

Фотостимулированные явления в релаксорах

Р. Ф. Мамин¹⁾, С. А. Мигачев, М. Ф. Садыков, И. В. Лунев*, В. В. Изотов*, Ю. А. Гусев*

⁺ Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

* Казанский государственный университет, 420008 Казань, Россия

Поступила в редакцию 20 октября 2003 г.

Изучено воздействие освещения на проводящие и диэлектрические свойства в монокристаллах магнониобата свинца. Исследованы фотостимулированные токи и получена спектральная зависимость фотопроводимости в области размытого фазового перехода. Обнаружено влияние освещения на диэлектрические свойства и запоминание воздействия при температурах ниже комнатной. На основе полученных данных обсуждается участие дефектных состояний в формировании свойств релаксоров.

PACS: 64.10.+h, 77.22.Jr., 77.84.-s

Сегнетоэлектрики с размытыми фазовыми переходами, которые обычно называют релаксорами, принадлежат к большой группе материалов смешанного состава, большинство из которых имеет структуру либо перовскита, либо вольфрамовой бронзы. Эти соединения являются объектами непрерывного, интенсивного исследования, и в них открыто множество различных неординарных физических свойств [1–9]. Отличительной особенностью этих соединений является наличие сильно размытого максимума в температурном поведении диэлектрической проницаемости, а также сильной частотной зависимости диэлектрической проницаемости, которая проявляется на относительно низких частотах (10^{-2} – 10^6 Гц), не характерных для обычных сегнетоэлектриков. Наиболее известными из семейства релаксоров являются соединения магно-ниобата свинца $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) [2–8], которые являются модельными объектами при исследовании релаксорного поведения. Исследование этих соединений длится уже весьма давно, тем не менее, удовлетворительного понимания физических механизмов происходящих в них процессов и однозначной интерпретации наблюдаемых явлений нет до сегодняшнего дня [4, 5, 9]. Существует несколько направлений в интерпретации природы релаксоров. Вначале возникли представления о релаксорах как об объектах с локальными температурами фазового перехода [1]. Позже возникла идея о суперпараэлектрическом состоянии релаксоров [2]. В последнее время развиваются подходы, одни из которых связаны с рассмотрением релаксоров как объектов со стекольным поведением [3, 4], другие развивают феноменологические

модели, связанные с разбиением системы на нанообласти в результате действия случайных полей [5–7]. Для выяснения движущих сил релаксорного поведения и построения адекватной модели необходимо сверять результаты развиваемых теории с экспериментальными данными, которые бы выявляли особенности, присущие той или иной модели.

В последнее время определенные успехи были достигнуты при описании поведения релаксоров на основе модели, связывающей появление релаксорного поведения с динамикой процессов закрепления неоднородной поляризации в нанообластях в результате локализации зарядов на дефектах [10, 11]. Поэтому стала актуальной задача исследовать свойства дефектных состояний релаксоров и попытаться изменить их диэлектрические свойства путем воздействия на состояния дефектов. С этой целью в настоящей работе проведены измерения спектральной зависимости фотостимулированных токов и исследовано влияние освещения на поведение диэлектрических свойств на монокристаллах магно-ниобата свинца.

Все измерения проводились на образце PMN размерами $6.2 \times 4.5 \times 0.65$ мм. На оптически обработанные поверхности образца наибольшей площади, имеющие ориентацию в плоскости [110], были нанесены прозрачные электроды. Во всех экспериментах освещение образца осуществлялось через прозрачные электроды. Регистрация фототока осуществлялась с использованием электрометрического усилителя постоянного тока У5-9. Измерения электропроводности велись с использованием усилителя У5-9 и тераомметра Е6-13А. Диэлектрические измерения велись в диапазоне частот 1 – 10^6 Гц с использованием автоматического комплекса, сопряженного с компьютером. Световое облучение производилось от газораз-

¹⁾e-mail: mamin@dionis.kfti.knc.ru

рядных ксеноновых либо галогенных ламп накаливания с использованием светосильного монохроматора МДР-12 с трехлинзовым кварцевым конденсором на входе. Плотность потока излучения на выходе монохроматора оценивалась с использованием измерителя средней мощности ИМО-2 либо болометрического измерителя БКМ-5а и в диапазоне 350 – 1000 нм составляла 0.5 – 7.5 мВт/см². Протяжка длины волны светового облучения осуществлялась с постоянными скоростями и составляла обычно значение от 20 до 80 нм/мин. Ширина спектра излучения при необходимости также могла варьироваться, большинство данных было получено при ширине спектра 9.6 нм. Температура образца в процессе измерений поддерживалась постоянной при помощи продувки сухим газообразным азотом и контролировалась термопарой медь-константан с точностью не менее 0.02 К.

