

Министерство высшего и среднего специального  
образования Латвийской ССР  
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государственный  
университет им. П.Стучки  
Научно-исследовательский институт физики твердого тела

На правах рукописи

ДИМЗА Вилнис Индулевич

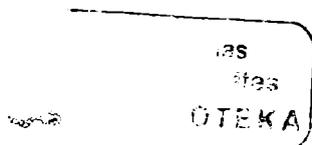
ФОТОРЕФРАКЦИЯ, АНОМАЛЬНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И МЕХАНИЗМ  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА  
СВИНЦА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ

01.04.07 - физика твердого тела

Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

*V. Dimza*



Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук,  
ст. науч. сотр. А.Э. КРУМИНЬ

*1605-2*

Рига - 1979

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	12
I.1. Механизм фоторефракции в отсутствии внешнего электрического поля в сегнетоэлектриках .....	12
I.2. Фоторефракция в присутствии внешнего электрического поля .....	15
I.3. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках .....	18
I.3.1. Аномальный фотовольтаический эффект в однородных сегнетоэлектриках .....	18
I.3.1.1. Модель Гласса и модель Франк-Кондоновской релаксации (модель Шануссо-Гласса).....	18
I.3.1.2. Теория, основанная на асимметрии функции распределения неравновесных электронов.	19
I.3.1.3. Модель фотоиндуцированных флуктуаций (модель Коха-Фридкина).....	20
I.3.1.4. Модели на основе межзонной теории сегнетоэлектричества .....	21
I.3.1.5. Некоторые экспериментальные результаты по аномальному фотовольтаическому эффекту в однородных сегнетоэлектриках .....	21
I.3.2. Аномальный фотовольтаический эффект в неоднородных сегнетоэлектриках .....	23
I.3.2.1. Модель, основанная на предположении на- личия потенциального рельефа, связанного с границами кристаллитов в сегнетокерамике.	23

I.3.2.2. Модель, основанная на предположении наличия крупномасштабного флуктуационного потенциала, связанного с неоднородным распределением заряженных дефектов .....	26
I.3.2.3. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетокерамике ЦТСЛ-Х/65/35 .....	28
I.4. Электропроводность и некоторые другие полупроводниковые свойства сегнетокерамики ЦТСЛ-Х/65/35.	30
I.5. Особенности электропроводности в сегнетоэлектрических окислах со структурой перовскита .....	33
I.5.1. Структура дефектов .....	33
I.5.2. Механизм переноса носителей заряда .....	34
I.5.3. Природа аномалий электропроводности в области фазового перехода .....	37
I.6. Выводы по обзору литературы и формулировка цели работы .....	37
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	39
2.1. Технология изготовления прозрачной сегнетокерамики и подготовка образцов к измерениям .....	39
2.2. О некоторых особенностях структуры и фазовых переходов сегнетокерамики ЦТСЛ-Х/65/35 .....	41
2.3. Методика измерения двупреломления, эффекта фоторефракции, фото- и темновой проводимости .....	43
2.4. Методика определения знака и подвижности носителей заряда .....	46
ГЛАВА III. ФОТОРЕФРАКЦИЯ И АНОМАЛЬНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ-Х/65/35 .....	52
3.1. Фоторефракция в присутствии внешнего электрического поля в области фазового перехода и в параэлектрической области .....	55

3.1.1. Модель объемного заряда .....	56
3.1.2. Влияние геометрии освещения на фоторефракцию.	61
3.1.3. Зависимости фоторефракции от длины волны и интенсивности освещения .....	67
3.1.4. Фоторефракция в восстановленной сегнетокера- мике ЦТСЛ-10/65/35 .....	69
3.2. Фоторефракция в поляризованной сегнетокерамике в отсутствии внешнего поля .....	73
3.3. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетокера- мике ЦТСЛ-Х/65/35 .....	74
3.3.1. Вольтамперные характеристики фототоков и при- рода фототока короткого замыкания .....	74
3.3.2. Зависимость фотовольтаического поля и тока от интенсивности освещения .....	78
3.3.3. Спектральные зависимости аномального фотоволь- таического эффекта .....	82
3.3.4. Температурные зависимости фотовольтаического тока .....	84
3.3.5. Обсуждение результатов .....	87
В ы  в  о  д  ы .....	89
<b>ГЛАВА IV. ТЕМНОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В</b>	
СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ-Х/65/35 .....	90
4.1. Вольтамперные характеристики темнового тока ....	90
4.1.1. Роль электрического старения .....	92
4.1.2. Роль межкристаллических потенциальных барьеров.	97
4.1.3. Инжекционные токи .....	100
4.1.4. Эффект Френкеля-Пуля .....	102
4.2. Температурные зависимости темновой проводимости.	103
4.3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения и фотопроводимости .....	108

4.4. Индуцированная примесная фотопроводимость (ИПФ) .....	112
4.5. Люксамперные характеристики фотопроводимости.	115
4.6. Температурные зависимости фотопроводимости ...	119
4.7. Особенности электропроводности восстановлен- ной сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35 .....	121
В ы в о д ы .....	127
<b>ГЛАВА У. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В СЕГНЕТОКЕРА- МИКЕ ЦТСЛ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ И КОМПЕНСИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ .....</b>	<b>129</b>
5.1. Темновая проводимость .....	137
5.2. Фотопроводимость .....	139
5.3. Фоторефракция и фотовольтаический эффект ....	141
5.4. Электропроводность восстановленной сегнетоке- рамики .....	143
В ы в о д ы .....	145
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ .....</b>	<b>146</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>148</b>

## В В Е Д Е Н И Е

Прошло более чем десять лет со времени появления первых сообщений о получении и перспективах использования в светомодулирующих устройствах прозрачной электрооптической сегнетокерамики (ЭОСК). Среди составов ЭОСК до настоящего времени большой популярностью, как с научной так и прикладной точки зрения пользуется система цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ), запатентованная в 1972 году Хартлингом /1/. Несомненный прогресс и осязаемые результаты в области исследования прозрачной сегнетокерамики определяются бурным развитием в последнем десятилетии другого, относительно нового направления науки и техники – оптоэлектроники, образовавшегося на стыке квантовой электроники и физической оптики. ЭОСК находит применение в оптоэлектронике в качестве таких элементов, как световые затворы, модуляторы, спектральные фильтры, управляемые транспаранты, устройства запоминания, обработки и отображения информации. По сравнению с монокристаллами, используемыми в перечисленных устройствах, ЦТСЛ имеет такие преимущества, как простота и дешевизна изготовления, возможность изготовления больших образцов, механическая прочность.

Интенсивные исследования в области ЭОСК продолжаются сейчас в основном в двух направлениях. Первое, это изучение природы физических явлений обуславливающих возможности применения ЭОСК в оптоэлектронике, что важно как с научной точки зрения, так и для определения оптимальных условий эксплуатации (диапазон электрических полей и температур, интенсивностей и длин волны света и т.д.). Второе, технологическим путем (введением добавок, подбо-

ром оптимальных технологических параметров при изготовлении и т. д.) улучшить характеристики ЭОСК. Сюда же можно отнести и поиск новых составов ЭОСК.

В основе принципа использования ЭОСК в оптоэлектронике лежит изменение оптических свойств сегнетокерамики 1) под воздействием электрического поля, 2) под воздействием света, 3) под взаимным воздействием поля и света. Наиболее изученным является эффект электрически управляемого двупреломления, а также эффект электрически управляемого рассеяния света /2/. К электрически управляемым эффектам можно отнести также и электрически управляемую деформацию поверхности /2/. Менее изученным в ЦТСЛ являются эффекты, наблюдаемые при воздействии на образец света или света и поля: такие как фотохромный /3,4/, фотосегнетоэлектрический /2,5/, фоторефрактивный (ФР) /6-26/, аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ) /27,36-50,56-59/. Физическая природа этих явлений в ЦТСЛ во многом не ясна, в основном потому, что они обусловлены не только сегнетоэлектрическими но и полупроводниковыми свойствами материала. Однако последние в ЦТСЛ изучены слабо.

Вот некоторые проблемы, которые на сегодня не решены. Фоторефракция ЦТСЛ в области фазового перехода и в параэлектрической области наблюдается в присутствии внешнего электрического поля и обусловлена дрейфом и захватом фотовозбужденных носителей /16 - 20/. Чувствительность фоторефракции пропорциональна произведению  $\phi\mu\tau$  /18/ (где  $\phi$  - квантовый выход,  $\mu$  - подвижность,  $\tau$  - время жизни фотовозбужденных носителей заряда). Численно  $\phi\mu\tau$  в ЦТСЛ /18,78/ на четыре-пять порядков ниже чем в электрооптических кристаллах  $Bi_{1/2}SiO_{20}$  и  $Bi_{1/2}GeO_{20}$  /21,22/, соответственно на столько же отличаются чувствительности этих материалов. В этой связи актуальность приобретает выяснение физической приро-

ды механизма фотопроводимости  $G_{\phi}$  (также и темновой  $G_T$ ), обуславливающей столь низкое  $\phi_m \tau$ , и возможностей его повышения (следовательно и чувствительности ФР) легированием или обработкой в различных атмосферах. О причинах малого  $\phi_m \tau$  в литературе встречаются противоречивые представления: одно что мало  $\tau$  /20/, другое - что мало  $\phi$  /78/.

Фоторефракция в поляризованной керамике ЦТСЛ осуществима и в отсутствии внешнего электрического поля. Некоторые авторы объясняют это явление переносом фотоносителей фотовольтаическим полем /18/. Однако, во-первых, количественное сопоставление эффектов, ФР и АФЭ, не проведено, во-вторых, не ясен сам механизм АФЭ в ЦТСЛ /56-59, 65-67/.

С учетом выше сказанного в настоящей работе была поставлена цель: изучение механизмов ФР, АФЭ и электропроводности в сегнетокерамике ЦТСЛ.

Достижение поставленной цели включает в себя следующие этапы:

1. Выявить причины малой чувствительности ФР в ЦТСЛ и возможности ее улучшения путем восстановления образцов и определить зависимости фоторефракции от интенсивности и длины волны освещения.

2. Провести количественную оценку вклада фотовольтаического механизма в ФР в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ.

3. Определить и сопоставить температурные, спектральные и люксамперные характеристики фотовольтаического тока и фотопроводимости и также температурные зависимости остаточной поляризации с целью проверки применимости различных теорий АФЭ.

4. Путем исследования ВАХ темнового тока выявить роль потенциальных барьеров на границах кристаллитов в процессе элек-

тропроводности и в АФЭ.

5. Выяснить механизм электропроводности на основе комплексного исследования темновой проводимости (определение знака и подвижности носителей заряда, температурных и вольтамперных характеристик) фотопроводимости (определение спектральных, температурных и люксамперных характеристик) и поглощения света в ЦТСЛ и в ЦТСЛ с различной степенью восстановления.

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы.

Первая глава является обзорной. В ней кратко рассмотрены основные механизмы ФР в отсутствии внешнего электрического поля, особенности ФР в присутствии внешнего поля. Далее приведены некоторые модели АФЭ, как для однородных так и для неоднородных сегнетоэлектриков. Анализируются экспериментальные результаты по фотопроводимости в ЦТСЛ. В заключении главы обращается внимание на некоторые общие особенности электропроводности сегнетоэлектриков и, в частности, окисных сегнетоэлектриков со структурой перовскита.

Во второй главе рассмотрена технология изготовления и подготовка к измерениям образцов сегнетокерамики ЦТСЛ X/65/35 (X - концентрация лантана в ат.%, 65/35 отношение концентраций циркония к титану). Приводятся и некоторые особенности структуры и фазового перехода ЦТСЛ. Рассмотрена методика измерения двупреломления и фоторефракции, темновой проводимости и фотопроводимости, методика определения знака и подвижности носителей заряда.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты по ФР и АФЭ в ЦТСЛ X/65/35: зависимости чувствительности фоторефракции от интенсивности и длины волны освещения. Приводятся за-

зависимости АФЭ от длины волны и интенсивности освещения, температуры и сопоставляются с соответствующими зависимостями фотопроводимости.

В четвертой главе изучается темновая и фотопроводимость. Обсуждаются причины сверхлинейности ВАХ темнового тока, характер спектральных люксамперных и температурных зависимостей фотопроводимости, температурных зависимостей темновой проводимости. Некоторые экспериментальные результаты по электропроводности трудно интерпретировать в рамках модели "неискривленных" зон.

В пятой главе показано, что экспериментальные результаты по электропроводности можно интерпретировать в рамках теории сильно легированных (СЛК) полупроводников (модель "искривленных" зон).

Основные результаты проведенных исследований можно сформулировать в виде следующих защищаемых положений:

1. Фоторефракция в сегнетоэлектрической области температур в отсутствие внешнего электрического поля в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ X/65/35 обусловлена аномальным фотовольтаическим эффектом.

2. На основе моделей, предложенных для объяснения АФЭ в однородных сегнетоэлектриках, а также модели, обоснованной на предположении о наличии потенциальных барьеров на границах кристаллитов, трудно объяснить экспериментальные результаты для ЦТСЛ X/65/35.

Предполагается, что аномальный фотовольтаический эффект в ЦТСЛ обусловлен наличием крупномасштабного потенциального рельефа из-за неоднородного распределения заряженных дефектов.

3. Темновая проводимость в ЦТСЛ X/65/35 при низких температурах ( $T < 250$  К) обусловлена прыжками носителей заряда (с ту-

нелированием) по локальным дискретным уровням в интервале энергий  $kT$  около уровня Ферми, и описывается законом Мотта. При высоких температурах ( $T > 470$  К) темновая проводимость обусловлена переносом носителей заряда по уровню протекания.

Механизм фотопроводимости в основном обусловлен разделением фотовозбужденных электронов и дырок потенциальным рельефом.

## Г Л А В А I

## ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## I.I. Механизмы фоторефракции в отсутствие внешнего электрического поля в сегнетоэлектриках.

Эффект фотоиндуцированного изменения двупреломления (или эффект фоторефракции ФР) открыт в 1966 году Ашкиным с сотрудниками в монокристаллах  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  /6/. Сущность ФР заключается в появлении локальных изменений двупреломления под воздействием неоднородного освещения. Сразу после открытия эффект считали нежелательным, и ставилась задача его устранения, для создания радиационно устойчивых электрооптических модуляторов света. Позже Ченом /7/ было обнаружено, что ФР можно использовать для записи фазовых голограмм. В связи с этим появились другие задачи по применению эффекта /8/:

- построение трехмерных голографических запоминающих устройств,
- изготовление фазовых корректоров света,
- создание эффективных объемных фазовых дифракционных решеток для цепей перестраиваемых лазеров.

В настоящее время эффект ФР обнаружен во многих сегнетоэлектрических материалах, например, в танталате-ниобате калия (КТН) /9/, в ниобате стронция-бария (SBN) /10/, в магнониобате свинца (PMN) /11/, в германате свинца ( $Pb_5Ge_3O$ ) /12/, в ниобате калия  $KNbO_3$  /13/, в сегнетоэлектриках группы KDP /14/, в  $BaTiO_3$  /15/, в сегнетокерамике ЦТСЛ /16-20, 73/, в электрооптических кристаллах  $Bi_{12}SiO_{20}$  и  $Bi_{12}GeO_{20}$  /21,22/. В

$KTN$ , в ЦТСЛ и  $BaTiO_3$  в параэлектрической фазе ФР наблюдается только в присутствии внешнего электрического поля  $E$  (этот механизм ФР обсуждается в следующем разделе).

Существует единое мнение, что ФР обусловлена формированием на месте освещения локального внутреннего поля  $E_{SC}$ , которое за счет электрооптического эффекта приводит к локальным изменениям двупреломления /8,15/. Считается также, что поле  $E_{SC}$  обусловлено пространственным разделением фотовозбужденных носителей и их захватом глубокими ловушками на периферии светового пятна. Таким образом основным неясным вопросом при возникновении ФР в отсутствие внешнего поля является выявление причины дрейфа фотоносителей /8/.

Первая попытка объяснить ФР в  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  была сделана Ченом /23/. Для объяснения причины дрейфа фотоносителей он постулировал существование внутреннего поля, направленного вдоль полярной оси кристалла, в объеме сегнетоэлектрика. Однако источник этого поля остался неопределенным.

Джонстоном /24/ предполагалось, что на месте освещения происходит изменение спонтанной поляризации и соответствующее поле градиента поляризации вызывает дрейф фотоносителей. Модель Джонстона (поляризационная) была усовершенствована Леванюком и Осиповым /25,26/. Экспериментально поляризационная модель подтверждена Глассом в  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  легированных  $Cr^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  /30/. Считается, что поляризационная модель в ЦТСЛ не реализуется /20/.

Качественно новый подход для объяснения ФР в  $LiNbO_3:Fe$ , который основывается на наличии в материале аномального фотовольтаического эффекта (АФЭ), был предложен Глассом /27,28/. АФЭ заключается в том, что при однородном освещении короткозамкнутого сегнетоэлектрика во внешней цепи образца протекает ста-

ционный фототок – фотовольтаический ток  $\mathcal{J}_{p\nu}$ . Природа фотовольтаических токов пока окончательно не выяснена (некоторые более известные модели обсуждаются в разделе I.3.). Однако независимо от природы  $\mathcal{J}_{p\nu}$ , они могут явиться причиной ФР. При локальном освещении образца  $\mathcal{J}_{p\nu}$  приводит к возникновению локального поля пространственного заряда /27,28,36/

$$E_{p\nu} = \frac{\mathcal{J}_{p\nu}}{\sigma_T + \sigma_\phi} = \frac{U_{p\nu}}{l}, \quad (I.I)$$

где  $U_{p\nu}$  – фотовольтаическое напряжение, превышающее <sup>ширину</sup> запрещенной зоны,  $l$  – ширина освещенной полосы (в случае освещения всего разомкнутого образца – расстояние между электродами).

Связь ФР с АФЭ была доказана Глассом /27,28/ при исследовании ФР в  $LiNbO_3:Fe$  на основе параллельных исследований ФР и АФЭ. Мишероном в /18/ высказано предположение, что в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ ФР также может быть обусловлена АФЭ, поскольку последний в ЦТСЛ имеет место /28/. Однако количественная проверка связи АФЭ и ФР для поляризованной ЦТСЛ не проведена.

В несколько специфических условиях могут иметь место еще и некоторые другие механизмы ФР. Так в нелегированном  $LiNbO_3$ , когда поляризационным механизмом, а также механизмом за счет АФЭ можно пренебречь, ФР может быть обусловлена пирополем, возникающим на электродах разомкнутого образца за счет его нагрева /29/. А если  $l \approx l_D \approx \sqrt{D\tau}$ , где  $l$  – ширина освещенной полосы,  $l_D$  – диффузионная длина,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\tau$  – время жизни фотоносителей, и если вклады других механизмов малы, то ФР может возникнуть и за счет диффузии фотоносителей из освещенной области в неосвещенную. Наличие диффузионного механизма при голографической записи доказана в нелегированных кристаллах  $LiNbO_3$ ,  $LiTaO_3$  и  $KNbO_3$  /13,31,32/.

## 1.2. Фоторефракция в присутствии внешнего электрического поля.

Причины возникновения ФР в присутствии внешнего поля довольно ясны /9,16-22,25,26/. Под воздействием света электроны (дырки), находящиеся на дефектных уровнях в запрещенной зоне, переходят в зону проводимости (в валентную зону) и во внешнем поле дрейфуют в неосвещенную зону образца и там захватываются глубокими ловушками. В результате происходит накопление объемного заряда на границе свет-тьма. Например, в материале с проводимостью  $n$ -типа объемный заряд представляет собой положительно заряженные дефекты, отдавшие электроны в одном конце освещенной полосы и отрицательно заряженные ловушки, заполненные электронами в другом конце освещенной полосы. Процесс дрейфа заканчивается экранированием внешнего электрического поля  $E_0$  полем объемного заряда  $E_{SC}$ . Этот процесс характеризуется постоянной времени, примерно равной максвелловской  $\tau_n = \epsilon\epsilon_0/\sigma_{\phi}$ . После снятия  $E_0$  фоторефракция обусловлена величиной поля  $E_{SC}$ . Время сохранения записи зависит от глубины залегания ловушек и величины темновой проводимости, и характеризуется временем примерно равным  $\epsilon\epsilon_0/\sigma_T$ .

При голографической записи в присутствии внешнего поля может реализоваться случай когда ширина освещенных полос (голографической решетки) становится сравнимой или меньше чем длина дрейфа  $l_d = \mu\tau E$ . Тогда поле  $E_{SC}$  может быть значительно меньшим чем  $E_0$ .

---

\* Подробнее этот случай нами рассмотрен не будет, поскольку в наших экспериментах ширина освещенной полосы не меньше 20 мкм, в то время как согласно /18,78/ в ЦТСЛ  $l_d = 0,2 \div 0,3$  мкм.

Важной характеристикой ФР в материале является чувствительность  $S$ . Во-первых, она характеризует физический процесс ФР, во-вторых, чувствительность важна с точки зрения практического применения ФР при записи информации.  $S$  в присутствии внешнего поля определяется как обратная величина световой энергии, необходимой для полного экранирования  $E_0$  /18/. Действительно, если  $G_{\Phi} \gg G_T$ , то за время  $\tau_M = \epsilon \epsilon_0 / G_{\Phi}$  осуществляется полное экранирование  $E_0$ , и необходимая для этого световая энергия /18/:

$$W_0 = F \cdot \tau_M = F \cdot \frac{\epsilon \epsilon_0}{G_{\Phi}} = \frac{\epsilon \epsilon_0 h \nu}{e \alpha \phi \mu \tau} = \frac{1}{S} \quad (1.2)$$

где  $F$  - интенсивность освещения,  $\nu$  - частота света,  $h$  - постоянная Планка,  $\alpha$  - коэффициент поглощения. Как отмечено в /33,73, 128,129/ если  $G_T \approx G_{\Phi}$  экранирование  $E_0$  не полное, т.е.:

$$K = \frac{E_{sc}}{E_0} < 1 \quad (1.3)$$

где  $K$  - коэффициент компенсации<sup>ж)</sup>. В случае полного экранирования /33,18/:

$$E_{sc} = E_0 \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right)\right) \quad (1.4)$$

где  $t$  - время. Тогда /33,73/:

$$S = \frac{1}{E_0} \cdot \frac{\partial E_{sc}(t)}{\partial (F \cdot t)} \Bigg|_{t \rightarrow 0} \quad (1.5)$$

Как видно из (1.2),  $S \sim \phi \mu \tau$ , что действительно наблюдается экспериментально в *KTN* /19/, в ниобате бария - натрия и бария - стронция /34/, в  $Bi_{12}SiO_{20}$  и  $Bi_{12}GeO_{20}$  /21,20/ и в ЦТСЛ /18,33/.  $\phi \mu \tau$  у ЦТСЛ X/65/35 примерно на четыре-пять порядков ниже чем у  $Bi_{12}SiO_{20}$  и  $Bi_{12}GeO_{20}$ , соответственно на столько отличаются и чувствительности ФР этих материалов /20,22,78/. С ростом температуры в ЦТСЛ увеличивается  $G_{\Phi}$  (следовательно и  $\phi \mu \tau$ ),

аналогично ведет себя и  $S$  /33, 73/. Однако в литературе отсутствуют данные о зависимости  $S$  от длины волны и интенсивности освещения. Определение таких зависимостей было-бы интересно как с точки зрения выяснения физической природы ФР, так и с точки зрения выяснения спектральной области наибольшей чувствительности для практического применения ЦТСЛ в оптоэлектронике.

Попытки улучшить  $S$  путем введения в ЦТСЛ добавок как  $Fe$  /18,20/,  $Nd, Sm, Ce$  /20/ были безуспешными. Имеются противоречивые данные о влиянии восстановления на  $S$  : в /73/ наблюдалось увеличение  $S$  при  $\lambda = 632,8$  нм, а при  $\lambda = 441,1$  нм не меняется, однако в /78/ отмечено, что  $S$  не меняется при восстановлении ( $\lambda = 488$  нм).

Таким образом из приведенных результатов следует, что ФР в присутствии  $E_0$  в ЦТСЛ изучена недостаточно: во-первых, из-за отсутствия зависимостей  $S$  от длины волны и интенсивности освещения, во-вторых, из-за противоречивости экспериментальных результатов о влиянии на  $S$  восстановления, в-третьих, не известна причина малой чувствительности. Последнее в свою очередь обусловлено недостаточными знаниями о механизме фотопроводимости.

---

ж) Соответствующие выражения  $S$  и  $K$  для этого случая приводятся в разделе 3.1.

### 1.3. Аномальный фотовольтаический эффект

в сегнетоэлектриках.

#### 1.3.1. Аномальный фотовольтаический эффект в однородных сегнетоэлектриках.

##### 1.3.1.1. Модель Гласса и модель Франк-Кондоновской релаксации (модель Шануссо-Гласса).

Гласс с сотрудниками наличие  $\mathcal{J}_{pV}$  в  $LiNbO_3$  объяснил асимметричным распределением потенциала примесного центра /27,28/. Тогда при возбуждении светом носителей заряда из таких центров возникает электронный ток:

$$\mathcal{J}_1 = \frac{e\alpha\phi F}{h\nu} (p_+ l_+ - p_- l_-) \quad (1.6)$$

где  $e$  - заряд,  $l_{\pm}$  - длина пробега носителя заряда в  $\pm$  полярном направлении,  $p_{\pm}$  - вероятность переноса носителя заряда в  $\pm$  направлении.

С другой стороны смещение ионизированного примесного иона из-за релаксации Франка-Кондона дает дополнительный ток:

$$\mathcal{J}_2 = \frac{e\alpha\phi F}{h\nu} \Delta l_i \quad (1.7)$$

где  $\Delta l_i$  - смещение иона. Полный фотовольтаический ток в короткозамкнутом образце в равновесии выражается как:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{pV} &= \mathcal{J}_1 + \mathcal{J}_2 = \frac{e\alpha\phi F}{h\nu} (p_+ l_+ - p_- l_- + p'_+ l'_+ - p'_- l'_-) = \frac{e\alpha\phi F}{h\nu} l_0 = \\ &= K_r \alpha F \end{aligned} \quad (1.8)$$

где слагаемые  $(p'_+ l'_+ - p'_- l'_-)$  характеризуют соответственно эффективную длину пробега носителей заряда в  $\pm$  направлении при рекомбинации на примесный центр,  $l_0$  - эффективная длина смещения заряда  $e$  на один поглощенный фотон.  $K_r$  называют также константой анизотропии или константой Гласса. Она зависит от характера примеси и окружающей среды.

Согласно (I.8)  $\mathcal{J}_{pV}$  является линейной функцией интенсивности освещения, а  $E_{pV}$  (см. выражение (I.I)) является возрастающей функцией интенсивности освещения только при малых интенсивностях, пока  $G_{\varphi} \lesssim G_T$

Однако АФЭ наблюдается и в чистом  $LiNbO_3$ , если его освещать светом предполагаемой полосы собственного поглощения. В таком случае, как считает Шануссо и Гласс /37,38/ перенос заряда от одной элементарной ячейки к другой в направлении оси спонтанной поляризации осуществляется благодаря релаксации Франка - Кондона возбужденного состояния после перехода зона-зона. Механизм возникновения тока, связанный с Франк - Кондоновским смещением, подвергается критике Леванюком и Осиповым /26/, по их мнению Франк - Кондоновская релаксация может привести лишь к изменению дипольного момента ячейки, а не к появлению тока.

### I.3.I.2. Теория, основанная на асимметрии функции распределения неравновесных носителей.

Идея об асимметрии элементарных электронных процессов при возбуждении, рассеянии и рекомбинации в направлении спонтанной поляризации была использована и в других работах /39,40,44/ для построения теории АФЭ.

Теории, развитые в этих работах, приводят как к примесному так и к собственному току, однако последний на несколько порядков должен быть ниже чем примесный /36/. Кроме того предсказывается зависимость  $\mathcal{J}_{pV}$  от направления распространения света относительно спонтанной поляризации  $P_c$ , а также и от направления вектора поляризации света: ток может менять даже и направление.

Однако, как заметили Леванюк и Осипов /26/ расчеты теорий /39,40,44/ не применимы, если носителями заряда являются поля-

роны малого радиуса. В большинстве сегнетоэлектриков подвижность  $\mu \leq 1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$  (например, в /42/ для  $\text{LiNbO}_3$  приведена величина  $\mu = 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) и носители заряда нельзя рассматривать как свободные. Следовательно проводимость имеет прыжковой или туннельный характер с длиной свободного пробега, равной постоянной решетки, а такой механизм проводимости в /39,40, 44/ не учитывается.

### 1.3.1.3. Модель фотоиндуцированных флуктуаций (модель Коха - Фридкина).

Фотовозбуждение приводит к появлению электронов в зоне проводимости, а также и к захвату части из них на ловушки. При взаимодействии захваченного электрона с поперечными оптическими фонами появляется индуцированная светом флуктуация поляризации  $\Delta P$  (благодаря псевдоэффекту Яна - Теллера) /15,36,45,46/. Флуктуации  $\Delta P$  в свою очередь вызывает изменение локального поля  $E = \Delta P / \epsilon \epsilon_0$  (это изменение из соображений симметрии имеет одинаковое направление со спонтанной поляризацией). АФЭ появляется из-за передвижения возбужденных светом носителей в направлении этого поля. Время жизни этих флуктуаций ( $\tau \approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ с}$ ) много меньше максвелловского времени релаксации, и поэтому они не экранируются свободными носителями. Фотовольтаический ток выражается /36/:

$$\mathcal{J}_{pV} = \frac{\Delta P}{\epsilon \epsilon_0} \mu n V N^* \quad (1.9)$$

где  $n$  - концентрация свободных неравновесных носителей,  $V$  - объем флуктуации,  $N^*$  - концентрация флуктуаций. В рамках этой модели, как и в модели Гласса,  $\mathcal{J}_{pV}$  линейно зависит от интенсивности света.

#### 1.3.1.4. Модели на основе межзонной теории сегнето- электричества

В последнее время появились работы /82,83-85/ в которых для объяснения АФЭ в однородных сегнетоэлектриках не привлекаются предположения об анизотропии возбуждения, рекомбинации и рассеяния носителей заряда на примесях и на фононах. Например, в /82-83/ отмечено, что во всех сегнетоэлектриках где обнаружен АФЭ, носителями заряда являются поляроны малого радиуса, и чем ниже подвижность  $\mu$ , тем больше АФЭ. Согласно межзонной теории сегнетоэлектричества авторами /82-83/ показано, что антризонное взаимодействие с продольными оптическими фононами приводит к увеличению  $R$  и  $T_c$ , понижению  $\mu$  и увеличению АФЭ.

В /84,85/ получена общая формула для фотовольтаического тока в безпримесном кристалле через характеристики его электронного энергетического спектра, и показано, что АФЭ является естественным свойством вибронного сегнетоэлектрика. Однако сопоставление этой теории с экспериментом пока затруднительно, поскольку она содержит неизвестные для экспериментатора параметры.

#### 1.3.1.5. Некоторые экспериментальные результаты по аномальному фотовольтаическому эффекту в однородных сегнетоэлектриках.

Довольно надежно установлено, что  $E_{pV}$  в  $LiNbO_3:Fe$  линейно зависит от интенсивности освещения /27,28,35,47,48,49/. Зависимость  $E_{pV}$  описывается выражением (1.1) /35,45,49/. Это указывает на то, что причиной возникновения фотовольтаических полей (достигающих порядка  $10^5$  В/см) является зарядка кристалла фотовольтаическим током. Константа  $K_f$  зависит от природы примесного центра и при изменении степени легирования или восстановле-

ния почти не меняется /27,47/. Изменение обусловлена главным образом изменением коэффициента поглощения, т.е. изменением концентрации примесных центров /27,47/.

Фотовольтаический ток, обусловленный асимметричным возбуждением фотоносителей (модель Гласса), не зависит от времени жизни  $\tau$ , следовательно от механизма рекомбинации, и определяется подвижностью  $\mu$  /36,50/. Этим можно объяснить наблюдаемую в эксперименте линейную люксамперную характеристику  $\mathcal{F}_{pV}$ , а также сублинейную или суперлинейную для фотопроводимости соответственно в  $SbNbO_4$  и  $SbN$  /36,50/. Таким образом эти экспериментальные результаты хорошо объясняются в рамках модели Гласса. Однако в литературе можно встретить и трудно интерпретируемые экспериментальные результаты.

В /41,42/ с учетом того, что в рамках модели Гласса электроны при возбуждении дают вклад в фотовольтаический ток в течение не всего времени жизни, а сразу после возбуждения до первого акта рассеяния, получено, что эффективный сдвиг электрона  $l_0$  не может в таком случае превысить длину свободного пробега электрона. Так как для  $LiNbO_3$   $\mu = 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , то вероятно носителями заряда являются поляроны малого радиуса, и длина пробега ограничена постоянной решетки. Из спектральных кривых  $G_{\phi}$  определена спектральная зависимость квантового выхода и далее авторы /41,42/ по выражению для фотовольтаического тока (см. выражение (I.8)) определили, что  $l_0$  равен 40 Å (в /42/ даже приводится 200 Å). Такая величина  $l_0$  значительно превышает величину постоянной решетки, и полученный результат противоречит модели Гласса. Сдесь следует отметить, что ранее определенные величины  $l_0$  были меньше постоянной решетки /47,49/, но тогда принималось, что  $\phi = 1$ . Однако в /41,42/ показано, что  $\phi = 1$  только в облас-

ти собственного поглощения, а при поглощении на примесях он на несколько порядков может отличаться от единицы.

В  $LiNbO_3:Fe$  фотовольтаический ток имеет место и в предполагаемой области собственного поглощения, в то время как в модели Гласса предусмотрен только примесный ток. Собственный фотовольтаический ток объясняется теориями развитыми в /39,40,44/ (на основе предположении об асимметричном рассеянии). Как было выше отмечено, в этом случае  $\mathcal{F}_{pV}$  на несколько порядков должен быть меньше чем примесный, но эксперимент показывает обратное /36/. С другой стороны в настоящее время нельзя надежно оценить является ли  $\mathcal{F}_{pV}$  собственным или примесным, поскольку не разработаны методы их надежного отделения /50/.

Теория развитая в /39,40,44/ предсказывает зависимость  $\mathcal{F}_{pV}$  от угла между векторами поляризации света и спонтанной поляризации. Экспериментально такой факт в  $LiNbO_3$  не наблюдается, однако обнаружен в  $BaTiO_3$  /51/.

Таким образом видно, что даже в наиболее исследованном кристалле  $LiNbO_3$  механизм АФЭ надежно не установлен, и предложенные модели не могут объяснить все экспериментальные результаты.

### 1.3.2. Аномальный фотовольтаический эффект в неоднородных сегнетоэлектриках.

#### 1.3.2.1. Модель, основанная на предположении наличия потенциального рельефа, связанного с границами кристаллитов в сегнетокерамике.

Первая модель для объяснения АФЭ в поляризованной сегнетокерамике была предложена Броудиом /56/. В основе этой модели лежит предположение о том, что возбужденные светом носители эк-

ранируют внутреннее поле (поле связанных зарядов спонтанной поляризации) внутри кристаллита поляризованной сегнетокерамики, но не экранируют его в слое между кристаллитами, где вектор спонтанной поляризации начинается или кончается (поле в кристаллите противоположно полю в слое). В темноте потенциал между кристаллитами суммируется с потенциалом противоположного знака объемов кристаллитов и создается нулевой результирующий потенциал по всему образцу. При освещении по всему образцу появляется суммарная фото э.д.с., что приводит к протеканию фотовольтаического тока в короткозамкнутом образце. Максимальная фото э.д.с. на одном кристаллите:

$$\varphi_g \sim \frac{P_c}{\epsilon \epsilon_0} \sim \frac{P_c(T)}{\epsilon(T)} \cdot S \quad (I.10)$$

где  $S$  - толщина слоя между кристаллитами. Соответствующее фотовольтаическое поле выражается:

$$E_{pv} = \frac{\varphi_g}{L} \quad (I.11)$$

где  $L$  - размер кристаллита. И фото э.д.с., возникшая во всем образце толщиной  $d$ :

$$U_{pv} = \frac{\varphi_g}{L} \cdot d \quad (I.12)$$

Фотовольтаический ток соответственно выражается:

$$I_{pv} = G_{\varphi} \cdot \frac{\varphi_g}{L} = e \alpha \varphi_m \tau \frac{F}{h\nu} \cdot \frac{\varphi_g}{L} \quad (I.13)$$

Броудий изучал АФЭ в следующих сегнетокерамиках:  $BaTiO_3$  с 5 ат.%  $CaTiO_3$ ,  $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$  с 5 ат.%  $Nb$  замещающего  $Ti$  и  $Pb(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$  с 8 ат.%  $La$  замещающего  $Pb$  /57-59/. Фото э.д.с. измеренная на электродах монокристалла  $BaTiO_3$ , оказалась равной 0,55 эВ, поэтому Броудий предположил, что и в керамике  $BaTiO_3$  на одном кристаллите также возникает такая же фото э.д.с. Измеренная фото э.д.с. керамического образца  $BaTiO_3$

была 350 В, и если  $\phi_g = 0,55$  эВ, то согласно (I.12) можно рассчитать размер одного кристаллита. Он равен  $1,6 \cdot 10^{-3}$  см, и это находится в хорошем согласии с литературными данными о размере кристаллитов в керамике  $BaTiO_3$ . В согласии с моделью Брудия находится и наблюдаемое увеличение фото э.д.с. при уменьшении размеров кристаллитов в керамических образцах  $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$  /59/.

$E_{pV}$  в исследованных Брудием керамических образцах является линейной функцией остаточной поляризации  $P_0$ . Направление  $\mathcal{E}_{pV}$  совпадает с направлением пироэлектрического тока. При изменении направления поляризации соответственно меняется и направление тока /57,58,59/.

Зависимость  $\mathcal{E}_{pV}(F)$  Брудием исследована в сравнительно узком диапазоне интенсивностей (примерно на один порядок) и найдено, что  $\mathcal{E}_{pV}$  линейно зависит от  $F$ , а поведение зависимости  $E_{pV}(F)$  находится в согласии с выражением (I.1) /57-59/.

Спектральное распределение  $\mathcal{E}_{pV}$  для исследованных в /57-59/ керамических образцов совпадает примерно со спектральным распределением фотопроводимости, обнаруживая максимум в предполагаемой области собственного поглощения.

Температурные зависимости  $\mathcal{E}_{pV}$  и  $E_{pV}$  в интервале от 20°C до 140°C приведены в /57/ для керамики  $BaTiO_3$ .  $E_{pV}$  с ростом температуры изменяется несколько по иному, чем  $P_0$ . Это обусловлено тем, что согласно (I.10)  $E_{pV}(T)$  определяется также и зависимостью  $\mathcal{E}(T)$ . Зависимость  $\mathcal{E}_{pV}(T)$  примерно при 70°C имеет максимум, что обусловлено противоположным ходом зависимостей  $\phi_g(T)$  и  $\mu(T)$  (см. выражение (I.10));  $\phi_g \sim P_c(T)$  т.е. убывает с ростом температуры, а  $\mu$  увеличивается.

Таким образом для керамики  $BaTiO_3$  модель Брудия хорошо

описывает экспериментальные данные о АФЭ. Однако для керамики ЦТСЛ экспериментальных результатов недостаточно для полной проверки применимости модели. Кроме того не известно, использовали Брудий твердый раствор ЦТСЛ или легированный лантаном ЦТС.

I.3.2.2. Модель, основанная на предположении наличия крупномасштабного флуктуационного потенциала, связанного с неоднородным распределением заряженных дефектов.

Аномально большие фотонапряжения возникают и при освещении неоднородных материалов, которые в некоторых случаях можно представить как цепочку  $p-n$  и  $n-p$  переходов /52-55/. Необходимым условием суммирования фото э.д.с. на отдельных переходах по всему образцу является асимметрия  $p-n$  и  $n-p$  переходов, т.е. их неодинаковая фотоактивность. Эта асимметрия может заключаться, например, в асимметричном освещении (освещаются  $p-n$  переходы, а  $n-p$  нет /53,55/), Э.И.Адировичем показано /53,55/, что в полупроводниках с  $p-n$  переходами, в которых имеется уровни прилипания для возникновения АФЭ необходимым условием также является соотношение

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} \ll 1 \quad (I.I4)$$

где  $\tau_1$  - время жизни свободной дырки в  $n$  -области (свободного электрона в  $p$  - области),  $\tau_2$  - время захвата на уровень прилипания. При обратном соотношении этих характеристических времен в  $p-n$  переходной структуре создается фотоэлектрическое состояние.

Кроме того в неоднородных полупроводниковых структурах АФЭ может возникнуть и за счет сложения отдельных элементарных димер-эффектов /53/.

В работе /60/ исследованы АФЭ а также и вольтамперные характеристики (ВАХ) темного тока, температурные зависимости темновой проводимости и фотопроводимости в сегнетокерамике ЦТС. ВАХ являются слабо суперлинейными, при чем эта суперлинейность проявляется лишь в полях  $\gg 10^4 \text{ Всм}^{-1}$ . На основе этого факта и представлении об электропроводности полликристаллов /63/, авторы /60/ заключают, что электрическая неоднородность, связанная границами кристаллитов проявляется слабо. Следовательно, АФЭ не может быть обусловлен этой неоднородностью.

Температурные зависимости  $\mathcal{E}_\varphi$  и  $\mathcal{E}_T$ , приведенные в /60/, являются характерными для так называемых сильно легированных и компенсированных (СЛК) полупроводников. Особенностью СЛК полупроводников является наличие в них крупномасштабного флуктуационного потенциала из-за неоднородного распределения заряженных дефектов<sup>ж)</sup>. Поэтому авторы /60/ выдвигают следующую модель АФЭ в сегнетоэлектрике - СЛК полупроводнике.

