

Фотоиндуцированные центры в оптически прозрачной PLZT(8/65/35)-керамике

© Ю.Л. Максименко, М.Д. Глинчук, И.П. Быков

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,
252680 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 9 апреля 1997 г.)

Методом ЭПР исследовались фотоиндуцированные центры в номинально чистой и допированной Cu, Mn, Fe, Co (0.1, 0.01%) оптически прозрачной керамике PLZT(8/65/35) при температуре 24 К. Наблюдались фотоиндуцированные спектры ЭПР с $g_{\text{eff}} = 1.995$ и 1.94, обусловленные ионами Pb^{3+} и Ti^{3+} соответственно, и с $g_{\text{eff}} = 2.015$, который может принадлежать F -центру — электрону на вакансии кислорода. Изучено влияние нагрева и допирования образцов на интенсивность спектров ЭПР. Анализ полученных результатов позволил обосновать модели фотоиндуцированных центров и схему их локальных электронных уровней.

Оптически прозрачная керамика $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ (PLZT(8/65/35)) является одним из наиболее интенсивно изучаемых сегнетоэлектрических материалов. Неугасающий в течение многих лет интерес обусловлен как совокупностью необычных сегнето-, пьезо- и оптических свойств, так и возможностью использования этих материалов в разнообразных устройствах электронной техники [1,2]. В частности, оптически прозрачная PLZT-керамика является прекрасной средой для накопления генерируемой светом информации [3]. Это явление связано с захватом индуцированных светом носителей электронными центрами. Выяснение природы этих центров интересно как с научной, так и с технической точки зрения, так как позволит управлять процессом накопления информации. С другой стороны, свойства PLZT можно существенно менять введением даже незначительного количества примесей. Например, добавка 1% меди или других ионов металлов 3d-группы сдвигает температуру максимума диэлектрической проницаемости T_m в PLZT(8/65/35) на 50–55° [4]. Этот сдвиг может быть следствием того, что примеси уменьшают вводимый лантаном избыточный заряд и создаваемые им случайные поля [5], которые, как известно, понижают T_m [6]. Можно было ожидать, что введение примесей повлияет на количество центров захвата фотоносителей и приведет к изменению их природы, например, из-за перезарядки примесей. Это в свою очередь приведет к изменению случайных полей, которые существенно определяют свойства PLZT(8/65/35), так как этот материал является сегнетоэлектриком релаксорного типа [6,7]. Несмотря на очевидную важность изучения фотоиндуцированных центров, информация о них ограничена. В частности, в PLZT наблюдались два фотоиндуцированных центра, которые были идентифицированы как Pb^{3+} и Ti^{3+} (см. [8], а также [9]).

В настоящей работе методом ЭПР проведено исследование фотоиндуцированных центров в номинально чистой и допированной примесями горячепрессованной керамике PLZT(8/65/35). Показано, что введение приме-

сей существенно влияет на фотоиндуцированные центры. Обсуждаются их природа и создаваемые ими локальные электронные уровни в запрещенной зоне PLZT.

1. Детали эксперимента

Образцы номинально чистой и допированной в количестве 0.1, 0.01 wt.% одним из оксидов металлов 3d-группы (Cu, Mn, Fe, Co) оптически прозрачной керамики PLZT(8/65/35) были приготовлены методом двухстадийного горячего прессования [4]. Образцы представляли собой полированные пластины размером 4×2 mm и толщиной 0.5 mm. Спектры ЭПР измерялись JES-спектрометром X-диапазона с оксфордской температурной приставкой ESR-9, которая позволяла изменять температуру в пределах от 4.2 до 300 К. Подсветка проводилась ртутной лампой высокого давления с набором фильтров с узкими полосами пропускания на длинах волн $\lambda = 546, 491, 405, 365$ nm двумя различными способами. При первом способе образцы подсвечивались в течение 1 min при комнатной температуре и после прекращения подсветки быстро охлаждались в течение 30 s до $T = 24$ К. При втором способе образцы подсвечивались в течение 1 min непосредственно при температуре измерения спектров ЭПР $T = 24$ К.

