

Электропроводность и поляризационные процессы в кристаллах PbWO_4

© В.Н. Шевчук, И.В. Каюн

Львовский национальный университет им. И. Франко,
79005 Львов, Украина

E-mail: shevchuk@wups.lviv.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 7 марта 2003 г.)

Выяснение закономерностей ионно-электронных процессов в нелегированном монокристалле PbWO_4 при переходе в квазиравновесное состояние во внешнем постоянном электрическом поле при изменении температуры в пределах 290–600 К за линейным законом со временем проведено на основании комплекса электрофизических исследований: полной электропроводности, токов термостимулированной поляризации и термостимулированной деполяризации. Предполагается, что температурную зависимость проводимости можно описать в рамках теории поляронов малого радиуса. Термостимулированные токи поляризации-деполяризации интерпретируются с привлечением объемно-зарядового (пики тока в области 400–550 К) и дипольного (пики тока в области 290–370 К) механизмов образования поляризационного заряда в образце. Сделан вывод, что основной вклад в дипольную поляризацию, вероятно, вносят диполы — пары двухзарядных вакансий (катионная + анионная), объединенные электростатическим взаимодействием. Рассчитаны основные параметры релаксационных явлений и электропереноса.

Кристаллы PbWO_4 (PWO) интенсивно изучаются в связи с их использованием, в частности, как самоактивированный сцинтилляционный материал с короткими временами послесвечения (см., например, [1,2]). Технические характеристики PWO в значительной мере определяются дефектами структуры. Относительно природы последних единой точки зрения в настоящее время нет. Несмотря на значительное количество публикаций по исследованию свойств PWO различными методами, электрофизические характеристики этого соединения и их изменения под воздействием внешних факторов изучены недостаточно, особенно в области температур 290–600 К.

Одна из первых работ [3] по исследованию электропроводности нелегированных кристаллов PWO и с примесями K, Y, Bi, выращенных методом Чохральского, содержит результаты измерений на переменном и постоянном токе при нагревании до 1200 К на воздухе. Отдельные характеристики электрических свойств PWO представлены также в монографии [4]. Электропроводность прессованных из окислов металлов в порошке и спеченных при 600–800 К образцов нелегированного PWO и активированного La, Pr, Sm, Tb измерялась в работах [5–7] с целью установления роли кислородной подрешетки в процессах электропереноса. Температурная зависимость проводимости нелегированных кристаллов PWO сразу после роста методом Чохральского, а также отожженных в вакууме или на воздухе в температурном диапазоне 120–350 К, анализируется в [8,9]. Во взаимосвязи с поляризационными явлениями. Диэлектрический отклик монокристаллов PWO с примесями Y, Nb исследовался в работе [10].

Однако, природа доминирующих электрически активных дефектов монокристаллов PWO однозначно не установлена. Исследования электрофизических свойств этих кристаллов и, в частности, эффектов термополяризации

в них находятся на стадии накопления экспериментальных данных.

С целью выяснения закономерностей ионно-электронных процессов в нелегированном монокристалле PWO, а также поведения электрически активных дефектов его кристаллической решетки при переходе в квазиравновесное состояние с изменением температуры T со временем по линейному закону, или в изотермических условиях в настоящей работе проведено исследование полной электропроводности σ во взаимосвязи с токами термостимулированной поляризации (ТСП) I_{TSP} и деполяризации (ТСД) I_{TSD} во внешнем постоянном электрическом поле или во внутреннем поле поляризованного состояния соответственно.

1. Методика эксперимента

Кристаллы для исследований выращены методом Чохральского вдоль оси [001], перпендикулярно которой вырезались образцы для измерений размером $10 \times 10 \times 0.5$ мм. Постоянное электрическое поле величиной $E = 10^2 - 10^4$ В/см прикладывалось к образцу, помещенному в конденсаторную измерительную ячейку с аквадаговыми электродами и металлическими токоподводами. Величина приложенного поля выбиралась из области линейного участка вольтамперной характеристики. Исследования проведены в диапазоне температур $T = 290 - 600$ К на воздухе. Токи I проводимости, ТСП и ТСД измерялись в режиме постоянной скорости изменения температуры со временем $\beta = 0.1 - 0.2$ К/с. Запись экспериментальных данных, в частности при исследовании проводимости, проведена как при нагревании, так и при охлаждении в рамках одного цикла нагревание-охлаждение или нескольких последовательных таких циклов. С целью выявления температур, при

которых поляризационные эффекты могут заметно влиять на вид кривых $\sigma(T)$, измерялась также проводимость образцов, охлажденных перед этим во внешнем поле. Для измерений малых токов использовался вольтметр-электромметр типа В7–30. Температура контролировалась термопарой хромель-алюмель. Кварцевая измерительная ячейка обеспечивала фиксирование температуры с точностью не хуже ± 1 К. Определение энергии активации проводимости осуществлялось с погрешностью, не превышающей ± 2 –3%. Все другие детали экспериментов и измерительной экспериментальной установки для исследований высокоомных кристаллов, в том числе токов ТСД (ТСП), не отличались существенно от описанных, например, в работе [11].