В сегнетоэлектриках диэлектрическая проницаемость является нелинейной функцией электрического поля. Флуктуационный потенциал в сегнетоэлектрике-полупроводнике можно представить как потенциал системы  $p-n$  и  $n-p$  переходов, на которых при освещении возникает фото э.д.с. В обычных полупроводниках, благодаря эквивалентности противоположных направлений, суммарная фото э.д.с. при однородном освещении равна нулю. В сегнетоэлектрике, благодаря нелинейности  $\mathcal{E}$   $p-n$  и  $n-p$  переходы становятся неэквивалентны, и суммирование по всему образцу приводит к появлению нескомпенсированной результирующей фото э.д.с. На одном  $p-n$  переходе фото

---

<sup>ж)</sup> Более подробно некоторые особенности СЛК полупроводников будут рассмотрены в главе У.

э.д.с. выражается:

$$\varphi \sim \frac{kT}{e} \theta,$$

где  $\theta$  - параметр нелинейности, который в /60/ не расшифрован.

Фотовольтаическое поле выражается аналогичным образом:

$$E_{pv} \sim \frac{kT}{e} \frac{\theta}{R_i} \quad (1.15)$$

где  $R_i$  - характерный размер флуктуации потенциала.

Необходимо отметить, что появление АФЭ в кристалле ниобата бария- стронция также объясняется неоднородным распределением примесей /61/.

### 1.3.2.3. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнето- керамике ЦТСЛ-Х/65/35.

Как уже было выше отмечено в работах /57-59/ исследован АФЭ в сегнетокерамиках системы  $(Pb, La)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ , однако не ясно являются ли исследованные образцы твердыми растворами т. е. ЦТСЛ, или легированные лантаном ЦТС.

Некоторые экспериментальные результаты о АФЭ в ЦТСЛ имеются в работах /28, 65-67/.

Спектральное распределение фотопроводимости и  $\mathcal{F}_{pv}$  для ЦТСЛ- -8/65/35 в диапазоне 380 ÷ 500 нм приведены в работе Гласса /28/. По своей форме они несколько отличаются от приведенных Бродием характеристик для системы  $(Pb, La)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$  /59/.

В работах /65-67/ для объяснения АФЭ в ЦТСЛ привлекаются модели для однородных сегнетоэлектриков. Так в /65/ обнаружено, что в сегнетокерамике ЦТСЛ-8/65/35  $\mathcal{F}_{pv}$  линейно зависит от интенсивности освещения (в диапазоне интенсивностей падающего на образец излучения He-Cd лазера от 1 до 24 мВт). Поэтому авторы используют модель Гласса, предполагая, что  $\mathcal{F}_{pv} = k_r \alpha F$ . Определенная ими величина  $k_r$  равняется  $1,74 \cdot 10^{-13}$  А.см.Вт<sup>-1</sup>, что примерно на четыре порядка ниже чем константа  $k_r$ , определенная для

ЦТСЛ-8/65/35 в /28/.

Кроме того, в /65/ обнаружено, что  $\mathcal{F}_{p\nu}$  зависит от угла полярзации между вектором поглощаемой световой волны и вектором полярзации. Такая зависимость, как было отмечено выше, предсказана в теоретических работах /39,40/ также для однородных сегнетоэлектриках.

Мишероном с соавторами /66,67/ как и Броудиом /59/ отмечается пропорциональность  $\mathcal{F}_{p\nu}$  остаточной полярзации в ЦТСЛ-8/65/35:

$$\mathcal{F}_{p\nu} = AP_0 \propto F$$

где  $A$  - константа. В /65/ приведенные ВАХ фототоков ЦТСЛ-9/65/35 нелинейны и обнаруживает гистерезис. Это обусловлено тем, что полный фототок  $\mathcal{F}$  состоит из двух слагаемых: фотовольтаического тока  $\mathcal{F}_{p\nu}$  и тока проводимости  $\mathcal{F}_G$  :

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{p\nu} + \mathcal{F}_G \quad (\text{I.16})$$

$$\mathcal{F}_G = (G_T + G_{\text{оп}}) \cdot E \quad (\text{I.17})$$

$$\mathcal{F}_{p\nu} = AP \propto F \quad (\text{I.18})$$

где  $P = P_{\text{ор}} + P_{\text{инд}}$ ,  $P_{\text{ор}}$  - ориентационная полярзация,  $P_{\text{инд}}$  - индуцированная полярзация. Нелинейность и гистерезис ВАХ фототоков тогда обусловлены нелинейностью и гистерезисом зависимости  $P(E)$ . Мишерон /66,67/ считает, что АФЭ в ЦТСЛ-8/65/35 можно объяснить на основе модели Шануссо-Гласса (релаксационная модель) /37,38/.

Нелинейная ВАХ фототоков в ЦТСЛ-8/65/35 при комнатной температуре наблюдалась и авторами работы /74/. Однако по их мнению гистерезис обусловлен возникновением под воздействием поля и света фотоэлектретного состояния.

Из выше сказанного следует, что АФЭ в ЦТСЛ нуждается в дальнейших исследованиях по следующим причинам. Не ясен механизм возникновения АФЭ. Для интерпретации экспериментальных результа-

тов привлекаются различные, отличающиеся по своей физической природе, модели: /65/ – модель Гласса, в /67/ Шануссо –Гласса, т.е. модели для однородных материалов, а в /59/ предлагается модель, основанная на предположении наличия электрической неоднородности на границах кристаллитов. Константа Гласса, полученная различными авторами, сильно отличается. Зависимости  $\mathcal{F}_{pV}(F)$  определены в сравнительно узком диапазоне интенсивностей и по ним нельзя надежно установить как  $\mathcal{F}_{pV}$  зависит от  $F$ . Отсутствуют в литературе зависимости  $\mathcal{F}_{pV}$  и  $\rho$  от температуры для ЦТСЛ X/65/35 с различными концентрациями лантана. Интересно было бы сопоставить зависимости  $\mathcal{F}_{pV}(T)$  и  $\rho(T)$  для ЦТСЛ X/65/35 при различных концентраций лантана, поскольку с изменением  $X$  сильно меняется и характер зависимостей  $\varepsilon(T)$ ,  $\rho(T)$  /2/, а последние естественно может также повлиять на зависимости  $\mathcal{F}_{pV}(T)$ . В литературе не проведено сопоставление люксамперных, спектральных и температурных зависимостей  $\mathcal{F}_{pV}$  и фотопроводимости, что могло бы значительно помочь разобраться в физической природе АФЭ в ЦТСЛ. Кроме того, если АФЭ описывается на основе модели Брудия /56/, то электрическая неоднородность на границах кристаллитов должна проявиться как значительная суперлинейность ВАХ темнового тока. Однако ВАХ темнового тока в ЦТСЛ не исследованы.

#### 1.4. Электропроводность и некоторые другие полупроводниковые свойства сегнетокерамики

##### ЦТСЛ X/65/35

Темновая проводимость сегнетокерамики ЦТСЛ-8/65/35 /18/ и ЦТС с добавками лантана /68/ по сравнению с "чистой" керамикой ЦТС /70/ или с другими сегнетоэлектриками со структурой перовскита /71/ довольно низкая – порядка  $10^{-14}$ –  $10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре . Малые зна-

чения  $G_T$  в ЦТС с добавками лантана авторами /68/ объясняется донорно ( $La$ ) - акцепторной компенсацией ( $Pb$  вакансии).

Температурная зависимость  $G_T$  в интервале температур от 293 К до  $\approx 670$  К для ЦТС с 4 ат.% лантана приведена в /68/. При  $T \geq 570$  К  $G_T(T)$  характеризуется постоянной энергией активации ( $W \approx 1,5$  эВ, см. также таблицу 4-2 в главе 4), при  $T \leq 570$  К энергия активации с понижением температуры уменьшается. Такое поведение  $G_T(T)$  в работе /68/ не интерпретируется.

Температурная зависимость  $G_T(T)$  для ЦТСЛ, насколько нам известно, в литературе отсутствует.

Фотопроводимость, как уже было отмечено в разделе I.2, в ЦТСЛ намного ниже чем в других сегнетоэлектрических кристаллах ( $Bi_{12}SiO_{20}$ ,  $KNbO_3$ ). Это в рамках модели "прямых" ("неискривленных" зон обусловлено малым значением произведения  $\phi \mu \tau$  (см. таблицу 3-3 в главе 3). Относительно причин этого явления в настоящее время существуют различные мнения. В работе /20/ предполагается, что  $\phi \mu \tau$  в ЦТСЛ мало из-за малой величины времени жизни фотоносителей ( $\tau \approx 10^{-13}$  с). В то же время в /78/ на основе голографических исследований показано, что малая величина  $\phi \mu \tau$  обусловлена малым  $\phi$  ( $\phi \approx 10^{-4}$ ). Необходимо отметить, что авторы в работах /20, 78/ используют слишком упрощенный подход. Так в /20/, во-первых, принимается,  $\mu = 10$  см<sup>2</sup>/В.с, что на порядок - два больше чем в других окисных сегнетоэлектриках /113/, во-вторых, принимается, что  $\phi = 1$ . В /78/ при голографических измерениях не учтены эффекты рассеяния света в сегнетокерамике, которые могут существенно снизить величину контрастности интерференционной картины и тем самым уменьшить определенную в эксперименте величину поля объемного заряда.

Легирование ЦТСЛ такими элементами, как  $Fe, Nd, Sm, Ce$  не

увеличивает фотопроводимости /20/. В /20/ такой факт объясняется наличием уже в чистом ЦТСЛ большого количества дефектов (центры рекомбинации с большими сечениями захвата) и добавки лишь незначительно изменяют их общую концентрацию.

В /74/ впервые исследованы спектральные ( $\lambda = 320 \div 500$  нм), температурные ( $\lambda = 380$  нм,  $T = 20^\circ\text{C} \div 150^\circ\text{C}$ ) и люксамперные ( $\lambda = 380$  нм,  $F = 10^{-4} \div 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup>) зависимости фотопроводимости ЦТСЛ-8/65/35 и ЦТСЛ-10/65/35. Спектральные зависимости имеют максимум в области 370 - 380 нм, что <sup>по</sup> мнению авторов соответствует области фундаментального поглощения. Температурная зависимость фотопроводимости при  $T \geq 340$  К является приблизительно экспоненциальной с постоянной энергией активации  $\approx 0,6$  эВ, ниже 340 К до 293 К (ниже комнатных температур измерения не проведены) с уменьшением температуры энергия активации уменьшается. Люксамперные характеристики фотопроводимости сублинейны, т.е.  $G_{\text{ф}} \sim F^\beta$  где  $0,5 < \beta < 1$ , величина  $\beta$  уменьшается с ростом температуры. ЛАХ при различных длинах волн света не измерены в /74/. Температурные (в области температур с постоянной энергией активации) и сублинейные люксамперные характеристики в /74/ объясняются на основе модели Роуза /62/ для широкозонного полупроводника с экспоненциальным распределением ловушек по энергиям.

Литературные данные о спектральной зависимости коэффициента поглощения противоречивы и неполноценны. В /75/ авторы считают, что при коротких длинах волн ( $\lambda < 400$  нм)  $\alpha$  экспоненциально зависит от энергии поглощаемых фотонов (т.е. выполняется закон Урбаха). Однако авторами /76,77/ отмечено, что  $\alpha(h\nu)$  в этой области не описывается законом Урбаха. Ширина запрещенной зоны в /76,77/ определена как энергия при коэффициенте поглощения равному  $200 \text{ см}^{-1}$  ( $E_g \approx 3,3$  эВ). Однако, такая методика определения слишком неточна,

поскольку при  $200 \text{ см}^{-1}$  поглощение вряд ли соответствует переходу зона-зона /52/.

Таким образом можно заключить, что механизм таких явлений в ЦТСЛ как электропроводность, поглощение света и другие не ясен и нуждается в дальнейших исследованиях.

### 1.5. Особенности электропроводности в сегнетоэлектрических окислах со структурой перовскита.

Как следует из предыдущего раздела механизм электропроводности в ЦТСЛ практически не исследован, особенно механизм темновой проводимости. В настоящем разделе рассматриваются некоторые особенности электропроводности в родственных ЦТСЛ сегнетоэлектриках, которые на наш взгляд необходимо учитывать и в ЦТСЛ.

#### 1.5.1. Структура дефектов.

Имеются экспериментальные результаты, свидетельствующие, что в  $BaTiO_3$  по крайней мере ниже  $200^\circ\text{C}$  /71/, в  $Pb(Ti, Zr)O_3$  /81,88/ ниже  $600^\circ\text{C}$  темновая проводимость электронная, примесная.

Примесная электропроводность в  $BaTiO_3$  /71,89-95/, в  $Pb(Ti, Zr)O_3$  /68,69,70,81,95,96/ хорошо изучена. Представления о точечных дефектах, поставляющих носителей заряда в этих материалах, вероятно можно перенести и на другие родственные сегнетоэлектрики. Дефекты в решетке  $ABO_3$  подразделяют на собственные: вакансии в подрешетках А, В или О, и несобственные: введенные в решетку неизовалентные ионы замещения. Например, трехвалентный ион лантана введенный в подрешетку А выступает как донор /68/. Кислородные вакансии обычно выступают как доноры, а вакансии в подрешетках А и В как акцепторы /68/. Обычно концентрация вакансий в подрешетке А превосходит концентрацию вакансий в подрешетке В /90,97/. Пренебрегая, таким образом ваканси-

ями в подрешетке В, уравнение электронейтральности для зарядовой системы решетки  $ABO_3$  с ионами лантана, введенными в подрешетку А, выглядит следующим образом /90-94/:

$$n + [A]^{-} + 2[A]^{--} = p + [O]^{+} + 2[O]^{++} + La^{+}, \quad (I.19)$$

где  $n$  и  $p$  концентрации свободных электронов и дырок,  $[A]^{-}$ ,  $[A]^{--}$  — однократно и двукратно ионизированные вакансии в подрешетке А,  $[O]^{+}$ ,  $[O]^{++}$  — однократно и двукратно ионизированные вакансии кислорода,  $La^{+}$  — ионизированный ион лантана. Концентрацию вакансий в решетке можно регулировать изменением температуры спекания керамических образцов, парциальным давлением окружающей среды, скоростью охлаждения /90-94/. В  $BaTiO_3$  замещение иона  $Ba$  небольшими концентрациями лантана (до 1-2 ат.%) приводит к существенному увеличению проводимости  $n$ -типа (до  $20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Уравнение электронейтральности в этом случае имеет вид:

$$La^{+} \approx n \quad (I.20)$$

т.е. осуществляется так называемая электронная компенсация. При увеличении концентрации лантана в решетке В (выше 1 ат.%) начинает доминировать так называемая вакансионная компенсация:

$$La^{+} \approx [A]^{-} + 2[A]^{--} \quad (I.21)$$

и проводимость резко понижается. Иначе обстоит дело в свинец содержащих перовскитах, например в ЦТС, где введение иона лантана в подрешетку А не приводит к увеличению проводимости даже при малых концентрациях /68/. Причина этого кроется в высокой летучести свинца — доминирует вакансионная компенсация. Достаточно низкие давления кислорода окружающей среды при спекании, высокие скорости охлаждения могут обеспечить условия для образования в решетке кислородных вакансий /90-94, 68/.

### 1.5.2. Механизм переноса носителей заряда.

В ионных кристаллах с большой статической диэлектрической

проницаемостью возникает особое состояние носителей заряда. Такие кристаллы обладают малой подвижностью. Интерпретация малой подвижности в рамках обычной зонной теории сталкивается с определенными трудностями /87,97/. Выход был найден Пекарем /99/ путем введения концепции полярона. "Полярны - носители тока в веществах с ионным типом связи, находящиеся в особом автолокализованном состоянии, которое возникает за счет поляризации ими своего окружения в решетке" /98/.

К настоящему времени имеется довольно хорошо разработанная теория как оптических /98,100,101/, так и кинетических явлений в поляронных материалах /98,103-104/. Экспериментально эти вопросы были исследованы вначале в  $TiO_2$  (рутиле) /100,103/, а потом Бурсианом с сотрудниками и в легированном и восстановленном  $BaTiO_3$  /87,105-109/.

Ряд экспериментальных результатов в  $BaTiO_3$  хорошо согласуется с выводами теории полярона малого радиуса (ПМР) (радиус локализации меньше постоянной решетки). В частности, при  $T > T_a$ , где  $kT_a \approx h\omega_0/2 \ln \gamma^*$  ( $\omega_0$  - предельная частота оптических фононов,  $\gamma^*$  - константа электрон-фононной связи) экспериментальная температурная зависимость темновой проводимости согласуется с предсказываемой теорией ПМР /87,105,106,108/. Величина колоколообразного пика поглощения при  $\lambda \approx 2$  мкм ( $h\omega_{max} = 4E_n$ , где  $E_n$  - энергия активации подвижности ПМР) линейно связана с концентрацией носителей и обусловлена поглощением на ПМР /87,105,107/. Коэффициент термо э.д.с. при  $T > T_a$  описывается формулой Морина /87,106,108/. В спектральной зависимости фототока кроме максимума, соответствующего краю собственного поглощения при  $h\nu \approx 3,4$  эВ, обнаружен пик поглощения при 3,1 эВ, который связывается с поляронным состоянием /107/.

Несколько другого рода механизм локализации электрона предложен в /II5/. Если в материале возможны флуктуационные изменения концентрации или внутреннего параметра среды, то в определенных условиях на месте флуктуации может возникнуть потенциальная яма охватывающая большое число атомов вблизи которой локализуется электрон. Такого рода образования, в которых электрон локализован вблизи флуктуации и своим полем поддерживает стационарность этой флуктуации, были названы флуктуонами /II5/. Во внешнем электрическом поле на таким образом локализованный электрон действует сила, передающееся атомам среды. Эти силы должны вызывать поступательное движение электрона вместе с окружающей его областью измененного внутреннего параметра, и таким образом флуктуон играет роль носителя тока. Образование флуктуонов должно быть облегчено в системах с легко изменяющимся внутренним параметром, например, вблизи точки фазового перехода первого рода. Тогда электрон может локализоваться около границы участка (нестабильной при данной температуре) второй фазы. Такой флуктуон называют фазоном. Именно образованием фазонных состояний носителей заряда при фазовом переходе в

$Pb Mg_{1/3} Nb_{2/3} O_3$  объясняется минимум в температурной зависимости дрейфовой подвижности и максимум фотолюминисценции /II6/.

В последние годы изучению электрон-фононного взаимодействия уделяется особый интерес в связи с выдвинутой межзонной моделью сегнетоэлектричества /II0÷ II2/. Межзонное электрон-фононное взаимодействие согласно этой теории является ответственным за ангармонизм и появление мягкой моды. Это подтверждается экспериментально обнаруженной связью между температурой сегнетоэлектрического фазового перехода и такими электронными параметрами как ширина запрещенной зоны, подвижность и энергия фотонов соответствующей поглощению на ПМР в ряде сегнетоэлектриков /II3, II4/

### 1.5.3. Природа аномалий электропроводности в области фазового перехода.

Во многих случаях в сегнетоэлектриках на температурной зависимости электропроводности при фазовом переходе обнаруживаются аномалии. Это может быть связано изменением ширины запрещенной зоны /117, 71/ энергии ионизации примесных центров /117/, концентрации дефектов, сечения захвата рекомбинационных центров /117, 118/, подвижности /76, 116, 117, 119/.

В керамических сегнетоэлектриках наличие дрейфовых барьеров между кристаллитами являются причиной появления так называемого ПТКС (положительный температурный коэффициент сопротивления) эффекта. ПТКС эффект заключается в наличии низких значений сопротивления в сегнетоэлектрической фазе, и ее резком росте (в легированном  $BaTiO_3$  даже на 6 порядков) при фазовом переходе /94, 120/.

### 1.6. Выводы по обзору литературы и формулировка цели работы.

На основе проведенного в первой главе обзора работ по ФР, АФЭ и электропроводности в ЦТСЛ можно сделать следующие выводы:

1. Чувствительность фоторефракции в параэлектрической области и в области фазового перехода в присутствии внешнего поля пропорциональна  $\phi \mu \tau$ . Малые значения  $\phi \mu \tau$  одними авторами объясняются малым  $\phi$  /78/, другими - малым  $\tau$  /20/.

2. Имеются противоречивые данные о влиянии восстановления на чувствительность фоторефракции (следовательно и на  $\phi \mu \tau$ ) /78/.

3. Мишерон считает, что ФР в сегнетоэлектрической области в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ может иметь место за счет АФЭ, однако количественного сопоставления обоих эффектов в литературе не имеется.

4. Имеющиеся в литературе данные о АФЭ в ЦТСЛ противоречивы. Различными авторами для объяснения АФЭ в ЦТСЛ привлекаются различные модели: Гласса, Шануссо-Гласса, а также считают АФЭ обусловленным потенциальными барьерами на границах кристаллитов. Константа Гласса определенная различными авторами /28,65/ сильно отличается. Таким образом механизм ФР, а по некоторым представлениям /52-56/ и АФЭ тесно связаны с механизмами темновой проводимости и фотопроводимости, однако последние в ЦТСЛ почти не изучались. Поэтому, учитывая перспективность применения ЦТСЛ в оптоэлектронике, а также преимущества технологии изготовления сегнетокерамики перед монокристаллами, в настоящей работе была выдвинута следующая цель: провести комплексное исследование ФР, АФЭ и темновой проводимости и фотопроводимости для выяснения механизмов этих явлений. Этапы для достижения поставленной цели были сформулированы во введении настоящей работы.

## Г Л А В А    I I

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Технология изготовления прозрачной сегнетокерамики  
и подготовка образцов к измерениям.

Исследовалась прозрачная электрооптическая сегнетокерамика ЦТСЛ-Х/65/35 (твердый раствор цирконата-титаната свинца, модифицированный лантаном, 65/35 - отношение циркония к титану, Х - концентрация лантана в ат.%).

Образцы прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ изготовлены методом горячего прессования в воздушной атмосфере, из окислов марки "ОСЧ" при температуре синтеза  $800^{\circ}\text{C}$  и последующим горячим прессованием при давлении  $300 \text{ кг/см}^2$ , температуре  $1150^{\circ}\text{C}$  и временем выдержки 1 час /2/. Величина кристаллических зерен в сегнетокерамике составляет  $\approx 2 \text{ мкм}$ .

Восстановление образцов было проведено в специальной установке для отжига в вакууме. Использовались следующие режимы восстановления: время выдержки  $t_B = 1,5 \text{ час}$ , вакуум  $10^{-3} - 10^{-5}$  тор., менялась температура выдержки  $T_B$ , в частности  $T_B$  принимала значения 400, 500, 600, 700, 800,  $900^{\circ}\text{C}$ .

Для исследования ФР,  $G_{\varphi}$ , и АФЭ образцы были подготовлены следующим образом. Образцы шлифовались до толщины 300 мкм, полировались алмазной пастой. С целью снятия механических напряжений образцы отжигались при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  (отжиг нельзя было проводить с восстановленными образцами, так как при  $800^{\circ}\text{C}$  происходит обратное окисление). На рис. I схематически изображен вид образцов с электродами, размеры, способ нанесения и

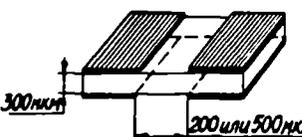
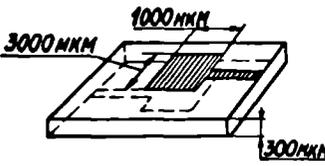
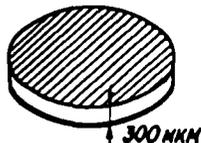
# п.п.	I	II	III
Схематическое изображение образцов с электродами.			
Измерение	ФР, $\epsilon_{\text{ф}}$ , $I_{\text{кз}}$	$\epsilon_{\text{ф}}$ (при $\alpha \cdot d \ll 1$ ), $\sigma_{\text{T}}$ , $I_{\text{кз}}$ , $\mu$	$\epsilon$ , $\text{tg} \delta$ , $\sigma_{\text{T}}$
Материал электродов	Напыленное в вакууме серебро	Полупрозрачные напыленные электроды из золота или ITO	Серебряные электроды напыленные методом дживания

Рис. 2-1. Схематическое изображение образцов с электродами для исследований фоторефракции (ФР), диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), диэлектрических потерь ( $\text{tg} \delta$ ), темновой проводимости  $\sigma_{\text{T}}$ , фотопроводимости  $\sigma_{\text{ф}}$ ,  $I_{\text{кз}}$  - фототоков короткого замыкания, подвижности  $\mu$ .

## 2.2. О некоторых особенностях структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава X/65/35.

Как электрооптические свойства прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ-X/65/35, так и ФР, проводимость и фотовольтаический эффект в большей или меньшей степени определяются особенностями фазовых переходов (ФП). На рисунке 2-2 приведена фазовая диаграмма системы ЦТСЛ-X/65/35, полученная в нашей лаборатории на основе углубленного изучения рентгеноструктурных, электромеханических и упругих свойств [2,121].

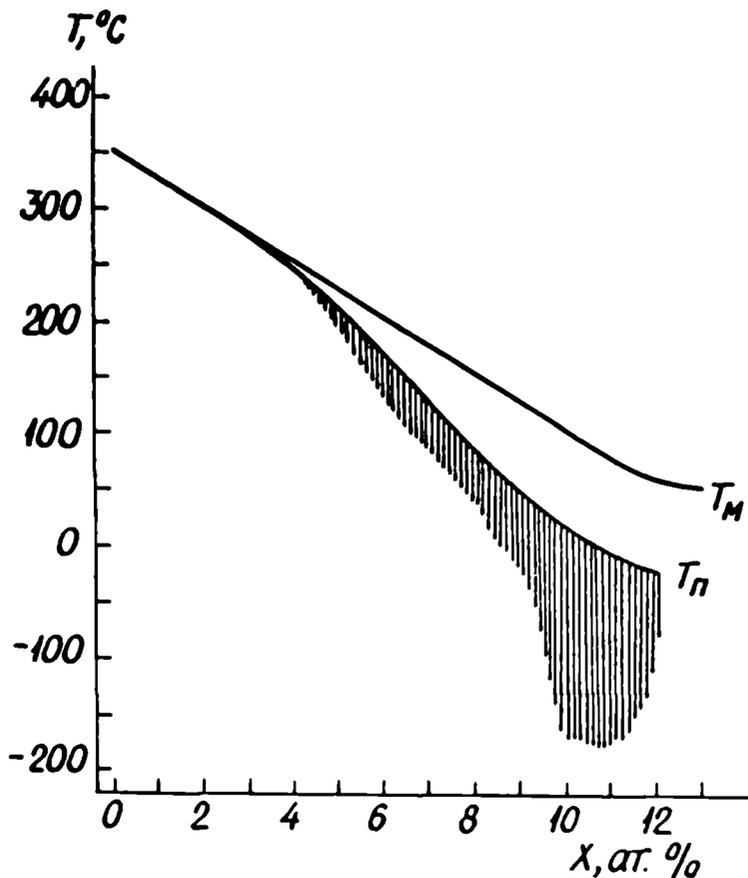


Рис.2-2. Фазовая диаграмма и результаты измерений для образцов керамики ЦТСЛ-X/65/35.  $T_M$  - положение максимума диэлектрической проницаемости измеренной при частоте 1 кГц,  $T_P$  - положение так называемого "дополнительного" пика диэлектрической проницаемости (1 кГц) (см. также рис.3-1), возникающего при нагреве предварительно поляризованного образца. При  $T_P$  спадает также остаточная поляризация.

Как видно из рис. 2-2 фазовую диаграмму для ЦТСЛ-Х/65/35 можно построить лишь условно. Рентгеноструктурный анализ фиксирует широкую область, заштрихованную на рис. 2-2, в которой не удается четко установить симметрию кристаллической решетки. Выше этой области структура кубическая, ниже - наблюдается области ромбоэдрического и моноклинного искажения. Четкие линии на диаграмме можно провести фиксируя положения максимумов диэлектрической проницаемости  $T_M(X)$  и  $T_{II}(X)$ . Вероятно в ЦТСЛ-Х/65/35 имеет место сильно размытый фазовый переход (ФП), который начинается значительно выше  $T_M$  и кончается при  $T < T_{II}/|2I|$ . Повидимому, в ЦТСЛ имеет место смещение друг относительно друга двух процессов, которые в сегнетоэлектриках с четким фазовым переходом происходит одновременно: изменение симметрии решетки, и образование доменной структуры. При  $T_{II}$  вероятно исчезает "длинное упорядочение" структуры и распадаются "макродомены", а при  $T_M$  - ближнее упорядочение и микродомены  $|2I|$ . Если фазовую диаграмму для ряда ЦТСЛ-Х/65/35 и можно считать довольно уточненной, то идеи о причинах и микроскопическом механизме размытого ФП пока находится на уровне гипотез, но этот вопрос выходит за рамки настоящей работы. Необходимо лишь отметить, что характер фазового перехода вероятно определяется и дефектностью решетки. Имеется в виду вакансии в подрешетках А и В. Например, автором  $|22|$  подчеркивается, что его подход к объяснению природы ФП в ЦТСЛ отличен тем, что ведущая роль отводится именно упорядоченным дефектам структуры керамики, а не попытке описать ФП с позиции идеальной кристаллической решетки. С другой стороны как одну из причин размытого ФП обычно приводят макроскопические неоднородности, например, флуктуации состава с различным температурам ФП  $|23|$ . Но к макроскопическими неоднородностями можно отнести и области с различной степенью искаженности, из-за

неоднородного распределения вакансий. Для таких сегнетоэлектриков Бернсом /124/ введено понятие "*dirty displacitive ferroelectrics*", т.е. "грязные сегнетоэлектрики типа смещения". Сдесь каждая элементарная ячейка отличается от соседней и в материале существует лишь какая-то усредненная трансляционная симметрия.

### 2.3. Методика измерения двупреломления, эффекта фоторефракции, фото- и темновой проводимости.

Установка для измерения двупреломления и ФР (рис.2-3) имеет оптическую часть, собранную на основе поляризационного микроскопа МИН-8. Двупреломление измерялось путем автоматической компенсации изменений двупреломления кварцевым клином /128/ при помощи сфокусированного (20 мкм) пучка *He-Ne* лазера ( $\lambda = 632\text{нм}$ ) ослабленной интенсивности ( $F = 10^{-5}\text{Вт/см}^2$ ). Измерительный луч диаметром 20 мкм намного меньше размеров освещенной области 100-800 мкм. Перемещением образца в плоскости перпендикулярной направлению луча можно снимать пространственное распределения двупреломления в образце после записи (среднее по сечению оптического зонда). Источником воздействующего излучения была ксеноновая (Xe) лампа мощностью 3 кВт. Свет от ксеновой лампы при помощи кинопроекционной аппаратуры КЛТ-1 фокусировался на входную щель монохроматора *SPM-2*. Пучок света при помощи оптической системы лиз фокусировался на межэлектродную площадь образца в виде прямоугольной полосы с равномерным распределением интенсивности освещения.

Мощность воздействующего излучения измерялась калориметрическим усилителем КИМ-1. При измерении спектральной зависимости ФР и фотопроводимости постоянная интенсивность воздействующего излучения регулировалась шириной входной щели монохроматора и нейтральными фильтрами, максимальная мощность поддер-

жалась равной  $0,1 \text{ Вт/см}^2$ .

Иногда для записи применялся *He-Cd* лазер ( $\lambda = 441,6 \text{ нм}$ ,  $F \ll 10 \text{ Вт/см}^2$ ) с гауссовым распределением интенсивности света. Спектральную зависимость ФР при использовании ксеновой лампы можно было измерить в области длин волн  $350 \div 500 \text{ нм}$ . Измерение следующей точки в спектральной зависимости ФР осуществлялась при воздействии *He-Ne* лазера ( $632 \text{ нм}$ ), т.е. запись и считывание проводилась одним и тем же лучом. Температурный интервал исследования ФР  $+20^\circ\text{C}$  до  $+150^\circ\text{C}$ . Погрешность термостатирования  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Параллельно измерению ФР измерялись и токи в цепи образца.

По зависимости светопропускания от координаты в образце можно судить и о пространственном распределении поля объемного заряда ответственного за ФР.

При измерении темновой проводимости сегнетоэлектрика приходится сталкиваться с определенными трудностями.

Измерение "истинной электропроводности" /79/ в сегнетоэлектриках (особенно высокоомных) после наложения внешнего поля замаскировано длинным, спадающим во времени процессом переходного тока сегнетоэлектрической природы, и током образования так называемой высоковольтной поляризации, особенно выраженной в керамических образцах, где  $\epsilon_n$  прослойки меньше  $\epsilon_3$  зерна /71,80/. Иногда, особенно при высоких температурах, высоковольтная поляризация проявляется и как экранирование свободными равновесными носителями внешнего приложенного поля, что затрудняет измерение истинных значений поляризации, диэлектрической проницаемости, электрострикции и т.д. /85,86/.

В процессе измерения проводимости в сегнетоэлектриках могут возникать пиротоки, превышающие по величине ток проводимости /80,87/. Все это затрудняет применение для исследования про-

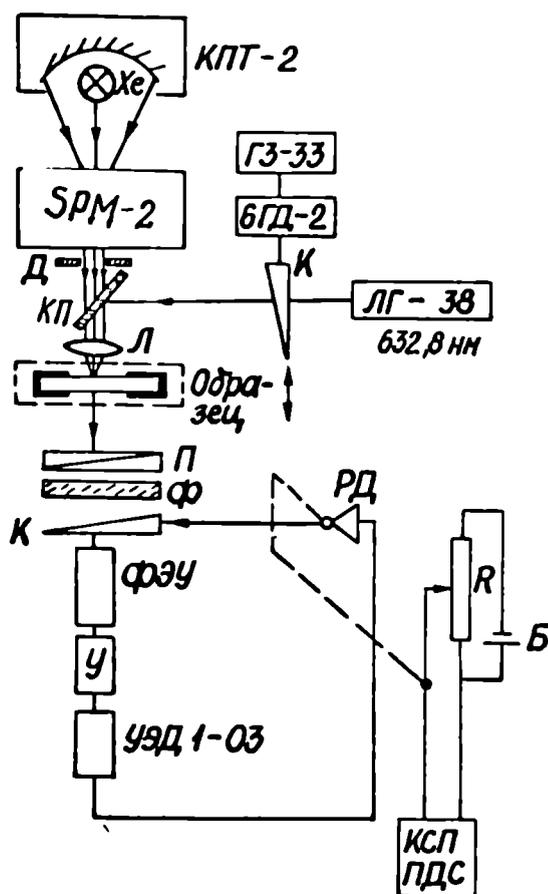


Рис. 2-3. Экспериментальная установка для исследования фото-рефракции: КПТ-2 - кинопроекционная аппаратура, - монохроматор, КП - кварцевая пластина, Л - система линз, П - поляриод, Ф - фильтр, К - кварцевой клин, ФЭУ - фотоэлектронный умножитель, РД - реверсивный двигатель, ГЗ-33 - звуковой генератор, Б- батарея, R - сопротивление, КСП и ПДС - самописцы, Д - диаграмма, 6ГД-2-модулятор, УЭД 1-03-усилитель электронный.

цесса электропроводности популярны в полупроводниковой физике зондовые и импульсные методы (имеется ввиду как световой так и электрический импульс). Из-за малой электропроводности не работает и метод основанный на эффекте Холла.

В сегнетокерамике ЦТСЛ-λ-65/35 при измерении темнового тока после включения электрического поля переходные процессы длились от нескольких минут до двух часов (в зависимости от температуры измерения). При построении экспериментальных зависимостей ( $BA\chi$ ,  $G_T(T)$ ) использовались естественно стационарные, установившиеся величины токов. Анализ  $BA\chi$  темнового тока, как будет показано ниже (раздел 4.1.2.), дает основание полагать, что проводимости прослойки и кристаллита не отличаются.

Измерение темновых и фототоков, фототоков короткого замыкания осуществлялось или электрометром ЭДМ-05 или ВК2-16. Последним можно было измерить и фотовольтаическое напряжение, так как входное сопротивление ВК2-16 (не менее  $10^{16}$  Ом) обеспечило условие "разомкнутых" электродов. Образец находился в оптическом криостате в вакууме не хуже  $10^{-5}$  тор. Исследования проведены в диапазоне температур 77-473°К (в отдельных случаях при измерении температурных зависимостей темновой проводимости и до 700°К). Точность стабилизации  $\pm 0,05$ °К.

Оптическая плотность образцов измерялась на автоматическом спектрофотометре "Beckman Acta III"

#### 2.4. Методика определения знака и подвижности носителей заряда.

Определение знака и подвижности  $\mu$  в полупроводниковых материалах обычно не вызывает трудностей (например, измерением эффекта Холла). Однако в высокоомных материалах ( $G_T < 10^{-12}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ ) измерения напряжения Холла затруднительны. Наилучшим, если даже не единственным, методом определения подвижности в изолирующих материалах, является исследование переходного инжекционного тока, а именно измерение времени  $\tau_R$  прохождения импульса инжектированных носителей через толщину образца  $d$ . Тогда из

простого соотношения можно определить /I45, I49/:

$$\mu = \frac{d^2}{\tau_R U} \quad (2.1)$$

где  $U$  - значение приложенного напряжения.

Принципиальная схема для осуществления этого метода показана на рис.2-4. Образец с полупрозрачным электродом с одной стороны подключается к источнику напряжения. Выходной сигнал фиксируется быстродействующим усилителем с низким уровнем шума и осциллографом. Инжекция носителей осуществляется путем облучения образца через полупрозрачный электрод световым импульсом в области спектра сильного поглощения материала  $(h\nu) \gg E_g$ , причем длительность импульса намного короче  $\tau_R$ . Таким образом, в момент времени  $t = 0$  в тонком по сравнению с толщиной образца слое генерируются электрон-дырочные пары. В зависимости от знака приложенного поля через образец будет перемещаться либо слой электронов (2-5, а, б, в), либо дырок, что позволяет в отдельности определить  $\tau_R$  (то есть  $\mu$ ) как для электронов, так и для дырок.

Если не имеет места затухание избыточного инжектированного заряда вследствие захвата носителей и диффузии, то ток в момент времени  $t = 0$  мгновенно возрастает до постоянного значения и затем сохраняет это значение до тех пор, пока слой в момент времени  $\tau_R$  не достигнет противоположного электрода. В момент  $\tau_R$  ток резко спадает до нуля.

Если время прохождения  $\tau_R$  меньше, чем разрешающая способность электронной схемы, то ток интегрируется, и таким образом, измеряется заряд, прошедший через образец, а на осциллокопе получается кривая переходного напряжения (рис.2-5, а), которая в интервале времени  $0 < t < \tau_R$  нарастает с постоянным наклоном, а затем становится примерно горизонтальной. Разрешающая способ-

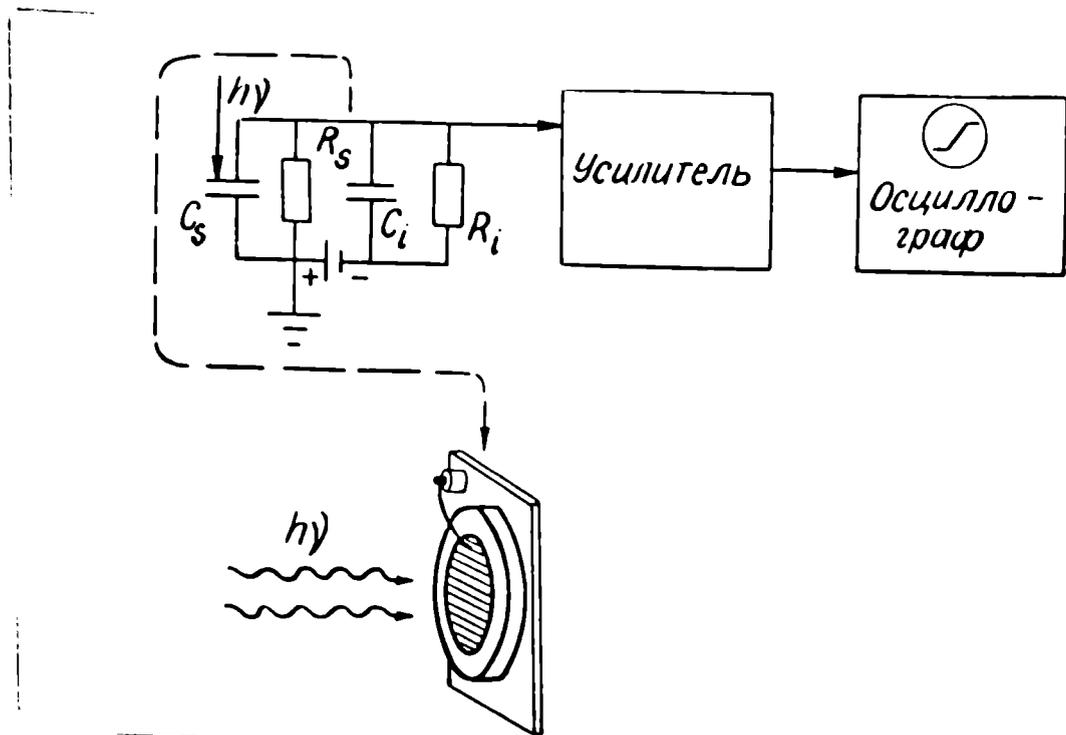


Рис. 2-4. Экспериментальное устройство для определения дрейфовой подвижности.

$C_s, R_s$  - емкость и сопротивление образца,

$C_i, R_i$  - емкость и сопротивление входа усилителя.