Исследования электропроводности по постоянному току (*dc*-проводимости) магно-ниобата свинца показали, что при температурах выше комнатной проводимость кристаллов имеет активационный характер и обусловлена термоактивационными процессами с дефектных уровней. Энергия активации составляет величину порядка 0.65 эВ. Исследования спектральной зависимости фотопроводимости для различных температур показали наличие нескольких максимумов в спектре фотопроводимости. Обнаружено проявление ярко выраженного максимума фототока с энергией фотонов 2.85 эВ. Фотопроводимость сильно растет с повышением температуры. На рис.1 представлена спектральная зависимость фотостимулированных токов для монокристаллов магно-ниобата свинца при комнатной температуре в синей и ультрафиолетовой областях спектра. Первый характерный пик в спектре с максимумом при 2.85 эВ соответствует плотности состояний дефектных уровней, расположенных ниже дна зоны проводимости. Аналогичное поведение наблюдали в работе [8] для ориентации [100]. Второй пик в спектре с максимумом при 3.8 эВ соответствует фотостимулированному току, возникающему при непосредственном забросе носителей заряда из валентной зоны в зону проводимости. Этот ток не наблюдался в работе [8]. Он обусловлен эффектом Дембера, возникающим в спектральной области сильного поглощения света, так как в нашем случае образец освещался через прозрачные электроды. Направление этого тока зависит от направления изменения длины волны – проходим ли мы спектр длин волн с повышением длины волны или с понижением длины волны. Величина тока также зависит от скорости изменения длины волны. На рис.1 приведен случай, когда длина волны изменялась в сторону

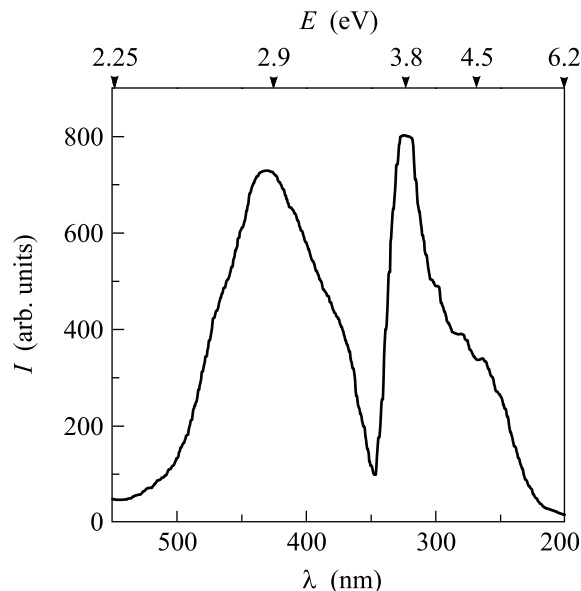


Рис.1. Спектральная зависимость фотостимулированных токов для монокристаллов магно-ниобата свинца при комнатной температуре

понижения. При прохождении по спектру с увеличением длины волны мы получаем, что фотостимулированный ток течет в обратном направлении – то есть против направления приложенного поля. При выключении напряжения значения фотостимулированных токов с максимумом при 3.8 эВ не меняются ни по величине, ни по направлению. Все это означает, что фотостимулированный ток, обусловленный эффектом Дембера, много больше обычного тока фотопроводимости в этой области спектра фотовозбуждений. Механизм эффекта Дембера схематически про-

