

В. И. ДИМЗА, А. Э. КРУМИНЬ

(Рига)

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ

Актуальность исследования механизмов электропроводности в сегнетоэлектриках в настоящее время обусловлена в основном наличием в них фоторефрактивного (ФР) и аномального фотовольтаического (АФ) эффектов. Так, например, чувствительность ФР (S) в присутствии внешнего электрического поля E_0 пропорциональна произведению $\alpha\Phi\mu\tau$, где α — коэффициент поглощения, Φ — квантовый выход, μ — подвижность, τ — время жизни. Величина $\Phi\mu\tau$, характеризующая удельную фотопроводимость, в большинстве сегнетоэлектриков оказывается очень малой — 10^{-12} см²/В [1]. Причины этого явления во многом неясны. По мнению авторов [1], в сегнетоэлектриках с малой эффективной подвижностью лишь небольшая часть фотоэлектронов (надтепловых, нетермализованных) ответственна за фотопроводимость σ_f . В [1] высказывается мнение, что надтепловые фотоэлектроны являются высокоподвижными, а термализованные — малоподвижными. Малая подвижность термализованных фотоэлектронов может быть обусловлена как поляронным эффектом, так и сильной дефектностью некоторых высокоомных сегнетоэлектриков. Для описания последних в ряде случаев можно воспользоваться моделью сильно легированного и компенсированного (СЛК) полупроводника (модель «искривленных зон»).

В этом отношении особый интерес представляет сегнетоэлектрический твердый раствор ЦТСЛ (цирконат — титанат свинца, модифицированный лантаном) в виде прозрачной сегнетокерамики. Концентрация дефектов ЦТСЛ (вакансий свинца, выступающих обычно в качестве акцепторов, и ионов лантана, выступающих в качестве доноров [2]) составляет $\approx 10^{21}$ см⁻³ [3]. В то же время темновая проводимость (σ_t) рассматриваемого широкозонного ($E_g \approx 3,2$ эВ) материала при комнатной температуре чрезвычайно низка: $\approx 10^{-15}$ (Ом · см)⁻¹ [4]. Величина $\Phi\mu\tau$ также низка: $\approx 10^{-12}$ см²/В [5]. Кроме того, легирование составов ЦТСЛ такими элементами, как Fe, Nd, Sm, Ce (до 2 ат. %), не приводит к увеличению σ_f [6], что характерно для высококомпенсированных и аморфных веществ [7]. Кроме того, известно [9, 8], что для аморфных полупроводников вполне применима теория СЛК-полупроводников.

Несмотря на вышеперечисленные особенности, характерные для СЛК-полупроводников, механизм электропроводности в ЦТСЛ до сих пор интерпретировался на основании теории «прямых зон» [6, 10]. Поэтому одной из задач настоящей работы является экспериментальное изучение темновой и фотопроводимостей в зависимости от температуры и других факторов с целью проверки применимости теории СЛК-полупроводников (модель «искривленных зон»).

С другой стороны, на процесс электропроводности керамики сильное влияние могут оказать границы кристаллитов [11]. Наличие последних может завуалировать процессы, характерные для СЛК-полупроводников. Поэтому в настоящей работе с целью выяснения влияния границ кристаллитов на процесс электропроводности исследованы также вольт-амперные характеристики (ВАХ) темнового тока. При наличии потенциальных барьеров на границах кристаллитов ВАХ в определенном интервале внешних напряжений должны быть сверхлинейными [12]. Нами показано, что потенциальные барьеры на границах кристаллитов не влияют на процесс проводимости в ЦТСЛ и особенности поведения темно-

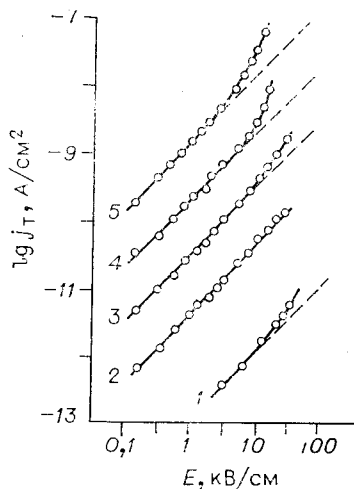


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики темнового тока j_T для сегнетокерамики ЦТСЛ 2/65/35: 1 — 77; 2 — 293; 3 — 353; 4 — 433; 5 — 473 К. Штриховые линии — ход линейных ВАХ.