ность электронной схемы определяется временем  $\tau_{RC} = R_i C$ , где  $R_i$  входное сопротивление усилителя ( $R_i \ll R_s$ , где  $R_s$  сопротивление образца), а  $C$  является суммой емкости образца  $C_s$  входной емкости усилителя  $C_i$ . Таким образом, если  $\tau_{RC} \gg \tau_R$  то измеряется (интегрируется) заряд, прошедший через образец, т.е. переходная зависимость  $U(t)$ . Если  $\tau_{RC} \ll \tau_R$ , измеряется ток, прошедший через образец. На рис. 2-5, б) показаны кривые захвата на уровнях прилипания без повторного освобождения из ловушек, на рис. 2-5, в) - в случае прилипания с последующим освобождением носителей из ловушек. Если ни один инжектированный носитель не достигает противоположного электрода, т.е. име-

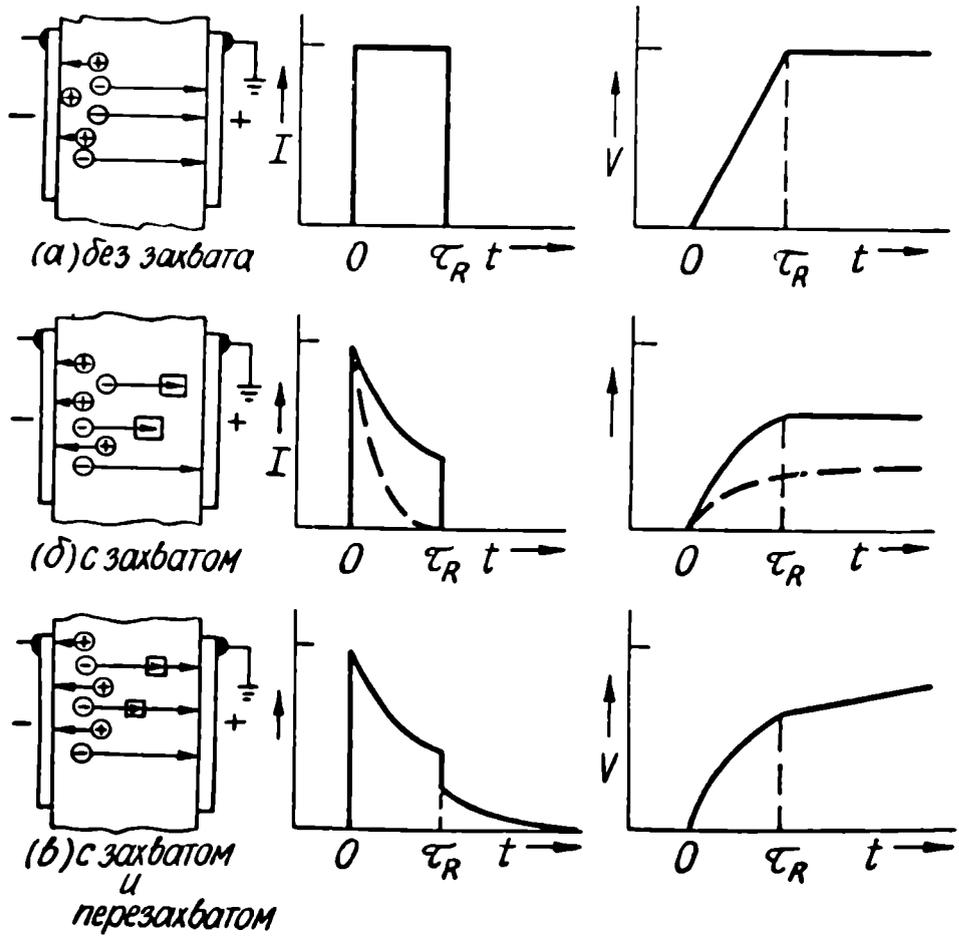


Рис. 2-5. Переходные характеристики токов, не ограниченных пространственным зарядом (ТНОЗ)  $\mathcal{I}(t)$  и соответствующие переходные характеристики напряжения  $U(t) / I_0$ : а) без захвата, б) с захватом, в) с захватом и перезахватом. На левой стороне рисунка схематично показан дрейф электронов через образец. В случае (б) прерывистой кривой показан вид  $\mathcal{I}(t)$  и  $U(t)$  при условии, если электроны не достигают противоположного электрода.

ется сильный захват, вид  $\mathcal{I}(t)$ ,  $U(t)$  показан на рис. 2-5, б) прерывистой кривой. В таком случае определение  $\tau_R$  невозможно. Аналогичный вид кривых  $\mathcal{I}(t)$  и  $U(t)$  может иметь место в случае сильной диффузии. Характеристики  $\mathcal{I}(t)$  и  $U(t)$ , показанные на рис. 2-5, б) и

в), содержат в себе информацию и о центрах прилипания. Однако  $\mathcal{F}(t)$  и  $U(t)$  имеют вид, показанный на рис. 2-5, а), б), в) только в случае выполнения следующего экспериментального условия: поле в образце должно сохраниться неизменным в течение всего времени и прохождения слоя инжектированного заряда между электродами. Выполнение этого условия в основном достигается путем применения неинжектирующих электродов и достаточно низкой интенсивности света в импульсе. Если инжектированный заряд  $Q$  (или от электродов, или от света) намного меньше  $UC_S$ ;  $U$  и  $C_S$  - соответственно напряжение на образец и емкость образца, тогда измеряется так называемый переходный ток (или напряжение), не ограниченный объемным зарядом ТНОЗ, а противном случае исследуется так называемый ток, ограниченный объемным зарядом (ТООЗ), переходные характеристики которого несколько отличается от приведенных на рис. 2-5, в частности при  $t = 0,8\tau_R$  на  $\mathcal{F}(t)$  имеется характерный перегиб /149,150/.

Надо заметить, что намеченная задача по определению знака и величины подвижности носителей в ЦТСЛ выполнена не полностью. В нашей экспериментальной установке выполнялось условие  $\tau_{RC} \gg \tau_R$ , следовательно снималась характеристика  $U(t)$ , по которой точно определить  $\tau_R$  нельзя. Это было связано также тем, что не удалось получить сигнал достаточно большой амплитуды, и с тем, что как видно из рис. 2-5 б) и в), в случае сильного захвата и перезавхвата инжектированных носителей заряда определение времени пролета  $\tau_R$  затруднено или вообще невозможно (если носители не достигают противоположного электрода). Трудности возникали и из-за неудовлетворительных полупрозрачных электродов. Нам удалось только определить знак носителей заряда для большинства образцов ЦТСЛ-Х/65/35 (см. табл. 4-2).

В заключении этой главе в нескольких словах о тех трудностях, которые возникли при попытке использовать при идентификации центров прилипания в ЦТСЛ также методы как термостимулированная проводимость (ТСП) и термостимулированная люминисценция (ТСЛ). По нашему мнению метод ТСП в ЦТСЛ не пригоден из-за того, что при равномерной скорости нагрева пиротокки оказываются больше чем токи соответствующие опустошению ловушек, а метод ТСЛ - из-за отсутствия излучательной рекомбинации.

## Г Л А В А    I I I

ФОТОРЕФРАКЦИЯ И АНОМАЛЬНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ  
В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ-Х/65/35

Нами было обнаружено, что для всех исследованных составов ЦТСЛ Х/65/35 условно можно выделить три области температур, отличающиеся механизмом фоторефракции /33/ (рис.3-1). В первой области температур электрооптические петли  $\Delta n(E)$ , а также  $P(E)$  снятые в квазистатическом режиме, характеризуется выраженным гистерезисом и  $\Delta n|_{E=0} \neq 0$ ,  $\Delta P|_{E=0} \neq 0$ . Граничная температура этой области  $T_n$  совпадает с местом "дополнительного" пика на зависимости  $\mathcal{E}(T)$  (см. также рис.2-2). В первой области температур в предварительно поляризованной ЦТСЛ ФР наблюдается и в отсутствии внешнего электрического поля. Кроме того, нами установлено (см. раздел 3.2), что величина индуцированного светом стационарного изменения  $\Delta n$  в пределах ошибок совпадает с величиной  $\Delta n$  вызванной воздействием внешнего электрического поля, равного по амплитуде фотovoltaическому полю. Последнее нами определялось, как будет видно в разделе 3.2 настоящей главы, прямым измерением электрометром с большим входным сопротивлением или из ВАХ фототоков (рис.3-14).

Во второй и третьей области температур гистерезис на кривых  $\Delta n(E)$  и  $P(E)$  практически отсутствует, и возникновение ФР возможно только в присутствии внешнего поля /33/.

Введение третьей области температур весьма условно. В этой области температур после выключения освещения наблюдается само-

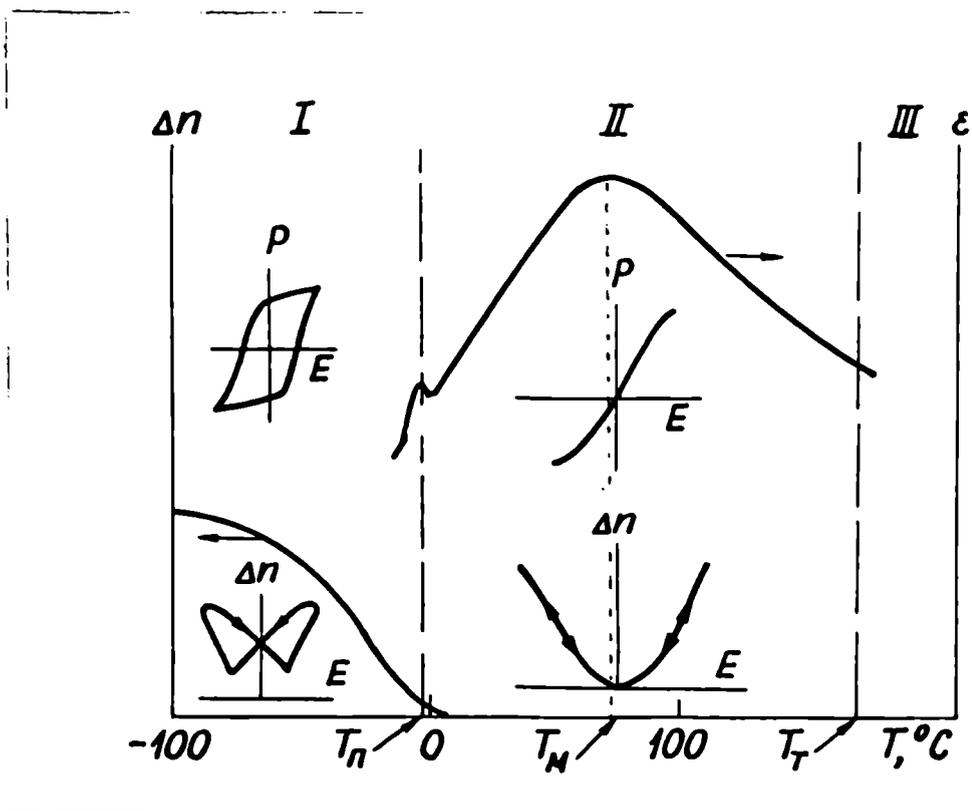


Рис.3-1. Схематическое изображение характерных температурных областей для ЦТСЛ-Х/65/35, в которых ФР описывается по разному.  $\Delta n$  - остаточное при  $E=0$  двуупреломление,  $T_M$  - положение максимума диэлектрической проницаемости измеренной при частоте I кГц,  $T_{II}$  - положение так называемого "дополнительного" пика диэлектрической проницаемости (IкГц) и спада остаточной поляризации и двуупреломления  $|I_2I|$ ,  $T_T$  - температура, при которой после выключения света наблюдается самопроизвольное уменьшение  $\Delta n$  (см.рис.3-2).

произвольное уменьшение  $\Delta n$  /33/ (рис.3-2). С повышением температуры амплитуда этого уменьшения растет и постоянная времени  $\tau_T$  характеризующая этот процесс уменьшается. Поэтому, конечно, нельзя четко фиксировать температуру  $T_T$ . Постоянная времени характеризующая процесс самопроизвольного уменьшения  $\Delta n$  несколько меньше  $\epsilon \epsilon_0 / G_T$ , по наклону прямой  $\lg \tau_T \left( \frac{1}{T} \right)$  можно определить энергию ак-

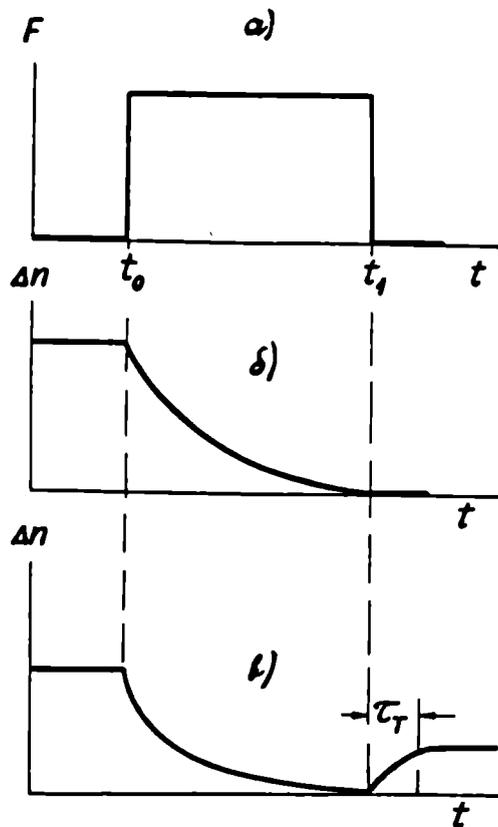


Рис.3-2. Схематическое изображение временной зависимости интенсивности освещения (а), кинетики образования фото-рефракции во второй области температур (б) и в третьей области температур (в).  $\tau_T$  - постоянная времени характеризующая процесс самопроизвольного уменьшения  $\Delta n$  /33/,  $t_0, t_1$  - времена включения и выключения освещения.

тивации этого процесса  $-W_{T0}$ .

В работах /33,73,126,127/ предполагается, что процесс самопроизвольного уменьшения  $\Delta n$  обусловлен термическим опустошением части уровней захвата.

Таблица 3-1

Характерные температуры  $T_M$ ,  $T_P$  и энергии активации  $W_{T_0}$  процесса самопроизвольного уменьшения  $\Delta n$  после выключения освещения для керамики ЦТСЛ-Х/65/35.

Состав	$T_P, ^\circ\text{C}$	$T_M, ^\circ\text{C}$	$W_{T_0}, \text{эВ}$
ЦТСЛ-2/65/35	295	295	-
ЦТСЛ-4/65/35	245	255	-
ЦТСЛ-6/65/35	180	200	-
ЦТСЛ-7/65/35	130	180	0,40
ЦТСЛ-8/65/35	80	160	0,50
ЦТСЛ-9/65/35	50	130	0,50
ЦТСЛ-10/65/35	10	100	0,60
ЦТСЛ-11/65/35	- 5	75	0,55
ЦТСЛ-12/65/35	-20	50	0,60
ЦТСЛ-13/65/35	-35	30	0,60

В настоящей работе более подробно изучаются ФР в первой и второй области температур.

### 3.1. Фоторефракция в присутствии внешнего электрического поля в области фазового перехода и в параэлектрической области.

Основной целью настоящей работы по изучению ФР в присутствии внешнего электрического поля во второй области температур явилось изучение зависимостей ФР от длины волны и интенсивности освещения. Как известно из [33,73,126,127] в случае конечного темнового сопротивления  $S$  и  $K$  (см.раздел 1.2.) зависит от геометрии освещения. Однако в этих работах эксперимент в основном был проведен при освещении образца лазерным лучем с гауссо-

вым распределением интенсивности освещения. В настоящей работе, как уже было отмечено во второй главе, мы использовали пучок света в виде прямоугольной полоски с равномерным распределением освещения. Такое освещение, в большой степени соответствует условиям теоретической одномерной модели объемного заряда /126,127/. В настоящем разделе мы сравним экспериментальные результаты полученные при освещении лазерным лучом с результатами полученными при освещении прямоугольной геометрией освещения.

### 3.1.1. Модель объемного заряда.

Как было отмечено в /33/ во второй области температур (рис. 3-1) количественной характеристикой ФР является величина  $\Delta n_{SC}$ , которая показывает изменение начального двупреломления под воздействием освещения во внешнем электрическом поле  $E_0$  и определяется:

$$\Delta n_{SC}(E_0, F, t) = \Delta n(E_0) - \Delta n_{ост}(E_0, F, t) \quad (3.1)$$

где  $\Delta n(E_0, F, t)$  описывает уменьшение  $\Delta n$  под воздействием света (рис. 3-3). Мы предполагаем, следуя идеям развитым в /17-19/, что во второй области температур ФР обусловлена экранированием внешнего электрического поля  $E_0$  полем объемного заряда  $E_{SC}$ , образующегося вследствие дрейфа и захвата фотоносителей (рис. 3-3). Внешнее поле и поле объемного заряда в освещенной области имеют противоположенную направленность. Эффективное, результирующее поле, которое обуславливает остаточное двупреломления  $\Delta n_{ост}$  выражается:

$$E_{эфф} = E_0 - E_{SC} \quad (3.2)$$

Практически ход исследований следующий. Вначале измеряется зависимость  $\Delta n(E)$  (рис. 3-3 г). Связь между полем и двупреломлением в широком интервале температур можно аппроксимировать следующим выражением /129/:

$$\Delta n(E) = \alpha'E^2 + \beta'E^4 - \gamma'E^6 \quad (3.3)$$

где  $\alpha'E^2 \gg \beta'E^4 \gg \gamma'E^6$ , и  $\alpha', \beta', \gamma'$  зависит от температуры и концентрации лантана. Дальше накладываем на образец поле  $E_0$  (на рис. 3-3  $E_0 = 10$  кВ/см) и в момент времени  $t=0$  включаем освещение определенной интенсивности (на рис. 3-3  $F = 1$  Вт/см<sup>2</sup>). Временная зависимость  $\Delta n(t)$ , обусловленная образованием поля пространственного заряда  $E_{sc}$  показан на рис. 3-3б. Используя таким образом экспериментально определенные зависимости  $\Delta n(t), \Delta n(E)$  (рис. 3-3 б и г), а также с учетом выражений (1.4), (1.5) и (3.1), (3.2) определяется чувствительность  $S$  /73/.

Однако в экспериментально наблюдаемых результатах  $K$  всегда меньше единицы, т.е. экранирование внешнего поля  $E_0$  неполное. Неполная компенсация внешнего электрического поля качественно объясняется на основе простой одномерной модели объемного заряда /33,73,126,127/.

Ниже показано, что аналогичные результаты получаются на основе модели двухслойного диэлектрика /133/, содержащего два плоских электрода, находящихся на расстоянии  $2(l_1 + l_2)$  друг от друга (рис. 3-4). Освещение проводится в виде прямоугольной полоски шириной  $2l_1$ , длиной  $l_3$  с равномерным распределением интенсивности света, при чем  $l_3 \gg l_1, l_2$ ,  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon \gg 1$ . Кроме того должны еще выполняться условия  $l_g, l_D \ll l_1$ ,  $\Delta n' \ll N_n$ , где  $\Delta n'$  - концентрация возбужденных светом носителей и  $N_n$  - концентрация ловушек. Свет падает перпендикулярно плоскости образца, поглощение по толщине образца  $d$  равномерное т.е.  $\alpha d \ll 1$ . Еще  $a > d$ , где  $a$  - расстояние между планарными электродами. Все эти условия должны обеспечивать то, что объемный заряд, расположенный на ловушках, имеет вид двух тонких (по сравнению с  $l_1$ ) пластин, и что поле освещенной области однородно.

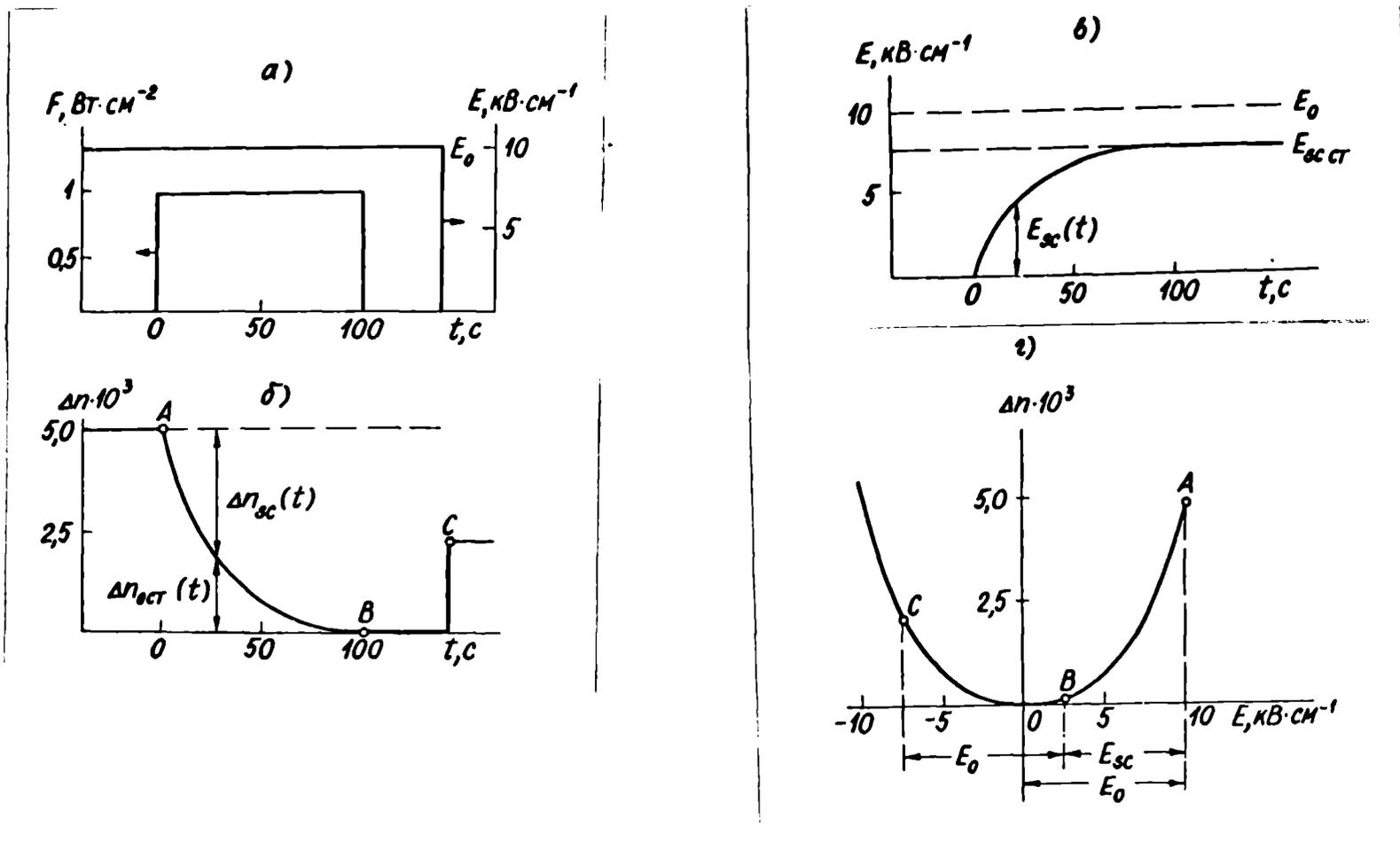


Рис.3-3. Схематическое изображение а) - временной зависимости интенсивности освещения  $F$  и внешнего электрического поля  $E$ , б) - изменения двуупреломления в освещенной области, в) - временной зависимости поля объемного заряда  $E_{sc}$ , г) - зависимости двуупреломления от внешнего электрического поля для сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Освещение проводится  $\text{He-Cd}$  лазером.

До включения освещения  $t < t_0$ ,  $G_1 = G_2 = G_T$  и  $E_1 = E_2 = E_0$ .  
 В момент времени  $t = t_0$  включается освещение, и при этом  $G_2 = G_{\phi}$ ,  
 $G_1 = G_T + G_{\phi}$  и начинается перераспределение поля в слоях, спа-  
 дание тока со временем во внешней цепи образца. Стационарное со-  
 стояние после перераспределения поля в слоях будет обеспечивать  
 соотношение:

$$G_1 E_{1CT} = G_2 E_{2CT} \quad (3.4)$$

Перераспределение потенциала со временем сопровождается спада-  
 нием тока со временем. Условие непрерывности токов (состоящих  
 из токов смещения и токов проводимости) в слоях имеет вид:

$$G_1 E_1 + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{dE_1}{dt} = G_2 E_2 + \varepsilon \varepsilon_0 \frac{dE_2}{dt} \quad (3.5)$$

С учетом:

$$E_1 l_1 + E_2 l_2 = E_0 \cdot (l_1 + l_2) \quad (3.6)$$

решение (3.5) относительно  $E_1$  имеет вид:

$$E_1 = E_0 \left[ \frac{(G_1 - G_2) l_2}{G_1 l_2 + G_2 l_1} e^{-\frac{t}{\theta}} + \frac{G_2 \cdot (l_1 + l_2)}{G_1 l_2 + G_2 l_1} \right] \quad (3.7)$$

где  $\theta$  - постоянная времени перераспределения поля:

$$\theta = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot (l_1 + l_2)}{G_1 l_2 + G_2 l_1} \quad (3.8)$$

Зависимость плотности тока от времени (в интервале времен от  
 $t = 0$  до  $t \rightarrow \infty$ ) имеет вид:

$$J(t) = E_0 \left[ \frac{(G_1 - G_2)^2 l_1 l_2}{(G_1 l_2 + l_1 G_2)(l_1 + l_2)} e^{-\frac{t}{\theta}} + \frac{G_1 \cdot G_2 \cdot (l_1 + l_2)}{G_1 l_2 + G_2 l_1} \right] \quad (3.9)$$

Стационарное значение для поля  $E_1$  и тока выражается соотноше-  
 ниями:

$$E_{1CT} = E_0 \cdot \frac{(l_1 + l_2) \cdot G_2}{G_1 l_2 + G_2 l_1}, \quad J_{CT} = \frac{E_0 \cdot G_1 \cdot G_2 \cdot (l_1 + l_2)}{G_1 l_2 + G_2 l_1} \quad (3.10)$$

Введем коэффициент компенсации, характеризующий степень компен-

сации поля  $E_0$  полем объемного заряда  $E_{sc}$  :

$$K = \frac{E_{sc\text{ст}}}{E_0} = \frac{E_0 - E_{1\text{ст}}}{E_0} = 1 - \frac{(l_1 + l_2) \sigma_2}{\sigma_1 l_2 + \sigma_2 l_1} \quad (3.11)$$

Так как  $E_{sc}(t) = E_0 - E_1(t)$ , то подставив сюда (3.7) согласно (1.5), получаем выражение для чувствительности:

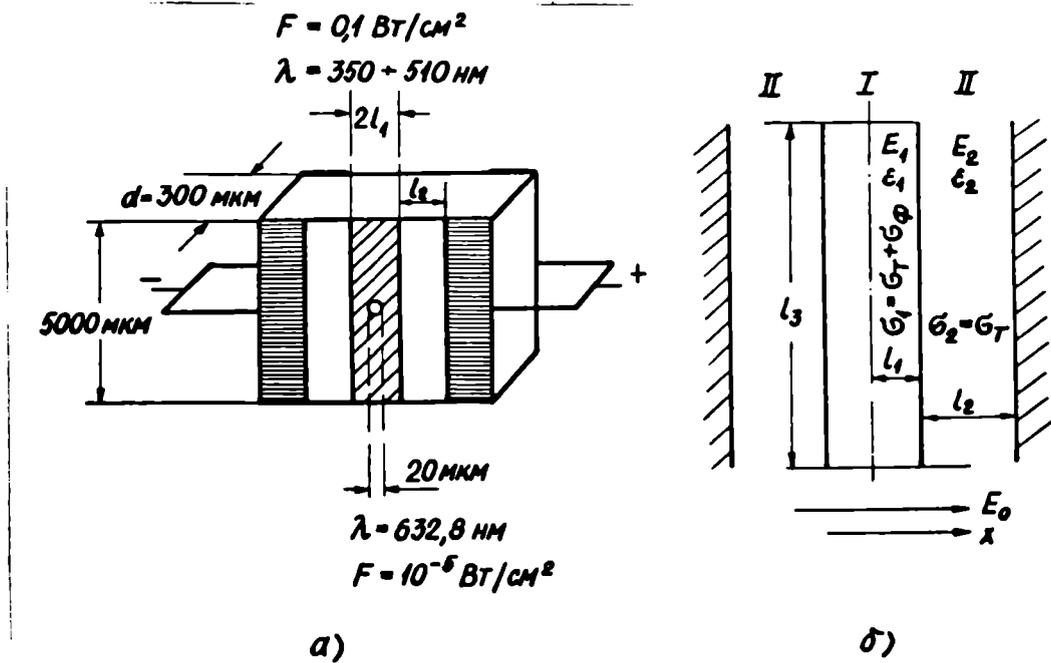


Рис. 3-4. Схематическое изображение: а) образца с электродами (горизонтально заштрихованная часть образца) и с освещенной областью в виде прямоугольной полосы с равномерным распределением интенсивности освещения (косыми линиями заштрихованная часть образца), кружочек в середине освещенной области диаметром 20 мкм - считывающий луч He-Ne лазера, б) - модели двухслойного диэлектрика, область I освещается.

$$S = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) \cdot l_2}{(\sigma_1 l_2 + \sigma_2 l_1) \theta F} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) \cdot l_2}{\epsilon \epsilon_0 (l_1 + l_2) F} \quad (3.12)$$

(3.10) и (3.12) показывает, что полное экранирование имеет мес-

то при  $l_1 \ll l_2$  и  $\sigma_{\varphi} \gg \sigma_T$ .

### 3.1.2. Влияние геометрии освещения на фоторефракцию.

Нами были измерены временные зависимости тока в цепи образца во время освещения, временные зависимости поля объемного заряда (рис.3-5). Видно, что поле в центре освещенной области со временем возрастает и стремится к стационарному значению, оставаясь при этом меньше внешнего поля. С увеличением ширины освещенной полосы ( $l_1$ )  $E_{sc} \sigma_T$  уменьшается, т.е. коэффициент компенсации (выражение 3.II) уменьшается. Начальное значение фототока при прочих равных условиях возрастает по мере увеличения ширины освещенной полосы. Отношение стационарного значения фототока к темновому также возрастает по мере увеличения отношения  $l_1/l_2$ . В таблице 3-2 для наглядности приведены экспериментальные (соответственно при освещении с прямоугольной геометрией освещения  $\text{жк}$  и при освещении лазерным лучем с гаусовым распределением интенсивности освещения) и расчетные на основе формулы (3.I0), (3.II) и (3.I2) значения  $S$  и  $K$ . Видно, что эксперимент действительно отражает качественно предсказанные теорией тенденции. Однако следует остановиться на некоторое количественное несогласие расчета с экспериментом. Во-первых,  $\mathcal{I}_{CT}/\mathcal{I}_T$  экспериментально всегда больше теоретических и самой вероятной причиной мы считаем светорассеяние и отражение, т.е. свет из освещенной области проникает в неосвещенную и тем самым проводимость в неосвещенной области увеличивается. В таком случае, как видно из выражения (3.I0) увеличение  $\sigma$  в II области (рис.3-4) вызывает также и увеличение  $\mathcal{I}_{CT}$ . Во-вторых, теоретически рассчитанная чувствительность больше экспериментальной, однако причина такого отличия нам не совсем ясна. Во-третьих, теоретически рассчитанные величины коэффициента компенсации больше экспериментальных, причем с увеличением шири-

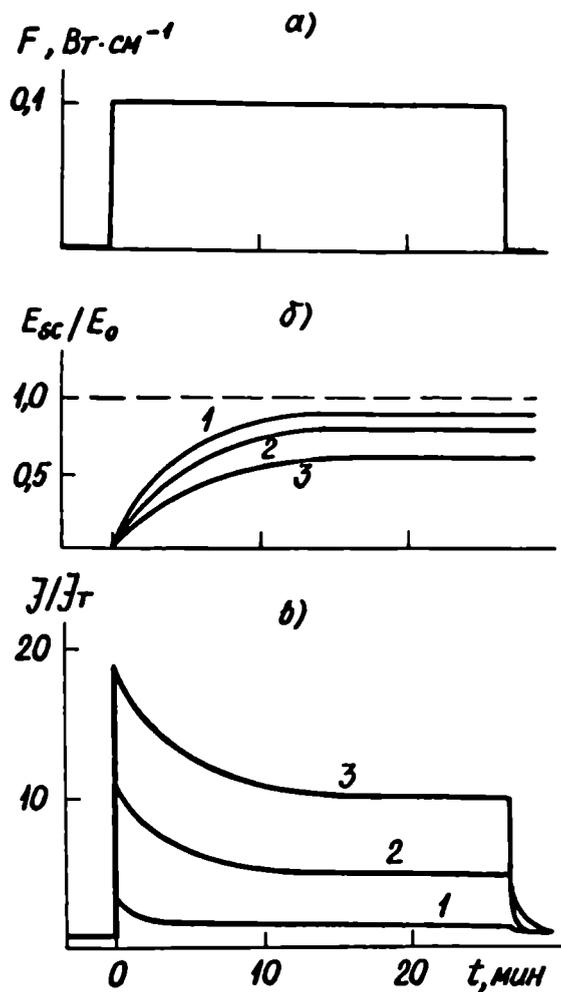


Рис.3-5. Временные зависимости интенсивности освещения  $F$  а), отношения поля объемного заряда  $E_{sc}$  к внешнему полю  $E_0$  б), отношения тока во внешней цепи  $J$  к темновому току  $J_T$  в) для сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35 при  $20^\circ\text{C}$ .

1 -  $l_1 = 20$  мкм,  $l_2 = 480$  мкм,  $l_3 = 2000$  мкм.

2 -  $l_1 = 200$  мкм,  $l_2 = 300$  мкм,  $l_3 = 2000$  мкм.

3 -  $l_1 = 400$  мкм,  $l_2 = 100$  мкм,  $l_3 = 2000$  мкм.

$\lambda = 400$  нм,  $E_0 = 10$  кВ/см.

ны освещаемой полосы это отличие увеличивается.

Перечисленные несогласия теории с экспериментом еще сильнее выражены при освещении лазерным лучем. Здесь, конечно, не-

Таблица 3-2

Т е о р и я					Е к с п е р и м е н т				
					Освещение в виде прямоугольной полоски с равномерным распре- делением интенсивности освещения			Освещение лазерным лу- чем с диаметром рав- ным ширине полоски $2l_1$	
$l_1, \text{мкм}$	$l_2, \text{мкм}$	$S, \text{см}^2/\text{Дж}$	$\frac{\mathcal{E}_{\text{ст}}}{\mathcal{E}_T}$	$K$	$S, \text{см}^2/\text{Дж}$	$\frac{\mathcal{E}_{\text{ст}}}{\mathcal{E}_T}$	$K$	$S, \text{см}^2/\text{Дж}$	$K$
20	480	0,0201	1,042	0,992	0,0093	1,66	0,90	0,0048	0,85
200	300	0,0125	1,664	0,996	0,0054	6,6	0,80	0,0032	0,65
400	100	0,042	4,960	0,990	0,0022	10,6	0,60	0,0018	0,45

Экспериментальные и расчетные величины  $S$  и  $K$  При расчете использовались экспери-  
ментальные величины:  $\sigma_T = 2 \cdot 10^{-15} (\text{ом}\cdot\text{см})^{-1}$ ,  $\sigma_{\phi} = 10^{-12} (\text{ом}\cdot\text{см})^{-1}$ ,  $\lambda = 440 \text{ нм}$

маловажным является отличие распределения интенсивности в лазерном луче от распределения при освещении полоской с равномерным распределением интенсивности освещения.

Как уже было сказано в методической части работы, поляризационно-оптическая часть системы на базе микроскопа МИН-8 позволила наблюдать за ФР визуально. На рис.3-6 приведены несколько фотографий с различной геометрией освещения. Распределение электрического поля в образце после записи с освещением различной геометрией приведены на рис. 3-7. (Освещение заканчивалась только после того, как  $\mathcal{I}$  во внешней цепи больше не менялась, т. е. процесс перераспределения зарядов прекратился). Можно отметить следующие особенности. Во-первых, как это уже было характерно в только что анализированных экспериментах исследования кинетики образования ФР, компенсация внешнего электрического поля не полная и коэффициент компенсации рассчитанный на основе нашей модели всегда больше экспериментально определенного. Отличие расчета с экспериментом увеличивается с увеличением ширины освещаемой полоски. Во-вторых, вероятно в связи с неполной компенсацией отличается и распределение поля и в неосвещенной области: теоретические значения поля всегда больше экспериментальных. Во-третьих, расчетная степень компенсации, так и само распределение поля сильнее отличается от эксперимента при освещении лазерным лучем. Если запись осуществить пучком света с равномерным распределением света, но при  $l_3 \ll l_1$ , то распределение поля становится похожим на распределение при записи лазерным лучем.

Экспериментальные результаты этого раздела позволяет сделать вывод, что теоретическая модель двухслойного диэлектрика качественно хорошо описывает ФР в ЦТСЛ в параэлектрической фазе в присутствии внешнего поля. Лучшее согласие теории с экспериментом имеет место при освещении пучком света в виде узкой

прямоугольной полоски с равномерным распределением интенсивности освещения. Такое освещение и можно рекомендовать для достижения наибольших величин чувствительности и коэффициента компенсации. В дальнейших экспериментах по ФР мы пользовались именно такой геометрией освещения.

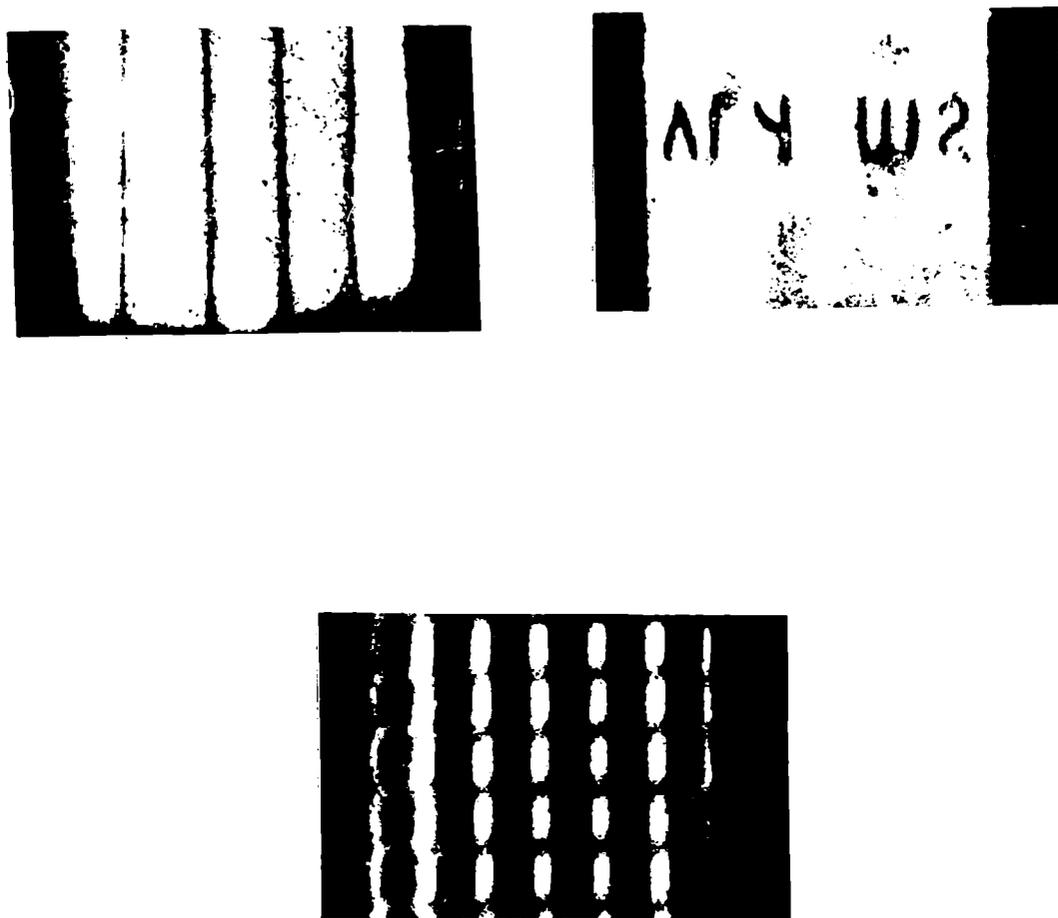


Рис. 3-6. Фотографии светопропускания образца в скрещенных поляридах после освещения пучком света с различной геометрией освещения.

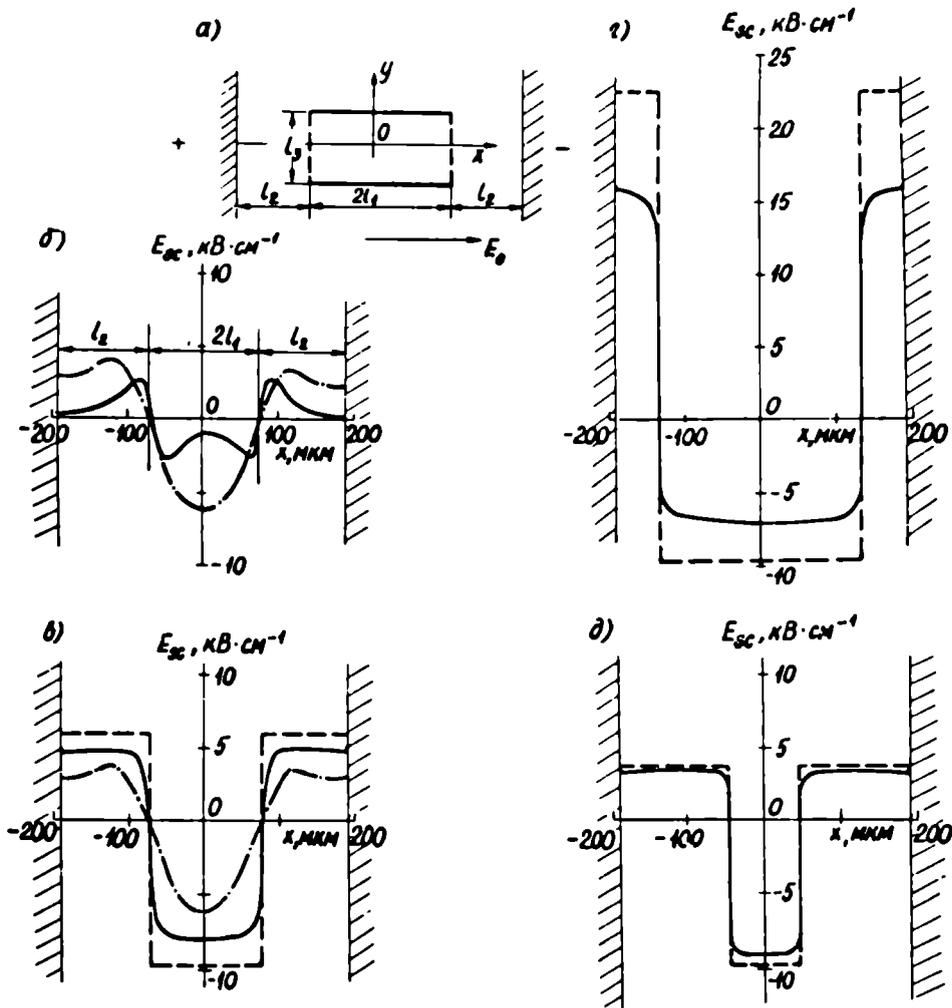


Рис.3-7. Распределения электрического поля в образце с различной геометрией освещения. Зондирование проведено в направлении поля (по оси  $x, y=0$ ). Непрерывные линии - эксперимент, прерывистые расчеты по (3.6), (3.10). При расчете использованы следующие величины:  $\sigma_T = 2 \cdot 10^{-15} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ ,  $\sigma_{\varphi} = 10^{-11} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ ,  $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ ,  $E_0 = 10 \text{ кВ/см}$ ,  $2l_1 + 2l_2 = 380 \text{ мкм}$ .