Использование методики варьирования условий поляризации, т.е. напряжения поляризации U_p , температуры поляризации T_p и времени поляризации (времени образования пространственно неоднородного распределения заряда в образце) τ_p дало возможность контролируемым способом влиять на интенсивность пиков термостимулированных токов I_m и выделять некоторые отдельные из них в спектрах ТСД (ТСП). Природа поляризации с учетом зависимостей величины I_m от изменения условий поляризации и значений температуры максимума T_m пика и его полуширины при допущении блокирующих электродов рассматривалась в рамках дипольной или объемно-зарядовой моделей ее образования.

2. Электропроводность

При нормальных условиях кристаллы PWO, ширина запрещенной зоны которых в направлении z составляет 4.13 eV [12], а диэлектрическая проницаемость — 23 [4], как показали измерения, имеют низкую проводимость порядка $\sigma \sim 10^{-11}$ – $10^{-14} \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$. Значения σ , полученные разными авторами, могут отличаться, поскольку они, как и другие свойства, существенно зависят от условий и способа выращивания, чистоты сырья для роста, легирования, высокотемпературного отжига кристаллов в различных средах и других факторов.

Температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$, измеренная при нагревании кристаллов PWO в интервале 290–600 К (рис. 1), удовлетворительно аппроксимируется формулой вида

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана. При детальном рассмотрении (кривые на рис. 1, *c*) можно обычно выделить три последовательных температурных участка 350–400 К, 400–520 К, 520–600 К с различными, хотя и близкими соответствующими значениями параметров σ_0 и ΔE , приведенными в табл. 1. Здесь же приведены данные для случая охлаждения образца, а также для кривой $\ln(\sigma T) = f(1/T)$. Результаты измерений при охлаждении отличаются от измерений при нагревании. При охлаждении наблюдался один прямолинейный

Таблица 1. Значения энергий активации ΔE и предэкспоненциального множителя σ_0 в различных областях температурной зависимости проводимости кристаллов PWO.

T, K	$\Delta E, \text{eV}$			$\sigma_0, \Omega^{-1} \times \text{cm}^{-1}$
	нагревание		охлаждение	
290–350	0.23	—	—	1.4×10^{-6}
350–400	0.66	0.73*	—	3.9×10^{-4}
400–460	0.72	0.85*	—	3.5×10^{-3}
460–590	0.85	0.93*	—	3.2×10^{-2}
560–350	—	—	0.91	8.6×10^{-2}

* Значения ΔE , полученные из зависимости $\ln(\sigma T) = f(1/T)$.

участок кривой $\ln \sigma = f(1/T)$ в интервале температур 550–350 К. Во всех экспериментах охлаждение исследованного образца предварительно проводилось в закороченном состоянии без приложения внешнего поля, кроме случая кривой 2 на рис. 1, *b*.

В температурном интервале 290–350 К, как видно из рис. 1, *a, b*, кривая $\sigma(T)$ заметно зависит от релаксационных эффектов, вызванных образованием и исчезновением поляризационных зарядов, от предыстории образца до измерений, температурных границ нагревания образца в предыдущем измерении, режима охлаждения. В этом „чувствительном“ диапазоне температур при измерении в режиме ТСП наблюдается широкий неэлементарный интенсивный пик тока величиной $I_m \sim 10^{-9}$ А при $T_m \approx 310$ К, и при типичных одинаковых условиях экспериментов значения I_m изменяются в зависимости от количества нагреваний в процессе измерений. В первом цикле нагревание–охлаждение зафиксировано максимальное значение I_m . Частичное устранение релаксационных процессов путем нескольких идущих один за другим циклов „нагревание–охлаждение“ приводит к виду зависимости $\sigma(T)$, приведенной на рис. 1, *a*, кривая 3. В случае нагревания образца, предварительно охлажденного с приложенным полем, в этом низкотемпературном диапазоне 290–350 К (кривая 2 на рис. 1, *b*) зависимость $\ln \sigma = f(1/T)$ претерпевает изменения, при 350–400 К не подчиняется закону (1), что вызвано поляризационными процессами в образце и их наложением на соответствующие токи проводимости. Опытным путем установлено, что медленное охлаждение без приложения внешнего поля приводит к меньшим изменениям вида исходной кривой $\ln \sigma = f(1/T)$, хотя и в этом случае величина тока при повторении циклов нагревание–охлаждение уменьшается, очевидно, за счет протекания релаксационных процессов. Исходные характеристики кристаллов восстанавливаются после выдержки их при комнатной температуре на воздухе примерно в течение 24 часов.