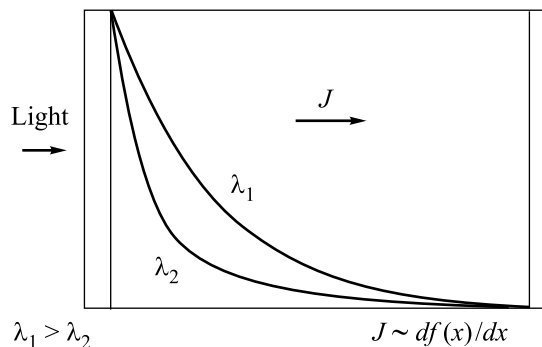


Рис.2. Схематическое изображение эффекта Дембера. Кривыми показано распределение возбужденных носителей заряда $f(x)$ вдоль образца для двух различных длин волн

иллюстрирован на рис.2. Он связан с возникновением пространственного распределения возбужденных но-

сителей заряда, $f(x)$, вдоль образца в спектральной области сильного поглощения света. В нашем случае эффект Дембера имеет свои особенности – фототок протекает не просто из-за возникновения распределения, $f(x)$, носителей вдоль образца, а связан с изменением этого распределения при изменении длины волны света. На основе всей совокупности спектроскопических данных и данных по фотопроводимости можно сделать вывод, что имеется достаточно широкое распределение плотности состояний дефектных уровней по энергиям вблизи дна зоны проводимости. Возможность участия этих состояний в формировании размытого фазового перехода в релаксаторах и способы светового воздействия на релаксаторы выявлены в ходе дальнейших исследований диэлектрических свойств.

Проведены исследования диэлектрических свойств при различных температурах и частотах до и после воздействия освещения. Во всех случаях измерения проводились при выключенном освещении, чтобы исключить воздействие светового нагрева образца. После отжига образца в течение 1 ч при высокой температуре ($T \sim 600$ К) образец охлаждался до температуры измерений. Диэлектрические данные проявляют характерное релаксорное поведение (смотрите вставку на рис.3а) и совершенно аналогичны данным, полученным другими авторами [5] – размытый температурный максимум и сильная частотная зависимость на низких частотах. Воздействие освещения существенно изменяет значения диэлектрических постоянных. На рис.3 приведена частотная зависимость реальной, ϵ' , и мнимой, ϵ'' , частей диэлектрической проницаемости для монокристаллов магно-ниобата свинца, измеренных при температуре $T = 270$ К. После отжига образца и охлаждения до температуры 270 К проведены измерения диэлектрической проницаемости для различных частот, показанные на рисунке линиями с кружками. После этого образец подвергался воздействию света, широкой полосы длин волн в ультрафиолетовой области ($\lambda \sim 350 - 450$ нм). После снятия освещения и стабилизации температуры при 270 К снова измерялась диэлектрическая проницаемость при различных частотах – на рис.3 эти результаты представлены в виде линии с квадратами. После этого проводилось повторное освещение образца, но теперь уже широким световым спектром в инфракрасной области вблизи длины волны 1 мк. Результаты представлены на рис.3 линией с треугольниками. Из полученных результатов видно, что ультрафиолетовый свет приводит к существенному понижению как реальной, так и мнимой частей