Штрих-пунктир - распределение поля при освещении лазерным лучем с диаметром равным  $2l_1$ .

а) схематическое изображение образца и геометрии освещения, б)  $2l_1 = 150 \text{ мкм}$ ,  $l_3 = 40 \text{ мкм}$ , в)  $2l_1 = 150 \text{ мкм}$ ,  $l_3 = 2500 \text{ мкм}$ , г)  $2l_1 = 266 \text{ мкм}$ ,  $l_3 = 2500 \text{ мкм}$ , д)  $2l_1 = 95 \text{ мкм}$ ,  $l_3 = 2500 \text{ мкм}$ .

### 3.1.3. Зависимости фоторефракции от длины волны и интенсивности освещения.

Одной из важнейших характеристик является спектральная зависимость чувствительности  $S$ , которая для ЦТСЛ-10/65/35 приведена на рис. 3-8. Ход спектральной зависимости чувствительности хорошо коррелирует с ходом спектральной зависимости фотопроводимости. Экспериментальная кривая проходит ниже теоретической. Величины чувствительности при освещении лазерным лучом ниже чувствительности при освещении пучком с равномерным распределением интенсивности. Последнее было также характерно для выше описанных экспериментов по исследованию зависимостей чувствительности от геометрии освещения (см. таблицу 3-2) при одной длине волны.

На рис. 3-9 приведены спектральные зависимости коэффициента компенсации. Видно, что во всем исследованном спектральном диапазоне как теоретическая, так и экспериментальная зависимости практически не меняются от длины волны. Однако экспериментальные величины меньше теоретических.

Так как люксамперные характеристики фотопроводимости в ЦТСЛ являются сублинейными /74/ (см. также следующую главу), то согласно выражению (3.12) следует ожидать, что чувствительность также является функцией интенсивности освещения. Действительно из рис. 3-10 видно, что чувствительность с повышением интенсивности освещения несколько уменьшается (кривая 4), что качественно согласуется с расчетом по выражению (3.12) (кривая 3). Наблюдается уже отмеченная выше тенденция преобладания расчетных величин над экспериментальными.

Рассмотренные зависимости  $\Phi P$  от длины волны и интенсивности освещения указывает, что наша модель количественно хорошо описывает процесс фоторефракции. С точки зрения практического

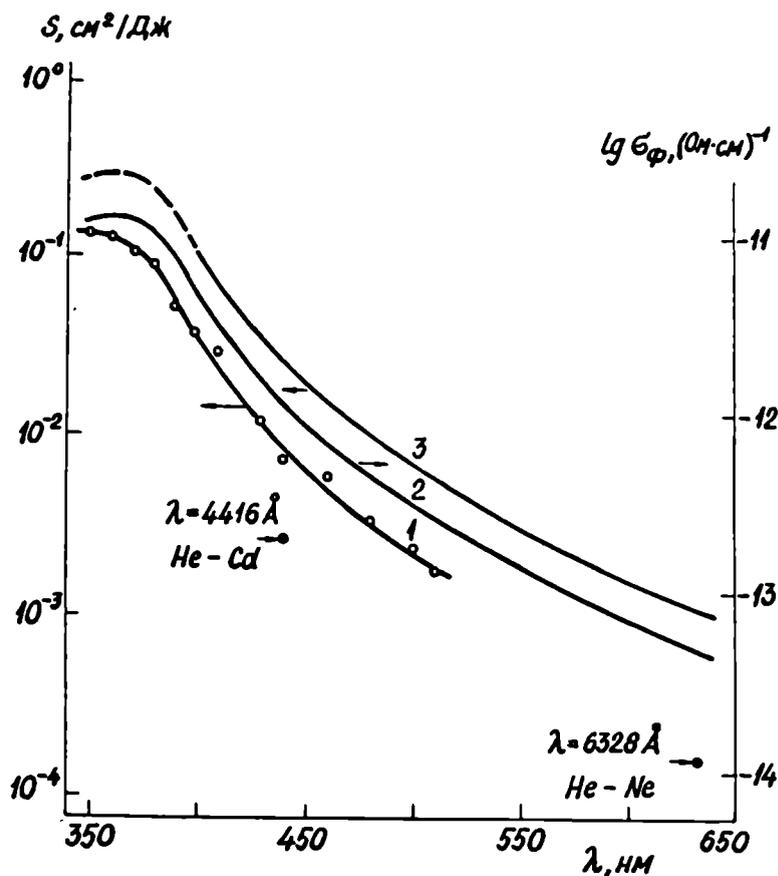


Рис. 3-8. Спектральная зависимость чувствительности фоторефракции для сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35 при  $20^{\circ}\text{C}$ . Кривая 1 - эксперимент, 2 - спектральная зависимость фотопроводимости, 3 - теоретическая зависимость чувствительности (расчитанная по выражению (3.12)). При расчете использована спектральная зависимость фотопроводимости (кривая 2),  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\sigma_T = 2 \cdot 10^{-15} (\Omega \cdot \text{см})^{-1}$ ,  $l_1 = 40 \text{ мкм}$ ,  $l_2 = 150 \text{ мкм}$ . Заполненные кружечки показывает величины чувствительности при записи He-Cd лазером ( $\lambda = 4416 \text{ \AA}$ ) с диаметром луча  $80 \text{ мкм}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$  и He-Ne лазером ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) с диаметром луча  $30 \text{ мкм}$ ,  $F = 1 \text{ Вт/см}^2$ .

применения важно учитывать два фактора. Во-первых, можно рекомендовать проводить запись в области длин волн  $350\text{--}400 \text{ нм}$ , где спектральная зависимость  $S$  имеет максимум. Во-вторых, с ростом

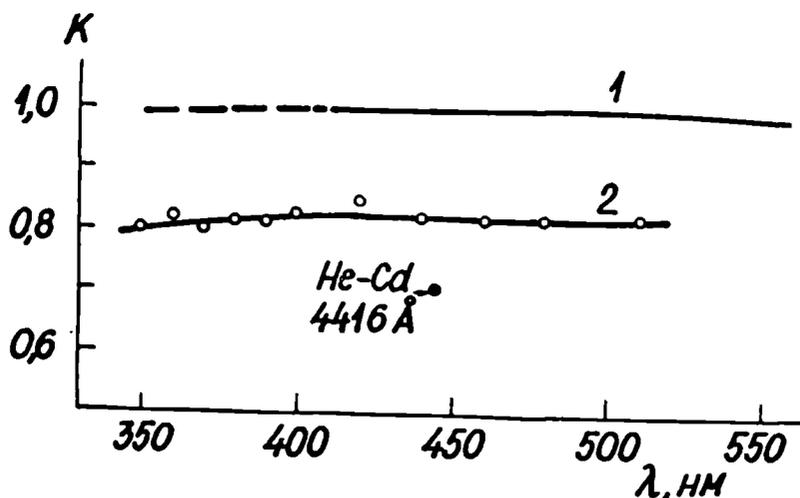


Рис. 3-9. Спектральные зависимости коэффициента компенсации для ЦТСЛ-10/65/35 при  $20^\circ\text{C}$ . Кривая 1 - теоретическая, рассчитанная по выражению (3.11), 2 - эксперимент.

$$\sigma_T = 2 \cdot 10^{-15} (\text{Ом.см})^{-1}, \quad F = 0,1 \text{ Вт/см}^2, \quad l_1 = 40 \text{ мкм},$$

$$l_2 = 150 \text{ мкм}. \text{ Кружочек, отмеченный стрелкой - величина}$$

коэффициента компенсации при записи лучем He-Cd лазера с диаметром 80 мкм,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ .

интенсивности освещения чувствительность понижается, что обусловлено сублинейной ЛАХ фотопроводимости.

#### 3.1.4. Фоторефракция в восстановленной сегнетокерамике ЦТСЛ-10/65/35.

Восстановление образцов сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35 приводит к увеличению чувствительности особенно в области длинных волн (632 нм), что, как и следовало ожидать, коррелирует с соответствующими изменениями спектральных зависимостей фотопроводимости (рис. 3.11). Экспериментальное определение спектральной зависимости чувствительности для сильно восстановленных образцов ( $T_B > 800^\circ\text{C}$ ) затруднительно в связи с возросшим светорассеянием и поглощением образцов. Но, как видно из спектральной зависимости

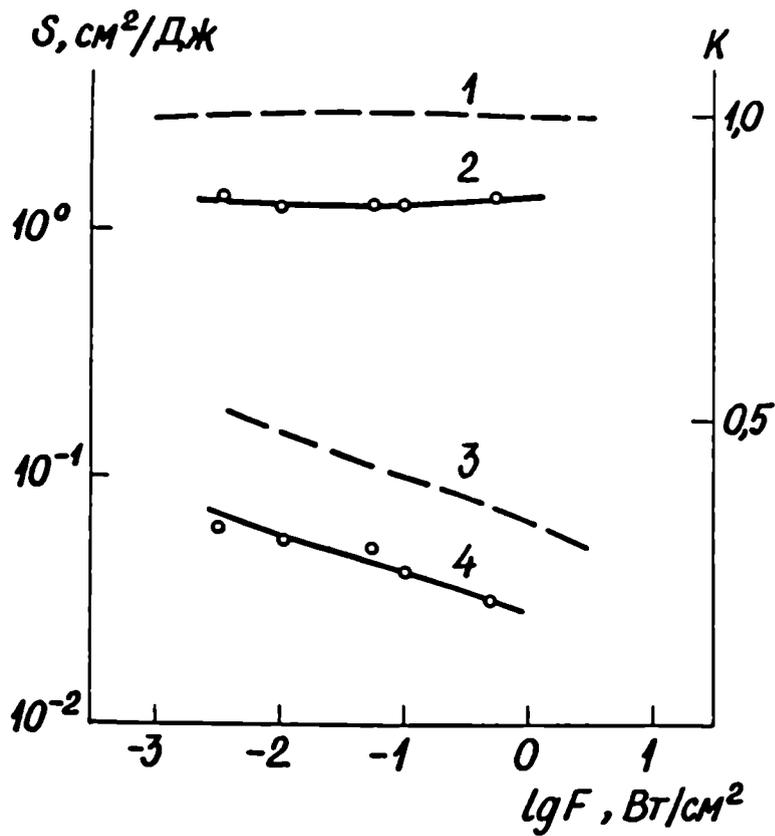


Рис. 3-10. Зависимости чувствительности (кривые 3 и 4) и коэффициента компенсации (кривые 1 и 2) от интенсивности освещения для ЦТСЛ-10/65/35 при  $20^\circ\text{C}$ . Непрерывные кривые - эксперимент, прерывистые - расчет по выражениям (3.11) и (3.12) при учете что  $\sigma_T = 2 \cdot 10^{-15} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ ,  $l_1 = 40 \text{ мкм}$ ,  $l_2 = 150 \text{ мкм}$ , а для величин  $\sigma_\varphi$  при  $\lambda = 400 \text{ нм}$  использовались люксаметрные характеристики приведенные на рис. 4-13.

фотопроводимости (рис. 3-11, кривая 7) именно в этих образцах в принципе ожидается значительное увеличение чувствительности. С другой стороны сильно восстановленные образцы ЦТСЛ-10/65/35 обладают и сильно повышенной темновой проводимостью (таблица 3-3), а это согласно выражению (3.11) должно привести к малым значениям коэффициента компенсации. Восстановление при  $T_B = 500^\circ\text{C}$  не приводит к существенным изменениям спектральных за-

Таблица 3-3

$T_B, ^\circ\text{C}$	$G_T, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	$G_{\phi}, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ $\lambda = 400 \text{ нм}$ $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$	$G_{\phi}, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ $\lambda = 632 \text{ нм}$ $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$
не восст.	$3 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-14}$
400	$3 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-14}$
500	$2 \cdot 10^{-15}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-14}$
600	$4 \cdot 10^{-14}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$
700	$2 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-12}$
800	$3 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
900	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-10}$

Величины темновой и фотопроводимости для сегнетокерамики ЦТСЛ с различной степенью восстановления.

зависимостей фотопроводимости и чувствительности, поскольку при этих температурах повидимому не возникают дополнительные дефекты (см. раздел 5.3).

Анализ результатов на рис. 3-11 позволяет понять почему авторы работы /78/ не смогли улучшить чувствительность ЦТСЛ путем восстановления (запись на длине волны 488 нм). Вероятно исследованные в этой работе образцы имели меньшую степень восстановления, чем исследованные нами образцы с  $T_B \leq 700^\circ\text{C}$ . В таких образцах существенное увеличение чувствительности и фотопроводимости наблюдается не при 488 нм, а в области 600 и больше нанометров (рис. 3-11). Более подробно физическая природа фотопроводимости будет обсуждаться в разделах 5.2 и 5.3.

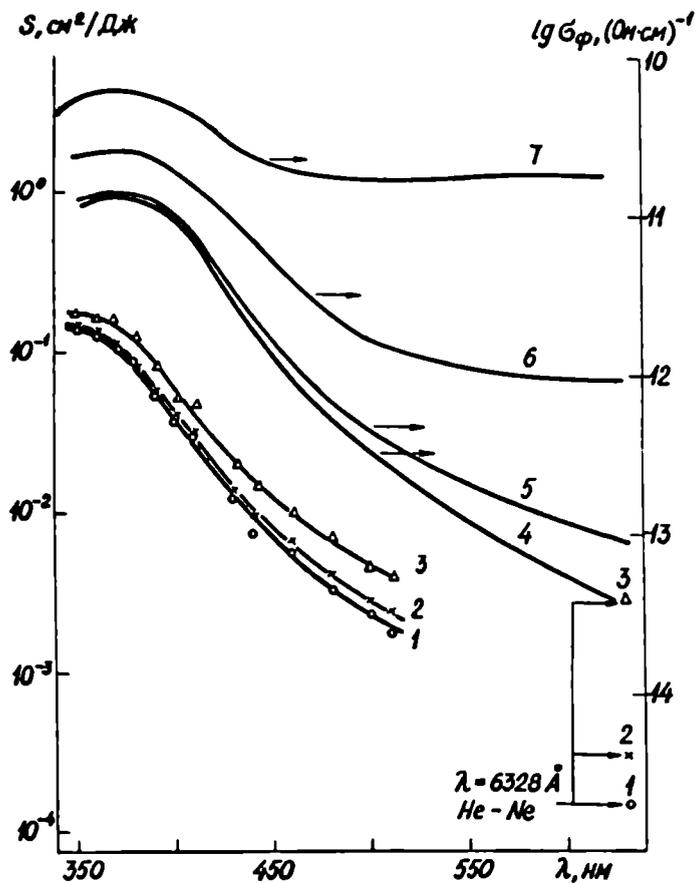


Рис. 3-II. Спектральные зависимости чувствительности (кривые 1, 2 и 3) и фотопроводимости (кривые 4, 5, 6 и 7) для ЦТСЛ-10/65/35 при различных степенях восстановления. Кривые 1 и 4 - невосстановленный образец, 2 и 5 -  $T_B = 600^\circ\text{C}$ , 3 и 6 -  $T_B = 700^\circ\text{C}$ , 7 -  $T_B = 800^\circ\text{C}$ . Температура измерений  $20^\circ\text{C}$ . Для  $\lambda = 350 \div 510$  нм -  $F = 0,1$  Вт/см<sup>2</sup>,  $l_1 = 40$  мкм,  $l_2 = 150$  мкм, а для  $\lambda = 632,8$  нм (He-Ne лазер) -  $F = 1$  Вт/см<sup>2</sup> и диаметр лазерного луча 30 мкм.

### 3.2. Фоторефракция в поляризованной сегнетокерамике в отсутствии внешнего электрического поля.

В настоящем разделе ФР изучается в первой области температур (рис.3-1) т.е. в сегнетоэлектрической области температур. Известно, что в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ в отсутствии внешнего поля имеет место аномальный фотовольтаический эффект /28,56/. Мишерон в работе /18/ предполагал, что ФР в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ может быть обусловлена фотовольтаическим эффектом. Целью настоящего раздела является проверка этого предположения.

Для этого нами независимыми экспериментами определялась величина фотовольтаического поля  $E_{pV}$  и поля пространственного заряда  $E_{sc}$ , обуславливающего фоторефракцию. Оказалось, что эти поля близки, что подтверждает предположение Мишерона.

Эксперименты проведены на предварительно поляризованном ЦТСЛ-7/65/35. При комнатной температуре измерялась темновая проводимость ( $\sigma_T = 10^{-15} (\text{Ом.см})^{-1}$ , фотопроводимость ( $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\sigma_{\phi} = 4 \cdot 10^{-12} (\text{Ом.см})^{-1}$ , и фотовольтаический ток  $\mathcal{E}_{pV}$  ( $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\mathcal{E}_{pV} = 5,7 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2$ ), и по выражению 1.1 определялась величина фотовольтаического поля:  $E_{pV} = 1,42 \text{ кВ/см}$ . Затем тот же образец освещался локально лучем в виде прямоугольной полоски с равномерным распределением интенсивности освещения ( $l_1 = 40 \text{ мкм}$ ,  $l_2 = 150 \text{ мкм}$ ,  $l_3 = 2500 \text{ мкм}$ ,  $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ ) в отсутствии внешнего поля. По величине локальных изменений  $\Delta n$  была оценена величина электрического поля, соответствующая этому изменению -  $1,23 \text{ кВ/см}$ . Таким образом  $E_{pV} \approx E_{sc}$ . Приведенный эксперимент свидетельствует о том, что ФР в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ в отсутствии внешнего поля действительно осуществляется за счет фотовольтаического эффекта.

### 3.3. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетокерамике ЦТСЛ-Х/65/35.

Учитывая роль АФЭ в фоторефракцию и то, что описанные в литературе экспериментальные данные по изучению АФЭ в ЦТСЛ являются противоречивым (см. разд. 1.3.2.3), настоящий раздел посвящен экспериментальному изучению АФЭ.

#### 3.3.1. Вольтамперные характеристики фототоков и природа фототока короткого замыкания.

В области температур  $T < T_{II}$  для сегнетокерамики ЦТСЛ-Х/65/35 ЦТСЛ на вольтамперной характеристике (ВАХ) фототоков можно наблюдать фотовольтаический ток  $\mathcal{J}_{pV}$  ( $\mathcal{J}_{pV} = \mathcal{J}_{K3CT}$ ) и фотовольтаическое поле  $E_{pV}$  (рис.3.12 и 3.13).

ВАХ фототока сегнетокерамики ЦТСЛ-8/65/35 при комнатной температуре характеризуется гистерезисом (рис.3-12). В исходном состоянии образец термически деполяризован, и фототок короткого замыкания  $\mathcal{J}_{K3} = 0$  (точка 0 на рис.3-12). При постепенном увеличении поля (участок OA на рис.3-12) получаем слабо нелинейную ВАХ фототока. С понижением величины поля зависимость  $\mathcal{J}_{\phi}(E)$  (отрезок AB на рис.3-12) проходит несколько ниже чем при увеличении, т.е. наблюдается гистерезис. На оси фототоков отсекается отрезок OB, который соответствует фототoku короткого замыкания. При смене направления внешнего поля  $\mathcal{J}_{K3}$  меняет знак.

Подобное поведение ВАХ фототоков в сегнетокерамике ЦТСЛ-8/65/35 наблюдалось и авторами работ /67,74/. Гистерезис ВАХ фототоков по мнению авторов /74/ можно объяснить предполагая, что в исследуемой сегнетокерамике под одновременным воздействием поля и света образуется фотоэлектрическое поле, направленное противоположно внешнему полю  $E_0$ . Однако в /67/, как уже было отмечено в обзорной части настоящей работы, предполагается, что гисте-

резис обусловлен АФЭ. По нашему мнению правильным является последнее предположение, по крайней мере, фотоэлектрическое поле не может быть определяющим фактором. Подтверждением сказанному является простой эксперимент, проведенный на том же ЦТСЛ-8/65/35.

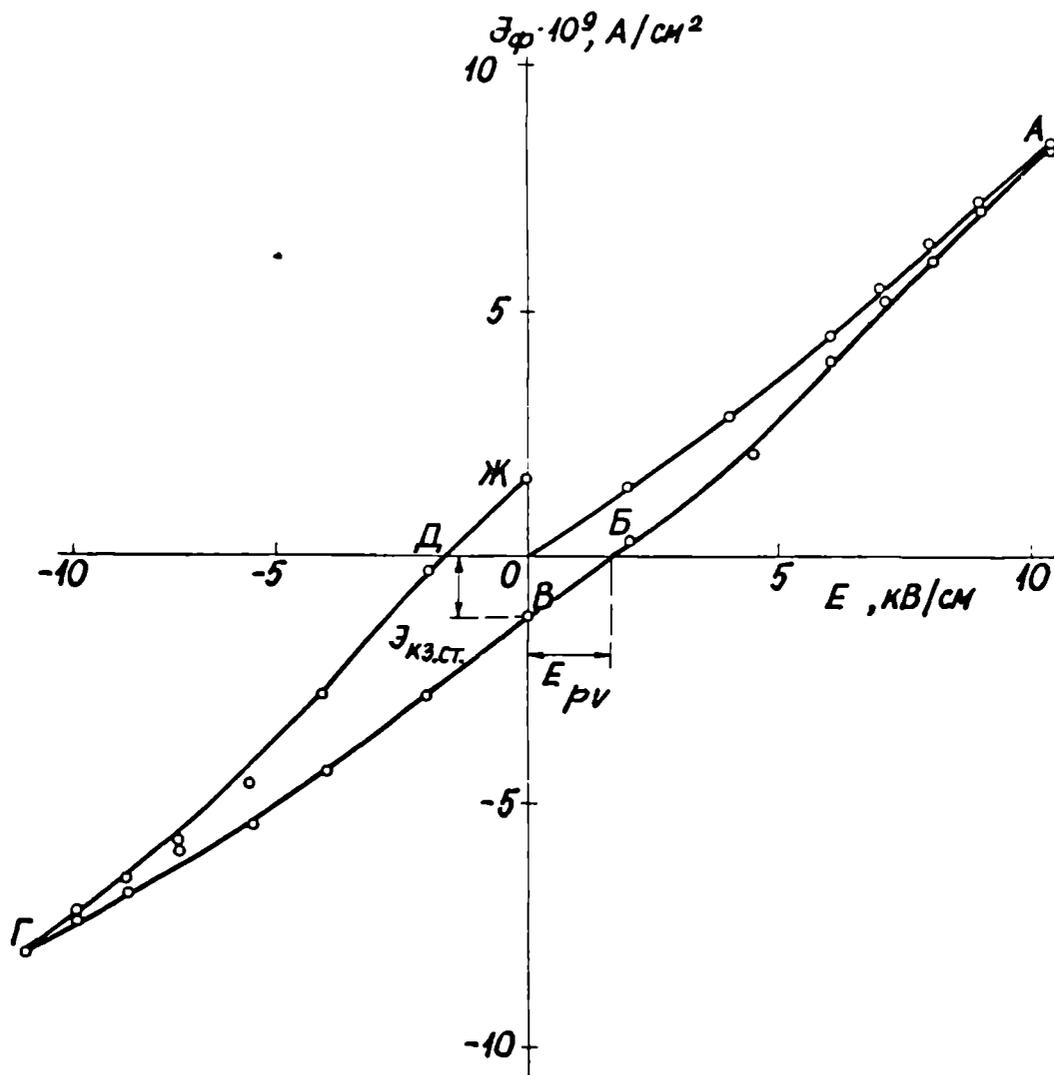


Рис.3-12. Вольтамперная характеристика фототока  $\mathcal{J}_\phi$  сегнето-керамики ЦТСЛ-8/65/35 при  $20^\circ\text{C}$ .  $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$   
 $\mathcal{J}_{\text{кз.ст}}$  - стационарная величина фототока короткого замыкания,  $E_{\text{рв}}$  - фотовольтаическое поле.

Как уже было сказано, в термически деполяризованном состо-

янии  $\mathcal{I}_{кз} = 0$ . Временная зависимость фототока короткого замыкания поляризованного образца после измерения ВАХ фототока (вернее измерения только участка ОАВВ) приведена на рис.3-13, кривая 1. Стационарное значение  $\mathcal{I}_{кз ст}$  соответствует участку ОВ на ВАХ (рис.3-12). После измерения зависимости  $\mathcal{I}_{кз}(t)$ , образец путем нагрева до 200°C деполаризовался и естественно теперь при 20°C  $\mathcal{I}_{кз} = 0$ . Далее к образцу в течении примерно 10 с было приложено поле 10 кВ/см (но без освещения образца), потом поле снималось, электроды закорачивались и опять снималась зависимость  $\mathcal{I}_{кз}(t)$ , которая показана на рис.3-13, кривая 2. Видно, что обе переходные характеристики несколько отличаются только в начале процесса, однако после  $\approx 15 \div 20$  мин. стремятся к одному и тому же стационарному значению, соответствующему участку ОВ на ВАХ фототока (рис.3-12). Отрезок времени на котором обе кривые несколько отличаются примерно совпадает с  $\varepsilon \varepsilon_0 / \sigma_{\phi}$ . Поэтому несколько большая величина  $\mathcal{I}_{кз}$  кривой 1 по сравнению кривой 2 на рис.3-13 на этом участке времени, вероятно, связано с рассасыванием фотоэлектрического поля. Так как для возникновения фотоэлектрического поля необходимо одновременное воздействие и света и поля, но кривая 2 на рис.3-13 соответствует случаю воздействия только поля, следовательно  $\mathcal{I}_{кз ст}$  не может быть обусловлено фотоэлектрическим полем. Стационарный фототок короткого замыкания не может быть обусловлен и экранированием деполаризующего поля, поскольку в этом случае экранирование должно осуществляться за время  $\varepsilon \varepsilon_0 / \sigma_{\phi}$ . Поэтому мы предполагаем, что участки ОВ и ОБ на кривых фототоков характеризуют соответственно фотовольтаическое поле и ток. Гистерезис ВАХ обусловлен изменением поляризации образца под воздействием поля, т.е. гистерезисом поляризации /67/.

Можно отметить следующие особенности фотовольтаических токов при комнатной температуре. Во-первых, величина  $\mathcal{I}_{pV}$  пропорци-

ональна величине остаточной поляризации. Аналогичное явление для ЦТСЛ наблюдалось и в /67,58/. Во-вторых, при одной и той же величине поляризующего поля с понижением концентрации лантана в ЦТСЛ  $\mathcal{E}_{pv}$  увеличивается. Последнее явление, как будет показано в разделе 3.3.4., связано с концентрационной зависимостью остаточной поляризации.

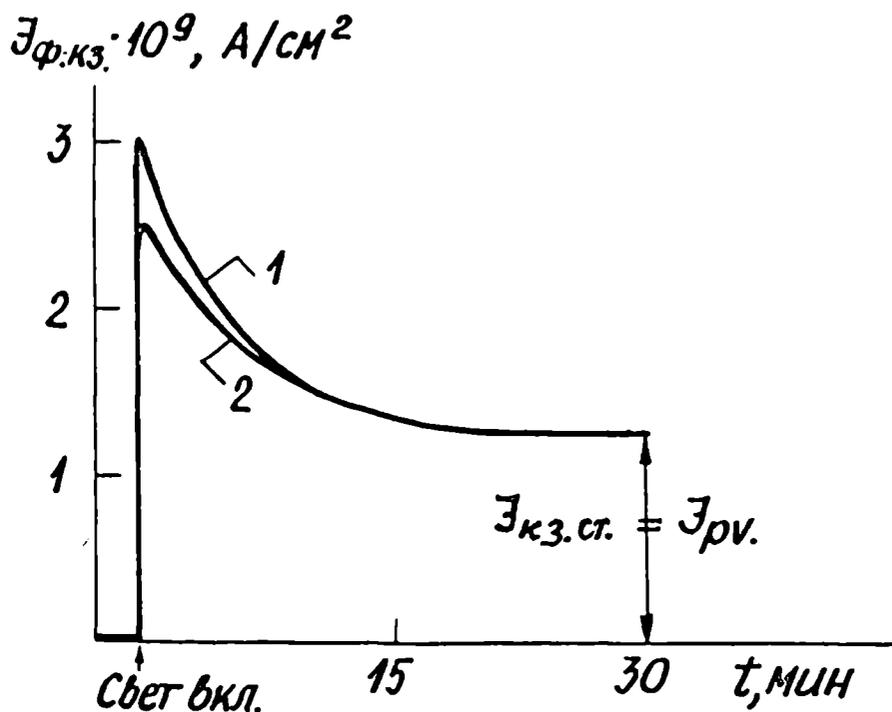


Рис.3-13. Переходные характеристики фототоков короткого замыкания  $\mathcal{E}_{ф.кз}$  сегнетокерамики ЦТСЛ-8/65/35 при 20°C. Кривая 1 - образец поляризован полем 10 кВ/см в присутствии освещения, 2 - образец поляризован полем 10 кВ/см без освещения.  $\lambda = 400$  нм,  $F = 0,1$  Вт/см<sup>2</sup>.  $\mathcal{E}_{кз.ст}$  - стационарная величина фототока короткого замыкания,  $\mathcal{E}_{pv}$  - фотовольтаический ток.

### 3.3.2. Зависимость фотовольтаического поля и тока от интенсивности освещения.

Для исследования зависимости АФЭ от интенсивности освещения был выбран состав ЦТСЛ-2/65/35, обладающий из всего ряда ЦТСЛ-Х/65/35 (с  $X=2\div 13$ ) наибольшей остаточной поляризацией. Вначале образец поляризовался методом горячей поляризации: нагревался до  $200^{\circ}\text{C}$ , затем прикладывалось электрическое поле  $15\text{кВ/см}$  и под полем охлаждался до комнатной температуры. Далее измерялись ВАХ фототоков при различных интенсивностях освещения (рис. 3-14) в полях не превышающих  $2\text{кВ/см}$ . Такие относительно малые поля практически не изменяли величину остаточной поляризации во время измерений ВАХ, так как коэрцитивное поле для ЦТСЛ-2/65/35 при  $20^{\circ}\text{C}$  примерно  $12\div 13\text{кВ/см}$  [134], поэтому ВАХ фототоков представляют собой прямые линии отсекающие на оси токов отрезки соответствующие фотовольтаическим токам, а на оси электрического поля отрезки соответствующие фотовольтаическому полю  $E_{pV}$ . По этим результатам можно построить зависимости  $\mathcal{E}_{pV}(F)$  и  $E_{pV}(F)$ , которые представлены на рис. 3-15. При сравнительно малых интенсивностях освещения (порядка  $10^{-5} \div 10^{-4}\text{Вт/см}^2$ )  $E_{pV}$  с ростом интенсивности увеличивается, а при больших ( $F > 10^{-3}\text{Вт/см}^2$ ) интенсивностях выходит на насыщение, достигая при этом  $1,4\text{кВ/см}$ . Подобное поведение зависимости  $E_{pV}(F)$  в  $(\text{Pb,La})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  керамике было отмечено и в работах [58,59] и это находится в согласии с выражением (1.1), т.е.  $E_{pV}$  при  $\mathcal{G}_\phi \ll \mathcal{G}_T$  с ростом  $F$  увеличивается, а при  $\mathcal{G}_\phi \gg \mathcal{G}_T$  насыщается. Однако количественная проверка этого выражения для ЦТСЛ до сих пор не проведена. На рис. 3-15 показана также и ЛАХ фотопроводимости (кривая 2). Используя ее, а также и измеренную величину темновой проводимости ( $\mathcal{G}_T = 1,3 \cdot 10^{-14} (\text{Ом.см})^{-1}$ ), можно построить зависимость  $E_{pV}(F)$

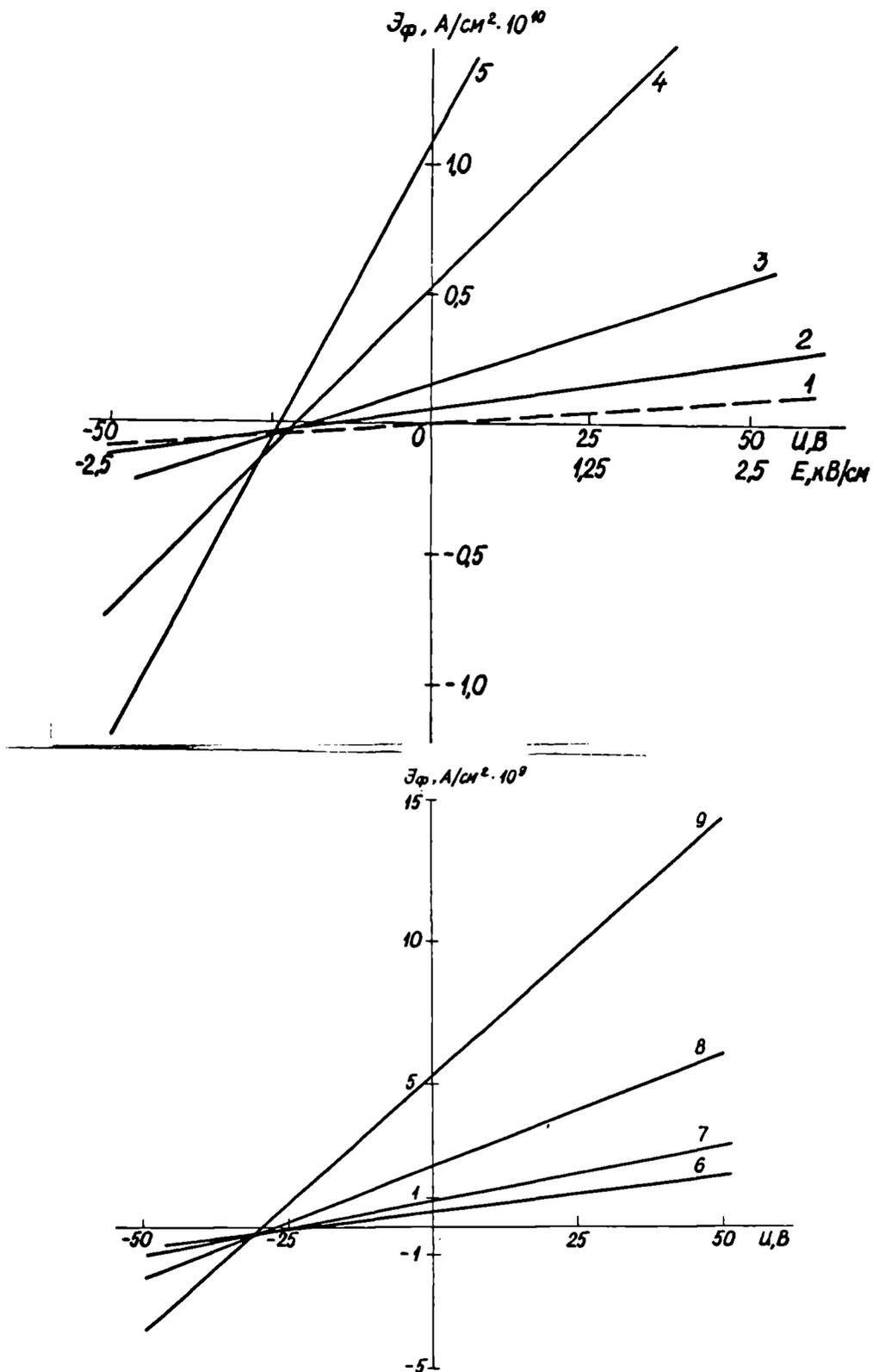


Рис.3-14. Вольтамперные характеристики фототоков  $J_\phi$  предварительно поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ-2/65/35. Кривая 1 -  $F = 0$  (темновой ток), кривая 2 -  $F = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ Вт/см}^2$ , 3 -  $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см}^2$ , 4 -  $8 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см}^2$ , 5 -  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Вт/см}^2$ , 6 -  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$ , 7 -  $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$ , 8 -  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/см}^2$ , 9 -  $1 \cdot 10^{-1} \text{ Вт/см}^2$ .  $T = 20^\circ \text{C}$ .

по выражению (I.I), которая приведена на рис. 3-15, кривая 4. Видно, что расчетная и экспериментальная кривые имеют одинаковый вид, т.е. насыщение наступает при одинаковых интенсивностях освещения, что подтверждает применимость к ЦТСЛ выражения (I.I).

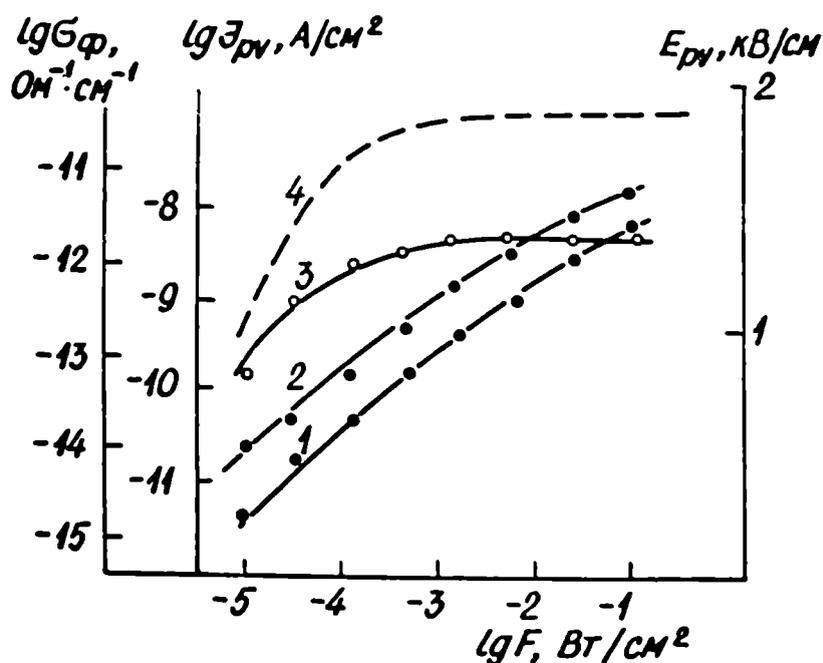


Рис.3-15. Зависимости фотовольтаического тока  $J_{\phi v}$  (кривая 1), фотопроводимости  $\sigma_{\phi}$  (кривая 2), фотовольтаического поля  $E_{\phi v}$  (кривая 3) и фотовольтаического поля, рассчитанного по выражению (I.I) (кривая 4) от интенсивности освещения для поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ-2/65/35  $T = 20^{\circ}C$ ,  $\lambda = 400$  нм.

Основное, на что по нашему мнению следует обратить особое внимание, это нелинейное соотношение между  $J_{\phi v}$  и  $F$  т.е.  $J_{\phi v} \sim F^{\gamma}$  где  $0,5 < \gamma < 1$  и  $\gamma$  с ростом  $F$  уменьшается. В предыдущих работах по исследованию АФЭ в ЦТСЛ получены линейные зависимости  $J_{\phi v}(F)$  /58,59,65/, что возможно обусловлено сравнительно узким диапазоном изменения  $F$ : так в работе /65/  $F$  изменяется при-

мерно только на один порядок.

На рис.3-16 приведено семейство люксамперных характеристик  $\mathcal{J}_{pV}$  при различных длинах волн поглощаемого света. Видно, что зависимости  $\mathcal{J}_{pV}(F)$  сублинейны при всех исследуемых (380 ÷ 700нм) длинах волн.

В большинстве до сих пор исследованных сегнетоэлектрических кристаллах ЛАХ фотовольтаических токов были линейны, например в уже отмеченном  $LiNbO_3:F$  /47,36,27/, также в  $KNbO_3$ /13/, в  $BaTiO_3$  /51/,  $SBN(Ba_{0,25}Sr_{0,75}Nb_2O_5)$ /36/. Насколько нам известно, лишь в  $SbS_3$  наблюдается также сублинейная ЛАХ фотовольтаического тока /135/.

Связи с наблюдаемой сублинейностью ЛАХ  $\mathcal{J}_{pV}$  в ЦТСЛ применение выражения  $\mathcal{J}_{pV} = k_f \alpha F$ , вытекающей из теории Гласса /27,28/, становится некорректным, поскольку сама константа  $k_f$  зависит от  $F$  (стр.148). Это иллюстрируется таблицей 3-4. Видно, что при изменении  $F$  от  $10^{-5}$  Вт/см<sup>2</sup> до  $10^{-1}$  Вт/см<sup>2</sup>  $k_f$  меняется примерно на порядок. Таким же образом меняется и средняя длина смещения заряда на один поглощаемый фотон  $l_0$  (см. выражение (1.8)) и константа  $A$  (при представлении фотовольтаического тока в виде  $\mathcal{J}_{pV} = A \rho \alpha F$  /66,67/, где  $\rho$  определяется из петел гистерезиса  $\rho(E)$ ).