Измерение тока проводимости в образце, предварительно охлажденном в поле, дает слабый пик с максимумом ~ 370 К и дополнительный низкотемпературный (290–350 К) прямолинейный участок на кривой $\sigma(T)$, построенной в координатах Аррениуса (кривая 2 на

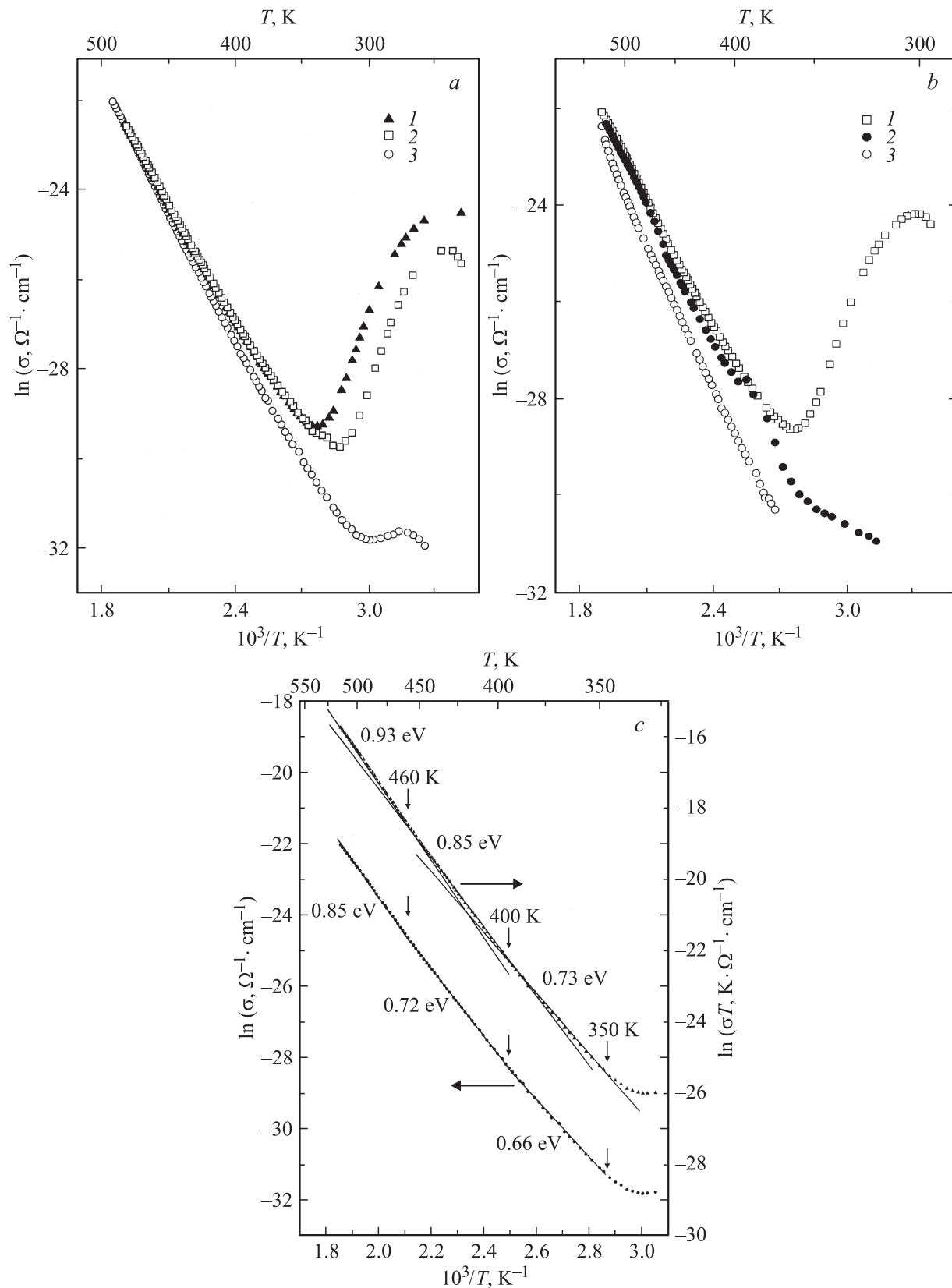


Рис. 1. Экспериментальные кривые полной проводимости кристаллов PWO как функции температуры в координатах Аррениуса и в координатах $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ (верхняя кривая на части c) в зависимости от количества последовательных циклов нагревание–охлаждение (a) и условий предварительного возбуждения образца (b). Кривые 1 на части a и b сняты при первом нагревании, 2 (часть a) — при нагревании после первых двух последовательных циклов нагревание–охлаждение; 3 (часть a) — кривая $\sigma(T)$, измеренная при нагревании после нескольких циклов нагревание–охлаждение; 2 (часть b) — кривая $\sigma(T)$, измеренная при нагревании образца, предварительно охлажденного с приложенным полем; 3 (часть b) — $\sigma(T)$ в случае охлаждения.

