

Фотоиндуцированная диэлектрическая проницаемость в молибдате свинца

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

Днепропетровский национальный университет,
49050 Днепропетровск, Украина

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

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 1 марта 2005 г.)

Представлены результаты исследования влияния освещения на диэлектрические свойства монокристаллов молибдата свинца (PbMoO_4). Свет из области собственного поглощения приводит к значительному увеличению низкочастотной диэлектрической проницаемости (фотодиэлектрический эффект — ФДЭ). ФДЭ зависит от температуры и имеет максимальное значение в области 400 К. Диэлектрическая проницаемость устанавливается в течение длительного времени после включения (выключения) света. Определены время релаксации и энергия активации процесса. Обсуждается взаимосвязь ФДЭ с фотопроводимостью кристалла. Предложен возможный механизм ФДЭ в кристаллах PbMoO_4 .

Кристаллы молибдата и вольфрамата свинца (PbMoO_4 , PbWO_4) изоморфны, имеют структуру шеелита, обладают набором сходных физических свойств и относятся к перспективным материалам для изготовления ряда устройств. Так, вольфрамат свинца в настоящее время находит широкое применение в качестве сцинтилляционных счетчиков [1], а молибдат свинца — перспективный акустооптический материал [2]. В последнее время появились сообщения о перспективности использования кристаллов PbMoO_4 для изготовления лазеров, работающих на принципе комбинационного рассеяния света, а также люминесцентных болометров. Поэтому на протяжении длительного периода времени изучению свойств и разработке технологии приготовления высококачественных кристаллов молибдата и вольфрамата свинца уделяется достаточно много внимания. Кристаллы PbMoO_4 и PbWO_4 выращиваются из расплава. Из-за разной упругости паров оксидов свинца, молибдена и вольфрама кристаллы обычно имеют состав, отличающийся от стехиометрического. Кристаллическая решетка содержит большое количество дефектов, концентрация и зарядовое состояние которых сильно зависят от состава шихты и атмосферы, в которой кристаллы выращиваются и отжигаются. Дефекты кристаллической решетки влияют на все параметры кристалла и практически определяют такие свойства как электро- и фотопроводимость, цвет, фотолюминесценция и др. [3,4]. Изучению связи физических свойств с дефектами кристаллической решетки посвящено довольно много исследований [5,6]. В ряде работ установлено, что собственные дефекты кристаллической решетки могут образовывать ассоциаты — парные дефекты различного типа. Не исключается образование и более сложных, протяженных дефектов [7]. Таким образом, монокристаллы PbMoO_4 можно рассматривать как частично разупорядоченную среду, содержащую большое количество разнообразных, в том числе и протяженных, дефектов.

Собственные дефекты и примеси в кристаллах PbMoO_4 образуют сложный спектр электронных состояний в запрещенной зоне. Наиболее полно локализо-

ванные электронные состояния проявляются в спектрах оптического поглощения кристаллов. В частности, характерная желтая окраска кристаллов PbMoO_4 определяется собственными дефектами. Детальное изучение спектров оптического поглощения позволило выявить ряд их особенностей и температурную зависимость. Поведение оптического поглощения следует правилу Урбаха, что связывают с наличием высокой плотности локализованных состояний вблизи краев запрещенной зоны. На состояние локализованных центров сильное влияние оказывают разного рода внешние воздействия. Так, отжиг кристаллов PbMoO_4 в восстановительной среде или вакууме приводит к обесцвечиванию, а в окислительной — к окрашиванию кристаллов в желтый цвет. Разупорядочение кристаллической решетки определяет механизм переноса зарядов в кристаллах молибдата свинца. Исследования электропроводности кристаллов PbMoO_4 показывают, что в области температур ниже 700 К перенос осуществляется электронами (дырками), а при повышении температуры растет ионная составляющая тока [8]. Проведенные исследования электропроводности в слабом и сильном постоянном и слабом переменном электрических полях показывают, что наиболее вероятным механизмом переноса зарядов в области температур ниже 600 К является прыжковый. Прыжки электронов (дырок) могут осуществляться по протяженным кластерам конечного размера [9].