С другой стороны, несмотря на вероятно отличные механизмы АФЭ в ЦТСЛ и других приведенных в таблице 3-4 материалах, для всех составов расчетная по выражению

$$E_{pV} \approx \frac{l_0}{\tau \mu} \quad (3.13)$$

$$\left( \text{так как при } \sigma_{\phi} \gg \sigma_T, E_{pV} \approx \frac{\mathcal{J}_{pV}}{\sigma_{\phi}} \approx \frac{l_0}{\tau \mu} \right) \quad /13/$$

величина фотовольтаического поля близка к экспериментально определенной. Нами не обнаружена зависимость  $\mathcal{J}_{pV}$  от угла между

векторами поляризации света и спонтанной поляризации.

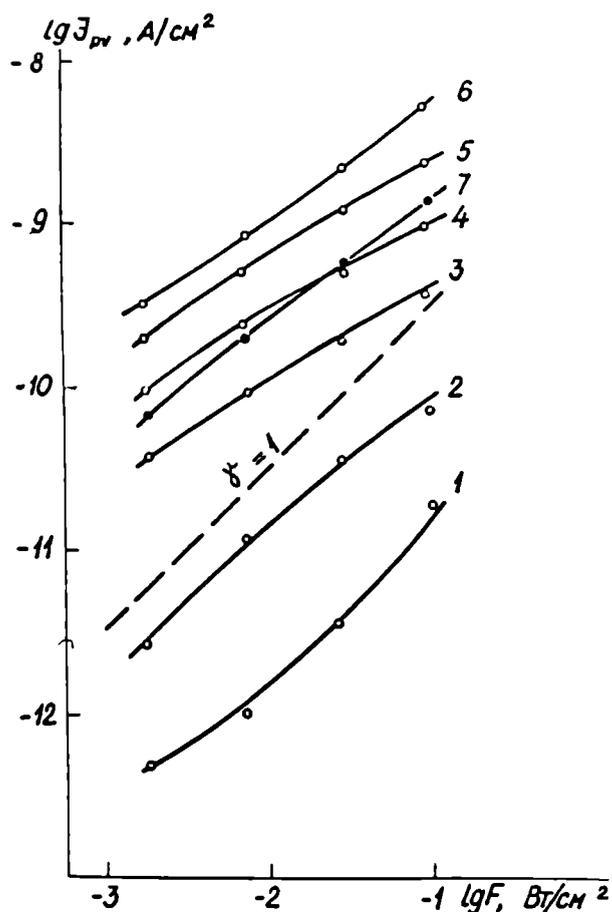


Рис.3-16. Люксамперные характеристики фотовольтаического тока для поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ-2/65/35.

Кривая 1 -  $\lambda = 700$  нм, 2- 600 нм, 3 - 500 нм, 4- 450 нм, 5- 400 нм, 6- 390 нм, 7- 340 нм.  $T = 20^\circ C$ . Прерывистой линией изображена линейная ЛАХ, т.е.  $J_{pv} \sim F^\gamma$ ,  $\gamma = 1$ .

### 3.3.3. Спектральные зависимости аномального фотовольтаического эффекта.

Спектральная зависимость  $J_{pv}$  для поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ-7/65/35 приведена на рис. 3-17. Она (кривая 1) несколько отличается от кривых приведенных в /59/ и /28/. Во-первых, по сравнению с зависимостью  $J_{pv}(\lambda)$  для  $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$  приведенной в /59/, измеренная нами не имеет столь резкого максимума в области

380 нм, во-вторых, по сравнению с кривой  $\mathcal{E}_{p\nu}(\lambda)$  из работы /28/ для ЦТСЛ-8/65/35, которая в диапазоне длин волн 400–600 нм имеет прирост примерно 6 раз, измеренная нами в том же диапазоне увеличивается примерно в 100 раз.

Обращает на себя внимание выраженная корреляция спектральных зависимостей  $\mathcal{E}_{p\nu}$  и  $\mathcal{G}_\phi$  (кривые 1 и 2 на рис. 3-17). На обеих зависимостях не обнаруживаются максимумы в видимой области спектра. В то же время, например, для  $LiNbO_3:Fe$  (АФЭ интерпретируется на основе модели Гласса) спектральное распределение  $\mathcal{E}_{p\nu}$  обнаруживает максимум при 400 нм, который не выражен или выражен слабо в спектральной зависимости фотопроводимости /28/.

Зависимости  $\mathcal{E}_{p\nu}(\lambda)$  и  $\mathcal{G}_\phi(\lambda)$  обусловлены не только изменением коэффициента поглощения  $\alpha$ . Действительно, с уменьшением длины волны поглощаемого света,  $\mathcal{E}_{p\nu}$  и  $\mathcal{G}_\phi$  увеличиваются несколько быстрее чем величина  $(1 - \exp(-\alpha d))/d$ , где  $d$  - толщина образца (кривая 3 на рис. 3-17).

По известной  $\mathcal{G}_\phi(\lambda)$  и  $\mathcal{E}_{p\nu}(\lambda)$ , а также и  $\mathcal{G}_T$  по выражению (I.1) можно рассчитать зависимость  $E_{p\nu}(\lambda)$ , которая представлена кривой 4 на рис. 3-17. С ростом энергии поглощаемых фотонов  $E_{p\nu}$  увеличивается, что обусловлено более быстрым понижением  $\mathcal{E}_{p\nu}$  по сравнению с  $\mathcal{G}_\phi$  при увеличении длины волны.

На рис. 3-17 кружочками представлены экспериментально измеренные величины фотовольтаического поля при реализации условия разомкнутых электродов. Экспериментальные величины  $E_{p\nu}$  также как и расчетные с ростом длины волны уменьшаются. Аналогичное поведение  $E_{p\nu}$  наблюдалось авторами работы /59/ для поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ, и  $(Pb, La)(Ti, Zr)O_3$  /59/.

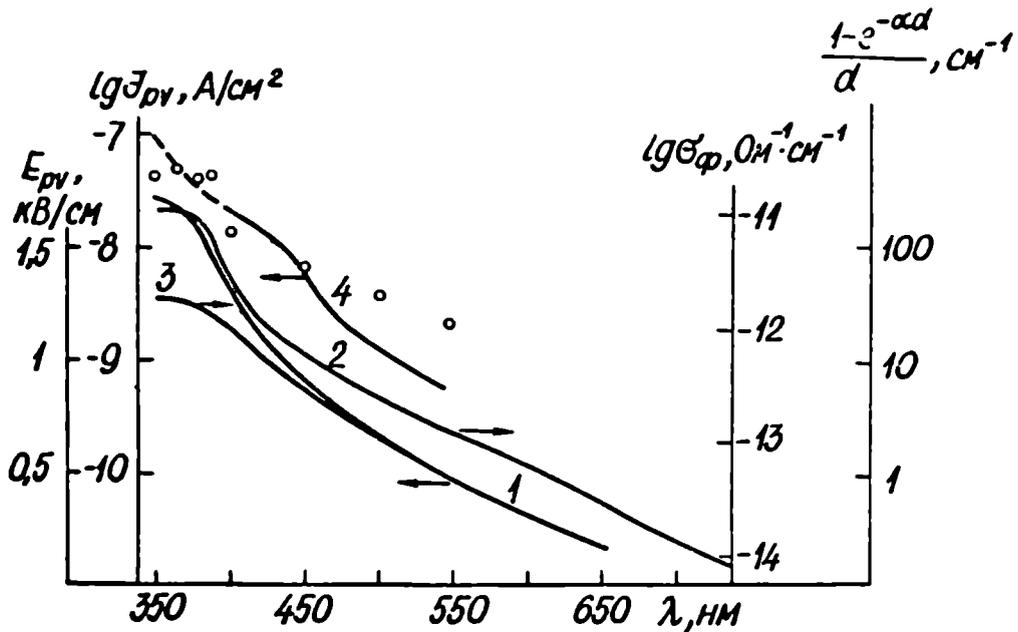


Рис. 3-17. Спектральные зависимости фотовольтаического тока  $J_{pv}$  (кривая 1), фотопроводимости  $\sigma_{\phi}$  (кривая 2), величины  $(1-\exp(-\alpha d))/d$  (кривая 3), фотовольтаического поля  $E_{pv}$  определенного экспериментально (кружечки), фотовольтаического поля рассчитанного по выражению (I.I) (кривая 4) для поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ-7/65/35  $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ .

### 3.3.4. Температурные зависимости фотовольтаического тока.

Температурные зависимости фотовольтаического тока для поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ- $X$ /65/35, где  $X = 2, 8, 10$  и  $13$ , приведены на рис. 3-18. Последовательность эксперимента была следующей. Образец нагревался до  $200^{\circ}\text{C}$ , затем прикладывалось поле  $15 \text{ кВ/см}$  и под полем образец охлаждался до температуры жидкого азота -  $77 \text{ К}$ . После этого поле снималось, закорачивались электроды и измерялся  $J_{pv}$ , дальше температура повышалась, стабилизировалась и опять измерялся  $J_{pv}$  и т.д.

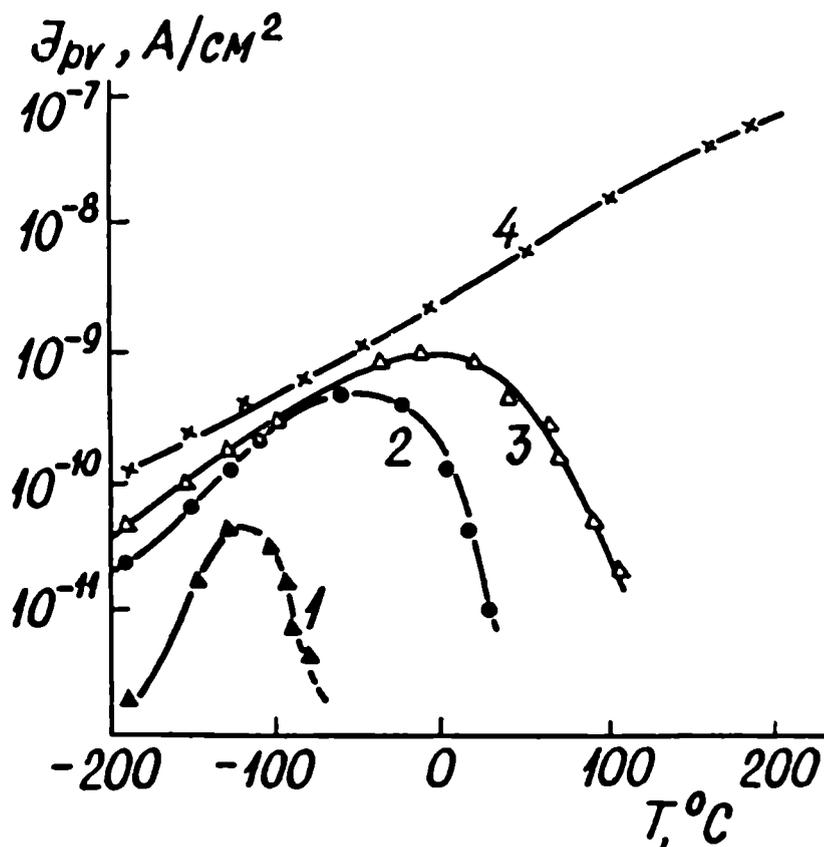


Рис. 3-18. Температурные зависимости фотовольтаического тока  $\mathcal{J}_{pv}$  образцов поляризованной сегнетокерамики ЦТСЛ-Х/65/35. Кривая I - X=13, 2 - X=10, 3 - X=8, 4 - X=2.  $\lambda = 400$  нм,  $F = 0,1$  Вт/см<sup>2</sup>.

На зависимостях  $\mathcal{J}_{pv}(T)$  наблюдается хорошо выраженные максимумы. С ростом X наблюдаются следующие явления. Во-первых, максимум сдвигается в сторону низких температур, во-вторых, величина  $\mathcal{J}_{pv}$  в максимуме уменьшается, во-третьих, максимум становится резче. Так как сдвиг максимума с ростом X коррелирует со сдвигом температуры исчезновения макроскопической поляризации  $T_{\Pi}$  (см. рис.2-2 и таблицу 3-1), то мы предполагали, что такое поведение  $\mathcal{J}_{pv}(T)$  обусловлено аналогичным поведением поляризации образца. Для проверки этого предположения был проделан следующий эксперимент. Образец состава ЦТСЛ-7/65/35 в термически деполяризованном состоянии охлаждался до 77 К, где по петле гистерезиса поляризации определялась остаточная поляризация  $P$  (по-

ле до 15 кВ/см), потом при  $E=0$  закорачивались электроды образца и измерялся  $\mathcal{F}_{pV}$ . Затем после повышения и стабилизации температуры опять по петле гистерезиса определялась остаточная поляризация и измерялся  $\mathcal{F}_{pV}$  и т.д. Результаты этого эксперимента приведены на рис.3-19. Наблюдается корреляция кривых  $\mathcal{F}_{pV}$  и  $P$ . Можно заключить, что  $\mathcal{F}_{pV}$  в основном определяется зависимостью  $P(T)$ , так как зависимости  $\sigma_{\phi}(T)$  и  $\epsilon(T)$  (кривые 3 и 4 на рис. 3-19) слабо отражаются на  $\mathcal{F}_{pV}(T)$ .

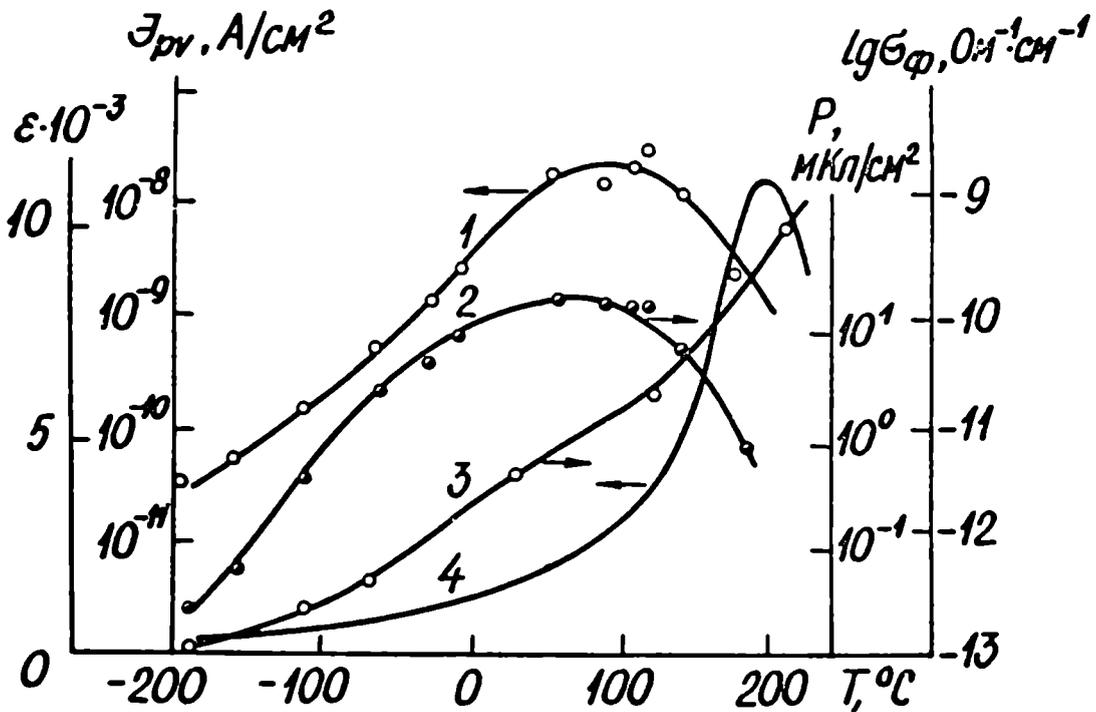


Рис.3-19. Температурные зависимости фотовольтаического тока  $\mathcal{F}_{pV}$  (кривая 1), остаточной поляризации  $P$  (кривая 2), фотопроводимости  $\sigma_{\phi}$  (кривая 3), диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (кривая 4) для сегнетокерамики ЦТСЛ-7/65/35  $\lambda = 400$  нм,  $F = 0,1$  Вт/см<sup>2</sup>.

Корреляция между  $\mathcal{F}_{pV}$  и  $P$  в керамике ЦТСЛ при комнатной температуре наблюдалась уже ранее [58,59,67,66], однако температурные исследования  $\mathcal{F}_{pV}$  в ЦТСЛ проведены впервые. Необходимо отметить, что и в таком изученном материале как ниобат лития вопрос

об экспериментальной температурной зависимости  $\mathcal{F}_{pV}$  не выяснен. Так одними авторами получено увеличение  $\mathcal{F}_{pV}$  с ростом температуры /166/, однако другие наблюдали снижение  $\mathcal{F}_{pV}$  с температурой /36/.

### 3.3.5. Обсуждение результатов.

Таким образом нами показано, что в сегнетокерамике ЦТСЛ аномальный фотовольтаический ток определяется фотопроводимостью и остаточной поляризацией образца и что он не зависит от угла между векторами поляризации света и спонтанной поляризации.

В отличие от данных наблюдаемых в ЦТСЛ, в однородных сегнетоэлектриках  $LiNbO_3:Fe$  /47,36,27/,  $KNbO_3$  /13,167/,  $BaTiO_3$  /51/,  $(Ba,Sr)Nb_2O_6$  /36/ как ЛАХ, так и спектральные зависимости  $\mathcal{F}_{pV}$  и  $\mathcal{G}_\phi$  отличаются. Это по нашему мнению указывает на различную физическую природу аномального фотовольтаического эффекта в однородных сегнетоэлектриках и в сегнетокерамике ЦТСЛ. Тем не менее покажем, что полученные экспериментальные данные для ЦТСЛ трудно объяснить на основе теории Гласса-Берлиничера /28,39,40/. Если фотовольтаический эффект обусловлен асимметричным возбуждением и рекомбинацией фотоносителей, то согласно этой теории, фотовольтаический ток и фотопроводимость определяются различными причинами, т.е.  $\mathcal{F}_{pV} \sim \mu$ , а  $\mathcal{G}_\phi \sim \mu\tau$  /28,36/. Последнее утверждение обусловлено тем, что асимметрия проявляется только в начальной стадии возбуждения (рекомбинации), пока еще фотоиндуцированный носитель заряда не достиг зону. Поэтому фотовольтаический ток не должен зависеть от времени жизни  $\tau$  носителей /36/. Сходство ЛАХ  $\mathcal{F}_{pV}$  и  $\mathcal{G}_\phi$ , а также аналогичные  $\mathcal{F}_{pV}(\lambda)$  и  $\mathcal{G}_\phi(\lambda)$  в принципе могут реализоваться только в том случае, если АФЭ обусловлен асимметричным рассеянием фотоносителей. Однако теоретические выражения для  $\mathcal{F}_{pV}$  в /39,40/ содержат многие

неизвестные для экспериментатора параметры, что не позволит сравнить теорию с экспериментом. Кроме того теория Гласса - Берлиничера дает выраженную зависимость фотовольтаического тока от угла между векторами поляризации света и спонтанной поляризации, что также противоречит нашим экспериментальным данным.

В настоящее время нельзя также интерпретировать полученные экспериментальные результаты на основе моделей межзонной теории /82÷85/, поскольку неизвестно целый ряд параметров этой теории.

Попробуем объяснить полученные результаты на основе моделей предложенных для неоднородных материалов. Сходные ЛАХ и аналогичные спектральные зависимости для  $J_{pv}$  и  $\sigma_{\phi}$ , как следует из /52-56/, могут реализоваться в неоднородных полупроводниковых структурах. Сегнетокерамика ЦТСЛ также является неоднородной и имеет неоднородности двух типов. Во-первых, границы кристаллитов и, во-вторых, как будет показано в главе У, крупномасштабный потенциальный рельеф, обусловленный неоднородным распределением заряженных дефектов.

Соответственно существуют две модели объясняющие фотовольтаический эффект в сегнетокерамике. В модели Броудия /56/ предполагается, что фотовольтаический эффект обусловлен неоднородностями на границах кристаллитов, однако в модели Ченского /60/ эффект объясняется неоднородным распределением примеси. Приведенные в настоящей главе данные недостаточны для того, чтобы отдать предпочтение одному из предложенных моделей.

Приведенные в следующей главе экспериментальные данные по процессам проводимости, позволяет отдать предпочтение модели Ченского.

## В ы в о д ы

Изучена фоторефракция как неполяризованной, так и в поляризованной сегнетокерамике типа ЦТСЛ и показано:

1. Чувствительность фоторефракции  $S$  в присутствии внешнего электрического поля в параэлектрической области и в области фазового перехода имеет следующие особенности:

а) спектральная зависимость  $S$  коррелирует со спектральной зависимостью фотопроводимости: с ростом энергии поглощаемых фотонов  $S$  увеличивается и насыщается при  $\lambda \approx 340 \div 400$  нм.

б) восстановление образцов приводит к увеличению чувствительности фоторефракции, а также и фотопроводимости особенно в области больших длин волн ( $\lambda \gtrsim 600$  нм).

2. Экспериментальные результаты по чувствительности качественно объясняются на основе одномерной модели объемного заряда.

3. Фоторефракция в сегнетоэлектрической области температур в отсутствие внешнего электрического поля в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ обусловлена аномальным фотовольтаическим эффектом.

Изучен аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ) в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ и показано:

1. Люксамперные характеристики (ЛАХ) (сублинейные) и спектральные зависимости фотовольтаического тока  $\mathcal{F}_{pV}$  в сегнетокерамике ЦТСЛ, в отличие от аналогичных зависимостей в однородных сегнетоэлектриках, являются похожими на ЛАХ и спектральные зависимости фотопроводимости.

2. Температурные зависимости  $\mathcal{F}_{pV}$  в основном определяются ходом температурной зависимости остаточной поляризации.

3. Полученные экспериментальные результаты трудно интерпретировать на основе моделей предложенных для объяснения АФЭ в однородных сегнетоэлектриках.

## Г Л А В А    I У

ТЕМНОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ  
В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ-Х/65/35

Следующая часть диссертации посвящена изучению механизма электропроводности ЦТСЛ. Параллельно изложению экспериментальных результатов приводится интерпретация некоторых из них в рамках модели "прямых" зон, обычно привлекаемого для интерпретации экспериментальных результатов по электропроводности в сегнетоэлектриках. Однако как будет показано некоторые результаты трудно объяснимы в рамках этих представлений. В пятой главе обсуждается возможность применения к ЦТСЛ теории сильно легированных и компенсированных (СЛК) полупроводников (т.е. теорию "искривленных" зон).

## 4.1. Вольтамперные характеристики темнового тока.

Изучение вольтамперных характеристик (ВАХ) может дать важные сведения об особенностях механизма электропроводности диэлектрика.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) темновой проводимости сегнетокерамики ЦТСЛ-2 в двойном логарифмическом масштабе при пяти различных температурах приведены на рис. 4-1. В области низких температур  $T < 100^\circ\text{K}$  при  $E \geq 10$  кВ/см наблюдается отклонение от закона Ома (прерывистые линии на рис. 4-1) - ВАХ являются сверхлинейными. С повышением  $T$  эта сверхлинейность уменьшается и в области комнатных температур ВАХ примерно линейны (кривая 2 на рис. 4-1), однако при  $T > 400^\circ\text{K}$  в полях  $E \geq 10$  кВ/см ВАХ опять становятся сверхлинейными (кривые 4 и 5 на рис. 4-1).

Аналогичные зависимости наблюдаются для всех исследованных составов ЦТСЛ-Х/65/35, где  $X=2-13$ . Темновая проводимость для построения зависимостей  $\sigma_T(T)$  в дальнейшем определяется из омического участка ВАХ.

Сверхлинейность ВАХ в полупроводниковом материале может быть обусловлена в основном следующими причинами:

1. Процессами электрического старения /87,138-140/

2. Наличием потенциальных барьеров; в частности в поликристаллических образцах они могут существовать на границах кристаллитов /63,141/ и также могут быть обусловленными неоднородным распределением заряженных дефектов /142/. Неомичность обусловленная последним видом потенциальных барьеров обычно осуществляется для так называемых сильно легированных и компенсированных (СЛК) полупроводников /142,157/ (глава У настоящей работы).

3. Эффектом Френкеля-Пуля, заключающегося в уменьшении энергии ионизации примесного центра под воздействием внешнего поля /143,144/.

4. Наличием инжекционных токов ограниченных объемным зарядом (ТООЗ) /145-147/.

5. Нелинейной зависимостью подвижности, если носителями заряда являются поляроны малого радиуса. Нелинейность этого типа должна появляться при  $E > \frac{kT}{e\alpha_0}$  (где  $\alpha_0$  - постоянная решетки) /104/. Из этого неравенства следует, что неомичность в исследованном интервале температур (77 К - 500 К) ожидается в полях  $E \geq 10^5$  В/см (при  $\alpha_0 \approx 4\text{\AA}$ ). Так как такие поля в наших экспериментах не достигались, то эту причину неомичности в дальнейшем не будем рассматривать.

6. Уменьшением энергии активации прыжка для случая, когда проводимость осуществляется прыжками носителей заряда по локальным, дискретным уровням в запрещенной зоне /157/.

Этот вид неомичности также обычно рассматривается в рамках теории СЛК полупроводников (см. следующую главу).

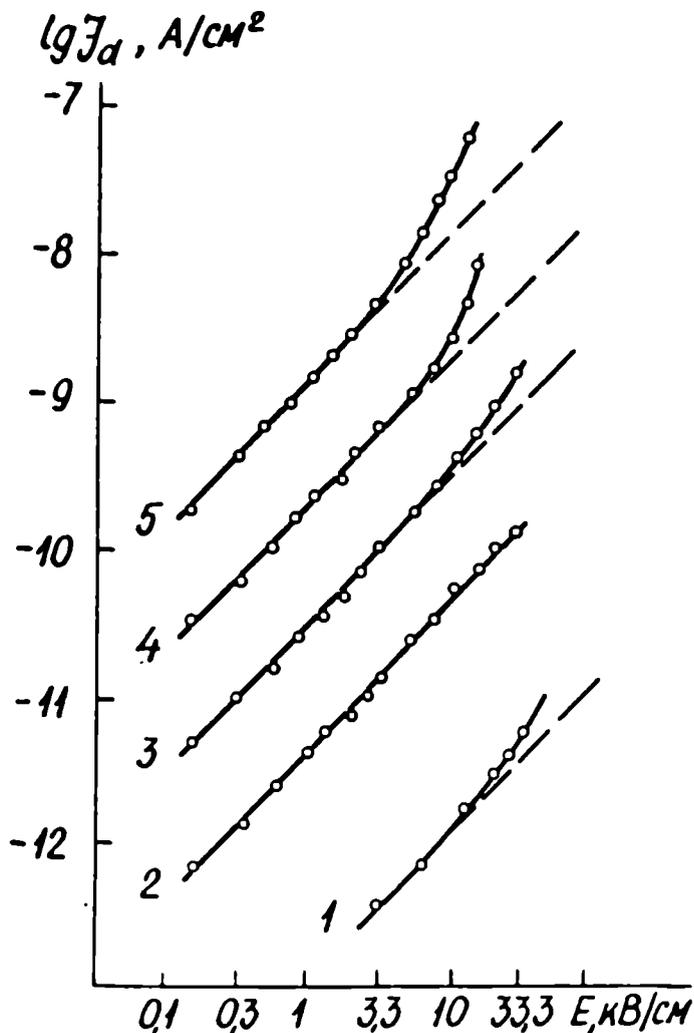


Рис.4-1. Вольтамперные характеристики темнового тока  $J_T$  для сегнетокерамики ЦТСЛ-2/65/35 при различных температурах: 1-77К, 2-293К, 3-353К, 4-433К, 5-473К. Прерывистые прямые отображают закон Ома.

#### 4.1.1. Роль электрического старения.

Электрическое старение заключается в росте электропроводности со временем при  $E = \text{const}$  в области высоких температур. С ростом  $E$  температура, при которой появляется электрическое старение, понижается [138-140]. В настоящее время существует мнe-

ние, что рост электропроводности в перовскитных окислах связан как с инжекцией носителей из электродов, так и с увеличением во времени концентрации кислородных вакансий /138-140/. Электрическое старение сопровождается также окрашиванием материалов /140/.

Нами в работе /148/ показано, что в сегнетоэлектрических твердых растворах существует тесная корреляция между токами старения и низкочастотной релаксационной поляризацией (РП). Экспериментально РП проявляется как дисперсия диэлектрической проницаемости или емкости  $C$  и активной составляющей проводимости .

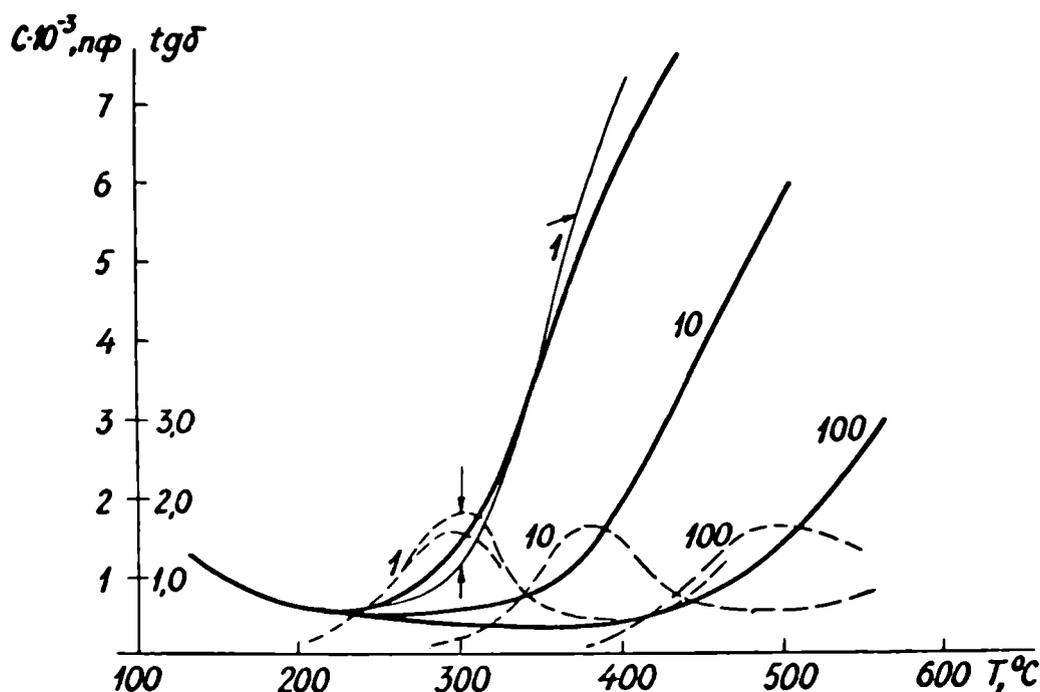


Рис.4-2. Температурные зависимости емкости (непрерывная кривая) и  $\text{tg } \delta$  (прерывистая кривая) для состава I группы  $\text{Ba}(0,13\text{Sr}0,9\text{Ti})\text{O}_3$  ( $T_c = 45^\circ\text{C}$ ). Цифры у кривых частоты измерительного поля в килогерцах.  $T_c$  - температура фазового перехода.

На кривых  $\text{tg } \delta(T)$  имеются максимумы, соответствующие начальному приросту  $C$  на кривой  $C(T)$  (см. рис.4-2). В /148/ нами были исследованы следующие керамические твердые растворы условно раз-

деленные на две группы. В первую группу входят  $BaTiO_3$  и твердые растворы на его основе, такие как  $Ba(Zr,Ti)O_3$ ,  $Ba(Sr,Ti)O_3$ ,  $(Ba,Pb)TiO_3$  и  $(Pb,Sr)TiO_3$ , а также ЦТСЛ-0/65/35. Вторую группу составляют ЦТСЛ-Х/65/35, где Х = 2-13 и ЦТС-19. Составы первой группы обладают сильно выраженной РП: на кривых  $tg \delta$  имеются хорошо выраженные максимумы, соответствующие начальному приросту  $C$  на зависимостях  $C(T)$ , которые смещаются с увеличением частоты в сторону высоких температур (рис.4-2). У ЦТСЛ-0/65/35 прирост  $C$  наблюдается, однако максимумы  $tg \delta(T)$  выражены слабо из-за большой сквозной проводимости. Энергия активации  $W_{рп}$ , определенная по формуле:

$$W_{рп} = k \ln \frac{\omega_2 T_2 T_1}{\omega_1 (T_2 - T_1)} \quad (4.1)$$

для этих составов находится в пределах 0,8-1,1 эВ (где  $\omega_1, \omega_2, T_1, T_2$  - соответственно частоты и температуры, соответствующие максимумам на кривых  $tg \delta(T)$ ). У составов второй группы РП отсутствует (ЦТСЛ-Х/65/35) или выражена очень слабо (ЦТС-19). В [148] показано, что РП имеет в основном объемный, а не приэлектродный характер.

Для составов обеих групп были измерены и характеристики электрического старения, т.е. временные зависимости реверсивной емкости  $C_p(t)$  и тока в постоянном электрическом поле  $J_T(t)$  при  $T = const$ . Оказалось, что составы 2 группы стареют слабо (ЦТС-19) или не стареют совсем по крайней мере до 600°C (ЦТСЛ-Х/65/35), а составы I группы обладают сильно выраженными процессами старения. Это иллюстрируется результатами приведенными в таблице 4-1. Наблюдается корреляция между температурой  $T_I$ , соответствующей месту максимума на зависимости  $tg \delta(T)$  при 1 кГц и температурой  $T_E$ , при которой за время воздействия поля ( $E = 1$  кВ/см) в течении 10 мин. величина тока при старении увеличивается в два раза.

Таблица 4-1

Группа	Состав сегнетокерамики	$T_I$ , °C	$T_E$ , °C
I	$Ba(0,05Zr 0,955Ti)O_3$	270	≈ 290
	$Ba(0,01Sr 0,99Ti)O_3$	305	≈ 310
	ЦТСЛ-0/65/35	430	≈ 460
II	ЦТС - I9	≈ 570	> 600
	ЦТСЛ-Х/65/35	> 600	> 600
	(X = 2-13)		

Температуры  $T_I$  и  $T_E$ , характеризующие релаксационную поляризацию и электрическое старение в составах I и II группы.

Из данных таблицы следует, что для тех составов, у которых больше значение  $T_I$ , наблюдается и большая величина  $T_E$ . Чем сильнее выражена РП, тем интенсивнее старение (т.е тем больше прирост тока старения за 10 мин. при одних и тех же значениях  $T$  и  $E$ ), и наоборот. Приложение электрических полей порядка 10 кВ/см и больше к сегнетокерамике ЦТСЛ при температурах больше 200°C приводит к электрическому пробоя, но без предшествующего электрического старения.

Так как электрическое старение обычно сопровождается увеличением концентрации кислородных вакансий /139,140/ и в исследованных нами образцах, наблюдается корреляция между процессом старения и РП, являются кислородные вакансии. Следовательно, так как сегнетокерамика ЦТСЛ-Х/65/35 не старится и не обладает РП, то, вероятно, и концентрация кислородных вакансий в ней намного меньше чем в составах первой группы, в том числе и ЦТСЛ-0/65/35

(ЦТС). Неизовалентные добавки в подрешетке А таким образом (а для ЦТС -I9 - в подрешетке В) уменьшает концентрацию кислородных вакансий.

Восстановление керамики ЦТСЛ-Х/65/35 приводит к появлению характерных для РП особенностей, правда выраженных несколько слабее, чем у составов первой группы (рис.4-2 и 4-3).

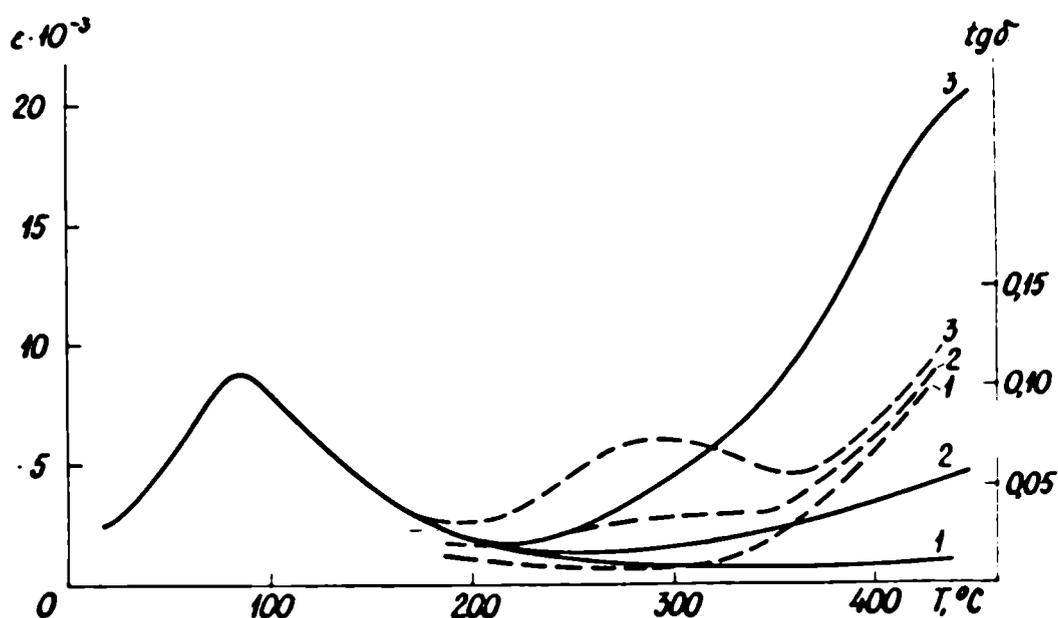


Рис.4-3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (непрерывные линии), диэлектрических потерь (прерывистые линии) для сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35. Кривая 1 - невосстановленный образец, 2 - температура восстановления  $T_B = 700^\circ\text{C}$ , 3 -  $T_B = 800^\circ\text{C}$ .

Обратное окисление (выдержка восстановленных образцов при  $900^\circ\text{C}$  в течение 3 часов в воздухе) приводит к исчезновению типичной для восстановленных образцов черной окраски (подробнее о влиянии восстановления на спектр поглощения и электропроводность

сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35 будет рассказано в разделе 4.7) и приобретению характерной для невосстановленных образцов желтоватой окраски, а также к исчезновению признаков РП (т.е. температурная зависимость диэлектрической проницаемости опять описывается кривой I на рис.4-3). Естественно предполагать, что за РП в восстановленных образцах ответственна повышенная (по сравнению с невосстановленными образцами) концентрация кислородных вакансий. Таким образом экспериментальные результаты с восстановленными образцами ЦТСЛ также подтверждают выше сделанное предположение о роли кислородных вакансий в РП.

Следовательно, экспериментальные результаты этого раздела свидетельствуют о следующем. Во-первых, неомичность ВАХ в сегнетокерамике ЦТСЛ- $X/65/35$  при  $X \geq 2$  не обусловлена процессами электрического старения. Во-вторых, в восстановленной сегнетокерамике ЦТСЛ- $X/65/35$  увеличивается концентрация кислородных вакансий.

#### 4.1.2. Роль межкристаллических потенциальных барьеров.

Влияние потенциальных барьеров между кристаллитами на электропроводность интенсивно исследуется в связи с открытым в полликристаллическом  $BaTiO_3$  и в других полликристаллических материалах эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) /120,141/.

В обычных полупроводниках о наличии потенциальных барьеров на границах кристаллитов свидетельствует дисперсия проводимости на звуковых частотах. Однако, в сегнетокерамике ЦТСЛ обнаружение такой дисперсии затруднено, потому, что токи реполяризации и смещения намного превышают токи проводимости.

О существовании в полликристаллическом образце потенциальных барьеров между кристаллитами можно судить также по виду вольт-

амперной характеристики (ВАХ) темнового тока в постоянном поле. При наличии таких барьеров она в определенном интервале внешних полей должна быть сверхлинейной [20, 141, 63]. На рис. 4-4 схематически показан потенциальный рельеф  $\varphi(x)$  обусловленный отличием свойств кристаллитов и межкристаллитных прослоек а) - в отсутствии внешнего поля, б) - с приложенным внешним полем.

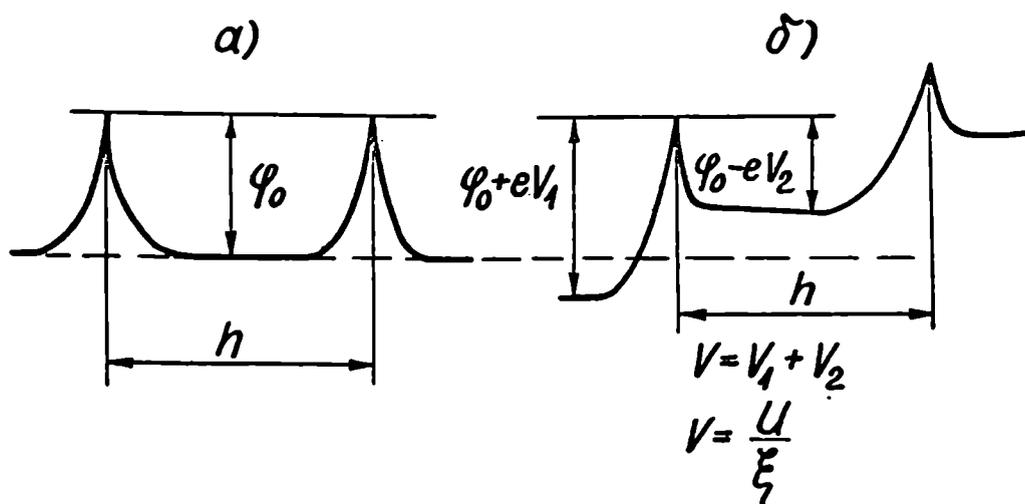


Рис. 4-4. Схематическое изображение потенциального рельефа  $\varphi(x)$  в полликристаллическом образце вдоль линий тока [63]. а) - без внешнего электрического поля, б) - с приложенным внешним полем.  $\varphi_0$  - высота барьера,  $h$  - размер кристаллита,  $\xi$  - число межкристаллитных потенциальных барьеров в межэлектродном зазоре,  $U$  - напряжение на весь образец,  $V_h$  - напряжение на одном барьере (принимается, что все падение напряжения происходит на межкристаллитные барьеры).

