

05

Электролюминесценция керамики (Pb_{0.91}La_{0.09})(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ с нанополярной структурой

© С.А. Садыков, А.Ш. Агаларов, С.Н. Каллаев,
С.М. Алиева, К. Борманис

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия
Институт физики Дагестанского НЦ РАН, Махачкала, Россия
Институт физики твердого тела Латвийского университета, ЛМ-1063, Рига
E-mail: ssadyk@yandex.ru

Поступило в Редакцию 28 июля 2011 г.

В релаксорной керамике PLZT обнаружена электролюминесценция, индуцированная переполаризацией, которая имеет ярко выраженный дискретный характер. Показано, что такая особенность свечения обусловлена переориентациями полярных нанобластей в сильном импульсном электрическом поле в области размытого фазового перехода. Определены временные и температурные зависимости интенсивности электролюминесценции.

В последние годы повышенный интерес проявляют к сегнетокерамическим соединениям, в которых легирование ниже определенной температуры приводит к нарушению дальнего порядка, а упорядоченные полярные области имеют размеры порядка 10–100 нм [1]. Материалы с таким малым корреляционным радиусом флуктуаций поляризации называют сегнеторелаксорами — сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом. Характерной особенностью этих материалов является то, что в области размытого фазового перехода возникают хаотически расположенные по объему кристалла наноразмерные полярные области, окруженные параэлектрической фазой (нанополярная структура), которая препятствует слиянию этих областей и образованию сегнетоэлектрических доменов [2]. Соединение PLZT относится к семейству оптических керамических соединений и является типичным представителем материалов с релаксорным поведением [3]. Согласно [4], в сегнеторелаксорной керамике PLZT при комнатной температуре реализуется ближний порядок поляризации (нанополярные области),

т. е. в отсутствие внешнего электрического поля статическая доменная структура не образуется.

Гетерофазное состояние в области размытого фазового перехода и сверхмалые размеры нанополярных областей в релаксорных сегнетоэлектриках приводят к тому, что почти все важнейшие электрофизические характеристики этих материалов испытывают аномалии, не свойственные модельным сегнетоэлектрикам [5,6]. Исследования переключения поляризации наноструктурной керамики PLZT в переменных низкочастотных электрических полях показали [6], что в ней формируется двойная петля гистерезиса и наблюдается температурный гистерезис диэлектрической проницаемости. Обнаруженные аномалии связываются с действием деполяризующих полей, создаваемых связанными зарядами на межфазных границах. Следует ожидать, что специфика эволюции полидоменных наноструктур в керамике PLZT окажет значительное влияние и на люминесцентные характеристики, поскольку изменение доменной структуры в сегнетоактивных средах в переменных электрических полях сопровождается наряду с другими нелинейными явлениями люминесценцией.

В работе проведены исследования температурных зависимостей интенсивности I_{irrad} электролюминесценции и ее связь с интегральными характеристиками переключения поляризации керамики PLZT при воздействии однополярного высоковольтного импульса напряжения с регулируемой скоростью. Испытания проводились на высоковольтной установке при скорости нарастания электрического поля $\dot{E} = 0.1 \text{ kV}/(\text{mm} \cdot \mu\text{s})$ по методике, описанной в [7].

Исследовались образцы многокомпонентной системы $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ — PLZT, полученного методом горячего прессования. Образец PLZT в форме пластины имел размеры $10 \times 9 \times 1.1 \text{ mm}$. Серебряные электроды были нанесены без закраин методом вжигания. Импульсы излучения регистрировались фотоумножителем ФЭУ-79 (область максимальной спектральной чувствительности 420–550 nm), перед выходным окном которого образец располагался торцевой стороной. Измерения проведены в температурном интервале от 0 до 60°C, включающем температуру $T_m \approx 60^\circ\text{C}$, при которой наблюдается максимум диэлектрической проницаемости PLZT 9/65/35 [8]. С целью исключения свечения, вызываемого микроразрядами в приэлектродных областях, образец помещался в силиконовое масло.

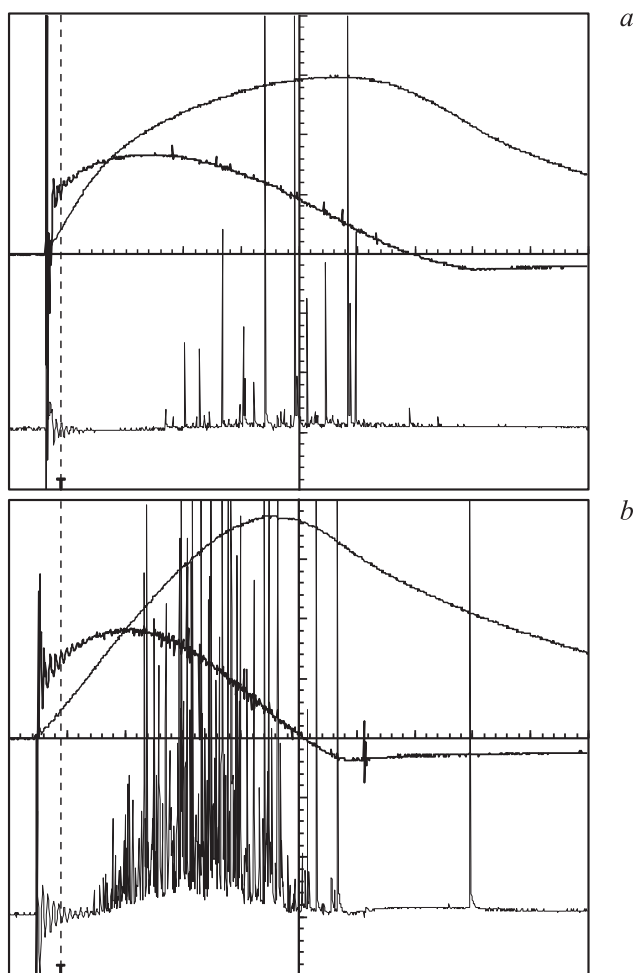


Рис. 1. Корреляция импульсов люминесценции с напряжением (верхние кривые) и током переключения (средние кривые) для керамики PLZT 9/65/35. Цена деления: по времени — $10 \mu\text{s}/\text{div}$, по напряжению — $0.8 \text{ kV}/\text{mm}$. T : 0°C (*a*), 40°C (*b*)

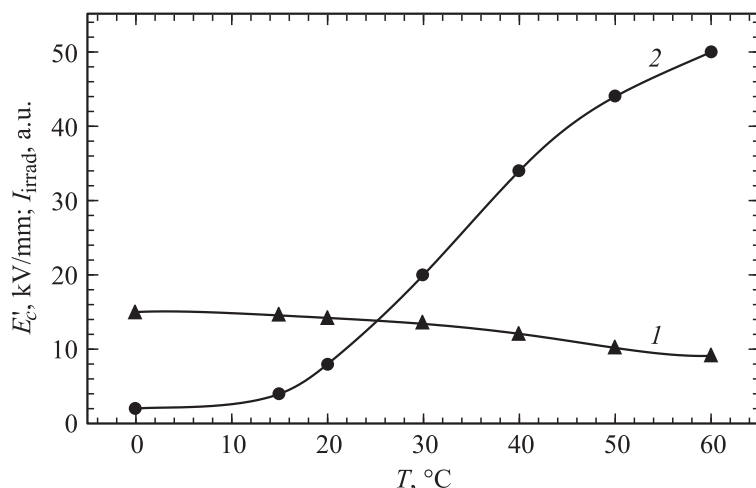


Рис. 2. Температурные зависимости динамического коэрцитивного поля E'_c (1) и амплитудного значения интенсивности I_{irrad} свечения (2) керамики PLZT 9/65/35.

Осциллограммы свечения керамики PLZT, представленные на рис. 1, имеют, по крайней мере, две отличительные особенности: свечение имеет ярко выраженный дискретный характер, который проявляется в форме множества последовательных отдельных вспышек; интегральная интенсивность свечения I_{irrad} существенно возрастает с температурой по мере увеличения в гетерофазе объема неполярных областей.

