которая делает их перспективными для использования в акустооптических приборах, таких, например, как акустооптические дефлекторы и модуляторы [1]. В работе [1] приведены скорости звука для разных типов волн, зависимости акустических потерь от частоты, фотоупругие константы и другие характеристики, которые показывают, что эти кристаллы можно эффективно использовать на частотах ультразвука ниже 500 МГц в спектральном диапазоне 0.45–4 μm . Кристаллы PbMoO_4 , выращенные из расплава, чаще всего бывают окрашенными в желтый цвет, что связано с поглощением в области $\sim 0.45 \mu\text{m}$. Интенсивность окраски определяется многими факторами: соотношением окислов в шихте, атмосферой при выращивании, атмосферой и температурой отжига, примесями. Кристаллы PbMoO_4 окрашиваются под действием освещения (фотохромный эффект). Центры окраски возникают и трансформируются под влиянием различных факторов путем переноса зарядов (ионов, электронов) и связаны с разупорядочением в кристаллической решетке.

Процессы, протекающие в кристаллах PbMoO_4 при высоких температурах, довольно подробно изучены в ряде работ (см., например, [2]). Много внимания уделялось изучению фотохромного эффекта [3] и фотолюминесценции [4,5]. Большие усилия были направлены на получение совершенных кристаллов [6–8]. Перенос заряда в зависимости от температуры, парциального давления кислорода, стехиометрии изучался в работе [2]. Установлено, что при низких температурах имеет место преимущественно электронная (дырочная) проводимость в PbMoO_4 , однако механизмы переноса электронов не обсуждались. В данной работе проведены исследования электропроводности кристаллов PbMoO_4 на постоянном и переменном токе в области температур много ниже температуры плавления с целью выявления особенностей механизма переноса заряда.

1. Методика измерений

В настоящей работе исследованы кристаллы PbMoO_4 , выращенные методом Чохральского на воздухе из окислов MoO_3 и PbO квалификации осч, в стехиометрическом соотношении. Образцы для измерений изготавливались в виде плоскопараллельных (001) пластин толщиной 0.1 см. Использовались платиновые электроды, нанесенные напылением в вакууме.

Измерения на постоянном токе проводились методом вольтметра–амперметра при напряженности электрического поля 10 В/см–10 кВ/см, а на переменном токе — в диапазоне частот $\nu = 200 \text{ Hz}–16 \text{ kHz}$ мостовым методом в слабом поле. Все измерения проведены в интервале температур 300–550 К.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Зависимости электропроводности от температуры в слабом электрическом поле представлены на рис. 1 (кривая 1). На постоянном токе электропроводность σ имеет обычную активационную зависимость от температуры с двумя температурными участками, величина энергии активации E_a для которых равна $E_a = 0.38 \text{ eV}$ ($T < 520 \text{ K}$) и $E_a = 1.02 \text{ eV}$ ($T > 520 \text{ K}$). Цикл нагрев–охлаждение в пределах интервала температур, в котором проводились измерения, не влияет на параметры кристаллов, о чем свидетельствует совпадение зависимостей $\sigma(T)$, измеренных при нагревании и охлаждении (рис. 1).

Ограниченные сведения об электропроводности молибдата свинца содержатся в работах [2,9]. Согласно [2], проводимость при температуре выше 800 К в большой степени ионная, хотя авторы считают, что при этих температурах имеет место собственная проводимость. При низких температурах ($T < 700 \text{ K}$) ионная составляющая тока не превышает 0.01–0.02%, а энергия активации равна 0.36 eV. Из данных работы [9] следует, что в интервале температур 300–100 К проводимость также имеет активационный характер (энергия акти-

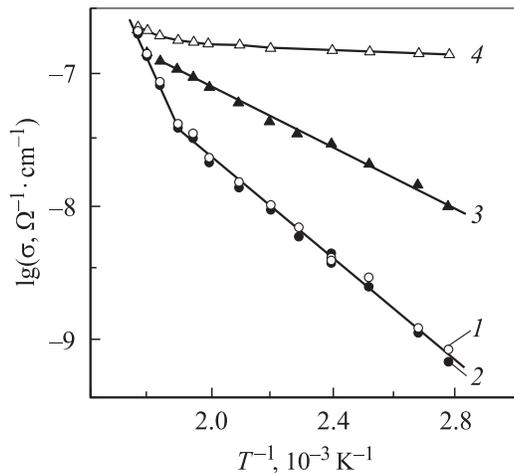


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности кристаллов PbMoO_4 . 1, 2 — на постоянном токе (1 — прямой ход, 2 — обратный ход), 3, 4 — на частоте 8 kHz (3 — $\text{Re } \sigma$, 4 — $\text{Im } \sigma$).