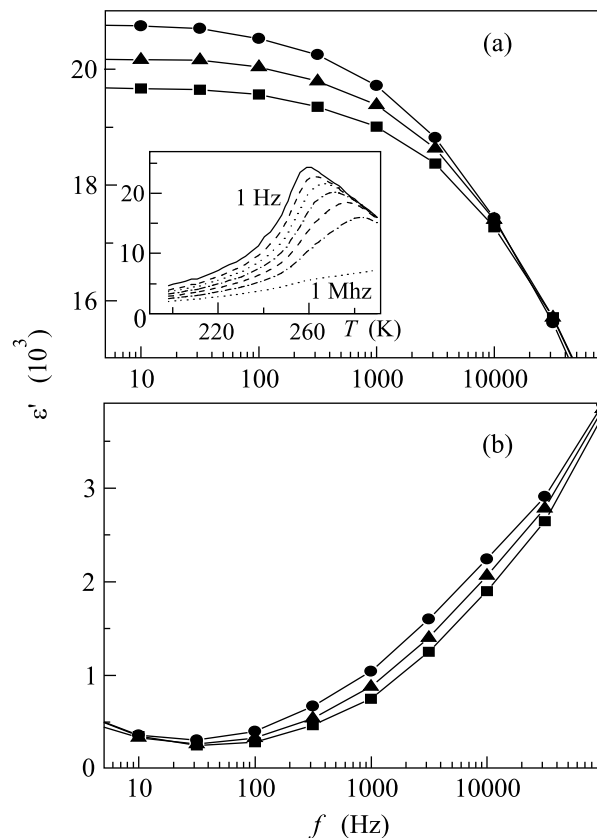


Рис.3. Частотная зависимость реальной, $\epsilon'(f)$, (а) и мнимой, $\epsilon''(f)$, (б) частей диэлектрической проницаемости для монокристаллов магно-ниобата свинца при температуре $T = 270$ К: линия с кружками – до освещения; линия с квадратами – после освещения ультрафиолетовым светом; линия с треугольниками – после повторного восстанавливающего освещения инфракрасным светом (f – частота в герцах). На вставке в рисунке (а) приведена температурная зависимость реальной, $\epsilon'(f)$, части диэлектрической проницаемости для частот 1, 10, ..., 10^5 , 10^6 Гц

диэлектрической проницаемости, а инфракрасный свет оказывает частичное восстанавливающее воздействие. Существенным является тот факт, что воздействие освещения приводит не к увеличению, а к уменьшению мнимой части диэлектрической проницаемости. Это означает, что наблюдаемые эффекты нельзя отнести к возрастанию проводимости образцов.

Аналогичные результаты были получены и для других температур, при этом процедура измерений всегда повторялась, начиная с отжига при высокой температуре. Наибольший эффект достигается в области максимума реальной части диэлектрической проницаемости. Эффект сохраняется достаточно долго (как минимум в течение дня), а также проявля-

ется при более низких температурах по сравнению с температурой освещения. На рис.4 приведено тем-

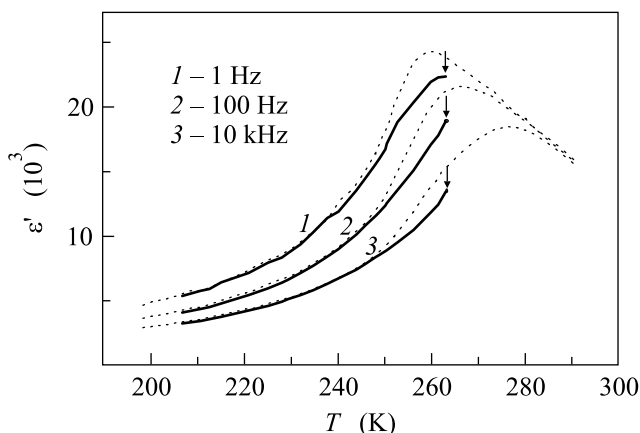


Рис.4. Температурная зависимость реальной части, $\epsilon'(f)$, диэлектрической проницаемости для различных частот до освещения (пунктирная линия) и после освещения (сплошная линия) ультрафиолетовым светом при температуре 263.5 К (1 – частота $f = 1$ Гц, 2 – частота $f = 100$ Гц, 3 – частота $f = 10000$ Гц), для сравнения пунктирными линиями приведены значения диэлектрической проницаемости для этих же частот, измеренных до воздействия освещения

пературное поведение реальной части диэлектрической проницаемости для различных частот после освещения ультрафиолетовым светом при температуре 263.5 К и последующего охлаждения. Для сравнения пунктирными линиями на рисунке приведены значения диэлектрической проницаемости для этих же частот для неосвещенного образца. При последующем нагреве образца до температуры освещения мы получили те же значения диэлектрических постоянных, которые были получены непосредственно после освещения. При нагреве образца выше комнатной температуры ($T \sim 400$ К) эффект достаточно быстро исчезает.

Обсудим электронные свойства дефектной подсистемы, которые могут проявиться в релаксорном поведении. Значение энергии активации и энергетический интервал между областью локализации носителей заряда на дефектах и зоной проводимости хорошо согласуются между собой. Эти же значения дают хороший результат при получении температурной зависимости функции распределения времен релаксации [11], которая часто обсуждается при интерпретации экспериментов в релаксорах. Из спектров фотопроводимости следует, что мы имеем систему дефектных уровней с достаточно широким распределением по энергиям. Это также коррелирует с пред-

ставлениями о связи широкого распределения времен релаксации с широким распределением плотности дефектных состояний по энергиям [11]. Из данных работы [12] по люминесценции в магно-ниобате свинца можно сделать вывод, что температурная область локализации носителей находится вблизи температуры фазового перехода. Еще одним косвенным фактом в пользу связи дефектной подсистемы с релаксорным поведением является плотность дефектов в образцах. Из наших данных по релаксации фотоэлектронных состояний в PMN и из данных для других образцов ее можно оценить как $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это соответствует расстоянию между дефектами 3 – 10 нм, что хорошо совпадает с размерами нанодоменов неоднородности поляризации, наблюдаемых в экспериментах [13]. Поэтому можно предположить, что неоднородности поляризации возникают за счет закрепления направления вектора поляризации на дефектах.