Внешнее электрическое поле вызывает понижение потенциального барьера на величину  $U/\xi$ , что в свою очередь увеличивает число носителей, преодолевших потенциальный барьер и участвующих в процессе электропроводности. В рамках такой модели ВАХ темного

тока обнаруживает три характерных участка /63/:

$$1) \text{ при } eU \ll \xi kT \quad (\text{или } eEh \ll kT) \quad \text{ВАХ линейна,} \quad (4.2)$$

$$2) \text{ при } eU \geq \xi kT \quad (\text{или } eEh \geq kT) \quad \text{ВАХ экспоненциальная,} \quad (4.3)$$

$$3) \text{ при } \xi \varphi_0 \ll eU \quad (\text{или } \varphi_0 \ll eEh) \quad \text{ВАХ опять линейна,}$$

$$\text{так как при таких } U \text{ барьеры "снимаются" полем.} \quad (4.4)$$

Рассмотрим теперь приведенные на рис. 4-1 ВАХ для сегнетокерамики ЦТСЛ-2/65/35. Размер одного кристаллита в наших образцах в среднем равен 2 мкм. Следовательно, при толщине образца 300 мкм,  $\xi \approx 150$ . Закон Ома наблюдается в интервале температур от 77 К до 473 К (т.е.  $\xi kT$  меняется от 1,0 эВ до 6,1 эВ), и в интервале напряжений от 4 до  $10^3$  В (т.е.  $eU$  находится в пределах от 4 до  $10^3$  эВ). Отсюда можно заключить, что закон Ома выполняется не вследствие выполнения неравенства (4.2), а обусловлен выполнением (4.4). После подстановки в (4.4) соответствующих численных значений получаем, что  $\varphi_0 \ll 0,026$  эВ. Следовательно, влияние потенциальных барьеров на границах кристаллитов на процесс проводимости в ЦТСЛ-8/65/35 пренебрежимо мало. Этот вывод относится и к другим составом ЦТСЛ-Х/65/35, где  $X = 2 \div 13$  (так вид ВАХ для всех них качественно аналогичен приводимым на рис.4-1), и подтверждается результатами работы /168/. В этой работе исследована пространственное распределение двупреломления под воздействием внешнего электрического поля в образцах из крупнозернистой ( $h \approx 10 \div 20$  мкм) ЦТСЛ-Х/65/35, толщина образцов сравнима с размерами кристаллитов. Показано, что распределение двупреломления в образце равномерное, следовательно, внешнее электрическое поле в образце однородное, т.е. на границах кристаллитов не обнаруживаются потенциальные барьеры.

Аналогичное описанной в /63/ поведение ВАХ (т.е. ВАХ описывается выражениями похожими на (4.2), (4.3), (4.4) в принципе должно иметь место и при любом другом потенциальном рельефе, не

связанном с межкристаллитными прослойками. Например, как будет показано в У главе, потенциальный рельеф имеет место и в СЛЖ полупроводниках. Естественно, раз такой потенциальный рельеф имеет меньший масштаб, то и соответствующие характерные участки ((4.2), (4.3), (4.4)) появляются в более высоких полях (см. главу У).

Таким образом результаты этого раздела позволяет сделать важный вывод: на границах кристаллитов не существуют потенциальные барьеры. Теперь можно ответить и на выдвинутый в конце предыдущей главы о том, какого вида неоднородностями может быть обусловлен АФЭ в ЦТСЛ. Неоднородности на границах кристаллитов не может быть ответственны за АФЭ в ЦТСЛ.

#### 4.1.3. Инжекционные токи.

Наблюдаемая неомичность ВАХ темного тока в ЦТСЛ в области больших температур (кривые 4 и 5 на рис.4-1) может быть обусловлена инъекцией носителей из электродов, или так называемыми токами ограниченным объемным зарядом (ТООЗ). У нас нет дополнительных доводов, что такие токи в ЦТСЛ действительно имеет место, поскольку, во-первых, ток на сверхлинейном участке не описывается не одной из ниже обсуждаемых теоретических выражений, во-вторых, не проведено и измерение зависимостей этих токов от толщины образцов, которые могли бы помочь разобратся в природе сверхлинейности /169/. Сдесь можно отметить, что мы имеем доказательства того, что инъекция в ЦТСЛ имеет место если пользоваться электродом в виде острой иглы, на острие которой возникает большие напряженности электрического поля /170/. В данном случае, как будет показано в главе У, мы считаем, что сверхлинейность может быть также обусловлена наличием крупномасштабного потенциально-го рельефа. Тем не менее мы должны допустить вероятность того,

что некоторая доля сверхлинейности может быть обусловлена и инжекцией. Поэтому сейчас коротко остановимся на особенности ТООЗ в широкозонных изоляторах.

Как известно из /145,146/ в случае омических контактов, ток при достаточно высоких напряжениях уже не подчиняется закону Ома т.е. не определяется плотностью носителей, которая существовала до приложения электрического поля. В изоляторе без ловушек закон Ома нарушается при напряжениях, при которых концентрация инжектированных носителей  $n_i$  становится равной с равновесной концентрацией  $n_0$ . Присутствие в реальных изоляторах ловушек приводит к тому, что закон Ома нарушается при значительно более высоких напряжениях, или вообще не нарушается вплоть до пробоя изолятора. Это обусловлено тем, что ловушки могут захватить большинство инжектированных носителей, не допуская их перемещения во внешнем электрическом поле, а инжектируемый заряд, который может быть поддержан данным напряжением, остается неизменным независимо от того находится он в свободном или в захваченном на ловушки состоянии.

ВАХ изолятора при монополярной инжекции (инжектируются только электроны или дырки из одного электрода в объем и уходят через другой электрод из объема) в случае "чисто" омических контактов /145/, анализируется Лампертом, Роузом /145,146/. ВАХ токов монополярной инжекции, построены в двойном логарифмическом масштабе, заключены внутри треугольника, стороны которого образованы прямыми, соответствующими омическому току

$$J = en_0 \mu U/d$$
, току ограниченному пространственным зарядом только свободных носителей  $J = q/8 e \epsilon \epsilon_0 \mu U^2/d^3$  и вертикальной прямой, проходящей при напряжении, которое известно как напряжение предельного заполнения ловушек  $U_{n3l}$ . Зная точный вид ВАХ для ТООЗ при различных  $T$ , в принципе можно полу-

чить информацию о параметрах ловушек /I45, I69/.

Если допустить, что неомичность при высоких температурах в ЦТСЛ (кривые 4 и 5 на рис.4-1) обусловлены инжекцией, то имеет вероятно место не одна группа моноэнергетических ловушек (ВАХ характеризуется тогда вертикальным участком при  $U_{пзл}$ ), а непрерывное их распределение по энергиям. Если распределение ловушек по энергиям равномерное, то /I45/:

$$N \sim \exp U \quad (4.5)$$

Для экспоненциального распределения ловушек по энергиям /I45, I46/:

$$N \sim U \left( \frac{T_s}{T} \right)^{+1}, \quad (4.6)$$

где  $T_s$  - характеристическая температура, используемая в выражении:

$$N_T = N_0 \exp \frac{E - E_c}{k T_c} \quad (4.7)$$

для описания распределения плотности ловушек  $N_T$  в запрещенной зоне. Хотя и ВАХ в ЦТСЛ (кривые 4 и 5 на рис.4-1) точно не подчиняются выражению (4.5) и (4.6), предпочтительнее выглядит предположение о экспоненциальном распределении ловушек по энергиям, поскольку согласно /I46/ в этом случае люксамперные характеристики фотопроводимости изолятора должны быть сублинейными, т.е. иметь вид  $I_{\phi} \sim F^{\beta}$ ,  $0,5 < \beta < 1$ . Как будет показано в разделе 4.5 ЛАХ в ЦТСЛ действительно сублинейны и следовательно в рамках моделей Роуза /I45, I46/ ("прямые" зоны) ЦТСЛ следует рассматривать как широкозонный изолятор с экспоненциальным распределением ловушек по энергиям.

#### 4.1.4. Эффект Френкеля-Пуля.

Неомичность ВАХ можно еще связывать с так называемым эффектом Френкеля-Пуля /I43/. Если полупроводник содержит донор (или акцептор) то внешнее электрическое поле уменьшает энергию

ионизации этого центра на величину /143,144/:  $\beta E$ , где

$$\beta = \frac{2 e^{3/2}}{(\epsilon \epsilon_0)^{1/2}} \quad (4.8)$$

Поэтому плотность тока выражается как:

$$j = \sigma_0 E \exp(\beta E^{1/2}/kT) \quad (4.9)$$

Согласно выражению (4.9) начало неомичности с повышением температуры должно передвигаться в сторону высоких напряжений, в то время как опыт показывает в ЦТСЛ-Х при  $T > 400^\circ\text{C}$  (рис.4-1 кривые 4 и 5) обратную тенденцию. Поэтому мы считаем, что при высоких температурах механизм Френкеля-Пуля мало вероятен.

Эффект Френкеля-Пуля в принципе может быть ответственен за неомичность при  $77^\circ\text{K}$  (рис.4-1 кривая 1), однако как будет показано ниже в главе V вероятно здесь имеет место несколько другой механизм, обусловленный прыжковым механизмом проводимости носителей заряда.

Таким образом анализ ВАХ темного тока, на основе представлений о проводимости в "прямых" зонах свидетельствует:

1. Сверхлинейность при низких температурах может быть обусловлена эффектом Френкеля-Пуля.
2. Сверхлинейность при высоких температурах может быть обусловлена T003.

#### 4.2. Температурные зависимости темновой проводимости.

Температурные зависимости темновой проводимости (расчитанные из омического участка ВАХ темнового тока) для нескольких составов ЦТСЛ-Х/65/35 представлены на рис.4-5.

На зависимостях  $\lg \sigma_T(\frac{1}{T})$  для ЦТСЛ-Х/65/35 ( $X = 2 \div 13$  ат.%) можно выделить две характерные области: 1) высокотемпературную  $T > 450^\circ\text{K}$ , где проводимость имеет постоянную энергию активации:

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp - \frac{W}{kT} \quad (4.10)$$

где  $K$  - постоянная Больцмана,  $\sigma_0$  - темновая проводимость при  $T \rightarrow \infty$ ; 2) низкотемпературную  $T < 250^\circ\text{K}$ , где температурная зависимость темновой проводимости описывается так называемым законом Мотта /144/:

$$\sigma_T = \sigma_0' \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \quad (4.11)$$

где  $T_0$  - характерная температура.

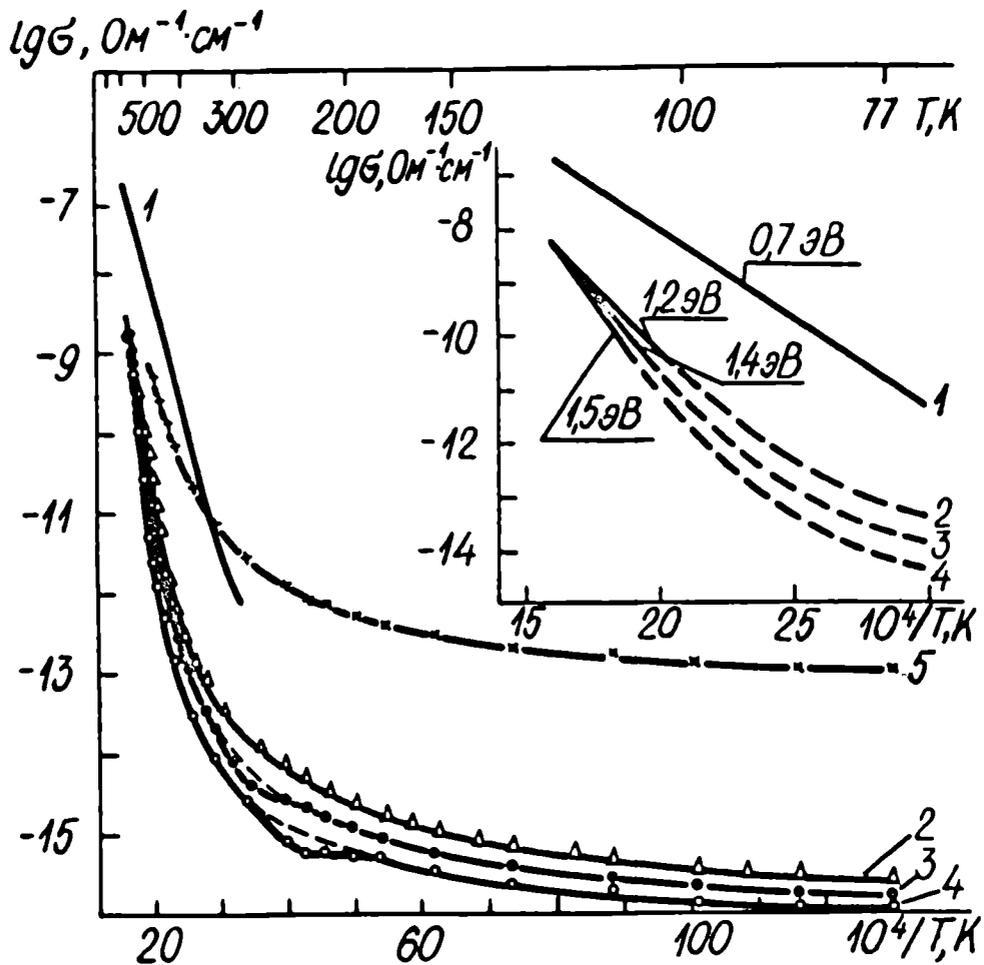


Рис.4-5. Температурные зависимости темновой проводимости для ЦТСЛ-Х; 1-  $X=0$ ; 2-  $X=2$ ; 3-  $X=8$ ; 4-  $X=13$ . В верхнем правом углу более детально показаны зависимости  $\lg \sigma_T(\frac{1}{T})$  непрерывные линии - проводимость имеет постоянную энергию активации, прерывистые - энергия активации с понижением температуры убывает.  $E_0 = 0,33$  кВ/см.

Выполнение закона Мотта для сегнетокерамики ЦТСЛ-2 иллюстрируется на рис.4-6. Это указывает на прыжковой характер проводимости в ЦТСЛ. Обычно закон Мотта имеет место в аморфных /144/ или в СЛК полупроводниках /152,156/. Закон Мотта приближенно выполняется для всех ЦТСЛ-Х/65/35 ( $X = 2 \div 13$  ат.%) однако, при  $X \geq 7$  ход зависимости  $\lg \sigma_T \left(\frac{1}{T}\right)$  несколько искажен аномалией, которая с ростом  $X$  смещается в сторону низких температур (кривые 3 и 4 на рис.2). Положение этих аномалий в зависимости от  $X$  коррелирует со сдвигом интервала температур  $T_M - T_{\Pi}$  (см.рис.2-2 и табл. 3-1), т.е. она наблюдается в области сегнетоэлектрического фазового перехода..

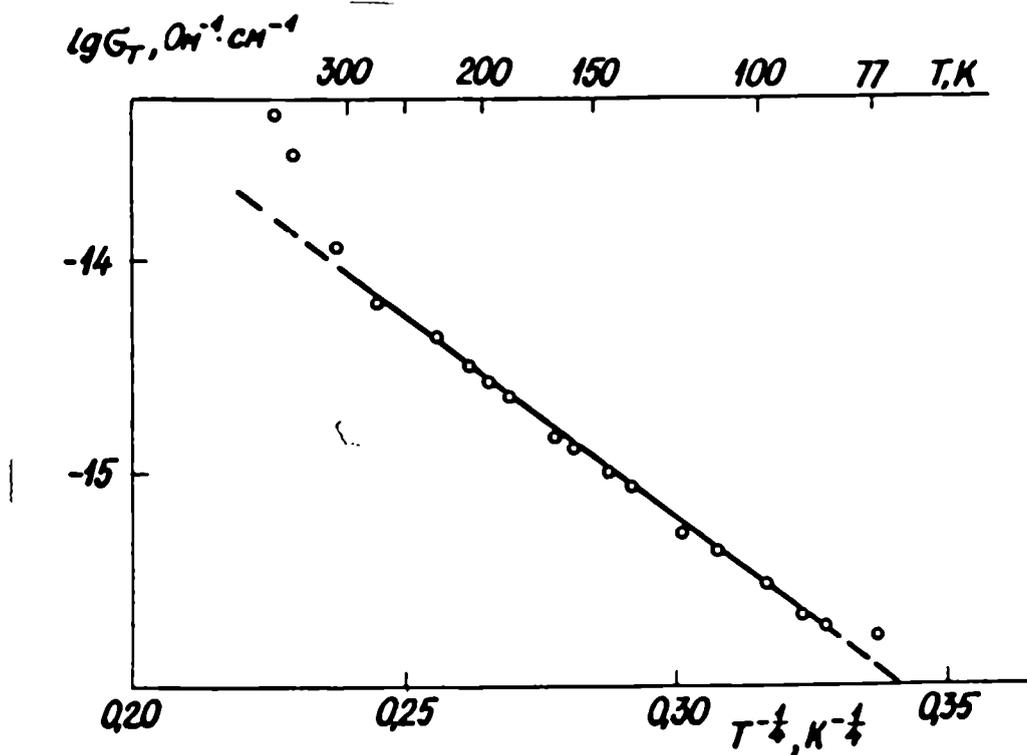


Рис. 4-6. Температурная зависимость темновой проводимости в ЦТСЛ-2 в координатах  $\lg \sigma_T \left(\frac{1}{T}\right)^{1/4}$ ,  $E_0 = 0,33$  кВ/см.

Аномалии нельзя объяснить на основе модели Хейванга /120/, так как в разделе 4.1.2. настоящей главы было показано, что потен-

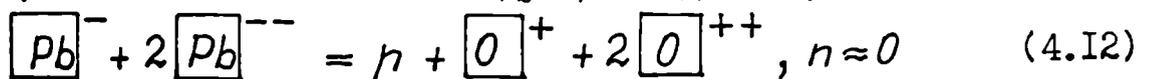
циальные барьеры на границах зерен не влияют на процесс проводимости. Природа аномалий возможно обусловлена возникновением "фазовых" состояний, из-за чего при  $T_M - T_{II}$  усиливается рассеяние носителей заряда./II5,II6/ и имеет место аномалия подвижности носителей.

Во всем исследованном интервале температур темновая проводимость имеет тенденцию уменьшаться с ростом концентрации лантана  $X$  в твердых растворах ЦТСЛ- $X$ . Кроме того, нижняя температурная граница  $T_{HT}$  прямолинейного участка кривой  $\lg G_T(\frac{1}{T})$  с ростом концентрации лантана  $X$  сдвигается в сторону высоких температур, причем энергия активации электропроводности в этой области также возрастает (табл.4-2 и рис.4-6, 2). Из результатов, приведенных в таблице 4-2, видно, что аналогичные закономерности имеют место и в других составах системы  $Pb(Ti,Zr)O_3$ , модифицированной неизовалентными добавками.

Мы установили, что в ЦТСЛ- $X$ , при  $X \leq 8$  носителями заряда являются дырки, а при  $X \geq 10$  - электроны.

В обзорной части было представлено уравнение электронейтральности (I.I9) для зарядовой системы окисла со структурой перовскита с ионами  $Pb$  и  $La$  в подрешетке  $A$ . На основе этого уравнения проанализируем особенности точечных дефектов в ЦТСЛ- $X/65/35$ .

Как известно из результатов работ /68,70,81/, носителями зарядов в ЦТС являются дырки ввиду того, что вакансии в подрешетке  $A$  (акцепторы) преобладают над кислородными вакансиями (донорами) -  $N_A > N_D$ . Таким образом, уравнение электронейтральности для ЦТС можно записать в следующем виде /70,81/:



Введение в подрешетку  $A$  ионов лантана (доноры), во-первых,

способствует исчезновению кислородных вакансий (см. результаты раздела 4.1.1), во-вторых, увеличивает степень акцепторно-донорной компенсации (донорная концентрация достигает примерно акцепторной при  $X = 8 \div 9$  ( $N_A \approx N_D$ )), из-за чего снижается  $\sigma_T$  и увеличивается энергия активации  $W$  (табл.4-2). Эти данные качественно согласуются с поведением проводимости в полупроводнике при наличии в нем донорных и акцепторных центров /152/. Учитывая то, что в ЦТСЛ-Х ( $X \leq 8$ ) носителями заряда являются дырки, а в ЦТСЛ-Х ( $X \geq 10$ ) электроны (см. таблицу 4-2), соответственно уравнения электронейтральности для ЦТСЛ-Х/65/35 где  $X = 2 \div 13$  ат.% являются следующими:

$$X \leq 8 \quad \boxed{Pb}^- + 2 \boxed{Pb}^{+-} \approx L\alpha^+ + p, \quad n \approx 0 \quad (4.13)$$

$$X \geq 10 \quad n + \boxed{Pb}^- + 2 \boxed{Pb}^{--} \approx L\alpha^+, \quad p \approx 0 \quad (4.14)$$

При восстановлении ЦТСЛ-10/65/35 увеличивается проводимость  $n$ -типа (см. таблицу 4-2 и раздел 4.7). Уменьшение энергии активации и увеличение электропроводности обусловлены в этом случае смещением компенсационного равновесия в сторону преобладания доноров (кислородные вакансии и ионы лантана) над акцепторами (вакансии свинца) -  $N_D > N_A$ . Соответственно уравнение электронейтральности для восстановленного ЦТСЛ-10/65/35 имеет вид:

$$\boxed{Pb}^- + 2 \boxed{Pb}^{--} + n \approx \boxed{O}^+ + 2 \boxed{O}^{++} + L\alpha^+, \quad p \approx 0 \quad (5.15)$$

Подводя итоги этого раздела можно отметить: во-первых, поведение температурных зависимостей темновой проводимости можно объяснить на основе обычных представлений о проводимости в полупроводнике, содержащем донорные и акцепторные центры и их взаимной компенсации, во-вторых, выполнение закона Мотта до сравнительно высоких температур как следует из теории СЛЖ полупроводников (см. главу У), свидетельствует о наличии крупномасштабного потенциального рельефа (в обратном случае закон Мотта и может выполняться, но только при гораздо низких температурах).

#### 4.3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения и фотопроводимости.

На спектральной зависимости коэффициента поглощения как в видимой (рис.4-7 кривая 3), так и в инфракрасной области (по крайней мере до  $\lambda = 3$  мкм, см.рис.4-17) отсутствуют выраженные полосы поглощения, свидетельствуя тем самым о том, что в запрещенной зоне ЦТСЛ отсутствуют дискретные энергетические уровни. Край поглощения имеет сложную форму. В ЦТСЛ также не выполняется закон Урбаха /15,144,152/ часто имеющий место в сегнетоэлектриках /15/. Для большинства полупроводниковых материалов область собственного поглощения находится при  $\alpha \approx 10^3 - 10^5$  см<sup>-1</sup> /52/. (Достижение таких величин для ЦТСЛ затруднена из-за сложности получения тонких образцов). Величину 500 см<sup>-1</sup> коэффициент поглощения достигает при 3,35 эВ, поэтому можно предполагать, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  по крайней мере равняется или больше 3,35 эВ. На это в некоторой степени указывает и то, что спектральная зависимость коэффициента отражения  $R$  выходит на максимальную величину лишь при  $\approx 3,8$  эВ /76/.

Ширину запрещенной зоны иногда можно определить по спектральной зависимости удельной фотопроводимости  $\sigma_{\phi}^*$  /64, 144/. Тогда при энергиях фотонов соответствующих началу поглощения зона-зона на зависимости  $\sigma_{\phi}^*(h\nu)$  наблюдается или максимум (большая скорость поверхностной рекомбинации) или насыщение (скорость поверхностной рекомбинации не превышает объемную). Однако, на практике, экспериментальное измерение спектральной зависимости фотопроводимости, может и не дать точную информацию о  $E_g$ . Действительно, как известно /64,54/ фотопроводимость для перпендикулярной ориентации светового пучка относительно направления электрического поля определяется выражением:

$$\sigma_{\phi} = e\phi\mu\tau \frac{F}{h\nu} \alpha, \quad (4.16)$$

где  $h$  - постоянная Планка,  $\nu$  - частота света. Если  $\alpha d \ll 1$ , т. е. поглощение по всему образцу примерно можно считать равномерным, измеренная фотопроводимость всего образца  $\sigma_{\phi}$  согласно (4.16) совпадает с удельной фотопроводимостью  $\sigma_{\phi}^*$  /64,54/. При  $\alpha d > 1$ , когда интенсивность света по мере проникновения в глубь образца убывает, измеренная фотопроводимость  $\sigma_{\phi}$  меньше  $\sigma_{\phi}^*$  и выражается /64,54/:

$$\sigma_{\phi} = \frac{1}{\alpha} e\phi\mu\tau (1 - \exp -\alpha d) \quad (4.17)$$

Чтобы получить в этом случае удельную фотопроводимость, необходимо измеренную фотопроводимость  $\sigma_{\phi}$  умножить на  $\alpha d(1 - \exp -\alpha d)^{-1}$ . При  $\alpha d \ll 1$  выполняется  $\sigma_{\phi} = \sigma_{\phi}^*$

Из рис. 4-7 следует, что для ЦТСЛ-10/65/35, удельная фотопроводимость до тех величин  $h\nu$ , при которых еще известен  $\alpha$ , продолжает увеличиваться, т. е., вплоть до  $\alpha \approx 500 \text{ см}^{-1}$  ( $h\nu = 3,35 \text{ эВ}$ ), еще не осуществляется переходы зона-зона. Таким образом, анализ этих результатов как и анализ  $\alpha(h\nu)$  указывает, что  $E_g > 3,35 \text{ эВ}$ .

Приведенная в /74/ спектральная зависимость фототока характеризуется выраженным максимумом при  $\approx 370 \text{ нм}$ , уменьшение фототока в области  $\lambda < 370 \text{ нм}$  связывается с сильной поверхностной рекомбинацией. Однако, как видно из наших результатов (рис. 4-7, кривая I) выраженного спада в коротковолновой области нет. Такое отличие в спектральных зависимостях фотопроводимости, по видимому, обусловлено неучетом авторами /74/ спада интенсивности ксеноновой лампы в коротковолновой области. Таким образом скорость поверхностной рекомбинации до 3,35 эВ вряд ли превосходит объемную. Сравнивая кривые 2 и I соответственно с кривыми 3 и 4 на рис. 4-7 видно, что  $\sigma_{\phi}^*$  и  $\sigma_{\phi}$  увеличивается с ростом

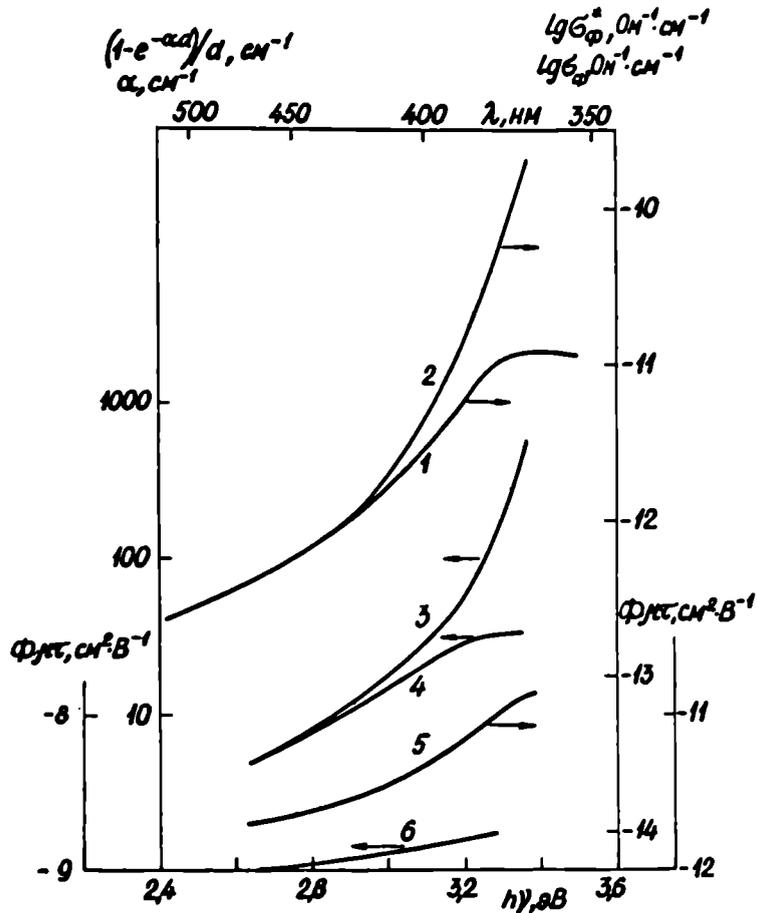


Рис. 4-7. Спектральные зависимости фотопроводимости коэффициента поглощения  $\alpha$  и произведения  $\Phi\tau$  для сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35. Кривая 1 - фотопроводимость всего образца  $\Phi_{\text{ф}}$ , кривая 2 - удельная фотопроводимость  $\Phi_{\text{ф}}^*$ , 3 - коэффициент поглощения  $\alpha$ , 4 - величины  $(1 - \exp(-\alpha d))/d$ , 5 -  $\Phi\tau$ , 6 -  $\Phi\tau$  при 150°C. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 измерены при 20°C.

несколько быстрее, чем соответственно  $\alpha$  и  $(1 - \exp(-\alpha d))/d$  следовательно,  $\phi_{\text{нт}}$  увеличивается с ростом  $h\nu$ . При повышенных температурах эта закономерность выражена слабее. Так при  $20^\circ\text{C}$  в интервале энергий от 2,4 до 3,3 эВ  $\phi_{\text{нт}}$  меняется примерно в 4 раза (кривая 5 на рис.4-8), а при  $150^\circ\text{C}$  - только примерно в 2 раза (кривая 6 на рис.4-8).

Обычно считают (например, в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  /41/, а также в аморфных полупроводниках /144/), что такое увеличение происходит за счет увеличения  $\phi$ . В области собственного поглощения  $\phi$  приближается к 1. Мишерон /78/ малые значения  $\phi_{\text{нт}}$  в ЦТСЛ-9/65/35 примерно на пять порядков меньше, чем в  $\text{Bi}_{1/2}\text{SiO}_{20}$  (см. таблицу 3-4), объясняет малым  $\phi$ , равным примерно  $10^{-4}$  (при 488 нм). Ход рассуждений в /78/ следующий. При записи голографической решетки в ЦТСЛ с пространственным шагом решетки  $\Lambda$  равным 1 мкм обнаружено, что стационарное поле объемного заряда  $E_{\text{SC}}$  в 10-100 раз меньше приложенного внешнего поля  $E_0$ . Как считает Мишерон, такой факт можно объяснить тем, что  $l_g$  сравним или больше с  $\Lambda$ . Поэтому при  $\phi_{\text{нт}}$  порядка  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/В, и если  $l_g \approx 1$  мкм,  $\phi \approx 10^{-4}$  ( $E = 10^4$  В/см). Нам представляется, что обсуждение результатов голографических измерений в работе /78/ является не корректным, поскольку там не учитывается влияние рассеяния света на дифракционную эффективность голограммы. Учет этого обстоятельства приводит к повышенным значениям  $E_{\text{SC}}$  и соответственно и величины  $\phi$ .

Физическая природа малого  $\phi$  остается неясной. В аморфных полупроводниках (а как мы увидим дальше, ЦТСЛ в некоторой степени похож на аморфное вещество (см. главу У) малое  $\phi$  связывается или с переходами носителей заряда в локализованные состояния или в экситонные состояния /144/. С другой стороны вероятно нельзя малое  $\phi_{\text{нт}}$  в ЦТСЛ целиком объяснять только малым  $\phi$ , например, в /20/ считают, что в ЦТСЛ  $\phi \approx 1$ , но мало время жизни носителей.

Таким образом приведенные спектральные зависимости фотопроводимости и коэффициента поглощения свидетельствует о довольно сложных, трудно объясняемых, процессах поглощения света и рекомбинации фотовозбужденных носителей.

#### 4.4. Индуцированная примесная фотопроводимость (ИПФ).

В обычных фотопроводниках ИПФ заключается в резком возрастании примесной фотопроводимости после предварительной засветки образца светом из области собственного поглощения /54/. В модели "прямых зон" это явление объясняется следующим образом: при собственном поглощении электроны из валентной зоны (если  $p$ -тип проводимости то соответственно дырки из зоны проводимости) переводятся в зону проводимости, затем часть из них рекомбинирует, а часть захватывается уровнями прилипания. Если температура достаточно низкая и тепловыми выбросами можно пренебречь, то захваченные электроны могут сохраняться весьма длительное время. При освещении светом соответствующей частоты, электроны возбуждаются с этих уровней в зону проводимости и создает ИПФ. Величина ИПФ с временем должна уменьшаться, ибо уровни прилипания опустошаются и в конце переходного процесса наблюдается некоторое стационарное значение фотопроводимости, равное по величине примесной проводимости до освещения светом из области собственного поглощения.

Переходные характеристики фотопроводимости в ЦТСЛ до и после освещения светом с  $\lambda \leq 380$  нм существенно отличаются (рис. 4-9). Импульс фотопроводимости под воздействием света длиной волны 600 и 700 нм до освещения светом из области собственного поглощения ( $\lambda \leq 380$  нм) имеет почти прямоугольную форму. После освещения светом с  $\lambda \leq 380$  нм переходные характеристики фотопроводимости под воздействием излучения с  $\lambda = 600$  нм приобре-

дает типичный для ИПФ вид "вспышки" /54/. Последующее освещение светом длины волны 700 нм опять вызывает импульс фотопроводимости близкий к прямоугольному. Но если после засветки светом 380 нм менять последовательность освещения, т.е. сначала 700 нм, потом 600 нм, то оказывается, что оба импульса фотопроводимости имеют вид "вспышки". Это указывает на то, что свет соответствующий энергии ионизации опустошает и более мелкие уровни, с более низким значениям энергии ионизации.

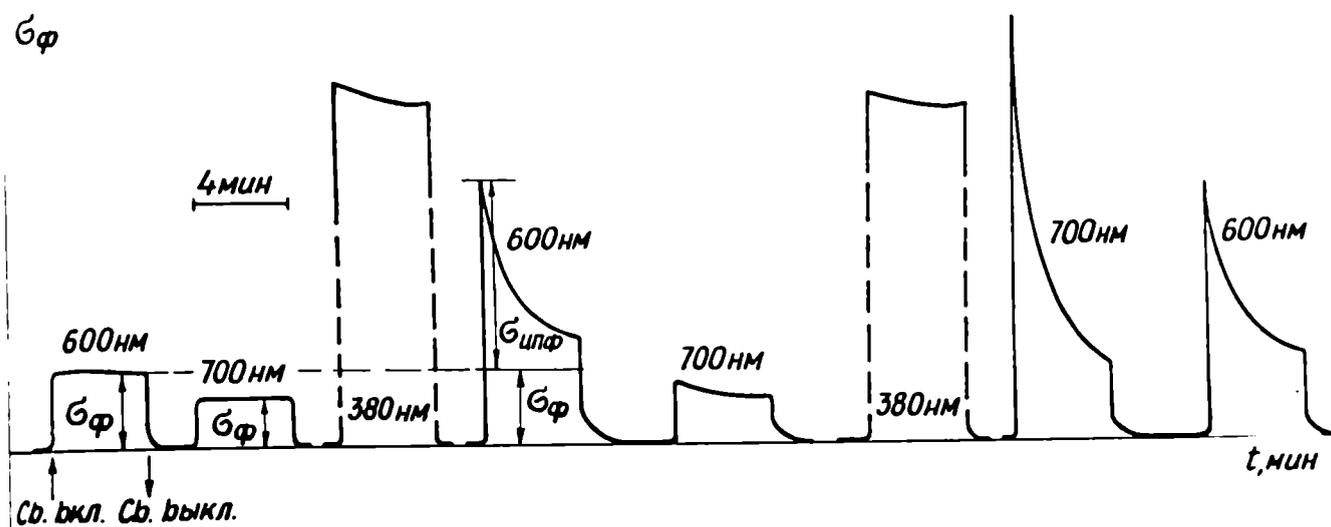


Рис. 4-9. Переходные характеристики фотопроводимости для ЦТСЛ-10/65/35 при освещении импульсами света различной длины волны и различной последовательностью  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ ,  $20^\circ\text{С}$ .  $G_\phi$  - фотопроводимость,  $\Delta G_{\text{ипф}}$  - индуцированная примесная фотопроводимость.

ИПФ можно характеризовать величиной фотопроводимости в начале "вспышки" -  $\Delta G_{\text{ипф}}$ . Зависимости  $\Delta G_{\text{ипф}}(\lambda)$  показаны на рис. 4-10 прерывистой линией. Характерно, что спектральная зависимость ИПФ не имеет обычного для полупроводников, "колоколообразного" вида /54/. Повидимому, возникновение ИПФ нельзя связывать с одним уровнем прилипания, а скорее с их непрерывным распределе-

нием по энергиям. ИПФ уменьшается с повышением температуры и около  $150^{\circ}\text{C}$  ИПФ уже не наблюдается (рис.4-10).

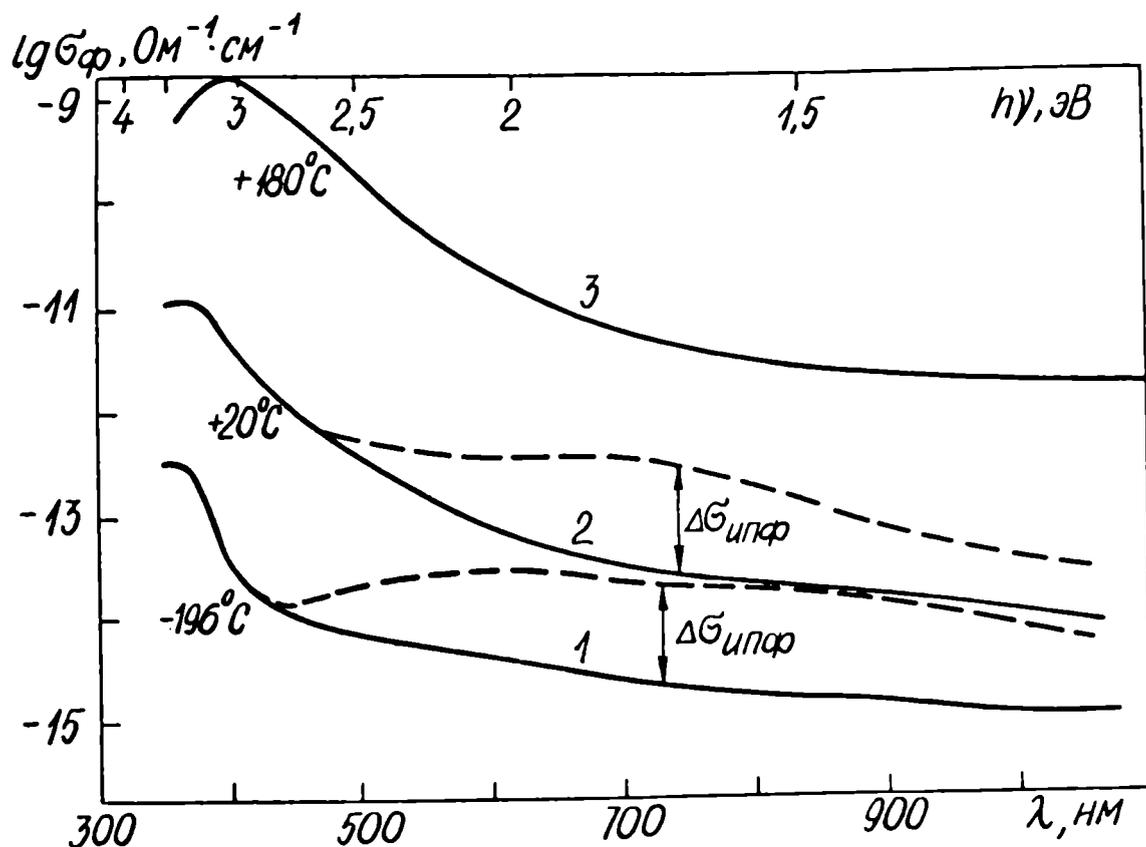


Рис.4-10. Спектральные зависимости фотопроводимости сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35. Цифры у кривых температура измерения.  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ . Прерывистые линии характеризует величину индуцированной примесной фотопроводимости (для индуцирующего света  $\lambda = 380 \text{ нм}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ , время экспозиции 3 мин).

С уменьшением интенсивности света из области собственного поглощения само отношение  $(\Delta\sigma_{\text{ипф}}/\sigma_{\phi})_{\text{max}}$  меняется мало, но увеличивается только время экспозиции. ИПФ наблюдается для всех ЦТСЛ-Х/65/35 с  $X = 2\div 13 \text{ ат.}\%$ .