2. Спектры ЭПР

1) Номинально чистые образцы. В образцах, облученных светом при комнатной температуре, возникают два спектра ЭПР, положение которых $g_{\text{eff}} = 1.995$ и 1.94 совпадает с наблюдавшимися фотоиндуцированными спектрами ионов Pb^{3+} и Ti^{3+} [8,9]. В образцах, облученных при низкой температуре, кроме этих двух центров впервые обнаружен новый спектр ЭПР, положение которого описывается $g_{\text{eff}} = 2.015$. Наиболее интенсивные спектры наблюдались при подсветке светом с длиной волны $\lambda = 365$ nm. На рис. 1 представлены спектры ЭПР в необлученных (кривая 1), а также облученных при комнатной темпера-

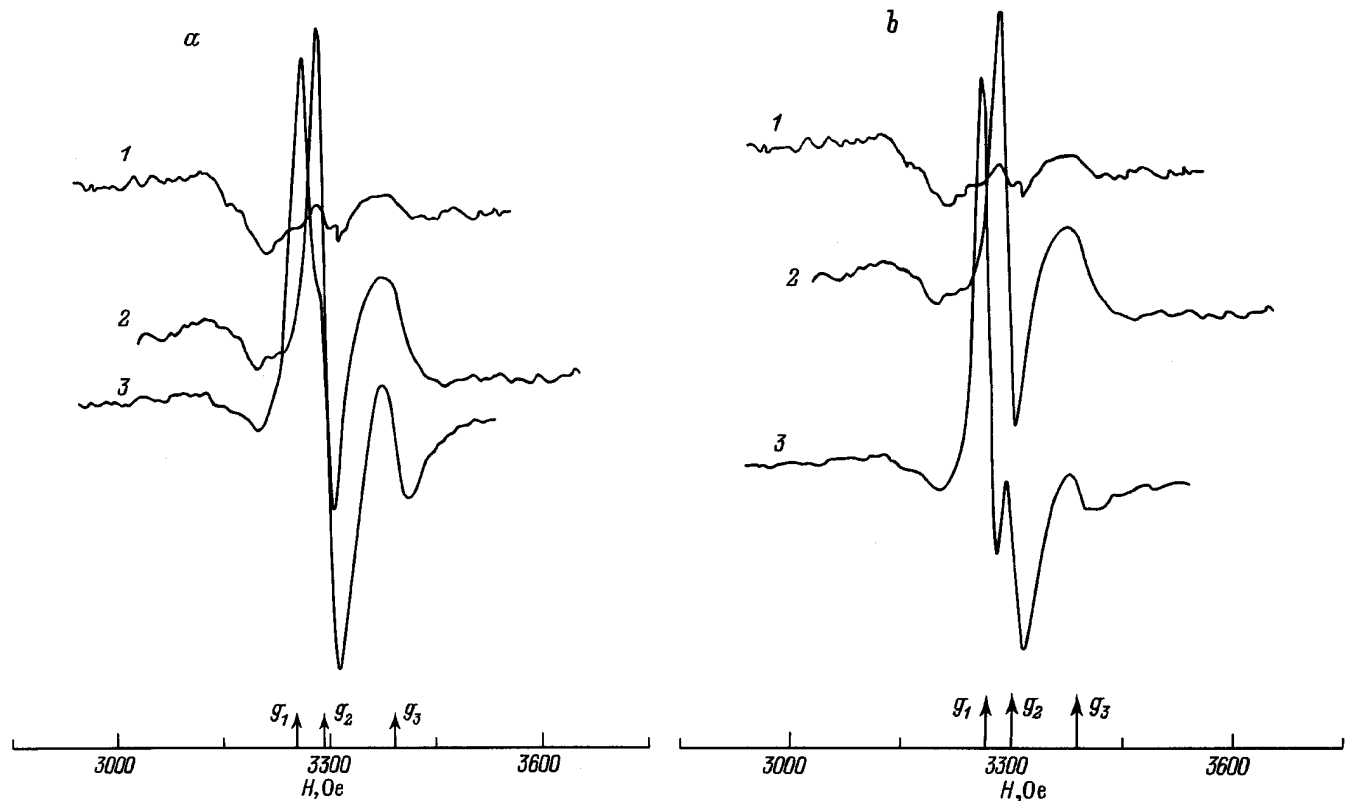


Рис. 1. ЭПР-спектры в номинально чистой керамике PLZT(8/65/35) при $T = 24$ К, $\nu = 9.2165$ без предварительного нагрева образца до 120 К (*a*) и после него (*b*). 1 — до подсветки, 2, 3 — после подсветки при $T = 290$ (2) и 24 К (3) соответственно; $g_1 = 2.015$, $g_2 = 1.995$, $g_3 = 1.94$.