Несомненными результатами, проявляющими взаимосвязь поведения релаксоров с дефектной подсистемой, являются данные по фотостимулированному изменению диэлектрических свойств. Обнаружение значительного фотостимулированного изменения диэлектрической проницаемости свидетельствует в пользу важности учета динамики перезарядки дефектов при обсуждении природы релаксоров. Влияние освещения на фазовые переходы в сегнетоэлектриках наблюдалось и ранее [14]. Однако это проявлялось в виде сдвига температуры фазового перехода и наблюдалось только в условиях освещения образца. В нашем случае отличительной чертой является то, что мы наблюдаем эффект влияния освещения после выключения освещения, и он проявляется в существенном изменении значения диэлектрических параметров.

В последние годы особый интерес в различных областях науки проявляется к исследованию сложных систем, состоящих из нескольких подсистем. Появился новый раздел науки – синергетика. В нашем случае, воздействуя на одну из подсистем – электронную подсистему дефектов, удается изменять свойства другой подсистемы – решеточной, причем эти изменения запоминаются системой в целом. Таким образом, релаксоры являются примером синергетического поведения, связанного с возникновением пространственно неоднородных состояний.

Настоящие исследования не претендуют на окончательное решение вопроса о природе релаксорного поведения, тем не менее, дают конкретные ориентиры для дальнейших исследований с целью как определения физических основ релаксорного поведения, так и обнаружения новых свойств этих материалов.

Одно из таких свойств, фотостимулированное изменение диэлектрической проницаемости, обнаружено нами и представлено в данной работе.

Таким образом, проведены исследования спектральной зависимости фотопроводимости, фотостимулированных токов, возникающих в отсутствие внешнего напряжения, и фотостимулированного изменения диэлектрических свойств на монокристаллах магно-ниобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. На основе полученных данных выявлена структура плотности состояний дефектных уровней и обсуждена возможность участия этих состояний в формировании размытого фазового перехода в релаксорах. Показано, что путем светового воздействия на электронные свойства дефектной подсистемы можно изменять диэлектрические свойства релаксоров.

Авторы благодарны Г.Б.Тейтельбауму за полезные обсуждения результатов работы. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 01-02-16350).

1. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, ФТТ **2**, 2906 (1961).

2. L. E. Cross, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
 3. R. Blinc, J. Dolinsek, A. Grigorovic et al., *Phys. Rev. Lett.* **83**, 424 (1999).
 4. E. V. Colla, L. K. Chao, and M. B. Weissman, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 017601 (2002).
 5. A. E. Glazounov and A. K. Tagantsev, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2192 (2000).
 6. V. Westphal, W. Kleemann, and M. D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 847 (1992).
 7. W. Kleemann, *Int. J. Mod. Phys.* **B7**, 2469 (1993).
 8. В. А. Трепаков, Н. Н. Крайник, А. В. Олифир, ФТТ **18**, 1751 (1978).
 9. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, С. В. Нехлюдов, и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 38 (2000).
 10. Р. Ф. Мамин, Письма в ЖЭТФ **58**, 534 (1993).
 11. Р. Ф. Мамин, Известия АН, сер. физ. **67** 1160 (2003)
 12. R. F. Mamin, S. A. Migachev, I. I. Nikitin et al., *Ferroelectrics* **291**, 101 (2003).
 13. S. B. Vakhrushev, A. A. Naberezhnov, B. Dkhil et al., *AIP Conf. Proc.* **677**, 74 (2003).
 14. V. M. Fridkin, *Photoferroelectrics*, Springer, Berlin, 1979. [В. М. Фридкин, *Фотосегнетоэлектрики*, М.: Наука, 1979.]