рис. 1, *b*). Данный факт свидетельствует о том, что при указанных условиях эксперимента в области $T < 350$ К интенсивность релаксационного процесса низка, поляризационный пик тока 290–350 К практически отсутствует. Вероятно, наблюдается лишь активационное увеличение проводимости с возрастанием температуры. Значения ΔE и σ_0 в этой области температур существенно отличаются от соответствующих значений таких коэффициентов при высоких температурах (табл. 1), о чем свидетельствует точка излома кривой $\ln \sigma = f(1/T)$ при $T \sim 350$ К. Причиной такого поведения экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$ может быть изменение механизма проводимости. При низких температурах, вероятно, реализуются перескоки электронных носителей с одного дефектного узла на другой. Выше 350–400 К резкое увеличение тока проводимости можно связать не только с изменением подвижности, но и концентрации носителей заряда. Отметим, что точка перегиба на графике $\ln \sigma = f(1/T)$ в районе 450 К наблюдалась экспериментально и в других близких по составу кристаллах вольфраматов [4,13].

Равновесная проводимость, в частности ее электронная составляющая, как следует из значений энергии активации и вида ее температурной зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$, обеспечивается носителями, термически активированными с локальных уровней в запрещенной зоне. Последовательное „включение“ в процессы электропереноса соответствующих глубоких уровней обуславливает изменение угла наклона прямолинейного отрезка зависимости $\ln \sigma = f(1/T)$.

Наличие экспоненциальной зависимости проводимости от температуры часто свидетельствует в пользу образования поляронов малого радиуса. В нашем случае существование поляронов требует дополнительных исследований. Активные поляризационные процессы, особенно при 290–370 К, а также „гистерезисные“ явления в температурной зависимости токов проводимости при нагревании и охлаждении объясняются, в частности, заметным вкладом, очевидно, ионной составляющей в полную проводимость образца.

3. Эффекты поляризации

Для выяснения закономерностей протекания релаксационных эффектов, связанных с формированием и другими изменениями поляризованного (термоэлектретного) состояния в образце PWO, а также их влияния на равновесную проводимость, исследовались токи ТСД (ТСП). Стабильность электретного состояния в предположении отсутствия глубоких ловушек определяется максвелловским временем релаксации. Его можно оценить по соотношению

$$\tau_\mu = \varepsilon \varepsilon_0 / \sigma, \quad (2)$$

где ε , ε_0 — диэлектрическая проницаемость и электрическая постоянная соответственно. Это время в нашем случае при комнатной температуре не превышает величину $\sim 10^3$ с.

Таблица 2. Параметры основных релаксаторов, определенных по кривым тока ТСД в кристаллах PWO

№ пика	T_m , К	E_t , эВ	$\omega \times 10^{-9}$, s^{-1}
1	305	0.71	4.7
2	320	0.74	3.5
3	340	0.79	3.7
I	360	0.84	4.0
II	369	0.86	3.9
III	375	0.87	3.3
I	435	1.01	2.8
II	458	1.07	3.2
III	500	1.16	2.4
IV	530	1.23	2.3

Примечание. Пики ТСД № 1–3 определены по кривой *I* на рис. 3, *b*.

На рис. 2, 3 приведены типичные спектры ТСП и ТСД, где также показаны компоненты пиков соответственно с $T_m > 350$ К, полученные методом разложения сложной кривой на гауссианы. Можно выделить три основные группы релаксационных процессов в температурных областях 290–350 К, 350–380 К и 400–600 К (рис. 3), которые формируют соответствующие пики тока. Разрешающая способность метода ТСД лучше, чем разрешающая способность метода ТСП. Поэтому в работе больше внимания уделялось спектрам ТСД. Рассчитанные параметры релаксаторов по спектрам ТСД приведены в табл. 2. Энергия активации E_t термостимулированных процессов оценивалась по соотношению

$$E_t \cong 27kT_m, \quad (3)$$

а значения частотного фактора ω рассчитывались, исходя из условия максимума

$$\omega = (\beta E_t / kT_m^2) \exp(E_t / kT_m) \quad (4)$$

функциональной зависимости $I_{TSD}(T)$ [11] в предположении участия в элементарном релаксационном процессе частиц одного сорта.

Типичные интенсивные пики токов ТСД и ТСП наблюдаются в районе 290–350 К. Пик тока имеет сложную структуру (рис. 2, 3). Так, в спектре ТСП, как видно на кривой 2 (рис. 2), в указанной области температур можно выделить по крайней мере два максимума: при ~ 312 и ~ 325 К. Интенсивности этих узких составляющих пика ТСП при 290–350 К, как показывают эксперименты, находятся в сложной взаимозависимости. В частности, пик ТСП при 312 К доминирует в первичном нагревании. В последующих циклах нагревания его интенсивность уменьшается, и пик при 312 К становится лишь немного интенсивнее максимума тока при 325 К. Предварительная поляризация образца при охлаждении приводит к относительно большему возрастанию интенсивности пика при 325 К по сравнению с возрастанием интенсивности пика при 312 К. При соответственно подобранной T_p пики ТСП при 312 и 325 К могут стать соразмерными.

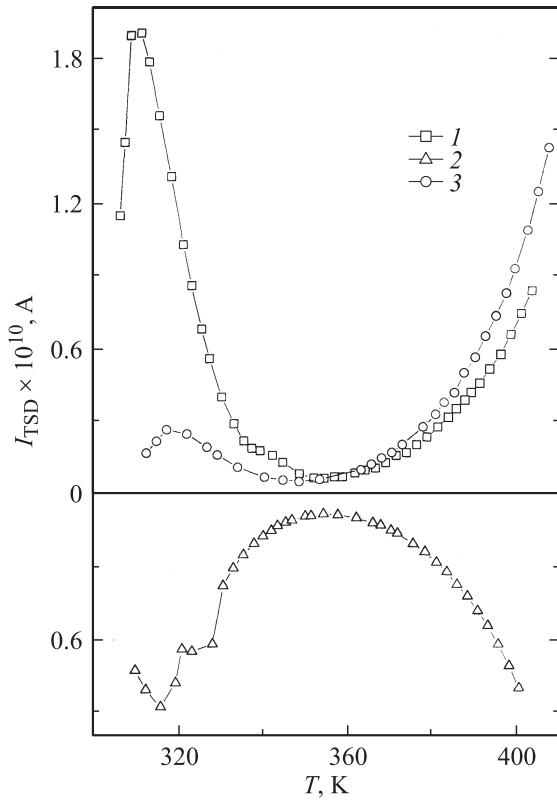


Рис. 2. Спектры ТСП кристаллов PWO. 1 — измерения в поле $+E = 1.0 \times 10^3$ В/см предварительно невозбужденного образца; 2 — измерения в поле $-E$ предварительно охлажденного образца от 500 до 290 К в поле $+E$; 3 — измерения в поле $+E$ предварительно охлажденного образца от 500 до 290 К в том же поле.

Изменения параметра T_p в области 290–350 К влияют на значения I_m максимумов тока ТСД этой области. Кроме того, как уже указывалось, интенсивности серии пиков (в области 290–350 К) зависят от предыстории образца: количества предварительных нагреваний во время измерений, высокотемпературной границы этих нагреваний, режима охлаждения, времени релаксации в закороченном состоянии и выдержки образца на воздухе до измерений. Функция $I_m(U_p)$ для рассматриваемого широкого пика тока имеет линейный характер. Этот пик при нагревании под напряжением $+U_p$ образца, предварительно поляризованного напряжением $-U_p$, оказался более, чем в 2 раза интенсивнее того же пика при нагревании под напряжением $+U_p$ неполяризованного образца. Суммарная интенсивность пика при условии $T_p > T_m$ уменьшается. Такое поведение токов ТСД (ТСП) при изменении указанных условий экспериментов является характерным для релаксационных процессов системы сложных комплексов точечных дефектов дипольной природы. Кроме ориентационных процессов существенную роль, очевидно, играют эффекты диссоциации дипольных образований и обратного процесса — ассоциации элементарных составляющих в анизотропные комплексы. Сопоставление экспериментальных данных, представленных на рис. 1–3, показывает, что каждой тем-

пературной области доминирования депольризационных активационных процессов, связанных с отдельными сортами электрически активных дефектов, соответствуют прямолинейные отрезки кривой $\ln \sigma = f(1/T)$ (рис. 1, c) с несколько отличающимися углами наклона до оси температур.

Пики ТСД при $T > 400$ К в области резкого нарастания проводимости (рис. 1, a, b) при таких температурах, очевидно, отвечают за объемно-зарядовую поляризацию, что подтверждается также близостью значений энер-

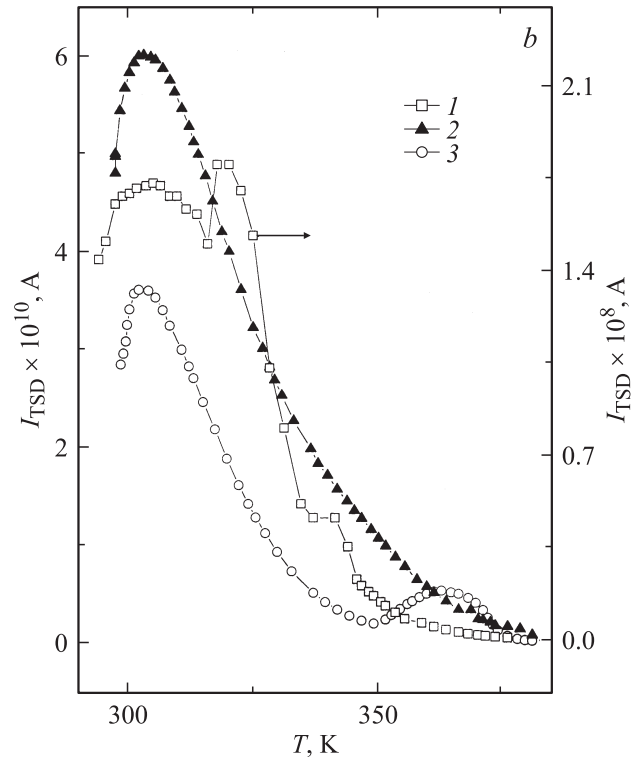
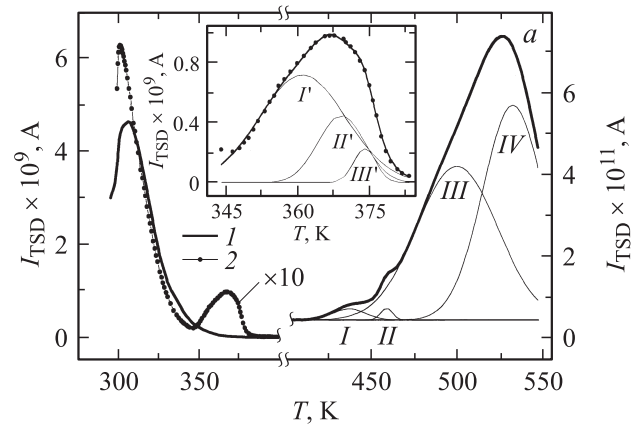


Рис. 3. Типичные спектры ТСД кристаллов PWO, записанные при различных условиях поляризации. a) 1 и 2 — $T_p = 335$ и 320 К соответственно, $U_p = 50$ В и $\tau_p = 5$ мин — одинаковы для 1, 2. На вставке — разложение пика ТСД при 350–380 К на элементарные составляющие, где темными кружками отмечены экспериментальные точки. b) 1 — $T_p = 290$ К, $U_p = 50$ В $\tau_p = 8$ мин, 2 и 3 — два последовательных измерения при одинаковых условиях ($T_p = 320$ К, $U_p = 50$ В и $\tau_p = 5$ мин).

гий ΔE и E_1 при таких температурах. Носители заряда перемещаются к приэлектродным областям, захватываются здесь локальными уровнями и формируют неоднородное распределение заряда в образце. Различным локальным уровням соответствуют отдельные компоненты (I–IV) пика тока ТСД (рис. 3, *a*), которые суммарно формируют сложный высокотемпературный широкий пик 400–600 К, максимум которого сдвигается в область высоких температур с увеличением T_p при образовании электретоного состояния, обуславливающего указанный пик.

Следует отметить, что в температурных областях реаллизации деполяризационных явлений, рассматриваемых здесь, наблюдаются излучательные процессы, исследованные в работах других авторов (см. например, [14–16]). Экспериментально выявлены пики термолюминесценции при 280 и 320 К [14], вблизи 320, 350, 370 и 430 К [15], а также при 330 и 400 К [16]. Во всех случаях доминирует пик при 320–350 К.

В указанных температурных областях активации ионно-электронных процессов наблюдаются также токи термостимулированной проводимости в кристаллах РВО, предварительно возбужденных высокоэнергетическим излучением [17,18]. В частности, обнаружены пики тока при ~ 280 , ~ 320 К [17] и в области 300–320 К [18]. В последнем случае наблюдается также пик термолюминесценции при ~ 360 К. Сопоставление результатов, полученных в настоящей работе, и литературных данных свидетельствует о том, что электрически активные центры (во всяком случае, проявляющиеся в спектрах ТСД при $T < 400$ К) одновременно служат центрами захвата неравновесных носителей заряда и (или) центрами рекомбинации.

4. Обсуждение результатов

Доминирующий релаксационный процесс (290–350 К) имеет дипольный характер. Предполагаем, что наиболее вероятными дипольными центрами в кристаллах РВО (пики ТСД или ТСП в области 290–350 К) могут быть диполоны — связанные электростатическим взаимодействием пары — двухзарядные вакансии свинца (V_{Pb}^{2-}) и кислорода (V_O^{2+}). Такие ассоциаты не имеют эффективного заряда и могут проявляться только в спектрах ТСД (ТСП), формируя дипольную составляющую поляризации кристалла. Ассоциаты подобного типа рассматривались нами раньше [19] в кристаллах галлиевых гранатов. Пик тока ТСД в этом случае был около 350 К и имел сложную структуру. В кристаллах РВО дипольные ассоциаты указанного типа обсуждаются, например, в работе [20] как причастные к формированию полосы дополнительного поглощения в районе 350 nm. Отметим также, что в кристаллах РВО пик ТСД с максимумом вблизи 330 К интерпретирован авторами [8,9] как дипольный.

В пользу сделанного предположения об образовании диполонов в кристаллах РВО и их проявления в спектрах ТСД при 290–380 К свидетельствует значительная

интенсивность пиков 1–3 на рис. 3 (примеси не могут обеспечить такой интенсивности пиков, поскольку концентрация их в кристалле небольшая), а также тот факт, что при росте методом Чохральского всегда улетучивается некоторая часть Pb и O [1]. Кристалл, таким образом, имеет некоторый дефицит указанных ионов, что обуславливает также формирование собственных центров окраски [20]. Однако, интерпретация спектра ТСД в области 290–370 К не должна исключать иные дипольные образования, если принять во внимание сложную структуру пика тока и его поведение с изменением условий поляризации. Возможны указанные пары вакансий, а также тройки с захваченными электронными носителями заряда для локальной зарядовой компенсации и т.п. Такие сложные комплексы дефектов дипольного типа могут отличаться своими энергетическими параметрами и будут формировать отдельные пики ТСД. Одиночные вакансии, особенно в экспериментах при высоких T_p , могут также обуславливать соответствующие пики ТСД. К такому типу можно отнести трехкомпонентный пик тока (вставка на рис. 3, *a*), интенсивности составляющих (I'–III') которого имеют различные значения в зависимости от условий проведения эксперимента. Этот пик не проявляется в первом цикле „нагревание–охлаждение“ серии аналогичных последовательных измерений.

О природе пиков тока можно дополнительно судить, проводя анализ температурного положения максимума тока ТСП. В случае термостимулированной поляризации кристалла в модели накопления объемного заряда в основном за счет равновесной проводимости теория [11] дает зависимость плотности тока пика ТСП от величины приложенного поля

$$J(T_m) \cong \sigma_0 E \exp(-\Delta E/kT_m - 1). \quad (5)$$

Используя формулу (5), легко рассчитать значение T_m возможного пика ТСП в указанной модели для соответствующего температурного интервала. Расчеты дают значения T_m (для $T > 350$ К), которые отличаются от экспериментально наблюдаемых не больше, чем на 5–10 К. Такое незначительное отклонение величин T_m , вероятно, вызвано погрешностью определения параметров σ_0 и ΔE . Для области 290–350 К расчетное значение $T_m \approx 235$ К меньше экспериментального на ~ 80 К. Это несоответствие понятно, поскольку пик ТСП при ~ 320 К связан с ориентационными процессами комплексов дефектов дипольной природы. Высокотемпературные пики тока, по-видимому, вызваны именно объемными зарядами, образованными за счет дрейфа и накопления равновесных носителей в приэлектродных областях. Это подтверждается близостью рассчитанных и экспериментальных значений T_m в области $T > 350$ К.

Уменьшение интенсивности пика ТСД при ~ 320 К с увеличением количества прогревов образца не противоречит концепции диполонов. При высоких температурах доминируют одиночные вакансии. Они не все успевают ассоциировать попарно при охлаждении, что означает уменьшение концентрации диполонов при повторении циклов нагревание–охлаждение.

Относительно электронной компоненты проводимости PWO отметим следующее. Из экспериментов по исследованию зависимости электронной составляющей полной электропроводности PWO от парциального давления кислорода (с повышением давления кислорода значение σ увеличивается [3]), а также по фотопроводимости этих кристаллов [21,22] в прикраевой области поглощения следует, что доминирующими носителями заряда в этом соединении являются дырки. Это также подтверждается увеличением проводимости при отжиге образцов на воздухе при высоких температурах. Такие эксперименты с отожженными на воздухе образцами проводились и раньше в [8,9], где было установлено возрастание проводимости приблизительно в 15 раз. Основываясь также на результатах, проведенных в настоящей работе исследований, можно считать, что основными носителями заряда в кристаллах PWO , очевидно, являются дырки, подвижность которых, вероятно, больше подвижности ионных носителей заряда. Поэтому кристаллы PWO , обладая смешанным ионно-электронным характером общей проводимости, проявляют дырочные свойства.

В работе [23] методом электронного парамагнитного резонанса показано образование центров WO_4^{3-} , стабильных до 60 К. В этой модели центр WO_4^{3-} образуется вследствие автолокализации электрона на комплексном анионе WO_4^{2-} . Такая автолокализация также обнаружена при комнатной температуре авторами [24] методом поглощения возбужденными состояниями в области фундаментального поглощения при облучении импульсным (0.5 ps) лазером. В модели образования центра WO_4^{3-} дырки при этом захвачены глубокими ловушками (ими обычно служат центры V_{Pb}^{2-}) и их делокализация может происходить при комнатной температуре и выше. Освободившиеся при 60 К электроны рекомбинируют с локализованными дырками, в результате чего наблюдаются пики термолюминесценции.

Дырочная проводимость в PWO при комнатных температурах, вероятно, обеспечивается коррелированными перескоками носителей заряда с одного дефектного узла на соседний. При $T > 350$ К (рис. 1) возможно изменение механизма электропереноса, что обеспечивает резкое возрастание тока проводимости с повышением температуры T . Процессы электропереноса в кристалле PWO в области 350–600 К контролируются несколькими локальными уровнями в запрещенной зоне, исходя из изменений наклона прямолинейных участков кривой $\ln \sigma = f(1/T)$ в указанном диапазоне температур, а также вида спектра ТСД (рис. 3, а).

До 350 К реализуются также реориентационные эффекты, связанные со сложными дипольными комплексами. Диссоциация последних при $T > 350$ К обеспечивает условия для освобождения электронных носителей и их миграции во внешнем поле, вызывая активационное увеличение проводимости.

Дырочный характер электронной составляющей проводимости PWO для выполнения условия электронейтральности предполагает наличие катионных вакансий

или кислорода в междоузлиях. В исследуемом кристалле катионные вакансии, которые необходимы также для формирования дипольных центров, предложенных здесь при объяснении поляризационных эффектов, на наш взгляд, более вероятны по сравнению с междоузельным кислородом.

Список литературы

- [1] Л.В. Атрощенко, С.Ф. Бурачас, Л.П. Гальчинецкий, Б.В. Гринев, В.Д. Рыжиков, Н.Г. Старжинский. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Наук. думка, Киев (1998). 312 с.
- [2] M. Nikl. Phys. Stat. Sol. (a) **178**, 2, 595 (2000).
- [3] J.A. Groenink, H. Binsma. J. Sol. State Chem. **29**, 2, 227 (1979).
- [4] М.В. Мохосоев, Ж.Г. Базарова. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. Наука, М. (1990). 256 с.
- [5] T. Esaka, T. Mina-ai. Solid. State Ionics **57**, 3–4, 319 (1992).
- [6] T. Esaka, R. Tachibana, S. Takai. Solid State Ionics **92**, 1–2, 129 (1996).
- [7] S. Takai, K. Suginura, T. Esaka. Mater. Res. Bull. **34**, 2, 193 (1999).
- [8] M. Suszynska, B. Macalik, M. Nikl. Rad. Eff. Def. Sol. **150**, 1–4, 35 (1999).
- [9] M. Suszynska, B. Macalik, M. Nikl. J. Appl. Phys. **86**, 2, 1090 (1999).
- [10] H. Huang, W. Li, X. Feng, P. Wang. Phys. Stat. Sol. (a) **187**, 2, 563 (2001).
- [11] Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. Термостимулированная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. Наука, М. (1991). 248 с.
- [12] Y. Zhang, N.A.W. Holtzwarth, R.T. Williams. Phys. Rev. B **57**, 20, 12 738 (1998).
- [13] О.В. Иванов, А.П. Находнова, В.Н. Кривобок. ЖНХ **27**, 3, 587 (1982).
- [14] E. Auffrau, I. Dafinei, P. Lecoq, M. Schneegans. Rad. Eff. Def. Sol. **135**, 1–4, 343 (1995).
- [15] M. Nikl, K. Nitsch, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Montecchi, B. Borgia, I. Dafinei, M. Diemoz, M. Martini, E. Rosetta, G. Spinolo, A. Vedda, M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, O. Yarolimek, P. Reiche. J. Appl. Phys. **82**, 11, 5758 (1997).
- [16] A. Annenkov, E. Auffrau, M. Korznik, P. Lecoq. Phys. Stat. Sol. (a) **170**, 1, 47 (1998).
- [17] L. Nagornaya, A. Apanasenko, I. Tupitsina. Proc. Intern. Conf. SCINT-95. Delft, The Netherlands. Delft University Press (1996). P. 299.
- [18] M. Martini, E. Rosetta, G. Spinolo, A. Vedda, M. Nikl, K. Nitsch, I. Dafinei, P. Lecoq. J. Luminescence **72–74**, 689 (1997).
- [19] A.E. Nosenko, V.N. Shevchuk. Rad. Eff. Def. Sol. **134**, 1–4, 251 (1995).
- [20] O. Lim, X. Feng, Z. Man, Z. Shi, Q. Zhang. Phys. Stat. Sol. (a) **181**, R1 (2000).
- [21] Е.Г. Реут. ФТТ **23**, 8, 2514 (1981).
- [22] I.M. Сольский, А.С. Волошиновский, Р.В. Гамерник, А.С. Крочук, З.А. Хапко. УФЖ **46**, 8, 881 (2001).
- [23] V.V. Laguta, J. Rosa, M.I. Zaritskii, M. Nikl, Y. Usuki. J. Phys.: Condens. Matter. **10**, 7293 (1998).
- [24] R.T. Williams, K.B. Ucer, G. Xiong, H.M. Yochum, L.G. Grigorjeva, D.K. Millers, G. Corradi. Rad. Eff. Def. Sol. **155**, 1–4, 265 (2001).