вой и фотопроводимостей удовлетворительно объясняются в рамках теории СЛК-полупроводников.

Методика эксперимента. Исследовалась мелкозернистая (размер зерна ≈ 2 мкм) прозрачная сегнетокерамика ЦТСЛ X/65/35 (X — концентрация лантана в атомарных процентах, 65/35 — отношение цирконий — титан) с X = 2 — 13 ат. %, изготовленная методом горячего прессования из химически соосажденного сырья.

Измерения темновых и фототоков осуществлялись электрометром ЭДМ-05. Образцы при измерении находились в оптическом криостате в вакууме, не хуже 10^{-5} тор. Исследования проведены в диапазоне температур 77—473 К (для темновой проводимости до 700 К). Точность стабилизации температуры $\pm 0,1$ К. Оптическая плотность образцов измерялась на автоматическом спектрофотометре «Beckman Acta III».

Источником излучения служила ксеноновая лампа мощностью 3 кВт. Свет от ксеноновой лампы при помощи кинопроекторной аппаратуры КПТ-1 фокусировался на входную щель монохроматора СРМ-2. Пучок света, выходящий из монохроматора, при помощи цилиндрической кварцевой линзы фокусировался на межэлектродную площадь (для фотоэлектрических измерений на образцы толщиной 300 мкм, отшлифованные до оптического качества, методом вакуумного напыления были нанесены планарные электроды из серебра) образца в виде прямоугольной полоски с равномерным распределением интенсивности освещения. Мощность воздействующего излучения измерялась калориметрическим усилителем КИМ-1. При построении экспериментальных зависимостей темнового тока и фотопроводимости (в частности, ВАХ темнового тока, температурных зависимостей темновой проводимости) использовались стационарные, установившиеся величины токов.

Экспериментальные результаты. ВАХ темнового тока для ЦТСЛ 2/65/35 нелинейна при 77 К (рис. 1, кривая 1). Аналогичные закономерности ВАХ наблюдаются и для других составов ЦТСЛ, в которых $2 < X \leq 13$ ат. %. С повышением температуры эта нелинейность исчезает, и при комнатной температуре ВАХ приблизительно линейна (кри-

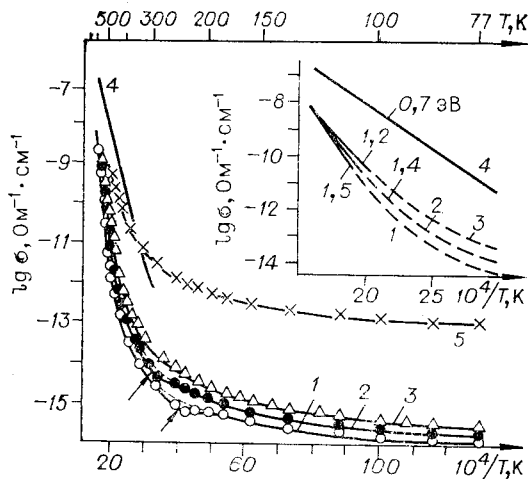


Рис. 2. Температурные зависимости темновой (кривые 1—4) и фотопроводимостей (кривая 5) для сегнетокерамики ЦТСЛ X/65/35. Кривая 1 — X=13, 2 — X=8, 3 — X=2, 4 — X=0, 5 — X=10. $E=0,3$ кВ/см, $F=0,1$ Вт/см², $\lambda=400$ нм. Стрелками показаны места аномалии в области фазового перехода. В верхнем правом углу более детально изображены зависимости $\lg \sigma_T(1/T)$: сплошные линии — проводимость с постоянной энергией активации, штриховые — энергия активации, уменьшающаяся с повышением температуры, $E=3,3$ кВ/см.