туре $T = 290$ (кривая 2) и 24 К (кривая 3) без и с предварительным нагревом образца до $T = 120$ К (рис. 1, *a* и *b* соответственно). Нагрев образцов проводился для оценки глубины залегания локальных уровней, связанных с фотоиндуцированными центрами. Измерены спектры ЭПР в образцах PLZT, нагретых до разных температур вплоть до $T = 300$ К с последующим быстрым охлаждением до $T = 24$ К, при которой записывался спектр. Оказалось, что нагрев по-разному влияет на спектры ЭПР в образцах, облученных при $T = 290$ (рис. 2, *a*) 24 К (рис. 2, *b*). Видно, что в первом случае нагрев практически не изменяет спектров ЭПР и оба фотоиндуцированных центра Pb^{3+} и Ti^{3+} остаются стабильными вплоть до комнатной температуры. Фотоиндуцированные центры, возникшие при низкотемпературной подсветке, оказались менее стабильными: интенсивность всех линий спектра уменьшалась уже при $T = 120$ К, а при $T = 150$ К линия Ti^{3+} исчезала, а линия Pb^{3+} уменьшалась по интенсивности в 2 раза и оставалась неизменной до комнатной температуры. Линия с $g_{\text{eff}} = 2.015$ наблюдалась до температуры 200 К, но значительно изменялась по интенсивности (рис. 2, *b*) и при $T > 200$ К не наблюдалась. Из зависимости интегральных интенсивностей линий фотоиндуцированных центров от температуры (рис. 3) видно, что при низких температурах наиболее интенсивны спектры Pb^{3+} , тогда

как при $80 < T < 150$ К — спектры с $g_{\text{eff}} = 2.015$. Спектры Ti^{3+} при всех температурах наименее интенсивные.

2) Влияние примесей на спектры ЭПР фотоиндуцированных центров. Спектры ЭПР Fe, Cu, Mn в образцах горячепрессованной керамики PLZT(8/65/35) наблюдались ранее [10–12]. Было показано, что эти спектры обусловлены ионами Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} . Установлено, что зарядовое состояние этих примесей зависит от концентрации лантана в PLZT(x /65/35). Так, например, интенсивность спектров ЭПР Mn^{2+} увеличивалась, а Mn^{4+} уменьшалась с ростом концентрации лантана [13]. Таким образом, введенные примеси участвуют в компенсации избыточного заряда лантана. Можно было ожидать, что фотоиндуцированные центры также должны быть чувствительными к вводимым примесям. Опыт подтвердил это предположение. Оказалось, что в образцах PLZT(8/65/35), допированных 0.01% Fe или Cu или Mn, все линии фотоиндуцированных спектров сохраняются, но их интенсивность существенно уменьшается. Изменение спектров при нагреве образца аналогично поведению спектров недопированных образцов. Иное поведение спектров ЭПР обнаружено в образцах, допированных Co. Во-первых, линия ЭПР с $g_{\text{eff}} = 2.015$ не наблюдается даже при подсветке при низких температурах. Во-вторых, при нагреве интенсивность линий ЭПР двух оставшихся