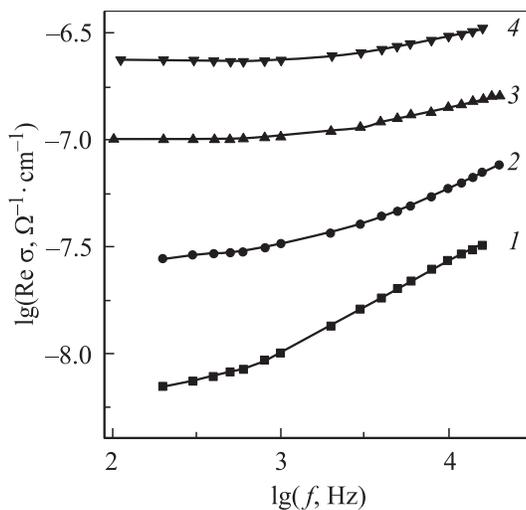


Рис. 2. Частотная зависимость действительной части комплексной проводимости кристаллов PbMoO_4 при различных температурах. T , К: 1 — 360, 2 — 453, 3 — 520, 4 — 563.

вации 0.24 eV). В этом же температурном интервале наблюдалась фотопроводимость, что свидетельствует об электронном характере проводимости. Ширина запрещенной зоны кристаллов молибдата свинца превышает 3 eV, поэтому проводимость, наблюдаемая в данной работе и в [2,9], является примесной. Близкие значения приведенных энергий активации, которые получены при исследованиях образцов кристаллов разного примесного состава и в разных интервалах температур, могут быть основанием для утверждения, что электронный характер переноса заряда в PbMoO_4 связан не с примесями, а с собственными дефектами кристаллической решетки.

Зависимости действительной $\text{Re } \sigma$ и мнимой $\text{Im } \sigma$ частей комплексной проводимости от температуры на

частоте 8 kHz представлены на рис. 1 (кривые 3,4). В области высоких температур значения σ на постоянном токе и $\text{Re } \sigma$ практически совпадают; кроме того, близки и их энергии активации. При более низких температурах энергия активации $\text{Re } \sigma$ несколько меньше. $\text{Im } \sigma$ почти не зависит от температуры, что отражает слабую зависимость от температуры диэлектрической проницаемости, которая определяется главным образом поляризацией ионного смещения.

Частотные зависимости проводимости $\text{Re } \sigma$ при различных температурах представлены на рис. 2. В области низких частот $\text{Re } \sigma$ практически не зависит от частоты, а при $\nu \geq 1$ kHz может быть аппроксимирована соотношением

$$\sigma \sim \nu^s, \quad (1)$$

где s слабо растет с увеличением температуры. $\text{Im } \sigma$ в области частот выше 1 kHz также может быть описана степенной зависимостью от частоты с показателем степени, близким к единице.

Частотная зависимость комплексной проводимости может определяться как свойствами самого материала, так и другими факторами. К последним следует отнести неоднородности проводимости в объеме, процессы на электродах и пр. Для оценки роли этих факторов эффективно представление результатов измерений проводимости в плоскости комплексного импеданса ($Z' - Z''$) [10]. Зависимость Z'' от Z' для кристаллов PbMoO_4 при двух температурах приведена на рис. 3. Графики $Z''(Z')$ имеют вид частей окружности с центрами, расположенными ниже оси Z' . Полученные зависимости свидетельствуют о том, что роль приконтактных явлений и объемных макроскопических неоднородностей образца в проводимости кристаллов пренебрежимо мала. Это дает основание считать, что наблюдаемое поведение $\text{Re } \sigma$ и $\text{Im } \sigma$ обусловлено объемными свойствами кристаллов.

Проводимость материала определяется типом зарядов, их концентрацией и подвижностью. Для классических полупроводников имеются эффективные методы определения этих параметров. Сложные окислы, к которым относится и PbMoO_4 , имеют высокое сопротивление и малую подвижность зарядов, поэтому упомянутые методы к ним неприменимы. Для оценки параметров переноса в данной работе использован метод токов, огра-

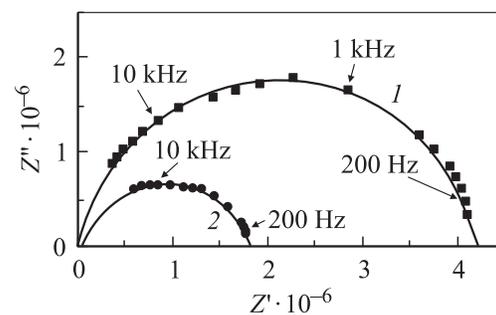


Рис. 3. Диаграммы $Z' - Z''$ кристаллов молибдата свинца при различных температурах: T , К: 1 — 520, 2 — 560.