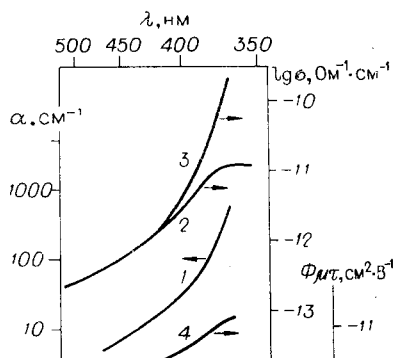


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α (кривая 1), измеренной фотопроводимости всего образца σ_ϕ (кривая 2), удельной фотопроводимости σ_ϕ^* (кривая 3), произведения $\Phi\mu\tau$ (кривая 4). Интенсивность освещения при измерении фотопроводимости $F=0,1$ Вт/см², $T=20$ °С.

$$\sigma_\tau(T) \sim \exp(-W/kT); \quad (1)$$

низкотемпературную при $T < 450$ К, где энергия активации с понижением температуры понижается. Такое поведение σ_τ характерно для всех ЦТСЛ X/65/35, только с ростом X энергия активации несколько увеличивается: при $X=0$ ат. % $W=0,7$ эВ; при $X=2$ ат. % $W=1,2$ эВ, а для $X=3-13$ ат. % $W=1,4-1,5$ эВ.

В области $T \leq 250$ К температурная зависимость σ_τ описывается выражением

$$\sigma_\tau(T) \sim \exp[-T_0/T]^{1/\beta}, \quad (2)$$

где $\beta \geq 4$, T_0 — характерная температура. Для ЦТСЛ 2/65/35 $\beta=4$, т. е. выполняется закон Мотта [7].

При $X \geq 7$ на зависимостях $\lg \sigma_\tau(1/T)$ наблюдаются аномалии вблизи области сегнетоэлектрического фазового перехода, которые с ростом X смещаются в сторону низких температур (см. рис. 2, кривые 1 и 2). Это смещение коррелирует со сдвигом области температур размытого фазового перехода.

Фотопроводимость с ростом температуры также увеличивается, однако слабее, чем σ_τ , т. е. отношение σ_ϕ/σ_τ с ростом температуры уменьшается (см. рис. 2, кривая 5). Аналогичный ход $\sigma_\phi(T)$ имеет место для всех $X=2-13$ ат. %.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения α и σ_ϕ монотонно растут с увеличением энергии поглощаемых фотонов (рис. 3, кривые 1 и 2). Фотопроводимость при падении светового пучка перпендикулярно направлению электрического поля определяется выражением [13]:

$$\sigma_\phi = e\Phi\mu\tau(F/h\nu)\alpha, \quad (3)$$

где e — заряд электрона, F — интенсивность освещения, h — постоянная Планка, ν — частота света. Если $\alpha d \ll 1$ (d — толщина образца), т. е. поглощение по всему образцу можно считать равномерным, измеренная фотопроводимость всего образца σ_ϕ совпадает с удельной фотопроводимостью σ_ϕ^* . При $\alpha d \geq 1$, когда интенсивность света по мере проникновения в глубь образца убывает, измеренная фотопроводимость всего образца σ_ϕ меньше σ_ϕ^* и выражается следующим образом [13]:

$$\sigma_\phi = e\Phi\mu\tau F/h\nu \frac{[1 - \exp(-\alpha d)]}{d} = \sigma_\phi^* \frac{[1 - \exp(-\alpha d)]}{\alpha d}. \quad (4)$$

При известных $\alpha(\lambda)$ и $\sigma_\phi(\lambda)$ с учетом (3) и (4) были рассчитаны $\sigma_\phi^*(\lambda)$

(кривая 3) и $\Phi_{\text{пл}}(\lambda)$ (кривая 4). Характерно, что $\Phi_{\text{пл}}$ увеличивается с ростом энергии поглощаемых фотонов.

Сублинейность люкс-амперных характеристик фотопроводимости, т. е. $\sigma_{\text{ф}} \sim F^{\gamma}$, где $0,5 < \gamma < 1$, была уже отмечена в [10]. В рамках настоящей работы установлено, что γ растет с уменьшением длины волны поглощаемого света и со снижением интенсивности света F (λ менялась от 380 до 700 нм).

В ЦТСЛ имеют место также длительные переходные процессы проводимости после выключения света, которые характерны для неоднородных диэлектриков, — так называемая остаточная проводимость (ОП) [14].

Обсуждение результатов. Вначале обсудим влияние потенциальных барьеров на границах кристаллитов на процесс проводимости.

Согласно существующим представлениям о проводимости поликристаллических материалов, ВАХ темнового тока можно разделить на три характерных отрезка [12]: 1) при напряжениях $eU \ll \kappa kT$ выполняется закон Ома (κ — число потенциальных барьеров в образце в направлении приложенного поля); 2) ВАХ неомична при $\kappa kT \leq eU \leq \varphi$, где φ — высота потенциального барьера; 3) при $\varphi \ll eU$ опять выполняется закон Ома. Если допустить, что на границах кристаллитов в ЦТСЛ существуют потенциальные барьеры, то для рассматриваемых образцов толщиной 300 мкм с размерами кристаллитов 2 мкм $\kappa = 150$. ВАХ исследовались нами при температурах от 77 до 473 К (т. е. κkT меняется от 1,0 до 6,1 эВ) в интервале напряжений 4— 10^3 В (т. е. eU находится в пределах от 4 до 10^3 эВ (см. рис. 1)). Отсюда следует, что закон Ома выполняется в эксперименте в случае, когда $\varphi \ll eU$, т. е. $\varphi \ll 0,026$ эВ. Следовательно, влиянием потенциальных барьеров на процесс проводимости можно пренебречь.

В СЛК-полупроводнике неравномерное распределение заряженных донорных и акцепторных центров высокой концентрации приводит к модуляции и размытию дна зоны проводимости и потолка валентной зоны [15—18]. С другой стороны, скопления заряженных центров образуют кластеры, которые можно рассматривать как один «эффективный ион». Такие «эффективные ионы» создают дискретные локальные уровни в запрещенной зоне тогда, когда обычные уровни исчезают [15, 16]. СЛК-полупроводник поэтому характеризуется «хвостами» плотности состояний $N(E)$ (E — энергия), и $N(E) \neq 0$ даже в середине запрещенной зоны.

При достаточно высоких температурах $\sigma_{\text{т}}(T)$ в СЛК-полупроводнике обусловлена главным образом изменением концентрации носителей заряда на уровне протекания [15—18]. Если носителями заряда являются поляроны малого радиуса (ПМР), то экспериментально наблюдаемую энергию активации W для ЦТСЛ при $T > 450$ К (1) можно представить как $W = \epsilon_1 + E_n$, где ϵ_1 — расстояние от уровня Ферми до уровня протекания, E_n — энергия активации ПМР. В области температур, где темновая проводимость осуществляется по уровню протекания, в достаточно сильных полях порог протекания понижается и наблюдается отступление от закона Ома [18]:

$$\sigma_{\text{т}}(E_0) = \sigma_{\text{т}} \exp [eE_0 a V_0]^{1/2} / kT]. \quad (5)$$

Здесь a и V_0 — характерные масштаб и амплитуда потенциальных флуктуаций соответственно (см. рис. 3), $\sigma_{\text{т}}$ — омическая проводимость. Однако не исключено, что в наблюдаемую нелинейность ВАХ в ЦТСЛ (кривые 3—5 на рис. 1) некоторый вклад дают также инжекционные токи, ограниченные пространственным зарядом. Уменьшающаяся с понижением температуры энергия активации указывает на прыжковый с туннелированием характер подвижности носителей заряда [7, 15, 17]. Для ЦТСЛ 2/65/35 при $T \leq 250$ К, как было указано выше, хорошо выполняется закон Мотта. Для других X в большей или меньшей степени на-

блюдается отклонение от этого закона. В случае выполнения закона Мотта σ_r обуславливается прыжками с туннелированием носителей заряда по дискретным локальным уровням в интервале энергий kT около уровня Ферми и описывается выражением [7, 15, 17, 19, 20]

$$\sigma_r(T) = e^2 l^2(T) N(E_F) \nu_\phi \exp(-W_n/kT) \exp(-T_0/T)^{1/4}, \quad (6)$$

где l — длина прыжка; $N(E_F)$ — плотность состояний около уровня Ферми в одном кубическом сантиметре на один электрон-вольт; ν_ϕ — множитель, зависящий от спектра фононов; W_n — энергия активации ПМР; T_0 и $l(T)$ соответственно выражаются как [7, 17, 21, 22]

$$T_0 = 16/kN(E_F) a_B^3, \quad (7)$$

и

$$l(T) = a_B(T_0/T)^{1/4}, \quad (8)$$

a_B — радиус локализации носителя заряда.

В области выполнения закона Мотта зависимость темновой проводимости от E_0 выражается как [21, 22]

$$\sigma(E_0) = \sigma_r \exp \text{const} (eE_0 l/kT)^{1/2}, \quad (9)$$

где σ_r — омическая проводимость. Проведем оценку некоторых из вышеупомянутых параметров для сегнетокерамики ЦТСЛ 2/65/35, поскольку именно для этого состава хорошо выполняется закон Мотта. По наклону зависимости $\lg \sigma_r(1/T)^{1/4}$ определим $T_0 = 3,4 \cdot 10^6$ К. На основании кривой 1 (см. рис. 1) согласно (9) найдем длину прыжка l при 77 К: $l(77 \text{ К}) \simeq 6,6$ нм. Дальше из (8) получаем, что $a_B \simeq 0,44$ нм, из (7) — $N(E_F) \simeq 4 \cdot 10^{20}$ см⁻³ · эВ⁻¹. Хорошим приближением для определения ν_ϕ является соотношение $\nu_\phi = k\Theta/h$, где Θ — температура Дебая, а из [23] известно, что если для ЦТСЛ $\Theta = 330 - 340$ К, то $\nu_\phi \simeq 4 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Экспериментально наблюдаемая величина $\sigma_r \simeq 10^{-16}$ Ом⁻¹ · см⁻¹ при 77 К согласуется с величиной, рассчитанной по (6), если, кроме только что оцененных величин l (77 К), $N(E_F)$, ν_ϕ , T_0 , подставить в (6) $W_n \simeq 0,17$ эВ. Отклонение от закона Мотта в некоторых других составах ЦТСЛ X/65/35 можно объяснить, во-первых, туннелированием носителей не только между отдельными дискретными локальными уровнями, но также между глубокими потенциальными ямами [22] и, во-вторых, непостоянством плотности состояний около уровня Ферми в интервале энергий kT по обе стороны от уровня Ферми [7, 24].

Особенности σ_ϕ в СЛК-материале обусловлены разделением фотоносителей потенциальным рельефом при термализации: электроны скапливаются (локализуются) в глубоких «ямах» зоны проводимости, а дырки — в высоких «горбах» валентной зоны. Рекомбинировать такие пространственно разделенные электроны и дырки могут только оказавшись в одной точке пространства, а для этого они должны преодолеть определенный рекомбинационный барьер [9, 14]. Вклад в фотопроводимость дают только носители, возбужденные выше уровня протекания. При низких температурах могут преобладать не надбарьерные передвижные фотоносители, а подбарьерное туннелирование. Поэтому произведение Фил, характеризующее удельную фотопроводимость в ЦТСЛ, имеет малое значение. Однако с увеличением $h\nu$ оно должно расти [7], так как чем выше заброшены электроны в зону проводимости, тем больше вероятность их попадания на уровень протекания, что для ЦТСЛ наблюдается экспериментально (см. рис. 3, кривая 4). Согласно теории СЛК-полупроводников, σ_ϕ должна увеличиваться с ростом температуры, но при этом σ_ϕ/σ_r уменьшается [8, 9]. В ЦТСЛ $\sigma_\phi(T)$ имеет аналогичный характер (см. рис. 2, кривая 5); наблюдаются также сублинейные люкс-амперные характеристики фототока, характерные для СЛК-полупроводников [9, 14].