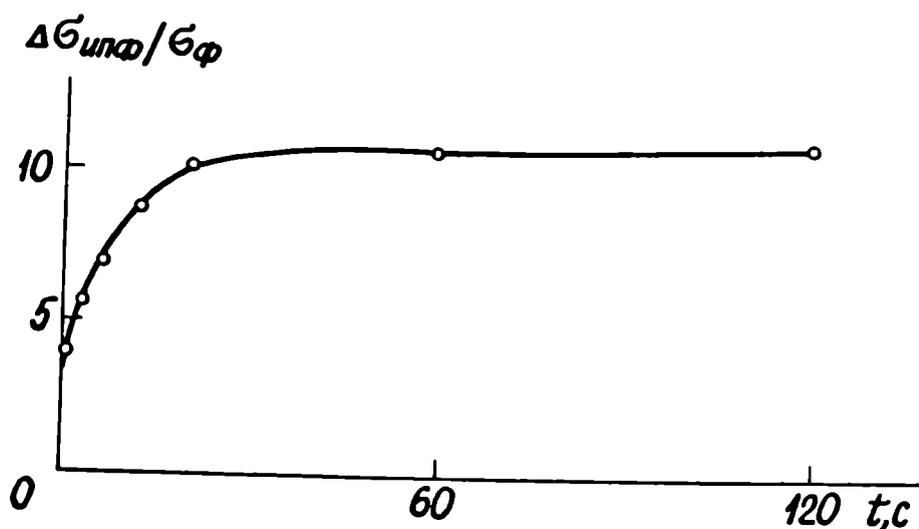


Рис.4-II. Зависимость отношения  $\Delta G_{инф}/G_{ф}$  при  $\lambda = 700$  нм от времени экспозиции светом  $\lambda = 380$  нм, мощностью  $F = 0,1$  Вт/см<sup>2</sup>,  $T = 20^{\circ}\text{C}$  для ЦТСЛ-10/65/35.

#### 4.5. Люксамперные характеристики фотопроводимости.

Переходные характеристики фотопроводимости при включении и выключении света обладают довольно длительными переходными процессами, которые зависят от температуры и интенсивности освещения (рис.4-I2), а также и от длины волны освещения и предистории образца. Можно отметить следующие особенности переходных характеристик фотопроводимости в области длин волн  $390 \div 450$  нм (рис.4-I2). Во-первых, с увеличением интенсивности освещения постоянная времени установления стационарной величины фотопроводимости уменьшается, во-вторых, постоянная времени нарастания фотопроводимости при включении света меньше постоянной времени спада фотопроводимости при выключении света, что особенно хорошо видно при более высоких интенсивностях освещения. В связи с последним после прекращения освещения сохраняется некоторая неравновесная остаточная проводимость (ОП).

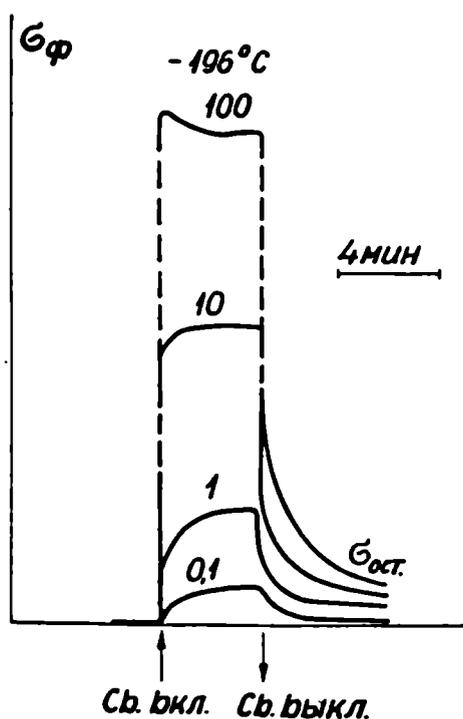


Рис.4-12. Переходные характеристики фотопроводимости сегнето-керамики ЦТСЛ-10/65/35 при  $-196^{\circ}\text{C}$  Цифры у кривых - интенсивность освещения  $F$  ( $\text{Вт}/\text{см}^2$ ),  $\lambda = 400$  нм.

Медленное нарастание и спад фотопроводимости, согласно обычным представлениям о механизме рекомбинации, является следствием сильно выраженных процессов прилипания /54,62/.

На рис. 4-13 представлено семейство люксамперных зависимостей ЛАХ сегнетокерамики ЦТСЛ-10 при различных длинах волны падающего освещения. Если ЛАХ аппроксимировать выражением  $G_{\phi} \sim F^{\beta}$ , то для всех приведенных кривых в силе  $0,5 < \beta < 1$ , причем с уменьшением длины волны падающего освещения  $\beta$  увеличивается, а также

$$\beta = f(F), \text{ т.е. } \beta \text{ несколько уменьшается с ростом } F.$$

С увеличением температуры  $\beta$  уменьшается в области 400 нм (рис.4-14). Аналогичное поведение  $\beta$  было отмечено и авторами работы /74/ для ЦТСЛ-8/65/35. Однако нами показано, что эта закономерность имеет место только при длинах волн вблизи собст-

венного поглощения, и что  $\beta$  слабо меняется от температуры, например, при 700 нм (рис.4-15).

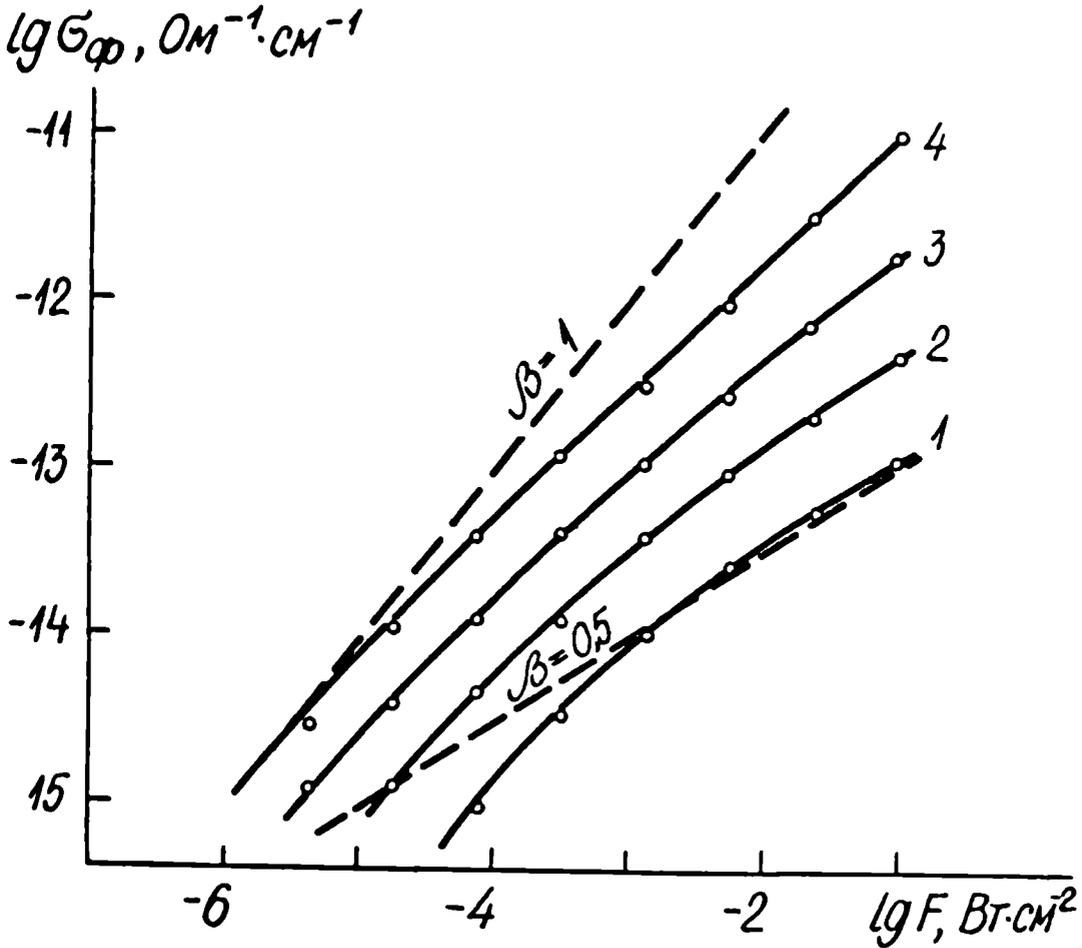


Рис.4-13. Люксамперные зависимости для сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35. Кривая 1 -  $\lambda = 700$  нм, 2 - 500 нм, 3 - 400 нм, 4 - 380 нм,  $20^\circ\text{C}$ . Прерывистыми линиями изображены зависимости  $G_{ph} \sim F^{1/\beta}$ ,  $\beta=1$  - верхняя прерывистая кривая и  $\beta = 0,5$  - нижняя кривая.

Сублинейные зависимости ЛАХ фотопроводимости можно объяснить на основе одной из моделей Роуза /62,146/. Эти модели основаны на предположении о присутствии уровней рекомбинации и захвата, разделенных квазиуровнем Ферми. При увеличении интенсивности освещения квазиуровни Ферми перемещаются (квазиуровень Ферми для электронов приближается к зоне проводимости, а ква-

зиуровень Ферми для дырок приближается к зоне проводимости).

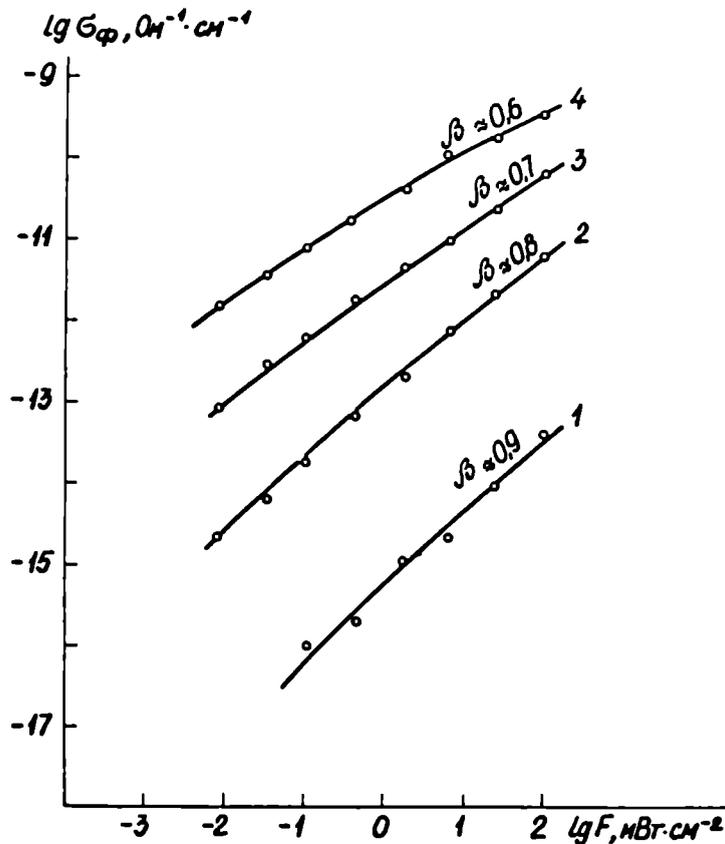


Рис. 4-14. ЛАХ сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35 при различных температурах,  $\lambda = 400$  нм. Кривая 1 -  $77^\circ\text{К}$ , 2 -  $293^\circ\text{К}$ , 3 -  $303^\circ\text{К}$ , 4 -  $473^\circ\text{К}$ .

Поэтому часть уровней, ранее выступающих как уровни прилипания, начинают действовать как центры рекомбинации, меняя тем самым время жизни. Основным предположением модели, описывающей ЛАХ с показателем  $0,5 < \beta < 1$ , является наличие экспоненциального распределения ловушек по энергиям; что отмечалось уже ранее при обсуждении ВАХ темнового тока (выражение (4.9)).

Таким образом, если придерживаться обычных представлений о процессах прилипания и рекомбинации ("прямые" зоны), экспери-

ментальные результаты ВАХ и ЛАХ свидетельствует о экспоненциальном распределении уровней прилипания по энергиям в ЦТСЛ. О нали-

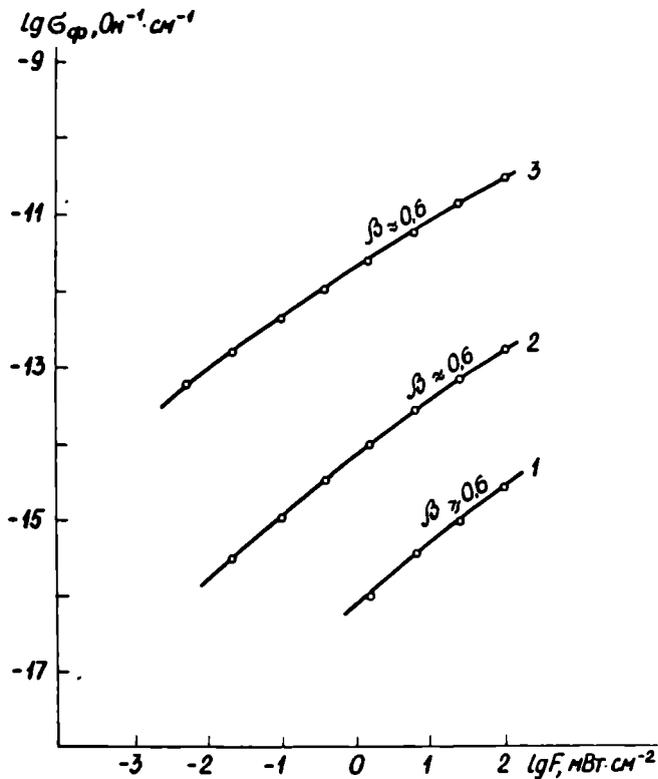


Рис. 4-15. ЛАХ сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35 при длине волны освещения 700 нм. Кривая 1 - 77°К, 2 - 293°К, 3-473°К.

чи уровней прилипания, при чем в широком интервале энергий, свидетельствует также длительные переходные характеристики проводимости при включении и выключении освещения, в частности явления ОП и ИПФ. В пятой главе будет показано, что все эти явления хорошо объясняются на основе теории СЛЖ полупроводников.

#### 4.6. Температурные зависимости фотопроводимости.

Температурная зависимость фотопроводимости (рис.4-16 кривые 1 и 2) в ЦТСЛ при  $T < 300^{\circ}\text{К}$  коррелирует с температурной зависимостью темновой проводимости (рис.4-16 кривая 3). При тем-

пературах  $T > 300^\circ\text{K}$  температурная зависимость фотопроводимости меняется слабее с температурой, чем темновая проводимость. При достижении определенной температуры (чем выше интенсивность освещения, тем выше эта температура) темновая проводимость начинает превышать фотопроводимость.

При малых интенсивностях освещения (пока  $G_{\text{ф}} \approx G_{\text{т}}$ ) в ходе зависимостей  $\lg G_{\text{ф}}(\frac{1}{T})$  (для  $X \gg 7$ ) несколько отражается (обнаруженная на зависимости  $\lg G_{\text{т}}(\frac{1}{T})$ ) аномалия при  $T_{\text{М}} - T_{\text{П}}$ . При достаточно больших интенсивностях (когда  $G_{\text{ф}} \gg G_{\text{т}}$ ) на кривых  $\lg G_{\text{ф}}(T)$  аномалия не обнаруживается (кривая 1). Вид  $\lg G_{\text{ф}}(\frac{1}{T})$  существенно не меняется от длины волны освещения, и от концентрации лантана в ЦТСЛ-Х/65/35 (где  $X = 2 \div 13$  ат.%).

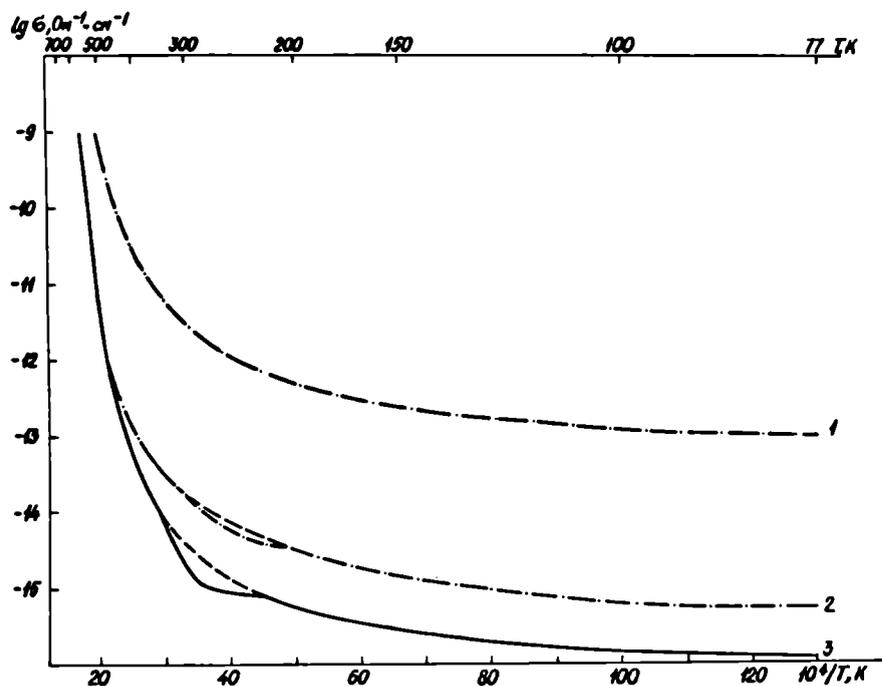


Рис.4-16. Температурная зависимость фотопроводимости – кривые 1 и 2 (интенсивности освещения соответственно  $10^{-1} \text{Вт/см}^2$  и  $10^{-4} \text{Вт/см}^2$ ) и темновой проводимости – кривая 3 для ЦТСЛ-10/65/35.

В работе /74/ также приводится температурная зависимость фотопроводимости ( $\lambda = 380$  нм), однако только в узком интервале температур от  $\approx 300^\circ\text{K}$  до  $430^\circ\text{K}$ , где она ведет себя аналогично приведенной на рис.4-16. Авторы работы /74/ считают, что  $\sigma_{\text{ф}}(T)$  описывается экспонентой, и характеризуется постоянной энергией активации. Такую зависимость фотопроводимости можно интерпретировать в рамках уже упомянутой модели Роуза для изолятора с экспоненциальным распределением ловушек по энергиям /62,64/.

Однако поведение  $\lg \sigma_{\text{ф}}(T)$  в более широком температурном диапазоне (рис.4-16) в рамках моделей Роуза объяснить трудно.

В пятой главе будет показано, что такая зависимость хорошо объясняется в рамках теории СЛК полупроводников.

#### 4.7. Особенности электропроводности восстановленной сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35.

С ростом температуры восстановления  $T_{\text{в}}$  во всем видимом диапазоне длин волн увеличивается поглощение образцов (рис.4-17), темновая проводимость (рис.4-18 и 4-19) и фотопроводимость (рис.4-20). Особенно сильно эти явления выражены при  $T_{\text{в}} > 500^\circ\text{C}$ .

В температурной зависимости темновой проводимости с ростом  $T_{\text{в}}$  появляются следующие особенности:

1. Расширяется в сторону низких температур область, где зависимость  $\sigma_{\text{т}}(T)$  характеризуется постоянной энергией активации (рис.4-19 и таблица 4-2).

2. Уменьшается энергия активации  $W$  в этой области.

3. Сузжается область выполнения закона Мотта, и при  $T_{\text{в}} > 700^\circ\text{C}$  эта область исчезает.

4. Не появляются аномалия в области  $T_{\text{М}} - T_{\text{П}}$ .

Восстановление вызывает увеличение фотопроводимости особенно в области  $500 \div 700$  нм и в высокотемпературной области

(рис.4-20 и 4-21). Однако ЛАХ по прежнему остаются сублинейными.

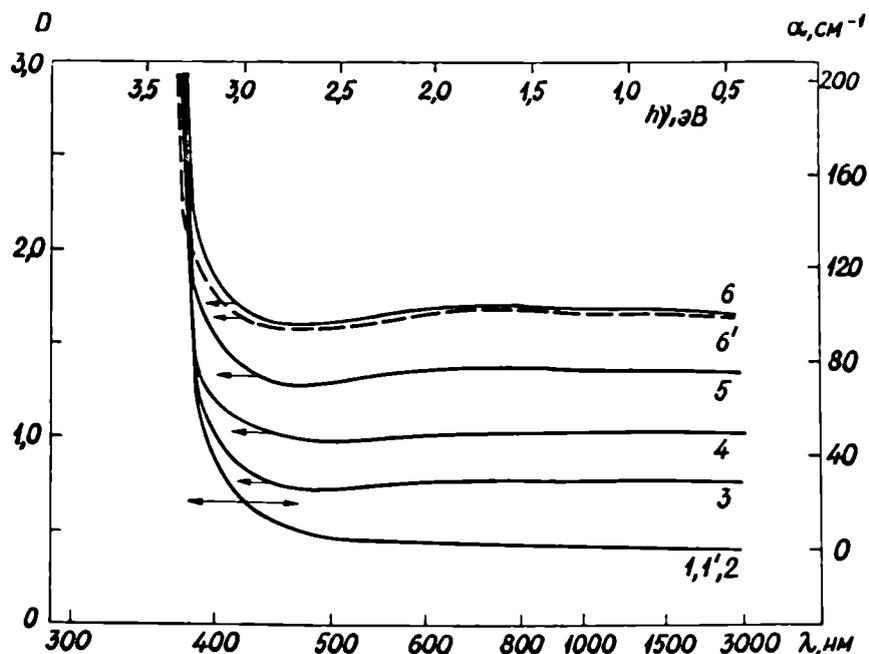


Рис.4-17. Спектральные зависимости оптической плотности  $D$  (кривые 1, 1', 2, 3, 4, 5, 6, 6') и коэффициента поглощения  $\alpha$  (кривые 1, 1', 2) керамики ЦТСЛ-10/65/35. Кривая 1 - невосстановленный образец, 1' -  $T_B = 400^\circ\text{C}$ , 2 -  $T_B = 500^\circ\text{C}$ , 3 -  $T_B = 600^\circ\text{C}$ , 4 -  $700^\circ\text{C}$ , 5 -  $T_B = 800^\circ\text{C}$ , 6 и 6' -  $T_B = 900^\circ\text{C}$ . Для кривых 1, 1', 2, 3, 4, 5, 6 температура измерения  $20^\circ\text{C}$ , а для 6' -  $196^\circ\text{C}$  (штрихованная линия).

ИПФ с ростом температуры восстановления уменьшается и при  $T_B > 800^\circ\text{C}$  почти не проявляется, хотя и наблюдаются длительные переходные процессы проводимости.

Образцы перед восстановлением имели толщину 3 мм, после восстановления образцы шлифовались с обеих сторон до толщины 300 мкм

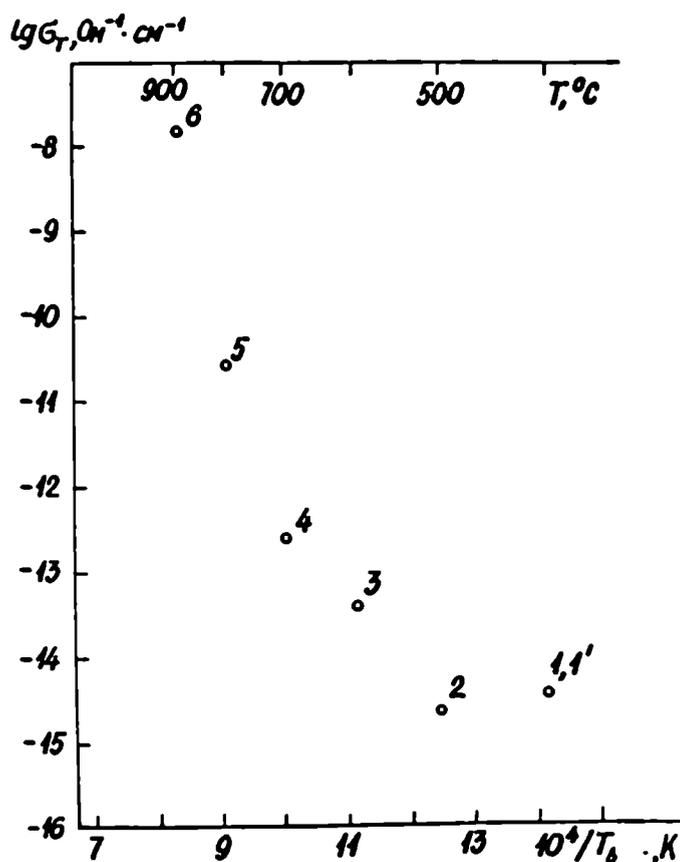


Рис. 4-18. Зависимость темновой проводимости измеренной при комнатной температуре в ЦТСЛ-10/65/35 от температуры выдержки  $T_B$  в вакууме. I - невосстановленный образец, I' -  $T_B = 400^\circ\text{C}$ , 2 -  $500^\circ\text{C}$ , 3 -  $600^\circ\text{C}$ , 4 -  $700^\circ\text{C}$ , 5 -  $800^\circ\text{C}$ , 6 -  $900^\circ\text{C}$ .

Таким образом верхний слой, который после восстановления имел несколько отличные свойства от объема образца, снимался и отличие это увеличивалось с ростом  $T_B$ . Поверхностный слой состоял из беловатого осадка, и расположенного под ним слоя, который, по рентгенографическим исследованиям, имел по сравнению с невосстановленным образцом потери свинца порядка до 20-30%. В середине восстановленного образца потерь свинца не обнаруживалось. Черная окраска, которую приобрели восстановленные образцы, по-видимому, связана с потерей кислорода, так как она и другие из-

менения физических свойств (как темновая и фотопроводимость), исчезают почти полностью после выдержки образца в течении нескольких часов при температурах 800 - 1000°C на воздухе. В спектре поглощения восстановленных образцов ЦТСЛ-10/65/35 не обнаруживается

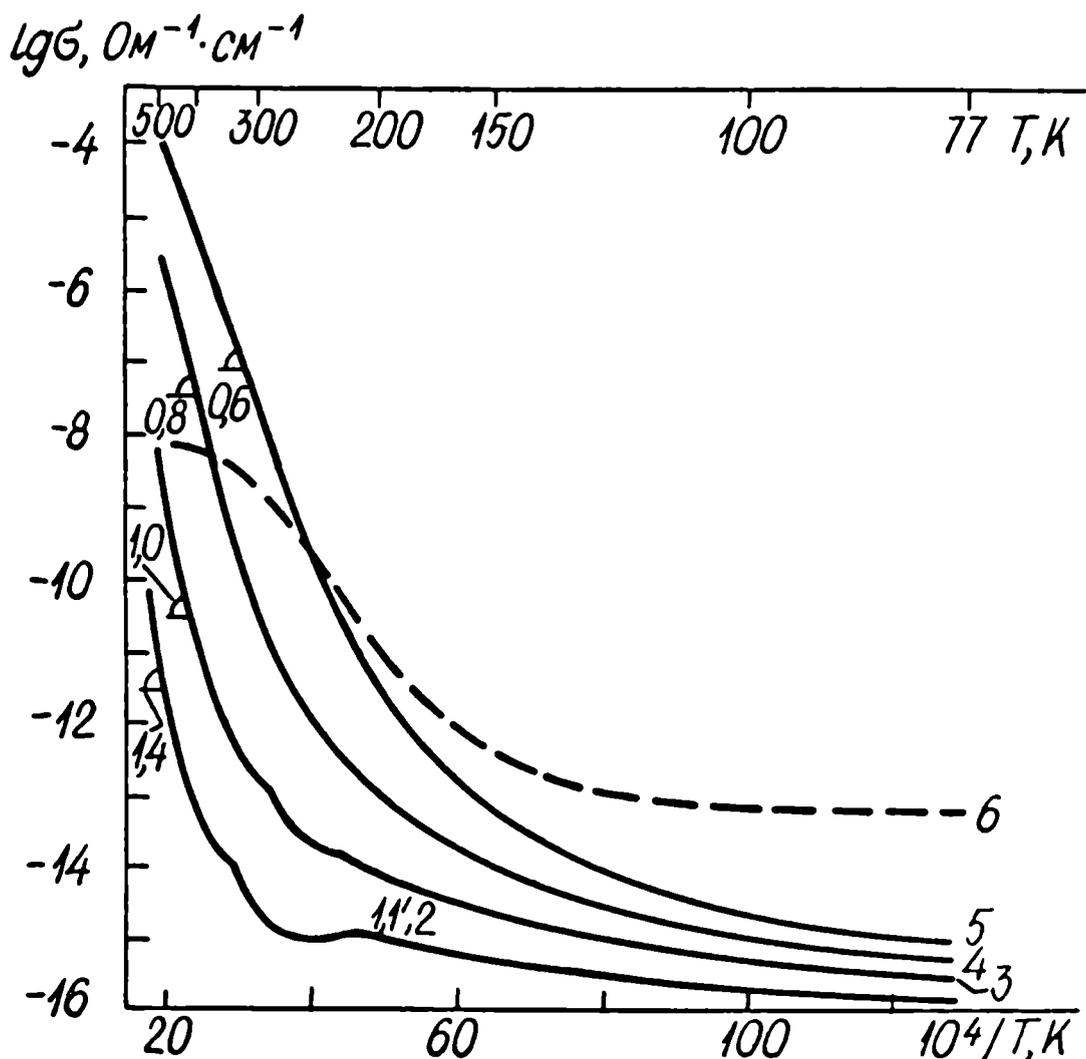


Рис.4-19. Температурные зависимости проводимости сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35. Кривые 1, 1', 2, 3, 4, 5 - темновая проводимость, 6 - фотопроводимость ( $\lambda = 400 \text{ нм}$ ,  $F = 0,1 \text{ Вт/см}^2$ ). Кривая 1 - невосстановленный образец, 1' -  $T_B = 400^\circ\text{C}$ , 2 -  $T_B = 500^\circ\text{C}$ , 3 -  $T_B = 700^\circ\text{C}$ , 4 -  $T_B = 800^\circ\text{C}$ , 5 и 6 -  $T_B = 900^\circ\text{C}$ . Цифры у кривых - значения энергий активации темновой проводимости в высокотемпературной области.

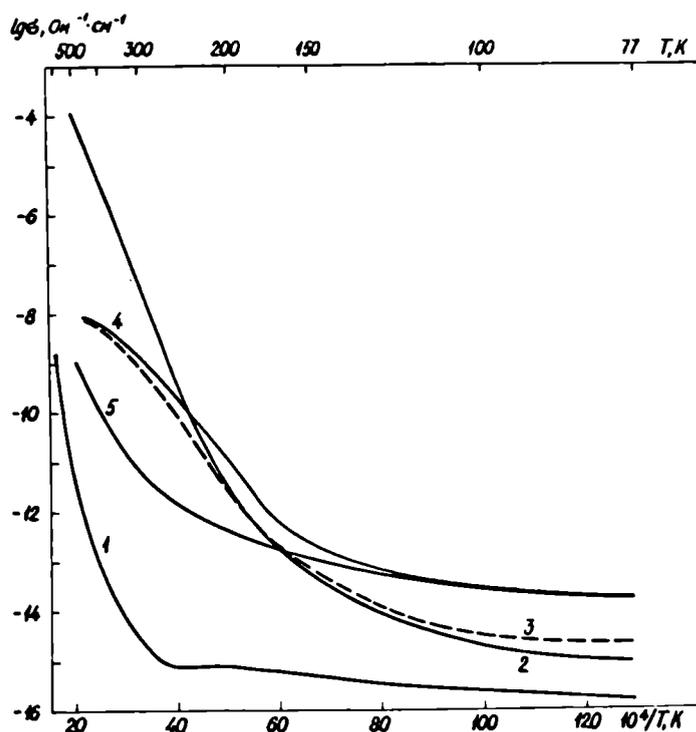


Рис.4-20. Температурные зависимости проводимости сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35. Темновая проводимость невосстановленного образца (кривая 1) и восстановленного (кривая 2), фотопроводимость ( $\lambda = 400$  нм) невосстановленного образца (кривая 5), фотопроводимость восстановленного образца при  $\lambda = 600$  нм (кривая 3) и при  $\lambda = 400$  нм (кривая 4).  $T_B = 900^\circ\text{C}$ .  $F = 0,1$  Вт/см<sup>2</sup>.

ярко выраженных максимумов, как это имеет место, например, в спектрах восстановленных  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ,  $LiNbO_3$ ,  $PbTiO_3$  [13]. В спектре восстановленного  $BaTiO_3$  наблюдаются два максимума поглощения: первый в области длин волн 0,64–0,69 мкм обусловленный возбуждением электронов с  $F$ -центров (кислородные вакансии с одним электроном), второй при  $\lambda \approx 2$  мкм, обусловленный поглощением поляронами малого радиуса. Для объяснения отсутствия подобных выраженных максимумов в спектре поглощения восстановленного

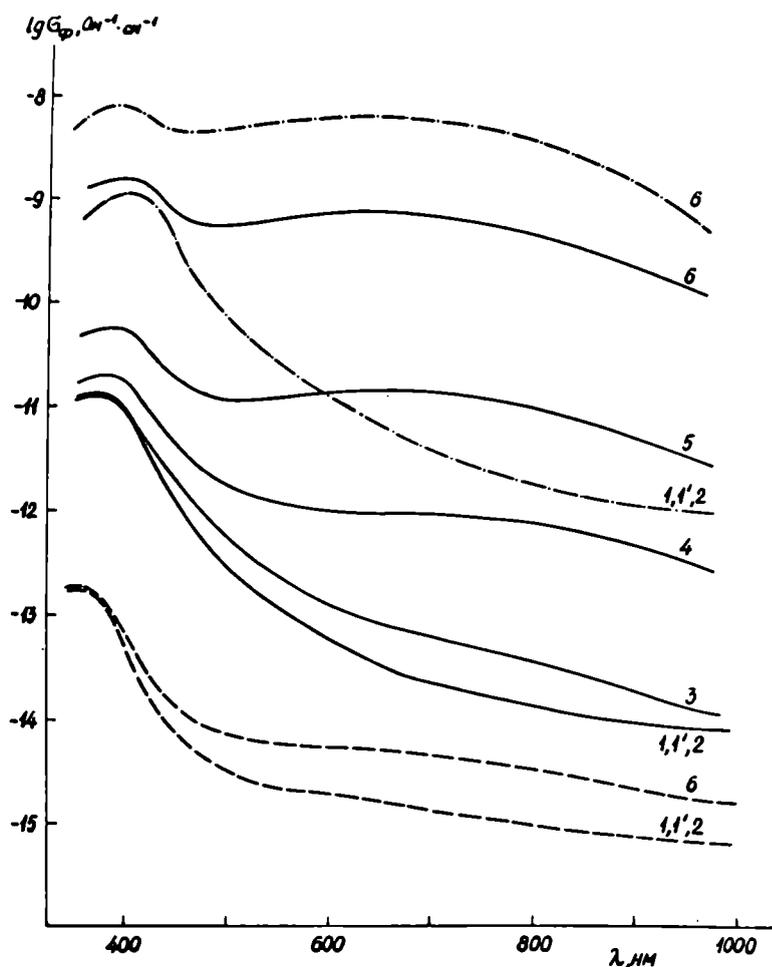


Рис.4-21. Спектральные зависимости фотопроводимости сегнетокерамики ЦТСЛ-10/65/35 при 77°К (прерывистые линии), при 293 К (непрерывные линии), и при 453°К (штрих - пунктирные линии). 1 - не восстановленный образец, 1' - восстановленный  $T_B = 400^\circ\text{C}$ , 2 -  $T_B = 500^\circ\text{C}$ , 3 -  $T_B = 600^\circ\text{C}$ , 4 -  $T_B = 700^\circ\text{C}$ , 5 -  $T_B = 800^\circ\text{C}$ , 6 -  $T_B = 900^\circ\text{C}$ .

ЦТСЛ-10/65/35 можно привести следующие причины:

1) сравнительно малой величиной  $\sigma_r (10^{-7} (\text{Ом.см})^{-1}$  при  $20^\circ\text{C}$ ), т.е. малой концентрацией поляронов, в то время как для появления поглощения при 2 мкм, в  $\text{BaTiO}_3$  необходимо, чтобы проводимость было крайней мере не ниже  $10^{-3} (\text{Ом.см})^{-1}$  /87/.

2)

распределением в широком диапазоне

энергий уровней  $F$  центров.

Уменьшение энергии активации  $W$  и увеличение  $\sigma_T$  ( $T = 300$  К) при восстановлении отмечена и в  $BaTiO_3$  /87/. Это объясняется сдвигом компенсационного равновесия в сторону преобладания концентрации доноров над компенсирующими акцепторами. Тем же можно объяснить уменьшение энергии активации  $W$  и увеличения  $\sigma_T$  ЦТСЛ с восстановлением: при восстановлении увеличивается концентрация кислородных вакансий (доноры), которая начинает преобладать над концентрацией вакансий в подрешетке свинца (акцепторы).

Однако в рамках модели "прямых" зон трудно объяснить следующие экспериментальные особенности восстановленных образцов: поведение температурной зависимости темновой проводимости в низкотемпературной области (закон Мотта и его исчезновение с ростом температуры восстановления), температурная зависимость фотопроводимости, изменение спектральной зависимости фотопроводимости с температурой (рис.4-2I), которые не коррелируют с соответствующими изменениями поглощения (рис.4-17).

### В ы в о д ы

1. В сегнетокерамике ЦТСЛ- $X/65/35$  (если  $X = 2 \div 13$ ) концентрация кислородных вакансий меньше, чем в чистом ЦТС. Добавление лантана способствует понижению концентрации кислородных вакансий.

2. Потенциальные барьеры на границах кристаллитов существенно не влияют на процесс электропроводности. Следовательно, они не могут обуславливать аномальный фотовольтаический эффект в ЦТСЛ.

3. Темновая проводимость в ЦТСЛ имеет следующие особенности:

а) в области высоких температур ( $T > 470 \text{ K}$ ) температурная зависимость темновой проводимости характеризуется постоянной энергией активации  $W$ .

б) при низких температурах ( $T < 250 \text{ K}$ ) температурная зависимость темновой проводимости описывается законом Мотта.

4. Фотопроводимость в ЦТСЛ имеет следующие особенности:

а) выраженную индуцированную примесную фотопроводимость и остаточную проводимость,

б) люксамперная характеристика фотопроводимости является сублинейной,

в) отношение фотопроводимости к темновой проводимости уменьшается с ростом температуры,

г) с ростом энергии поглощаемых фотонов увеличивается произведение  $\phi_{\text{мт}}$ ,

д) по мере восстановления образцов наблюдается выраженное увеличение фотопроводимости в области больших длин волн ( $500 \div 700 \text{ нм}$ ) и при высоких температурах.

5. Экспериментальные факты, отмеченные в выводах 3б, 4а, 4в, 4г, 4д трудно объяснить на основе представлений модели "прямых" зон.

## Г Л А В А     У

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ В ЦТСЛ  
НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ  
И КОМПЕНСИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В предыдущей главе было показано, что в рамках модели "неискривленных" зон ("прямые" зоны) некоторые экспериментальные результаты трудно объяснимы. В частности, это касается выполнения закона Мотта для температурной зависимости темновой проводимости, температурной зависимости фотопроводимости, спектральных зависимостей коэффициента поглощения и фотопроводимости и их изменения с увеличением степени восстановления образцов. Нам представляется, что эти трудности можно преодолеть, если интерпретации экспериментальных результатов в ЦТСЛ привлечь теорию сильно легированных и компенсированных (СЛК) полупроводников. Имеются два аргумента в пользу применения этой теории для объяснения экспериментальных результатов в ЦТСЛ.

Во-первых, некоторые экспериментальные зависимости (закон Мотта, температурная зависимость фотопроводимости, спектральная зависимость  $\phi_{\text{фрт}}$ , длительные переходные процессы фотопроводимости при включении и выключении света) сильно похожи на наблюдаемые в СЛК полупроводниках. Во-вторых, высокая концентрация заряженных дефектов в ЦТСЛ должна обеспечить условия выполнения СЛК полупроводника. Действительно, если считать, что донорами в ЦТСЛ являются ионы лантана, то например для ЦТСЛ-13/65/35 концентрация доноров достигает величины  $1,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , и концентрация акцепторов (вакансии свинца) может достигать того же по-

рядка /97/. Таким образом ЦТСЛ характеризуется большой концентрацией доноров и акцепторов, а также высокой степенью акцепторно-донорной компенсации.

Условия реализации СЛК полупроводников записываются следующим образом /152,154/:

$$N_D^{-\frac{1}{3}}, N_A^{-\frac{1}{3}} < r_0 \quad (5.1), \quad N_D^{-\frac{1}{3}}, N_A^{-\frac{1}{3}} < a_B \quad (5.2), \quad N_D \approx N_A \quad (5.3)$$

где  $r_0$  - радиус экранирования,  $a_B$  - радиус локализации электрона на определенном уровне, характеризующий спад волновой функции электрона с увеличением расстояния.

Если распределение примесей по образцу было бы равномерным, то вследствие выполнения условий (5.1), (5.2) и (5.3) создалась бы следующая ситуация: пустая (или почти пустая - в зависимости от соотношения концентрации доноров и акцепторов) донорная зона слилась бы с зоной проводимости, а почти полная (или полная) акцепторная зона слилась бы с валентной зоной. Однако равномерное распределение примесей практически неосуществимо /152/. Неравномерное распределение заряженных дефектов и выполнение неравенств (5.1), (5.2), (5.3) приводит к весьма существенным следствиям. Во-первых, в СЛК полупроводниках носители заряда движутся в случайном поле примесей, т.е. существует случайный крупномасштабный потенциальный рельеф, модулирующий дно зоны проводимости и потолок валентной зоны /131,136,143,152,154/. Во-вторых, заряженные донорные и акцепторные центры, скопясь, образуют кластеры, которые можно рассматривать как один "эффективный ион". Такой "эффективный ион" может создавать дискретные уровни, даже когда обычно уровни исчезают /152,153/.

На рис.5-1 схематически показаны искривления зон и дискретные уровни в запрещенной зоне и соответствующая плотность состояний для СЛК полупроводника.

Ниже перечислим коротко некоторые особенности механизма электропроводности в СЛК полупроводниках, чтобы потом распространить их и на ЦТСЛ-Х/65/35.

При достаточно высоких температурах в СЛК полупроводниках омическая темновая проводимость характеризуется энергией активации  $\mathcal{E}'_1$ , т.е. обусловлена концентрацией носителей заряда, заброшенных с уровня Ферми на уровень протекания /I44, I54/. (Уровень протекания – это такая энергия, начиная с которой носители заряда могут передвигаться сквозь весь кристалл, обходя потенциальные барьеры). Если носителями заряда являются поляроны малого радиуса, то естественно энергия активации темновой проводимости будет состоять из двух слагаемых:  $\mathcal{E}'_1$  и энергии активации полярона  $W_\alpha$ . В этой области температур в достаточно сильных полях порог протекания понижается, и наблюдается отступление от закона Ома /I44/:

$$\sigma_T(E) = \sigma_{T0} \cdot \exp \frac{(eE\alpha V_0)^2}{kT} \quad (5.4)$$

где  $\sigma_{T0}$  – омическая проводимость,  $\alpha$  и  $V_0$  соответственно характерный масштаб и амплитуда крупномасштабных энергетических флуктуаций (см. рис.5-1).

При достаточно низких температурах, когда  $kT \ll \mathcal{E}'_1$  доминирующей становится прыжковая проводимость носителей заряда по локальным, дискретным уровням в интервале энергий  $kT$  около уровня Ферми. Вероятность прыжка  $\nu_{ij}$  электрона с уровня  $i$  с энергией

$\mathcal{E}_i$  на уровень  $j$  с энергией  $\mathcal{E}_j$  определяется произведением вероятности тепловой ионизации  $\exp(-(\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j)/kT)$  на вероятность квантомеханического тунелирования  $\exp(-2R_{ij}/\alpha_B)$  /I44, I52, I56/ (где

$R_{ij}$  расстояние между  $i$  и  $j$  уровнями) и на множитель  $\nu_\phi$  (зависящий от спектра фононов и обычно находится в пределах  $10^{12}$ ;

$10^{13} \text{ c}^{-1} / \text{I44, I55}/:$ 

$$\gamma_{ij} = \gamma_{\phi} \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{kT} - \frac{2R_{ij}}{a_B}\right) \quad (5.5)$$

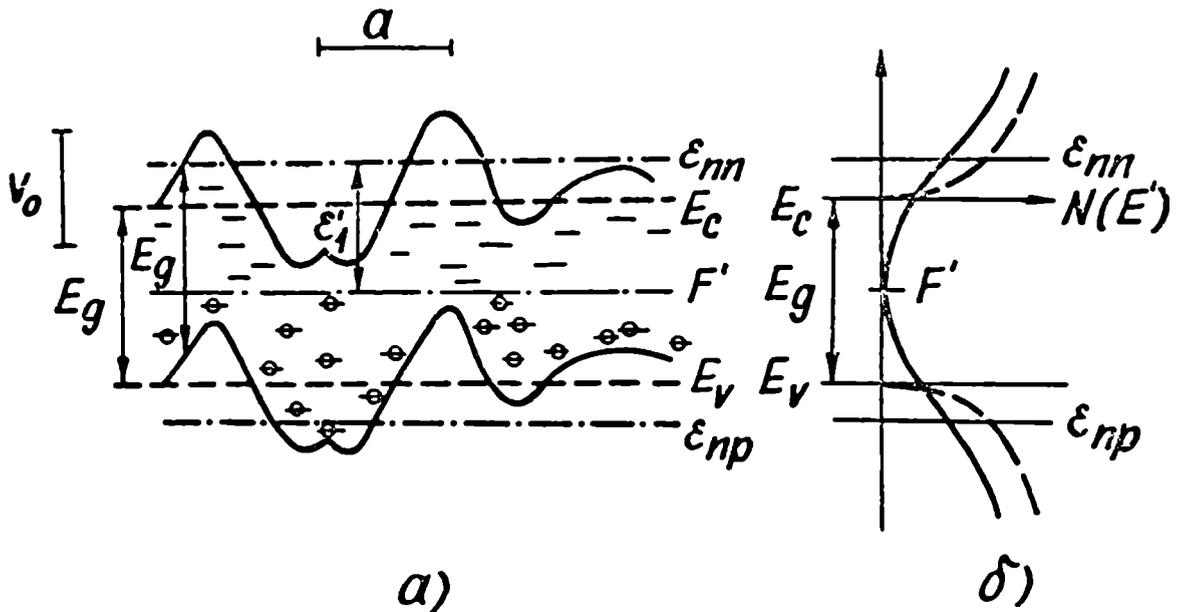


Рис.5-1. Энергетическая схема СЛК полупроводника.

а) искривление зон и дискретные уровни: извилистые непрерывные линии изображают искривление дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, прерывистые линии – средние значения энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, штрихпунктир – уровень Ферми  $F'$ ,  $\epsilon_{nn}$  и  $\epsilon_{np}$  – уровень протекания для электронов и дырок, соответственно.  $\epsilon'_1$  – энергетическое расстояние от уровня Ферми до уровня протекания,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны.

б) Схематическое изображение плотности состояний  $N(E')$  в воображаемом бездефектном кристалле (прерывистая линия) и в СЛК полупроводнике (непрерывная линия).

$\alpha$  и  $V_0$  – характерный масштаб и амплитуда крупномасштабных флуктуаций.

При понижении температуры прыжки будут совершаться по все более пространственно удаленным, но энергетически все более близким парам дефектов; оптимальными оказываются перескоки, для которых оба слагаемых в экспоненте выражения (5.5) имеют один порядок величины. Температурная зависимость вероятности таких прыжков определяется как /I44, I56/:

$$\nu(T) = \nu_{\phi} \cdot \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right], \quad (5.6)$$

где  $T_0 = \frac{16}{\kappa N(E_F) \alpha_B^3}$ ,

при предположении, что  $N(E_F)$  – плотность состояний около уровня Ферми в одном см<sup>3</sup> на один электронвольт в интервале  $\kappa T$  не меняется от энергии.

Температурная зависимость темновой проводимости тогда подчиняется закону Мотта /I44/:

$$\sigma_{T_0}(T) = e^2 l^2(T) N(E_F) \nu(T) = e^2 l^2(T) N(E_F) \nu_{\phi} \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right), \quad (5.7)$$

где  $l(T)$  длина прыжка.

Однако в ионных кристаллах с сильной электрон-фононной связью при низких температурах вероятность прыжковой проводимости содержит поляронный вклад  $W_n$  /I59, I60/ т.е. вместо (5.5) справедливо:

$$\nu_{ij} = \nu_{\phi} \cdot \left[ -\frac{2R_{ij}}{\alpha_B} - \frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{\kappa T} - \frac{W_n(T)}{\kappa T} \right]. \quad (5.8)$$

Если  $\kappa T \ll \hbar \omega_0$ , где  $\omega_0$  – предельная частота оптических фононов, то  $W_n(T) \sim T$  /I59, I60/, что обеспечивает выполнение закона Мотта и для прыжковой поляронной проводимости:

$$\sigma_{T_0}(T) = e^2 l^2(T) N(E_F) \nu_{\phi} \exp\left(-\frac{W_n}{\kappa T}\right) \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right). \quad (5.9)$$

Прыжковая проводимость в электрическом поле описывается выражением /I57, I58/:

$$\sigma_T(E) = \sigma_{T0} \cdot \exp \operatorname{const} \left( \frac{eEl}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.10)$$

где  $\sigma_{T0}$  - омическая проводимость согласно (5.7) и (5.9), а длина прыжка  $l$  от температуры выражается как /157, 158/:

$$l(T) = \alpha_B \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (5.11)$$

Выше изложенные особенности энергетической схемы (рис.5.1) влияют также и на фотоэлектрические свойства СЛК полупроводника. Фотовозбужденные носители разделяются случайным потенциалом, т.е. электроны скапливаются в глубоких "ямах" зоны проводимости, а дырки в высоких "горбах" валентной зоны. Эффективность разделения определяется соотношением между временами жизни электронов и дырок в однородном образце (в модели "прямых" зон)  $\tau_n, \tau_p$  с одной стороны, и характерным временем разделения  $\tau_0$  с другой. Если

$$\tau_n, \tau_p \ll \tau_0 \quad (5.12)$$

то влияние электрической неоднородности на фотоэлектрические свойства материала несущественно. В обратном случае, если

$$\tau_n, \tau_p \gg \tau_0 \quad (5.13)$$

то носители заряда за время жизни успевают прийти в квазиравновесие, т.е. разделяются. Такие пространственно разделенные электроны и дырки могут рекомбинировать только оказавшись в одной точке пространства. Для этого они должны преодолеть определенный потенциальный барьер  $E_{рек}$  (рекомбинационный барьер). Следовательно, эффективное время жизни фотоносителей в материале с потенциальным рельефом  $\tau_{эфф}$  больше времен жизни  $\tau_n, \tau_p$  в однородном материале:

$$\tau_{эфф} = \tau_n \cdot \exp \frac{E_{рек}}{kT} \quad (5.14)$$

где  $E_{рек} \gg E_i/2$  /161-164/. (Аналогичное выражение справедливо и для дырок). С другой стороны, вклад в электропроводность дают лишь носители, возбужденные выше уровня протекания . При

достаточно низких температурах преобладает не надбарьерное передвижение фотоносителей, а подбарьерное туннелирование. Вероятность туннелирования электрона через барьер высотой  $\epsilon'$  и шириной  $R$  определяется формулой:

$$\gamma \sim \exp\left(-\frac{R\sqrt{\epsilon'(R)\cdot m^*}}{\hbar}\right), \quad (5.15)$$

где  $m^*$  - эффективная масса носителя. За счет сильного различия в амплитуде и ширине потенциальных барьеров для каждого из них смена активации на туннелирование происходит при разных температурах. В результате стационарная фотопроводимость определяется следующим множителем /161-162/:

$$\sigma_{\text{ф}} \sim \exp\left(\frac{E_{\text{рек}}}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon'}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{R\sqrt{\epsilon'(R)\cdot m^*}}{kT}\right) \quad (5.16)$$

Расчет такой фотопроводимости с учетом эффектов экранирования фотоносителями потенциального рельефа приведен в /161-163/.

При низких температурах фотопроводимость с ростом температуры медленно увеличивается с возрастающей энергией активации, но при более высоких температурах рост фотопроводимости становится слабее, и наконец при  $T_{\text{ф}}$  (при этой температуре  $\Delta n_{\text{ф}} \approx n_0$ , где  $n_0$  равновесная темновая концентрация носителей заряда,  $\Delta n_{\text{ф}}$  - концентрация фотовозбужденных носителей) на зависимости наблюдается максимум (см. рис.5-2). В СЛЖ полупроводниках, благодаря разделению фотоносителей потенциальным рельефом, наблюдается такое фотоэлектрическое явление как долговременная релаксация (ДР) проводимости /132,164/, внешне проявляющееся как аномально большие (порядка десяти минут или даже часы) времена релаксации проводимости при включении и выключении света /164/. ДР разделяется на ДР I и II рода /164/. ДР I рода, или остаточная проводимость, (ОП) заключается в сохранении высокого (по сравнению с равновесной темновой проводимостью) значения темновой проводимости пос-

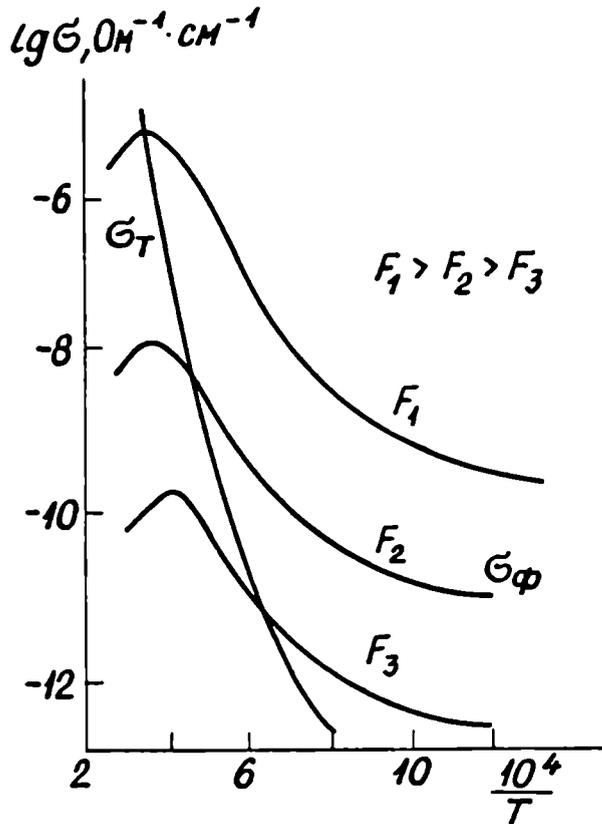


Рис.5-2. Температурная зависимость фотопроводимости  $G_{\phi}$  и темновой проводимости  $G_T$  при различных интенсивностях освещения  $F$  в сильно легированном и компенсированном полупроводнике /I63/.

ле прекращения освещения. Амплитуда ОП при малых интенсивностях освещения обычно линейно зависит от интенсивности освещения, а при больших перестает зависеть от интенсивности освещения. ДР II рода представляет собой медленное уменьшение фотопроводимости в процессе освещения образца.

Особенности энергетической схемы СЛЖ полупроводника (см. рис.5-1) влияют и на спектральную зависимость коэффициента поглощения. Увеличивается вероятность междузонных переходов даже при  $h\nu < E_g$ , т.е. осуществляется так называемые "невертикальные" (рис.5-1) переходы в пространстве энергия-координата,

обусловленные туннельным просачиванием носителей через запрещенную зону /136,137,152/. Часто спектральная зависимость коэффициента поглощения описывается законом Урбаха /152/. Кроме того, в СЛК полупроводнике спектр поглощения может отличаться от спектральной зависимости фотопроводимости /165,144/. Это обусловлено тем, что поглощение фотона еще не обязательно переводит носитель на уровень протекания, а если он там и оказался, то может опять быстро локализоваться, например, в потенциальных горбах и "ямах" потенциального рельефа, не успев дать вклад в фотопроводимость. В таком случае квантовый выход может быть значительно меньшим чем единица. Но вообще то произведение  $\phi \mu \tau$  (а также и  $\phi, \tau$ , в отдельности) не имеет для СЛК полупроводника ясного физического смысла.

Обсудим теперь основные экспериментальные данные для ЦТСЛ на основе теории СЛК полупроводников.

### 5.1. Темновая проводимость.

Согласно выше изложенным особенностям механизма электропроводности в СЛК полупроводнике, температурную зависимость темновой проводимости для ЦТСЛ-Х/65/35 в области температур, где энергия активации постоянная (см. таблицу 4-1 и рис. 4-5) можно считать обусловленной тепловыми забросами носителей заряда от уровня Ферми до уровня протекания - при  $X \leq 8$  ат.% лантана - в основном дырок до уровня протекания для дырок, а при  $X \geq 10$  ат.% лантана - в основном электронов до уровня протекания для электронов (см. рис. 5-1). При росте концентрации лантана от  $X=0$  до  $X=3$  ат.% вероятно увеличивается и амплитуда потенциальных флуктуаций (см. таблицу 4-2). Но, по-видимому,  $\mathcal{E}'_t$  нельзя считать равной экспериментально наблюдаемой энергии активации темновой проводимости  $W$  (см. таблицу 4-1), поскольку в ЦТСЛ как и в других

родственных перовскитных сегнетоэлектриках, таких как ЦТС /70,81/  
 $KNbO_3$  /129/,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$  /87,113,114/ носителями заряда ве-  
 роятно являются поляроны малого радиуса, поэтому  $W = \varepsilon_1' + W_a$ , где  
 $W_a$  - энергия активации подвижности полярона малого радиуса. Так  
 как при  $T \geq \theta$  /102/  $W_a(T) \approx \text{const} \cdot \theta$  для ЦТСЛ 330-340 К /72/, то  
 действительно при этих температурах можно ожидать постоянную  
 энергию активации для темновой проводимости. Если проводимость  
 осуществляется по уровню протекания, то, как было показано вы-  
 ше, должно наблюдаться отклонение от закона Ома согласно выраже-  
 нию (5.4) Напряжение, при которой начинается это отклонение, оп-  
 ределяется величиной параметров  $a$  и  $V_0$  (рис.5-1). Однако их оп-  
 ределение по экспериментально измеренным ВАХ (рис.4-1) затруд-  
 нено, поскольку они оба неизвестны. Кроме того неизвестно и на-  
 сколько нелинейность ВАХ обусловлена инжекцией носителей их элект-  
 тродов (см.раздел 4.1.3).

В области температур  $T < 250$  К, где температурная зависи-  
 мость темновой проводимости в ЦТСЛ-Х/65/35 описывается законом  
 Мотта (см.рис. 4-5,4-6), проводимость обусловлена прыжками но-  
 сителей заряда по дискретным уровням в интервале  $kT$  около уров-  
 ня Ферми. По наклону зависимости  $\lg \sigma_T (\frac{1}{T})^{\frac{1}{4}}$  для ЦТСЛ-2 (рис.  
 4-6) можно оценить, что  $T_0 = 3,4 \cdot 10^6$  К. Из экспериментально на-  
 блюдаемой ВАХ при 77 К для ЦТСЛ-2 (рис.4-1 кривая I) используя  
 выражение 5.10, можно приближенно оценить длину прыжка:  $l(77K) \approx 66 \text{ \AA}$   
 Далее из 5.11 получаем  $-a_B \approx 44 \text{ \AA}$  и из (5.6)  $-N(E_F) \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ .  
 Хорошим приближением для  $V_{\varphi}$  в(5.9) является соотношение /144/:

$$V_{\varphi} = \frac{k\theta}{\hbar} \approx 4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \quad (5.17)$$

( $\theta = 335$  К /72/).

Экспериментально наблюдаемая величина  $\sigma_T \approx 10^{-16} \text{ (Ом.см)}^{-1}$

при 77 К согласуется с рассчитанной по (5.9), если в выражение (5.9) кроме только что оцененных величин  $l(77\text{K}), N(E_F), \nu_{\phi}, T_0$  подставить и  $W_{\eta} \approx 0,17\text{эВ}$ . Хотя эти параметры определены для ЦТСЛ-2, вероятно, они не отличаются сильно и для других концентраций лантана, поскольку как ВАХ, так и  $\sigma_T(T)$  (если бы не было аномалий в районе  $T_M - T_{II}$ ) для всех  $X$  (где  $2 < X < 13$  ат.% лантана) сильно не отличаются. Можно предполагать, что механизм электропроводности более существенно меняется при  $X < 2$  ат.% лантана, поскольку как видно из таблицы 4-2, именно в этом диапазоне концентраций лантана происходит значительный скачок величин  $W$  и  $\sigma_T$

## 5.2. Фотопроводимость.

В разделах 4.3 и 4.6 было отмечено, что в рамках обычных представлений о механизмах рекомбинации (в частности модели Роуза /62/) температурные и спектральные зависимости  $\sigma_{\phi}$  трудно объяснить. Более успешно эти и другие экспериментальные особенности в ЦТСЛ-Х/65/35 удастся объяснить в рамках теории СЛЖ полупроводников /162-165/.

Температурная зависимость фотопроводимости в ЦТСЛ (рис. 4-16) имеет вид, аналогичный приведенным на рис.5-2 для СЛЖ полупроводника.

Предсказываемый теорией СЛЖ полупроводников максимум на зависимости  $\lg \sigma_{\phi}(T)$  для ЦТСЛ, расположен по-видимому при более высоких температурах. Кроме того в ЦТСЛ имеют место и предсказанные теорией СЛЖ полупроводников сублинейные ЛАХ (рис.4-13 и 4-14).

Однако наблюдается и некоторое несогласие теории с экспериментом. Для СЛЖ полупроводников показатель ЛАХ при  $T < T_{\phi}$  (когда  $\Delta n_{\phi} > n_0$ ) меньше единицы, а при  $T > T_{\phi}$  (когда  $\Delta n_{\phi} < n_0$ ) равен единице, при чем с ростом температуры показатель ЛАХ увеличивается. Эксперимент для ЦТСЛ показывает обратную тенденцию

(рис.4-14). Вероятно это связано с тем, что механизм фотопроводимости, обусловленный наличием дрейфовых и рекомбинационных барьеров, не единственный в ЦТСЛ. Эффективность этого механизма, как было отмечено, определяется выполнением неравенства  $\tau_n, \tau_p \gg \tau_0$  но в случае  $\tau_n, \tau_p \lesssim \tau_0$  действуют и обычные рекомбинационные механизмы, вытекающие, например, из моделей Роуза /62/. В рамках модели Роуза сублинейная ЛАХ предсказывается для изолятора экспоненциальным распределением ловушек по энергиям, причем с увеличением температуры показатель ЛАХ уменьшается.

Из рассуждений, проведенных в разделе 5.1 о СЛК полупроводниках, становится понятным, почему  $\mu\tau$  с ростом  $h\nu$  увеличивается. С ростом энергии поглощаемых фотонов, увеличивается вероятность попадания носителя заряда на уровень протекания. Сложная форма спектральной зависимости коэффициента поглощения обусловлена "невертикальными" переходами между состояниями в хвостах плотности состояний (рис.5-1).

В ЦТСЛ имеет место и ДР I (рис.4-12) и ДР II (рис.4-9) рода. Физическую природу возникновения ОП (остаточной проводимости) в рамках теории СЛК полупроводников можно представить как постепенное рассасывание неравновесных, разделенных потенциальным рельефом, фотоносителей или туннелированием или термическими забросами до уровня протекания и их рекомбинации. Если в рамках модели "прямых" зон приведенные на рис.4-9, переходные характеристики интерпретируются как процесс индуцированной примесной фотопроводимости, то в рамках модели "искривленных" зон подобное явление называется ДР II рода. Механизм ДР II рода примерно такой же как приведенный выше для ДР I рода, только теперь в рассасывании разделенных фотоносителей определяющую роль играют не термические забросы и туннелирование, а оптическое возбуждение до уровня протекания.

### 5.3. Фоторефракция и фотовольтаический эффект.

На основе представления о фотопроводимости в СЛК полупроводнике можно сделать некоторые предположения о особенностях эффектов фоторефракции (ФР) и АФЭ в ЦТСЛ.

Как известно ЦТСЛ характеризуется относительно малыми значениями чувствительности ФР (т.е. и малым  $\phi \mu \tau$ ). Это обусловлено малоэффективным переносом фотовозбужденных носителей из-за наличия дрейфовых барьеров. Можно предложить два пути для увеличения  $S$ : 1) при помощи легирования или восстановления образцов увеличивать коэффициент поглощения  $|I7I|$ , 2) изменить соотношение компонентов твердого раствора, с целью образования некомпенсированного материала.

Можно высказать также некоторые соображения о механизме самопроизвольного уменьшения  $\Delta n$  после выключения освещения (см. главу III, раздел 3.1 и рис. 3-2). Этот процесс характеризуется энергией активации  $W_{T0}$  (таблица 3-1) и характерным временем  $\tau_T < \tau_M = \epsilon \epsilon_0 / \sigma_T$ . Рассмотрим приведенную на рис. 5-1 энергетическую схему СЛК полупроводника. Видно, что объемный заряд, ответственный за ФР, состоит как из электронов и дырок локализованных соответственно в потенциальных "ямах" и "горбах" потенциального рельефа, так и из электронов и дырок локализованных на дискретных локальных уровнях в запрещенной зоне. При чем допустим, что последние расположены примерно на расстоянии  $W_{T0}$  от потолка зоны проводимости (соответственно от дна валентной зоны для дырок, но для конкретности здесь обсудим только случай электронов), и что  $W_{T0}$  меньше энергетического расстояния от уровня протекания до дна энергетической ямы. Одна часть из локализованных на глубине  $W_{T0}$  электронов сразу после термического выброса

в зону проводимости попадает на уровень протекания и может под воздействием поля объемного заряда  $E_{SC}$  уйти от места локализации, т.е. эта часть объемного раздела "рассасывается" за время  $\tau_T < \tau_M$ . Другая часть объемного заряда, состоящая в основном из электронов локализованных в глубоких потенциальных ямах, нейтрализуется приблизительно за время  $\tau_M$ .

Наличие в ЦТСЛ крупномасштабного флуктуационного потенциала, спонтанной поляризации и нелинейности диэлектрической проницаемости дает основание предполагать, что АФЭ может быть обусловлен механизмом, предложенным впервые для ЦТС керамики /60/ (см. обзор литературы, раздел I.3.2.2). Действительно крупномасштабный флуктуационный потенциал можно представить как систему последовательно включенных  $p-n$  и  $n-p$  переходов, на каждом из которых при освещении возникает фото э.д.с. В обычном СЛК полупроводнике, благодаря хаотическому распределению примесей, все направления эквивалентны (если только уже заранее технологическим путем не создать неэквивалентные переходы /53,55/ и суммарная фото э.д.с. по всему образцу равна нулю. В сегнетоэлектрике из-за наличия спонтанной поляризации и нелинейности диэлектрической проницаемости появляется различие между областями, в которых электрическое поле направлено вдоль и против спонтанной поляризации /60/. Вследствии этого  $p-n$  и  $n-p$  переходы становятся неэквивалентны, например, толщина одних переходов в среднем оказывается больше других /60/. Благодаря этому по всему образцу, появляется суммарная, нескомпенсированная фото э.д.с., и в короткозамкнутом образце фотовольтаический ток. К сожалению эта модель АФЭ развита в /60/ не достаточно: не раскрыта количественная связь  $\mathcal{F}_{pV}, E_{pV}$  с полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими параметрами, отсутствуют критерии отделения этого механизма АФЭ от таковых в однородных сегнетоэлектриках.

Однако из довольно общих соображений о природе АФЭ в неоднородной полупроводниковой структуре /52-55/ следует, что ЛАХ и спектральные зависимости фотопроводимости и фотовольтаического тока должны быть похожими. Поэтому мы считаем, что АФЭ в ЦТСЛ обусловлен крупномасштабными потенциальными флуктуациями.

#### 5.4. Электропроводность восстановленной сегнетокерамики.

Особенности электропроводности восстановленной сегнетокерамики ЦТСЛ повидимому заключается в следующем.

С ростом степени восстановления вследствие роста концентрации донорных центров уровень Ферми смещается вверх и тем самым уменьшается энергия  $\epsilon_1'$  (рис.5-1). Экспериментально это проявляется как уменьшение энергии активации темновой проводимости (таблица 4-2 и рис.4-19). В сильно восстановленных образцах, вероятно, уровень Ферми местами пересекается флуктуациями зоны проводимости, в этих местах образуются так называемые "металлические капли" - т.е. места с металлической проводимостью. Смещение области выполнения закона Мотта в сторону низких температур при росте степени восстановления образца обусловлено следующими факторами. Во-первых, как известно закон Мотта нарушается если имеет место туннелирование не между дискретными, локальными уровнями, а между "металлическими каплями" /158/. Во-вторых, восстановление приводит не только к перемещению уровня Ферми, но и увеличению плотности состояний в "хвостах". Но, как известно из /144/, закон Мотта выполняется если плотность состояний около уровня Ферми можно считать константой в интервале энергий  $kT$  по обе стороны от уровня Ферми /125,144,155,156/. Вероятно при восстановлении это условие нарушается.

Так как при восстановлении сильно увеличивается темновая проводимость, то условие  $\Delta n_{\phi} \approx n_0$  должно выполняться при более

низких температурах по сравнению с невозстановленными образцами. А это, согласно выше изложенным особенностям температурной зависимости фотопроводимости, должно вызвать появление максимума в зависимости  $\lg \sigma_{\phi}(\lambda)$  при более низких температурах.

Действительно, эксперимент показывает, что в сильно восстановленных образцах (кривая 3 на рис. 4-20) в области высоких температур имеет место тенденция к появлению максимума.

В сильно восстановленных образцах, особенно при низких температурах, хорошо проявляется характерное для СЛК полупроводников /165/ несоответствие между спектрами поглощения и фотопроводимости (см. рис. 4-17 и 4-21). Вероятно потенциальный рельеф и плотность состояний в восстановленной керамике ЦТСЛ имеет такие особенности (например более мелкий масштаб потенциальных флуктуаций), из-за которых увеличивается вероятность попадания носителя заряда после возбуждения в локализованное состояние (ниже уровня протекания), где он не может дать вклад в фотопроводимости. И, несмотря на то, что поглощение в восстановленных образцах сильно увеличивается, увеличение фотопроводимости при низких температурах незначительное. Лишь при высоких температурах, где увеличивается вероятность теплового выброса носителей выше уровня протекания, фотопроводимость существенно растет. Поэтому только в области высоких температур спектральная зависимость фотопроводимости больше соответствует спектральной зависимости коэффициента поглощения.

Увеличение поглощения восстановленного ЦТСЛ может быть обусловлено следующими причинами: увеличением плотности состояний в запрещенной зоне, увеличением вероятности "невертикальных" переходов и поглощением фотонов свободными носителями в "металлических" каплях.

## Выводы

1. Предполагается, что высокие (порядка  $10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) концентрации заряженных дефектов (ионы лантана и вакансии свинца) в ЦТСЛ-Х/65/35 обеспечивают условия выполнения СЛК полупроводников.

2. Особенности темновой проводимости (в частности: выполнение закона Мотта при  $T < 250 \text{ К}$ , и постоянная энергия активации при  $T > 470 \text{ К}$  для температурной зависимости темновой проводимости, сверхлинейность ВАХ темнового тока) и фотопроводимости (сублинейные ЛАХ, особая зависимость фотопроводимости от температуры, малое  $\phi/\eta$  и увеличение его с ростом  $h\nu$ , долговременная релаксация проводимости при включении и выключении света) объясняются на основе теории сильно легированных и компенсированных (СЛК) полупроводников. Определены некоторые параметры этой теории для ЦТСЛ-2/65/35.

3. Показано, что АФЭ в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ можно объяснить наличием крупномасштабного потенциального рельефа, связанного с неоднородным распределением заряженных дефектов.

4. Показано, что особенности восстановленной сегнетокерамики (увеличение поглощения света, темновой и фотопроводимости и др.) также объясняются на основе теории СЛК полупроводников.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Фоторефракция в отсутствие внешнего электрического поля в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ-Х/65/35 обусловлена аномальным фотовольтаическим эффектом.

2. Люксамперные характеристики (ЛАХ) и спектральные зависимости фотовольтаического тока  $\mathcal{F}_{pV}$  в сегнетокерамике ЦТСЛ, в отличие от аналогичных зависимостей в однородных сегнетоэлектриках, являются похожими на ЛАХ и спектральные зависимости фотопроводимости. Полученные экспериментальные результаты трудно интерпретировать на основе моделей предложенных для объяснения АФЭ в однородных сегнетоэлектриках.

3. На основе анализа вольтамперных характеристик (ВАХ) темнового тока показано, что потенциальные барьеры на границах кристаллитов не влияют существенно на процесс проводимости, следовательно они не могут обуславливать АФЭ в ЦТСЛ керамике.

4. Показано, что АФЭ в поляризованной сегнетокерамике ЦТСЛ можно объяснить наличием крупномасштабного потенциального рельефа, связанного с неоднородным распределением заряженных дефектов.

5. Особенности темновой проводимости (в частности: выполнение закона Мотта при  $T < 250$  К и постоянная энергия активации при  $T > 470$  К для температурной зависимости темновой проводимости, сверхлинейность ВАХ темнового тока) и фотопроводимости (сублинейные ЛАХ, особая зависимость фотопроводимости от температуры, малое  $\tau_{\text{фрт}}$  и увеличение его с ростом  $h\nu$ , долговременная релаксация проводимости при включении и выключении и света) объясняется на основе теории сильно легированных и компенсированных полупроводников.

Определены некоторые параметры этой теории для ЦТСЛ.

Таблица 3-4

Значения некоторых параметров, характеризующих фотовольтаический эффект ( $K_r, \phi_{\lambda}, E_{\rho\nu}$ ) и фотопроводимость в ЦТСЛ и других материалах.

Материал	$K_r, \frac{A \cdot cm}{B_T}$	$\phi_{\lambda, cm}$	$\phi_{\lambda} \tau, \frac{cm^2}{B}$	$E_{\rho\nu}, \frac{B}{cm}$	Примечания	Источник информации
1	2	3	4	5	6	7
ЦТСЛ-8/65/35	$1,5 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	$\lambda = 400 \text{ нм}, F \text{ и } \rho \text{ не указано}$	/28/
ЦТСЛ-8/65/35	$2,4 \cdot 10^{-13}$	-	-	-	$\lambda = 441,1 \text{ нм}, F = 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$ $\rho \text{ не указано}$	/65/
$LiNbO_3:F$	$3 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-14}$	$10^5$	$\lambda = 514,5 \text{ нм}$	/27,28/
$KNbO_3 + 46 \text{ млн}^{-1} Fe$ и сильно восстановлен	$0,18 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	2,5	$\lambda = 488 \text{ нм}$	/13/
$KNbO_3 + 650 \text{ млн}^{-1} Fe$	$0,25 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-10}$	$4,9 \cdot 10^{-12}$	142	$\lambda = 488 \text{ нм}$	/13/
$Bi_{12}SiO_{20}$	-	-	$1,4 \cdot 10^{-7}$	-	$\lambda = 514,5 \text{ нм}$	/21,22/
ЦТСЛ-9/65/35	-	-	$2,5 \cdot 10^{-12}$	-	$\lambda = 488 \text{ нм}, F = \dots, 27 \text{ Вт/см}^2$	/78/
ЦТСЛ-8/65/35	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-12}$	$1,35 \cdot 10^3$	$\lambda = 400 \text{ нм}, F = 10^{-1} \text{ Вт/см}^2,$ $\rho = 21 \text{ мкА/см}^2$	Наши ре-

I	2	3	4	5	6	7
	$16,6 \cdot 10^{-9}$	$62,3 \cdot 10^{-9}$	$32 \cdot 10^{-12}$	-	$\lambda = 400 \text{ нм}, F = 10^{-5} \text{ Вт/см}^2$	зультаты
ЦТСЛ-2/65/35	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$14 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^3$	$\lambda = 400 \text{ нм}, F = 10^{-1} \text{ Вт/см}^2,$ $P = 24 \text{ мкКл/см}^2$	Наши результаты
	$50 \cdot 10^{-9}$	$189 \cdot 10^{-9}$	$66 \cdot 10^{-12}$	-	$\lambda = 400 \text{ нм}, F = 10^{-5} \text{ Вт/см}^2,$ $P = 24 \text{ мкКл/см}^2$	

Таблица 4-2

Некоторые параметры, характеризующие температурную зависимость темновой проводимости для ЦТСЛ и  $(Pb,La)(Ti,Zr)O_3$ ,  $Pb(Ti,Zr,Nb)O_3$

Состав	$T_{нг}, K$	$W, эВ$	$G_{483K}, (Ohm^{-1}cm^{-1})$	Знак носителей заряда	Источник информации и примечания
I	2	3	4	5	6
ЦТСЛ-0	≈ 320	0,7	$10^{-8}$	$\rho$	Наши данные
ЦТСЛ-2	≈ 450	1,3	$5 \cdot 10^{-11}$	$\rho$	"
ЦТСЛ-3	≈ 450	1,4	$6 \cdot 10^{-11}$	-	"
ЦТСЛ-5	≈ 470	1,4	$5 \cdot 10^{-11}$	$\rho$	"
ЦТСЛ-8	≈ 470	1,4	$2 \cdot 10^{-11}$	$\rho$	" и /18/
ЦТСЛ-9	≈ 480	1,5	$2 \cdot 10^{-11}$	-	"
ЦТСЛ-10	≈ 490	1,4	$2 \cdot 10^{-11}$	$n$	"
ЦТСЛ-11	≈ 480	1,5	$1 \cdot 10^{-11}$	$n$	"
ЦТСЛ-13	≈ 500	1,5	$7 \cdot 10^{-12}$	-	"
$Pb(Zr_{0,52}, Ti_{0,48})O_3$	≈ 420	≈ 1,1	≈ $10^{-7}$	$\rho$	/69/
$Pb(Zr_{0,52}, Ti_{0,48})O_3 + 1 ат. \% Nb_2O_5$	≈ 570	≈ 1,6	≈ $10^{-11}$	не приводится	/69/
$Pb(Zr, Ti)O_3$	≈ 370	≈ 1,1	≈ $10^{-7}$	$\rho$	/68/
$Pb(Ti, Zr)O_3 + 4 ат. \% Nb$	≈ 570	≈ 1,5	≈ $10^{-11}$	не приводится	/68/

I	2	3	4	5	6
$Pb(Ti, Zr)O_3 + 4 \text{ ат. \% La}$	$\approx 570$	$\approx 1,5$	$\approx 10^{-11}$	не приводится	/68/
$Pb(Zr_{0,4}, Ti_{0,4})(Cd_{1/3}, Nb_{2/3})_{0,2} O_3$	-	$\approx 1,4$	$\approx 10^{-10}$	не приводится	/151/
$Pb(Zr_{0,53}, Ti_{0,47})O_3$	-	$\approx 1,0$	$\approx 10^{-7}$	$\mu$	/70,81/
ЦТСЛ-10, восстановленный при $T_B = 500^\circ C$	$\approx 490$	1,4	$2 \cdot 10^{-11}$	$\mu$	Наши результаты Восстановительная атмосфера вакуум: $10^{-3} + 10^{-5}$ тор., время выдержки 90 ми.
ЦТСЛ-10, восст., $T_B = 700^\circ C$	$\approx 416$	1,0	$4 \cdot 10^{-9}$	$\mu$	
ЦТСЛ-10, восст., $T_B = 800^\circ C$	$\approx 310$	0,8	$3 \cdot 10^{-6}$	$\mu$	
ЦТСЛ-10, восст., $T_B = 900^\circ C$	$\approx 250$	0,6	$1 \cdot 10^{-4}$	$\mu$	
$Pb(Zr_{0,5} Ti_{0,5})O_3$	-	$\approx 1,3$	$1 \cdot 10^{-9}$	$\mu$	/130/
$Pb(Zr_{0,5} Ti_{0,5})O_3 + 1 \text{ мол. \% Nb}_2O_5$	-	$\approx 1,4$	$5 \cdot 10^{-12}$	$\mu$	/130/
$Pb(Zr_{0,5} Ti_{0,5})O_3 + 2 \text{ мол. \% Nb}_2O_5$	-	$\approx 1,4$	$1 \cdot 10^{-12}$	$\mu$	/130/

Примечание:  $T_{НГ}$  - нижняя температурная граница начала прямолинейного участка на зависимости  $\lg G_T \left(\frac{1}{T}\right)$   
 $W$  - энергия активации, определенная по этому участку,  $G_{483K}$  - величина темновой проводимости при  $T = 483 \text{ К}$ .

Диссертационная работа выполнена в Лаборатории электрооптики Отдела сегнетоэлектриков Научно – исследовательского института физики твердого тела Латвийского госуниверситета им. П.Стучки в течении 1974 – 1979 годов.

Автор считает приятным долгом выразить глубокую благодарность научному руководителю работы А.Э.Крумину, а также профессору В.Я. Фрицбергу и доктору физ.-мат. наук Ю.Закису за критические замечания.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Haertling G.H. US Patent 3.666.666, 1972.
2. Штернберг А.Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика . Рига, изд.Латв.ун-та, 1977, с. 5-104.
3. Tanaka K., Higuma I., Nakamava I. An Enhancement of Photochromic Effect by Multi-Reflection Scatering in Fe - Doped PLZT.- Jap. Journ. Appl. Phys., 1977, vol.I6, No. 8, pp. 1327-1337.
4. Tanaka K., Hakamawa I., Wakino K., Murata M. Photochromic Effect in Fe - Doped PLZT Ceramics. - Journ.Amer.Cer.Soc.,1976, vol. 59, No. II-12, pp.465-469.
5. Land C.E., Peercy P.S., New Image Storage Mechanisms in PLZT Ceramics Using Near Ultraviolet Light. to be published in Proc. of IEEE-SID Bienial Display Conf., New York, 1976, pp. I-5.
6. Ashkin A., Boyd G.D., Dziedzic J.M., Smith R.G., Ballman A.A., Lerinstein J.J., Nassan K. Optically - Induced Refractive Index Inhomogeneities in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . - Appl.Phys.Lett., 1966, vol.9, No.I, pp.72-74.
7. Chen F.S., LaMacchia J.T., Frasser D.B. Holographic Storage in Lithium Niobate. - Appl.Phys.Lett., 1968, vol.I3, No.7, pp. 223-228.
8. Баркан И.Б., Маренников С.И., Пестряков Е.В., Энтин М.В. Оптическое искажение в ниобате лития с примесью железа, индуцированное импульсным лазером. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, № 4, с. 748-751.

9. King S.R., Hartwick T.S., Chase A.B. Optical Damage in KTN - Appl. Phys.Lett., 1972, vol.21, No.7, pp.312-314.
10. Thaxter I.B. Electrical Control of Holographic Storage in Strontium-Barium Niobate. - Appl. Phys.Lett., 1969, vol.15, No.7, pp.210-212.
11. Смоленский Г.А., Крайник Н.Н., Камзина Л.С., Трепаков В.А. Электрооптические и фотоиндуцированные эффекты в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, № 4, с.721-726.
12. Ионов И.В., Воронов В.В., Габриелян В.Г. Обнаружение фотоиндуцированного изменения преломления в сегнетоэлектрическом германате свинца - ФТТ, 1975, т.17, вып.4, с.1144-1146.
13. Гюнтер П., Мишерон Ф. Эффекты фотопреломления и фототоки в  $KNbO_3:Fe$  - Автометрия, 1978, № 2, с.3-15.
14. Фридкин В.М., Попов Б.Н., Верховская К.А. Фотовольтаический и фоторефрактивный эффекты в сегнетоэлектриках группы KDP-ФТТ, 1978, т.20, в.4, с. 1263-1265.
15. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., Наука, 1976, 408с.
16. Micheron F., Hermosin A., Bismuth G., Nicolas J. Inscription de réseaux holographiques dans les ceramiques ferroelectriques transparentes. - C.R.Acad. Sc. Paris, 1972, vol. 274, No.5, p.B 361-364.
17. Micheron F., