

# Фотодиэлектрический эффект в поликристаллических слоях $Pb_3O_4$

© В.Т. Аванесян, Е.П. Баранова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 декабря 2006 г.)

Представлены результаты исследования влияния светового возбуждения на диэлектрические характеристики поликристаллических слоев ортоплюмбата свинца  $Pb_3O_4$ . Приведены зависимости фотодиэлектрического отклика исследуемых образцов от температуры в интервале частот  $10^2$ – $10^5$  Hz. Определены параметры и энергия активации процесса диэлектрической релаксации. Проявление фотодиэлектрического эффекта интерпретируется в рамках формирования пространственного заряда в объеме полупроводника. Обсуждается роль электронов неподеленной пары, принадлежащих катионам  $Pb^{2+}$ , в исследуемых процессах.

PACS: 73.50.Pz, 77.84.Bw, 81.40.Tv

Сфера применения высокоомных немонокристаллических фотопроводников с различной степенью структурной неупорядоченности непрерывно расширяется. Оксидные структуры системы Pb–O на протяжении уже нескольких десятилетий используются в ведущих исследовательских лабораториях как модельные соединения для изучения структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов, а также процессов дефектообразования [1,2].

Ортоплюмбат свинца (свинцовый сурик)  $Pb_3O_4$  выгодно отличается от монооксида свинца PbO высокой фазовой стабильностью, которая обеспечивает устойчивость свойств этого соединения с течением времени, а также их независимость от внешних воздействий [3]. Дефектные и примесные состояния в высокоомном  $Pb_3O_4$  приводят к возникновению энергетического спектра со сложным характером распределения энергетических уровней локальных состояний в запрещенной зоне, определяющего зарядовое состояние структуры.

Фотодиэлектрический эффект (ФДЭ) определяется изменением действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , обусловленным поглощением излучения соответствующей длины волны видимой области спектра [4].

В работе представлены результаты исследования ФДЭ в высокоомном фотопроводнике  $Pb_3O_4$ , представляющем особый интерес в связи с обнаружением в этом материале аномалий диэлектрических и пироэлектрических свойств [5].

## 1. Эксперимент

Исследования проводились на слоях свинцового сурика со связующим веществом — кремний-органическим лаком, сформированных на стеклянных подложках с проводящим прозрачным слоем  $SnO_2$ . Полученные слои имели толщину  $\sim 0.15$  mm и площадь  $\sim 20$  cm<sup>2</sup>, в качестве верхнего электрода использовался аквадаг.

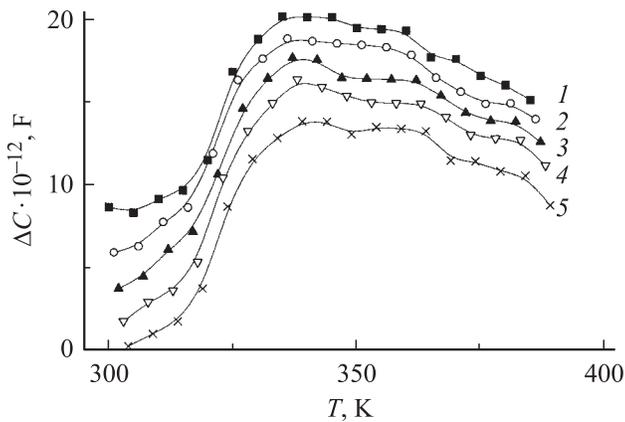
Определение диэлектрических характеристик слоев  $Pb_3O_4$  осуществлялось в слобом переменном поле с использованием измерителя иммитанса E7-20 в интервале частот  $10^2$ – $10^5$  Hz, точность измерений составляла 0.1%. Освещение белым светом проводилось через пленку  $SnO_2$  в продольном режиме, интенсивность освещения составляла  $25 \mu Wt/cm^2$ . Температура исследуемых образцов изменялась в пределах 293–400 K. Измерения выполнялись в режиме линейного нагрева со скоростью 0.8 K/min, точность определения температуры составляла  $\pm 0.5$  K.

## 2. Результаты и их обсуждение

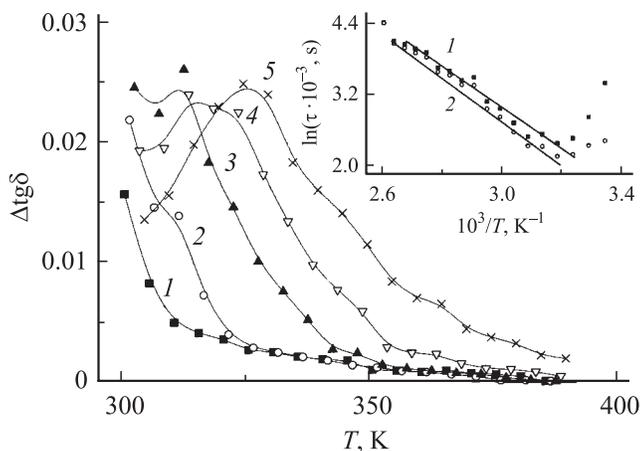
При световом возбуждении слоев  $Pb_3O_4$  в видимом диапазоне наблюдается увеличение емкости  $C$  (а следовательно, и диэлектрической проницаемости) и диэлектрических потерь. Температурные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь  $tg \delta$  образцов обнаруживают высокую чувствительность к освещению (рис. 1, 2).

Частотная зависимость емкости в темновом и световом режимах измерения характеризуется отрицательной дисперсией, более заметной в области низких значений частоты. В начальной области исследуемого диапазона частот наблюдается хорошее разделение кривых фотоемкости и темновой емкости. С ростом частоты это различие уменьшается и практически нивелируется в высокочастотной области независимо от уровня освещенности. Максимальное значение фотоемкости также соответствует области низких частот. Таким образом, в поликристаллических слоях  $Pb_3O_4$  наблюдается низкочастотный фотоемкостный эффект.

В режиме фотовозбуждения повышение температуры приводит к снижению диэлектрических потерь (рис. 2) на низкой частоте измерения и смещению их максимального уровня в высокотемпературную область. Однако в области низких значений температуры с повышением



**Рис. 1.** Температурная зависимость изменения емкости при освещении слоя  $Pb_3O_4$  для разных значений частоты измерения.  $f$ , kHz: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 20.



**Рис. 2.** Температурная зависимость изменения  $tg \delta$  при освещении слоя  $Pb_3O_4$  для разных значений частоты измерения. 1–5 — то же, что на рис. 1. На вставке — температурная зависимость времени диэлектрической релаксации в темновом (1) и световом (2) режимах измерения.

частоты наблюдается возрастание величины потерь (кривые 3–5). Приведенные результаты устанавливают также температурное гашение ФДЭ в области  $T > 340$  К.

На вставке к рис. 2 приведены зависимости времени релаксации ФДЭ от обратной температуры в полулгарифмическом масштабе для темнового и светового режимов измерения. Полученные кривые хорошо аппроксимируются выражением  $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$ , что указывает на термоактивационный характер исследуемого эффекта. Рассчитанные значения энергии активации процесса диэлектрической релаксации  $\Delta E \sim 0.35$  eV по порядку величины совпадают с данными, полученными при анализе процесса переноса заряда в переменном электрическом поле.

Вид температурных зависимостей изменений  $\Delta C$  и  $\Delta tg \delta$ , а также их смещение с частотой подтверждает релаксационный характер дополнительной поляри-

зации оптически возбужденного поликристаллического слоя  $Pb_3O_4$ , отвечающий распределению времен релаксации для гетерогенного фотодиэлектрика. Наблюдаемую частотную дисперсию диэлектрических коэффициентов можно связать с поляризацией пространственного заряда, представляющего собой электрическую неоднородность, возникающую в материале и приводящую к диэлектрическим потерям. Формирование пространственного заряда обуславливается участием примесей и дефектов кристаллической решетки или межслойной поляризацией поликристаллической системы с распределением релаксаторов недебаевского типа.

Центры прилипания основных носителей обычно оказывают сильное влияние на характеристики неравновесных процессов в полупроводниках, в частности при их фотовозбуждении. В качестве факторов, стимулирующих появление локальных центров в структуре  $Pb_3O_4$ , могут выступать, в частности, состояния неподеленных электронных пар, принадлежащие катионам двухвалентного свинца  $Pb^{2+}$ , или дефекты, образованные их присутствием. Анализ результатов исследования ЭПР и данных расчета зонной структуры [6] указывает на то, что ионы  $Pb^{2+}$  могут действовать как мелкие дырочные ловушки, образуя центры  $Pb^{3+}$  на позициях  $Pb^{2+}$  вблизи верхнего края валентной зоны.

В этом случае одним из вероятных процессов ФДЭ, наблюдаемого в  $Pb_3O_4$ , является переход катионов  $Pb^{2+}$ , обладающих неподеленной электронной парой, в метастабильное состояние  $Pb^{2+}$  при неравновесном световом возбуждении в нормальных условиях [7]. Длительное световое возбуждение исследуемых слоев приводит к потемнению их поверхности, связанному с увеличением коэффициента поглощения. Затравочным механизмом такого фотопотемнения может являться вызванный светом уход электронов из связывающих состояний или из состояний неподеленной электронной пары, формирующей валентную зону [8].

## Список литературы

- [1] V.A. Izvozchikov, G.A. Bordovskii, V.T. Avanesyan, V.A. Bordovskii. Phys. Stat. Sol. **49**, K 173 (1978).
- [2] J.R. Gavarrri, D. Wegel. C.R. Acad. Sci. Paris **275** C, 1267 (1972).
- [3] В.А. Извозчиков, О.А. Тимофеев. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Энергия, Л. (1979). 144 с.
- [4] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, S.A. Potachov. Wiley encyclopedia of electrical and electronics online, photodielectric effect. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (2001). 44 p.
- [5] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii. J. Non-Cryst. Sol. **351**, 2849 (2005).
- [6] А.А. Буш, К.Е. Каменцев, М.В. Провоторов, Т.Н. Трушкова. ФТТ **46**, 1668 (2004).
- [7] J. Robertson, W.L. Warren, B.A. Tuttle. Appl. Phys. Lett. **63**, 1519 (1993).
- [8] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, S.A. Potachov. J. Non-Cryst. Sol. **305**, 136 (2002).