Подобные идеи о механизме фотопроводимости в высокодефективных

и высокоомных кристаллах LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$ высказаны в [1] в связи с проблемой описания фотовольтаического эффекта в кристаллах с малой подвижностью.

Таким образом, особенности темновой и фотопроводимостей в ЦТСЛ качественно объясняются на основе теории СЛК-полупроводников.

ВЫВОДЫ

1. Анализ вольт-амперной характеристики темнового тока показывает, что границы кристаллитов существенно не влияют на процесс проводимости в ЦТСЛ.

2. Изучены особенности темновой и фотопроводимостей, которые могут быть объяснены на основе теории сильно легированных и компенсированных полупроводников. Определены некоторые параметры этой теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малиновский В. К., Стурман Б. И. К описанию фотовольтаического эффекта в кристаллах с малой подвижностью.— ФТТ, 1980, т. 22, вып. 12.
2. Яффе Б., Кук У., Яффе Т. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир, 1974.
3. Holman R. L. The Defect Structure of 8/65/35 PLZT as Determined by Knudsen Effusion.— *Ferroelectrics*, 1976, vol. 10, p. 185—190.
4. Rouchon J. M., Vergnolle M., Micheron F. Photoinduced Changes of Refractive Index in PLZT Ceramics.— *Ferroelectrics*, 1976, vol. 11, p. 389—392.
5. Houlier V., Micheron F. Photoinduced Charge Transfer Process in PLZT Ceramics.— *J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, p. 343—345.
6. Burgess I. W. et al. Holographic Storage and Photoconductivity in PLZT Ceramics Materials.— *Appl. Opt.*, 1976, vol. 15, p. 1550—1557.
7. Моот Х., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974.
8. Шкловский В. И., Эфрос А. Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника.— *ЖЭТФ*, 1972, т. 62, вып. 3.
9. Ткач Ю. А. Фотопроводимость аморфного полупроводника в модели «искривленных» зон.— ФТП, 1975, т. 9, вып. 6.
10. Kruminis A. E., Vaněček M. Photoconductivity of Transparent Lanthanum-Modified Lead Zirconate Titanate Ferroelectric Ceramic.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1976, vol. 33, p. K31—K34.
11. Окадзани К. Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976.
12. Гольдман Е. И. и др. Полевые характеристики электропроводности полупроводниковых пленок, содержащих межгранульные барьеры.— ФТП, 1976, т. 10, вып. 11.
13. Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: ГИФМЛ, 1963.
14. Шейнман М. К., Шик А. Я. Долговременная релаксация и остаточная проводимость в полупроводниках.— ФТП, 1976, т. 10, вып. 2.
15. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.
16. Бонч-Бруевич В. Л. О дискретных уровнях в запрещенной зоне неупорядоченного полупроводника.— *ЖЭТФ*, 1971, т. 61, вып. 3 (9).
17. Шкловский В. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
18. Шкловский В. И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях.— ФТП, 1979, т. 13, вып. 1.
19. Koffyberg F. P. Semiconducting TiO_2 - SiO_2 Glasses (I): Electronic Conductivity.— *J. Non-Cryst. Sol.*, 1978, vol. 28, p. 231—240.
20. Emin D. Phonon-Assisted Transition Rates I Optical-Phonon-Assisted Hopping in Solids.— *Adv. Phys.*, 1975, vol. 24, p. 305—347.
21. Шкловский В. И. Неомическая прыжковая проводимость.— ФТП, 1976, т. 10, вып. 8.
22. Шкловский В. И. Прыжковая проводимость сильнолегированных полупроводников.— ФТП, 1973, т. 7, вып. 1.
23. Lowless W. N. Low Temperatures Specific Heats of Some PLZT Ceramics.— *Ferroelectrics*, 1977, vol. 15, p. 51—67.
24. Hamilton E. M. Variable Range Hopping in a Non-Uniform Density of States.— *Phil. Mag.*, 1972, vol. 26, p. 1043—1045.

Поступила в редакцию 13 марта 1981 г.