На рис. 2 приведены температурные зависимости критического поля старта доменных переориентаций E'_c (динамическое коэрцитивное поле), соответствующего времени начала разгорания свечения, и интегральной интенсивности свечения I_{irrad} , определенной приближенно путем усреднения амплитуд отдельных пиков свечения.

Рост интегральной интенсивности свечения I_{irrad} вызван увеличением как амплитуды отдельных вспышек, так и их количества за время переключения. Аналогичный результат для сегнетоэлектрического релаксора был получен, в частности, в [9] при исследовании электролюминесценции магнониобата свинца выше температуры заморзания в режиме гетеродирования возбуждающих синусоидальных

электрических полей на частотах звукового диапазона. Фотоимпульсы свечения, также состоящие из дискретного набора излучательных линий, имели многоступенчатый вид, связанный с каскадным ростом и трансформацией отдельных переключающихся полярных областей в сильных нарастающих электрических полях. Заметим, что в случае переполаризации кристаллических или керамических сегнетоэлектриков механизмы переключения работают практически параллельно, в результате чего наблюдается один или два суммарных пика большой интенсивности [7,10].

Как и для классических сегнетоэлектриков, E'_c убывает с ростом температуры, указывая на снижение внутренних полей смещения. Интенсивность свечения I_{irrad} при этом возрастает непропорционально изменению поля E'_c . Более того, время установления поляризованного состояния в сильном поле (время переключения $t_s \approx 50 \mu s$), определенное по длительности свечения, сокращается при повышении температуры, т.е. происходит интенсификация формирования и эволюции доменной структуры, что в свою очередь приводит к усилению интенсивности свечения.

На рис. 3 представлена лабиринтная нанодоменная структура зерна керамики PLZT, полученная методом пьезоотклика на АСМ при комнатной температуре ($T < T_m$). „Лабиринтный“ узор из светлых и темных областей в монокристаллическом зерне указывает на существование в отсутствие внешнего поля полярных нанообластей на поверхности керамики с границами, разделяющими области с различными направлениями вектора поляризации. Размеры этих областей от 10 до 200 nm.

Можно предположить, что дискретность свечения PLZT во всем исследованном интервале температур связана с температурными изменениями размеров и количества нанополярных областей. С ростом температуры в объеме керамики происходит разбиение полярных макрообластей на мелкие нанополярные области с увеличением заряженных межфазных границ. При воздействии быстро нарастающего импульсного поля последовательно в процесс формирования и перестройки доменной структуры включаются отдельные микрообласти с характерными критическими полями старта E'_c . Разброс этих областей по внутренним и коэрцитивным полям определяет временной разброс отдельных пиков свечения в целом.

Длительность пиков свечения составляет примерно 0.1–0.5 μs . Если эти времена соответствуют временам переключения нанодоменов или