Твердые тела, в которых имеет место фотопроводимость и (или) фотолюминесценция, часто при освещении изменяют диэлектрическую проницаемость, т. е. обладают фотодиэлектрическим эффектом (ФДЭ). На протяжении длительного периода времени ФДЭ интенсивно изучался в кристаллофосфорах [10]. Для объяснения этого эффекта используются два основных механизма. 1 — ФДЭ является следствием фотопроводимости в неоднородном материале и 2 — ФДЭ отражает действительное изменение поляризуемости среды путем фотовозбуждения неких центров. Помимо этих двух механизмов в работе [11] также теоретически показана возможность возникновения ФДЭ в неупорядоченных полупроводниках.

Как уже упоминалось, кристаллы PbMoO_4 представляют собой частично разупорядоченную среду, обладающую фотопроводимостью и фотолюминесценцией. Эти особенности кристаллов дают основание предполагать возможность влияния освещения на их диэлектрические свойства.

1. Эксперимент

Исследования выполнены на кристаллах молибдата свинца, выращенных из расплава методом Чохральского. Шихта для выращивания готовилась по обычной методике твердотельного синтеза из тщательно перемешанной смеси оксидов свинца и молибдена особой степени чистоты, взятых в близком к стехиометрии соотношении. Кристаллы были оптически прозрачны, однородны и имели желтую окраску. Из кристаллов готовились образцы в виде плоско-параллельных пластин толщиной 1–3 мм с большой плоскостью (001) (образцы первого типа). На полированные грани образцов наносились платиновые электроды. Один из электродов изготавливался полупрозрачным с пропусканием света $\sim 20\%$. Кроме того, для отдельных экспериментов использовались образцы в виде параллелепипедов, все грани которых были полированы (образцы второго типа). Плотные платиновые электроды наносились на плоскости (001). Емкость и проводимость образцов измерялись в слабом переменном поле мостовым методом в диапазоне частот 200 Hz–20 kHz. Температура образцов при измерениях варьировалась в интервале 300–450 К. Освещение производилось белым или монохроматическим светом через полупрозрачный электрод (для образцов первого типа), либо через боковую грань перпендикулярно электродам (для образцов второго типа). Интенсивность освещения составляла $5\text{--}7 \mu\text{W cm}^{-2}$.

2. Результаты и их обсуждение

Некоторые результаты измерения влияния освещения на диэлектрическую проницаемость кристалла молибдата свинца для различных значений частоты измерительного поля и температуры представлены в таблице.

Влияние освещения на диэлектрическую проницаемость и удельную электропроводность кристаллов PbMoO_4 , $d = 0.8 \text{ mm}$

$F, \text{ Hz}$	300		500		1000	
	300	400	300	400	300	400
$T, \text{ K}$	300	400	300	400	300	400
ε_d	38	59	37	45	35	40
ε_l	45	168	39	89	36	47
$\Delta\varepsilon$	7	109	2	44	1	7
$\sigma_d, 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	5.4		5.4		5.3	
$\sigma_l, 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	13.5		12.9		9.5	
$\Delta\sigma, 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	8.1		7.5		4.2	

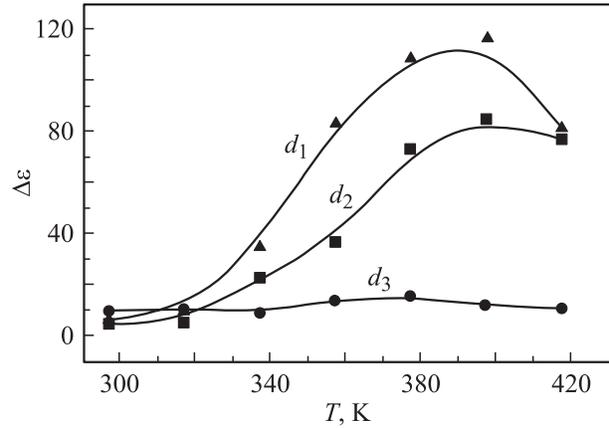


Рис. 1. Зависимость фотоэлектрического эффекта от температуры для образцов PbMoO_4 разной толщины: $d_1 = 0.8 \text{ mm}$, $d_2 = 1.5 \text{ mm}$, $d_3 = 2.7 \text{ mm}$. $F = 300 \text{ Hz}$.