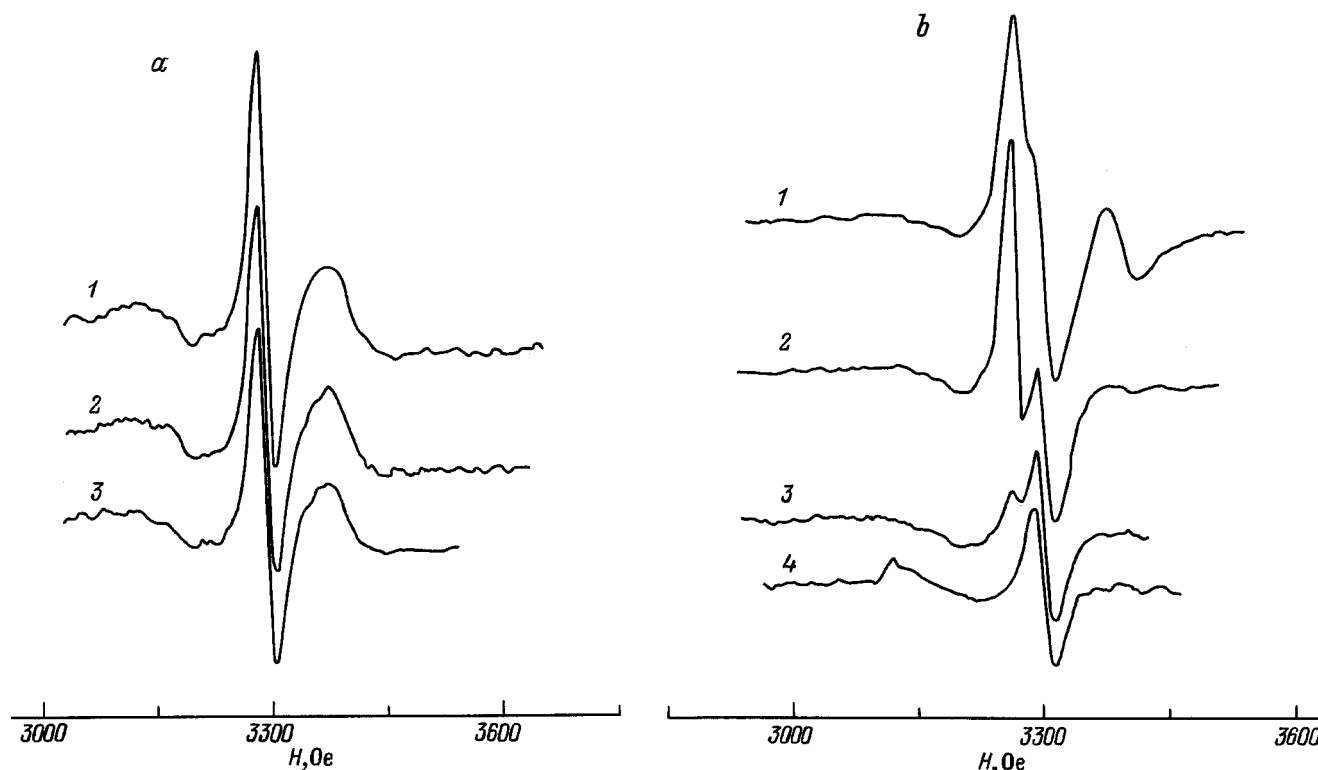


Рис. 2. ЭПР-спектры номинально чистой керамики PLZT(8/65/35) при $T = 24$ К, $\nu = 9.2165$. Подсветка при $T = 290$ (a) и 24 К (b). Температура нагрева образца T_h (К): a) 1 — 23, 2 — 130, 3 — 285; b) 1 — 23.4, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 220.

центров (Pb^{3+} и Ti^{3+}) остается неизменной не только в образцах, облученных при комнатной температуре, но и в тех, у которых подсветка проводилась при низкой температуре. Последнее существенно отличается от поведения спектров ЭПР фотоиндуцированных центров в недопированных образцах и допированных 0.01% Fe, Cu, Mn. Допирование образца любой из примесей не только уменьшает интенсивность фотоиндуцированных спектров ЭПР, но приводит к их полному исчезновению при концентрации примерно 0.1%.

3. Обсуждение результатов

Впервые обнаруженный в настоящей работе новый спектр ЭПР с $g_{eff} = 2.015$ появляется только в образцах, облученных при низких температурах. Исходя из величины g -фактора, можно предположить, что этот спектр принадлежит электрону либо дырке, локализованным на вакансии кислорода либо свинца соответственно. С другой стороны, величина g_{eff} близка к значению для линии ЭПР Fe^{5+} . Для проверки того, не является ли примесь железа, неизбежно присутствующая во всех Ti-содержащих номинально чистых материалах, причиной появления спектра с $g_{eff} = 2.015$, мы допировали PLZT железом. Однако интенсивность спектра ЭПР рассматриваемого фотоиндуцированного центра осталась неизменной, это подтверждает отсутствие его связи с ионами железа. Не

исключена возможность и локализации дырки на ионах кислорода с возникновением парамагнитного центра O^- , спектры которого соответствуют g -фактору, близкому к наблюдавшемуся в настоящей работе. Однако обычно он исчезает в разных материалах при $T \leq 60-80$ К [14,15], тогда как мы наблюдали этот спектр до $T \approx 200$ К.

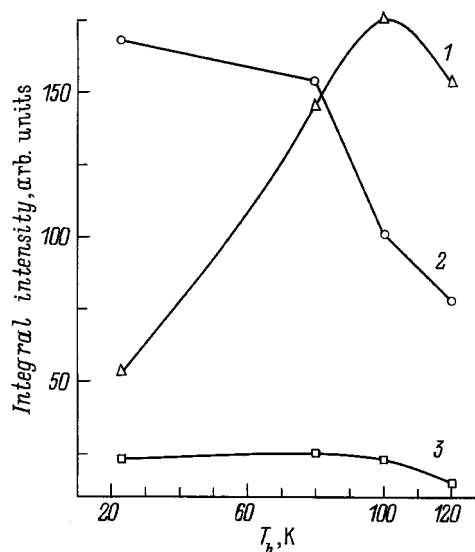


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности ЭПР-спектров фотоиндуцированных центров от температуры нагрева. 1 — F-центр, 2 — Pb^{3+} , 3 — Ti^{3+} .

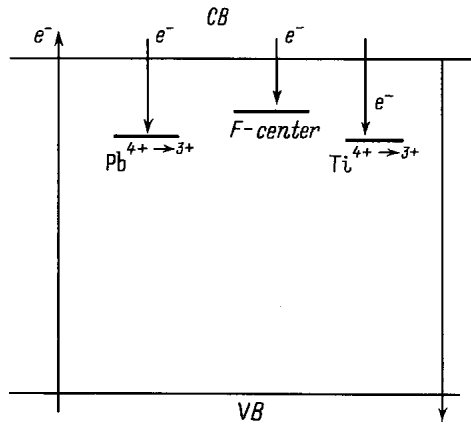


Рис. 4. Схема расположения локальных электронных уровней фотоиндуцированных центров в керамике PLZT(8/65/35). VB — валентная зона, CB — зона проводимости.

Таким образом, можно полагать, что новый фотоиндуцированный центр связан с локализованным на вакансии при низких температурах фотоносителем, т.е. является F -центром. Сохранение интенсивности линий Pb^{3+} и Ti^{3+} до комнатной температуры при высокотемпературной подсветке и изменение интенсивностей всех трех линий при низкотемпературной подсветке (рис. 3) дают основание предположить, что F -центр играет важную роль в перезарядке уровней. Его локальный электронный уровень является, по-видимому, наиболее мелким, в то время как Pb^{3+} и Ti^{3+} создают более глубокие локальные электронные уровни. Появление Ti^{3+} может быть связано с захватом фотоэлектрона ионом Ti^{4+} , расположенным, возможно, вблизи вакансий кислорода. Локальный уровень Pb^{3+} может возникнуть в результате захвата дырки ионом Pb^{2+} , расположенным вблизи вакансий свинца, либо путем захвата электрона ионами Pb^{4+} , которые могут присутствовать в PLZT, как и в PZT [16]. Отметим, что появление ионов Pb^{4+} обычно связано с необходимостью компенсации избыточного отрицательного заряда, обусловленного вакансиями свинца. На рис. 4 показана возможная схема локальных электронных уровней фотоиндуцированных центров в PLZT в предположении, что F -центр связан с электроном, локализованным на вакансии кислорода, а Pb^{3+} -центр связан с электроном, локализованным на Pb^{4+} . Изменения интегральных интенсивностей линий при нагревании (рис. 3) могут свидетельствовать о перезарядке центров с повышением температуры. Отметим, что, поскольку интегральные интенсивности фотоиндуцированных центров и скорости их изменения с температурой существенно отличаются, учет лишь взаимной перезарядки центров не может полностью объяснить поведение интенсивностей линий ЭПР. Можно предположить, что в перезарядке участвуют непарамагнитные центры, природу которых нельзя установить методом ЭПР. Следует подчеркнуть, что интегральные интенсивности спектров ЭПР фотохромных центров достаточно малы, так что

количество этих центров не превышает 50 ppm. Это подтверждает предложенные модели центров, связанных так или иначе с вакансиями свинца либо кислорода. Действительно, в PLZT количество этих вакансий достаточно мало. Например, в PLZT(8/65/35) количество вакансий кислорода порядка 10 ppm [17] из-за необходимости компенсации избыточного заряда La^{3+} . С другой стороны, равновесное количество вакансий свинца и кислорода в PZT может быть значительно больше, так что подсветка должна приводить к появлению в PZT фотоиндуцированных центров, аналогичных центрам в PLZT. Центры Pb^{3+} и Ti^{3+} действительно наблюдались ранее в PZT(53/47) [9]. Отсюда также следует, что возникновение фотоиндуцированных центров не связано с необходимостью компенсации избыточного заряда La^{3+} в PLZT. В этой компенсации принимают участие примеси ионов Mn, Fe, Cu [10–12], замещающие катионные узлы В. Возможно, поэтому мы не наблюдали никаких новых спектров ЭПР фотоиндуцированных центров в допированных образцах PLZT, т.е. свет не менял состояния примесей и не перезаряжал их. С другой стороны, введение примесей, имеющих зарядовое состояние Fe^{4+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} [10–12] связано с возникновением избыточного отрицательного заряда в решетке, что затрудняет появление фотоиндуцированных центров с локализованным электроном, так как они увеличивают избыточный отрицательный заряд. Можно считать, что уменьшение интенсивности спектров Ti^{3+} и F -центра, представляющего собой электрон, локализованный на вакансии кислорода, подтверждает это предположение и свидетельствует в пользу предложенной модели F -центра. С другой стороны, уменьшение интенсивности спектра Pb^{3+} свидетельствует в пользу того, что этот центр возник в результате захвата электрона ионом Pb^{4+} , а не дырки ионом Pb^{2+} , как предложено ранее в [8].

Описанное в разделе 2 необычное влияние Co на спектры ЭПР фотоиндуцированных центров, возможно, связано с особенностями спектра оптического поглощения PLZT(8/65/35), допированного Co. Сохранение фотоиндуцированных центров при нагревании образцов вплоть до комнатной температуры может быть следствием влияния ионов Co на положение локальных электронных уровней в запрещенной зоне и свидетельствует о более сложной структуре дефектов, вблизи которых локализован электрон. Таким образом, необходимо дальнейшее исследование этого интересного явления.

Список литературы

- [1] А.Е. Круминь. Фазовые переходы и их особенности в сегнетоэлектриках. Рига (1984). С. 3–36.
- [2] G.H. Haertling. *Ferroelectrics* **90**, 25 (1987).
- [3] C.E. Lang, P.S. Peersy. *Ferroelectrics* **45**, 25 (1982).
- [4] V.I. Dimza, A.A. Sprogish, A.E. Kapenleks, L.A. Shebanov, A.V. Plaude. *Ferroelectrics* **90**, 45 (1989).

- [5] I.P. Bykov, M.D. Glinchuk, Y.L. Maximenko, L. Yastrabic, J. Rossa. *J. Phys. Chem. Sol.*, in press.
- [6] M.D. Glinchuk, R. Farhi. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 6985 (1996).
- [7] R. Farhi, J.-L. Dellis, J. Dallenès, J.-L. Carpentier, G. Galvarin, A. Morell. *Ferroelectrics* **158**, 277 (1995).
- [8] W.L. Warren, C.H. Seager, E.J. Fribele, D. Dimos. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 21, 2350 (1992).
- [9] W.L. Warren, B.A. Tuttle, P.J. McWhorter, F.C. Rong, E.M. Poindexter. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 5, 482 (1993).
- [10] M.D. Glinchuk, V.V. Skorokhod, I.P. Bykov, V.I. Dimza, E. Chernowskova, T. Kala. *Ferroelectrics Lett.* **18**, 191 (1994).
- [11] I.P. Bykov, M.D. Glinchuk, Y.L. Maximenko, L. Yastrabic, J. Rossa. *Ferroelectrics*, in press.
- [12] V.I. Dimza, Tong-Zheng Jing, Shi-Ying Han, Yunxia Xu, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, V.V. Skorokhod. *Phys. Stat. Sol. (a)* **132**, K-93 (1992).
- [13] M.D. Glinchuk, V.V. Skorokhod, I.P. Bykov, T. Kala. *Ferroelectrics* **131**, 233 (1992).
- [14] E. Possenried, P. Yacobs, O.F. Shirmer. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 4719 (1992).
- [15] V.V. Laguta, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, J. Rossa, L. Yastrabic, R.S. Klein, A.E. Kugel. *Phys. Rev.* **B52**, 10, 52 (1995).
- [16] I.P. Bykov, M.D. Glinchuk, V.V. Skorokhod, V.M. Kurliand, T. Kala. *Ferroelectrics* **127**, 89 (1992).
- [17] T. Isaki, H. Haneda, A. Watanaba, J. Tanaka, S. Shirasaki, K. Tsuji. *J. Cer. Soc. Jap.* **101**, 133 (1993).