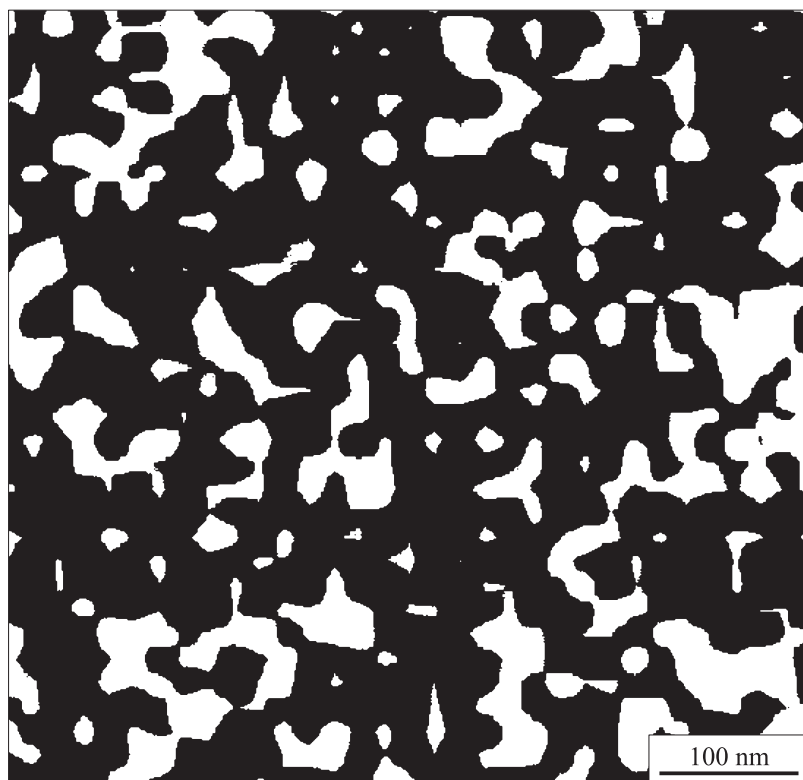


Рис. 3. Лабиринтная нанодоменная структура зерна керамики PLZT.

отдельных нанообластей в керамике, то можно утверждать о доменном механизме переключения, как в нанокристаллах, динамика которого ограничена скоростью зародышеобразования [11].

Из приведенных экспериментальных результатов следует, что люминесценция связана исключительно с возбуждением электронной системы и, прежде всего, с изменением энергетического состояния электронов, закрепленных на доменных стенках и других центрах локализации доменов, а не с микрозарядами на дефектах электродов.

При рассмотрении закономерностей излучения света кристаллов BaTiO_3 в [12] указывалось, что внутренние поля $E \approx 4\pi P_s$, (P_s — спонтанная поляризация), обусловленные поляризационным зарядом, могут достигать высоких значений (для BaTiO_2 $E \sim 3 \cdot 10^8$ V/cm), достаточных для искривления зоны, вызывая рождение электронно-дырочных пар. Неоднородность электрического поля, особенно резко выраженная на торцах развивающихся игловидных доменов, увеличивает вероятность туннелирования электронов в зону проводимости. Эти носители заряда могут участвовать в экранировании доменной структуры в PLZT за времена, значительно меньшие времени максвелловской релаксации объемных зарядов. Одновременно протекающие процессы рекомбинации электронно-дырочных пар обуславливают свечение керамики PLZT во время переключения поляризации.

Следует отметить, что в предварительно поляризованном сегнетокерамическом образце при подаче повторного импульса напряжения той же полярности свечение не обнаруживается [7]. Наши эксперименты показывают, что интенсивность электрolumинесценции в релаксационной керамике PLZT возрастает по мере увеличения времени между двумя последующими поляризующими импульсами напряжения и достигает исходного значения. Следовательно, остаточное деполяризующее поле, создаваемое связанными зарядами на межфазных границах, приводит к самопроизвольному распаду полидоменного состояния. Время релаксации этого процесса, определенное из измерений интенсивности электрolumинесценции и диэлектрической проницаемости, составляет ~ 5 min.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-02-96504-р_юг_а) и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“.

Список литературы

- [1] *Burton B.P., Cockayne E.* // Phys. Rev. 1999. V. B60. P. 12542.
- [2] *Cross L.E.* // Ferroelectrics. 1994. V. 151. P. 305–320.
- [3] *Isupov V.A.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1999. V. 213. P. 211–218.
- [4] *Hertling G., Land C.* // J. Amer. Cer. Soc. 1971. V. 54. P. 1–11.
- [5] *Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р.* // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 2. С. 351–358.

- [6] Шур В.Я., Ломакин Г.Г., Румянцева Е.Л. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1293–1297.
- [7] Садыков С.А., Агаларов А.Ш. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 17. С. 32–34.
- [8] Каллаев С.Н., Омаров З.М., Митаров Р.Г. // ЖЭТФ. 2010. Т. 138. В. 3. С. 475–481.
- [9] Крайник Н.Н., Флерова С.А. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 22. С. 57–60.
- [10] Волк Т.Р., Максимова Н.Г., Попов С.А. // Кристаллография. 1985. Т. 30. В. 4. С. 720–725.
- [11] Othom R., Kim J., Ducharme S., Fridkin V.M. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 054109.
- [12] Богатко В.В., Гуро Г.М., Иванчик И.И., Ковтонюк Н.Ф. // ФТТ. 1968. Т. 10. В. 7. С. 2094–2096.