Величина диэлектрической проницаемости неосвещенного образца (ε_d) близка к справочной, слабо зависит от температуры и частоты измерительного поля. При освещении образца белым светом наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости (ε_l), измеренной на низкой частоте. Значение $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_l - \varepsilon_d)$ составляет несколько единиц при комнатной температуре, а вблизи 400 К $\Delta\varepsilon$ более чем в 2 раза превышает значение ε_d . Влияние света на ε имеет место только при низких частотах. Так, при 1 kHz $\Delta\varepsilon$ мало, а на частотах, превышающих 2 kHz, практически равно нулю. Таким образом, в кристаллах молибдата свинца наблюдается низкочастотный ФДЭ. При освещении образцов имеет место также изменение их проводимости ($\Delta\sigma = \sigma_l - \sigma_d$), где σ_l и σ_d — удельная электропроводность образца при освещении и в темноте, соответственно.

Величина ФДЭ зависит от толщины образца, температуры, частоты измерительного поля, времени освещения и других факторов. Зависимость $\Delta\varepsilon$ от температуры для образцов разной толщины, измеренная в режиме, близком к стационарному ($\Delta\varepsilon \sim 0.8\Delta\varepsilon_{\text{st}}$), представлена на рис. 1, из которого видно, что ФДЭ растет с уменьшением толщины кристалла. В области температур $\sim 400 \text{ K}$ $\Delta\varepsilon(T)$ приходит через размытый максимум. Для установления стационарного значения изменения $\Delta\varepsilon$ после начала освещения необходимо длительное время (рис. 2).

Величина $\Delta\varepsilon$ устанавливается со временем при включении света в соответствии с соотношением $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{\text{st}}(\gamma - \exp(-t/\tau_e))$ ($\Delta\varepsilon_{\text{st}}$ — установившееся значение $\Delta\varepsilon$, τ_e — время релаксации процесса). После включения света процесс восстановления также идет по экспоненте с тем же временем релаксации. Величина γ различается для разных образцов и их предыстории и составляет 1.1–1.2. Отклонение γ от единицы может быть обусловлено двумя причинами: 1) процесс не точно описывается экспонентой, 2) проявляется погрешность

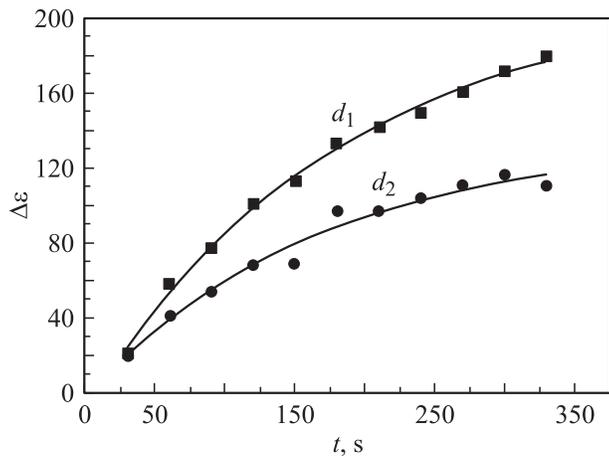


Рис. 2. Изменение диэлектрической проницаемости со временем после включения света для образцов разной толщины: $d_1 = 0.8 \text{ mm}$, $d_2 = 1.5 \text{ mm}$. $T = 100^\circ\text{C}$. $F = 300 \text{ Hz}$.

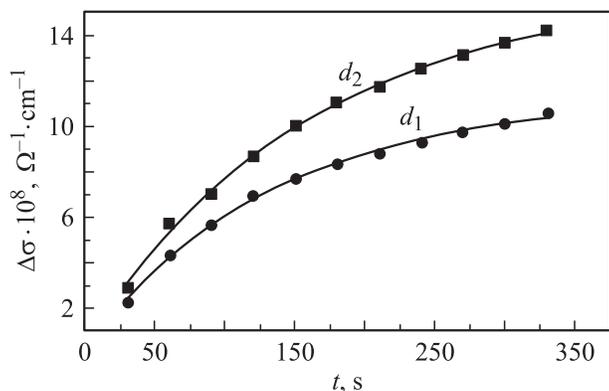


Рис. 3. Изменение удельной электропроводности со временем после включения света. Образцы и условия измерений те же, что и на рис. 2.

эксперимента, которая может быть связана с неоднородным поглощением света в кристалле. Предполагаем, что величина времени релаксации имеет погрешность измерений, такую же, как и γ . Временные зависимости $\Delta\epsilon$ и $\Delta\sigma$ качественно одинаковы. Исследование кинетики процесса изменения $\Delta\epsilon$ и $\Delta\sigma$ было проведено на кристаллах разной толщины d (рис. 2 и 3). Установлено, что времена релаксации τ_ϵ составляют $(180 \pm 25) \text{ s}$ и $(170 \pm 30) \text{ s}$, а τ_σ — $(130 \pm 50) \text{ s}$ и $(160 \pm 50) \text{ s}$ для образцов $d_1 = 0.8 \text{ mm}$ и $d_2 = 1.5 \text{ mm}$ соответственно. Если учесть длительность процесса измерений и необходимость перед каждым повторным измерением возвращать образец в равновесное состояние, что очень трудно контролировать, то полученные значения времен релаксации τ_ϵ и τ_σ можно считать одинаковыми и не зависящими от толщины кристалла. С ростом температуры времена релаксации τ_ϵ и τ_σ экспоненциально уменьшаются. На рис. 4 представлены зависимости логарифмов времен релаксации фотопроводности (τ_σ) и ФДЭ (τ_ϵ) как функции обратной температуры. Из рисунка

видно, что эти зависимости достаточно хорошо можно аппроксимировать соотношением $\ln \tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$. Таким образом, процессы изменения ФДЭ и фотопроводности имеют активационный характер с энергией активации ΔE (k — постоянная Больцмана). Из температурной зависимости времени релаксации τ_ϵ и τ_σ можно оценить энергии активации этих процессов. Значения энергий активации для процессов ФДЭ и проводимости, полученные усреднением по трем измерениям, составляют: $\Delta E_\epsilon = (0.14 \pm 0.03) \text{ eV}$ и $\Delta E_\sigma = (0.17 \pm 0.04) \text{ eV}$. В пределах погрешности эксперимента эти величины совпадают, хотя по результатам различных экспериментов имеет место тенденция $\Delta E_\epsilon < \Delta E_\sigma$.

Представленные выше результаты исследования влияния освещения на свойства кристаллов получены при освещении образцов белым светом через полупрозрачный электрод. На рис. 5 показаны спектральные зависимости $\Delta\epsilon$ и $\Delta\sigma$ в области видимого диапазона и ближнего ультрафиолета. Одновременно приведена зависимость коэффициента поглощения света (α) (по данным работы [12]). Заметное отличие зависимостей $\Delta\epsilon$ и $\Delta\sigma$ от энергии фотонов имеет место для значений энергий, превышающих 3 eV . Наблюдается также различие в зависимостях $\Delta\epsilon$ и $\Delta\sigma$ от интенсивности освещения.

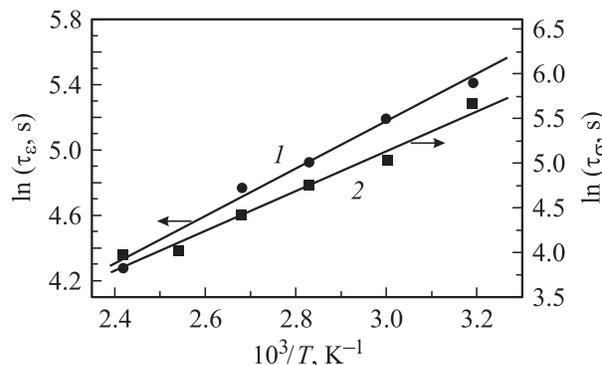


Рис. 4. Температурная зависимость времен релаксации диэлектрической проницаемости (1) и проводимости (2).

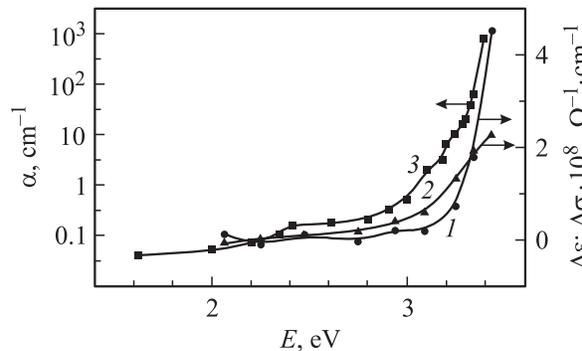


Рис. 5. Спектральная зависимость изменений диэлектрической проницаемости (1) и удельной электропроводности (2), а также коэффициента поглощения света (3) (по данным [12]) кристаллов PbMoO_4 .

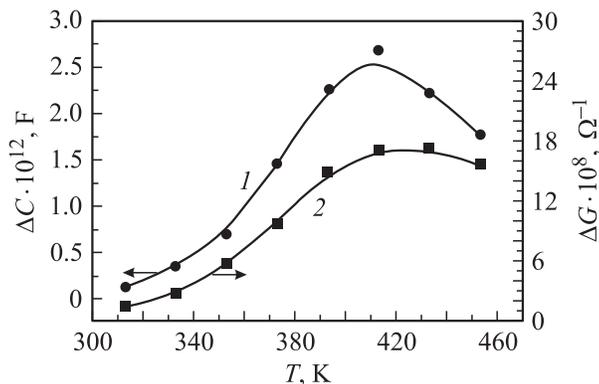


Рис. 6. Температурная зависимость изменения емкости (1) и проводимости (2) образца кристалла PbMoO_4 при освещении перпендикулярной электродам грани. $F = 500 \text{ Hz}$.

Так, установлено, что $\Delta\epsilon$ возрастает пропорционально квадрату, а $\Delta\sigma$ — первой степени интенсивности освещения. Глубина проникновения активного (вызывающего изменение проводимости и диэлектрической проницаемости) света не превышает 0.3 mm . Поэтому освещенный образец можно представить как слоистую среду с распределенными по толщине диэлектрической проницаемостью и проводимостью. В таком представлении качественно легко объясняется зависимость $\Delta\epsilon$ и $\Delta\sigma$ от толщины кристалла. Однако отмеченные различия в поведении $\Delta\epsilon$ и $\Delta\sigma$ позволяют полагать, что под действием света происходит одновременное изменение как ϵ , так и σ . Спектры возбуждения, а, следовательно, и изменения σ и ϵ по толщине несколько различны, что существенно затрудняет анализ системы.

Дополнительную информацию о природе ФДЭ в молибдате свинца можно получить из измерений параметров образцов при другой геометрии освещения. Поэтому были проведены исследования при освещении боковой (перпендикулярной электродам) стороны образца. Температурные зависимости изменения емкости (ΔC) и проводимости (ΔG) образца при боковом освещении представлены на рис. 6. Полученные результаты качественно совпадают с результатами измерений в „поперечной геометрии“. При проведении этих измерений предпринимались меры по обеспечению однородности освещения образца. В этом случае образец может быть представлен неоднородной слоистой структурой с распределенными проводимостью и диэлектрической проницаемостью. Эквивалентная схема образца представляет собой параллельно соединенные емкость и сопротивление. Проводимость не должна оказывать заметного влияния на емкость образца. Приведенные результаты являются дополнительным аргументом в пользу действительного изменения диэлектрической проницаемости при освещении.

Известно, что в некоторых сложных оксидах, например перовскитах, в низкочастотном диапазоне и при сравнительно высоких температурах (выше температу-

ры Кюри в сегнетоэлектриках) наблюдается высокое значение диэлектрической проницаемости [13]. Анализ возможной причины высокой диэлектрической проницаемости для этих материалов проведен в работе [14]. Согласно этой работе, в пространственно однородной среде при любом механизме проводимости (включая прыжковый) комплексная проводимость не содержит мнимой составляющей. Однако, если среда представляет набор групп потенциальных ям, разделенных барьерами определенной величины, а сами группы разделены более высокими потенциальными барьерами, такая среда обладает комплексной проводимостью с мнимой составляющей. Эта модель во многом подобна модели протяженных кластеров конечного размера, с помощью которой описывают прыжковый перенос в частично неупорядоченных твердых телах [15].

Как уже упоминалось, кристаллы PbMo(W)O_4 существенно разупорядочены. Кроме точечных, собственных дефектов различной природы в них имеются сложные ассоциаты как парных, так и протяженных дефектов. Пространственное распределение дефектов неоднородно. Электронные уровни дефектов локализованы вблизи краев запрещенной зоны. При этом плотность состояний возрастает по мере приближения к краям зоны. Особенностью этих состояний является то, что уровни, расположенные вблизи нижнего края зоны проводимости, пустые в основном, невозбужденном состоянии, а уровни вблизи верхнего края валентной зоны заполнены электронами. Следовательно, как и в классических неупорядоченных твердых телах, в исследуемых кристаллах имеют место хвосты плотности состояний в запрещенной зоне [16]. Возбуждение носителей светом приводит к появлению электронов в локализованных состояниях вблизи зоны проводимости и дырок — вблизи валентной зоны. Прыжки носителей по локализованным состояниям могут осуществлять электропроводность кристаллов и вносить вклад в диэлектрическую проницаемость. При освещении кристалла светом из области собственного поглощения происходит перераспределение электронов по локализованным состояниям. Можно предположить, что при поглощении кванта света электрон первоначально переходит в зону проводимости, а затем захватывается в локализованное состояние. Время установления проводимости и диэлектрической проницаемости при освещении в этой модели представляет время жизни электронов (дырок) на этих уровнях. Можно предположить, что наиболее вероятным механизмом уменьшения концентрации захваченных носителей будет их термическое возбуждение в зону (проводимости, валентную) с последующей рекомбинацией. В таком случае полученное значение энергии активации из данных по температурной зависимости времени релаксации ФДЭ должно представлять глубину залегания локализованных состояний, ответственных за изменение диэлектрической проницаемости.

Величина ФДЭ должна определяться концентрацией и состоянием локализованных состояний перед осве-

шением. Результаты измерений хорошо повторяются при многократных циклах темнота–освещение. Однако длительное освещение белым светом (солнечный свет или ртутная лампа без светофильтра) приводит к потемнению кристалла. Увеличивается коэффициент поглощения во всем видимом диапазоне длин волн. Образец при этом оптически пространственно однороден. Детальный механизм фотоокрашивания кристаллов $PbMoO_4$ не установлен. Можно лишь предположить, что при освещении при комнатной температуре не происходит перераспределения и образования новых дефектов кристаллической решетки. Изменение окраски может быть вызвано только электронными переходами. Проведенные исследования показали, что в кристаллах, подвергнутых предварительному воздействию света, ФДЭ существенно возрастает, что подтверждает предположение об определяющей роли дефектов в его возникновении.

Список литературы

- [1] P. Lecoq. Proc. Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and their applications. SCIWT 95 / Eds P. Dorenbos and C.W.E. van Eik. Delft University Press, Delft (1996). P. 52.
- [2] G.A. Coquin, D.A. Pinnow, A.W. Warner. J. Appl. Phys. **42**, 6, 2162 (1971).
- [3] I.M. Сольский, А.С. Волошиновский, Р.В. Гамерник, А.С. Крочук, З.А. Хапко. Укр. фіз. журн. **46**, 8, 881 (2001).
- [4] Т.М. Бочкова, М.Д. Волнянский, Д.М. Волнянский, В.С. Щетинкин. ФТТ **45**, 2, 235 (2003).
- [5] W. Bollmann. Kristall und Technik **15**, 3, 367 (1980).
- [6] W. Van Loo. Phys. Stat. Sol. (a) **28**, 227 (1975).
- [7] А.Я. Нейман, Л.М. Федорова, А.А. Афанасьев. Изв. АН СССР. Сер.: Неорган. материалы **22**, 5, 811 (1986).
- [8] А.Я. Нейман, Е.В. Ткаченко, Л.М. Федорова, А.Н. Петров, В.Т. Габриэлян, С.М. Карагезян. Изв. АН СССР. Серия Неорган. материалы **16**, 11, 2025 (1980).
- [9] М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин, С.Н. Пляка, З. Баласме. ФТТ **46**, 11, 1946 (2004).
- [10] Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. ИЛ. (1962). 558 с.
- [11] В.Л. Бонч-Бруевич, В.Д. Искра. Электронные явления в некристаллических полупроводниках. Тр. 6-й Международ. конф. по аморфным и жидким полупроводникам. Л. (1975). С. 182.
- [12] В.С. Щетинкин, М.Д. Волнянский. Вісник Дніпропетровського національного університету. Фізика і радіофізика **9**, 33 (2003).
- [13] R. Stumpo, D. Wagner and D. Bauerle. Phys. Stat. Sol. (a) **75**, 143 (1983).
- [14] V. Hugo Schmidt, G.F. Tuthill, Chi-Shun Tu, T.V. Schogoleva, S.C. Meschia. J. Phys. Chem. Solids, **57**, 10, 1493 (1996).
- [15] H. Bottger, V.V. Bryksin. Phys. Stat. Sol. (b) **133**, 9 (1982).
- [16] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах (1982). Т. 1. 368 с.