ниченных объемными зарядами (ТООЗ) [11]. Полученные при различных температурах вольт-амперные ($I-V$) характеристики PbMoO_4 типичны для ТООЗ в диэлектриках, содержащих ловушки. Величина подвижности носителей заряда, полученная из этих $I-V$ характеристик, составляет $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$. С ростом температуры подвижность экспоненциально увеличивается. Оценка концентрации носителей заряда дает значение 10^{12} cm^{-3} . Малое значение подвижности носителей заряда и ее экспоненциальный рост при увеличении температуры характерны для прыжкового механизма проводимости.

Проблема прыжковой проводимости в неупорядоченных системах рассматривается в ряде работ (в частности, в [12,13]) в кластерном приближении. В рассматриваемой модели кластеры представляют собой цепочки различной длины, соединяющие возможные позиции носителей. Движение носителей в пределах кластера осуществляется активированными прыжками с энергией активации E_3 . Электрическое сопротивление с ростом длины цепочки экспоненциально уменьшается. Эта модель кластера использована для определения вида частотной зависимости комплексной проводимости. Установлено [12], что в различных частотных интервалах проводимость определяется кластерами разной длины. В частности, в области очень низких частот перенос осуществляется по кластерам, размеры которых сопоставимы с размерами образца. На более высоких частотах перенос осуществляется по кластерам конечных размеров. В этом диапазоне при постоянной температуре показатель s в (1) медленно растет с увеличением частоты, оставаясь меньше единицы. Как было показано, температурная зависимость проводимости кристаллов PbMoO_4 имеет активационный характер, а ее изменение с частотой указывает на прыжковый механизм перескоков носителей заряда вдоль кластеров конечного размера. Кластеры в PbMoO_4 могут представлять собой некие ассоциаты собственных точечных дефектов.

Изучению дефектов кристаллической решетки PbMoO_4 уделялось много внимания [2,14] в связи с выяснением природы окраски и люминесценции [4]. На основании данных по самодиффузии ионов Мо авторы [2] пришли к заключению о возможности существования ассоциатов дефектов. Это могут быть пара вакансий в молибденовой и кислородной подрешетках, свинец, валентность которого больше двух, и захваченные электроны, а также протяженные дефекты. Электронные состояния этих дефектов не изучались. Однако, согласно [9], спектр оптического поглощения сильно размыт вблизи края поглощения и существенно изменяется с температурой в соответствии с правилом Урбаха. Эти электронные состояния не определяются примесями, а связаны в основном с собственными дефектами решетки, так как спектр поглощения PbMoO_4 существенно зависит от отжига кристаллов [3].

Таким образом, результаты проведенных исследований электропроводности в кристаллах PbMoO_4 в зависимости от температуры и частоты качественно описываются мультиплетными прыжками по кластерам конечных размеров, которые, вероятно, представляют собой ассоциаты дефектов.

Список литературы

- [1] G.A. Coquin, D.A. Pinnow, A.W. Warner. *J. Appl. Phys.* **42**, 6, 2162 (1971).
- [2] А.Я. Нейман, Е.В. Ткаченко, Л.М. Федорова, А.Н. Петров, В.Т. Габриэлян, С.М. Карагбедян. *Неорган. материалы* **16**, 11, 2025 (1980).
- [3] Т.М. Бочкова, М.Д. Волнянский, Д.М. Волнянский, В.С. Щетинкин. *ФТТ* **45**, 2, 235 (2003).
- [4] W. Van Loo. *Phys. Stat. Sol (a)* **27**, 565 (1975).
- [5] W. Van Loo. *Phys. Stat. Sol (a)* **28**, 227 (1975).
- [6] N. Senguttuvan, S.M. Babu, R. Dhanasekaran. *Mat. Chem. Phys.* **49**, 2, 120 (1997).
- [7] H.C. Zeng. *J. Cryst. Growth* **171**, 1, 136 (1997).
- [8] L.C. Lim, L.K. Tan, H.C. Zeng. *J. Cryst. Growth* **167**, 3, 686 (1996).
- [9] H.J. Bernhardt. *Phys. Stat. Sol (a)* **40**, 257 (1977).
- [10] А. Вест. *Химия твердого тела*. Мир, М. (1988). Т. 2. 336 с.
- [11] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах*. Мир, М. (1973). 416 с.
- [12] H. Bettger, V.V. Bryksin. *Phys. Stat. Sol (b)* **113**, 9 (1982).
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [14] А.Я. Нейман, Л.М. Федоров, А.А. Афанасьев. *Неорган. материалы* **22**, 5, 811 (1986).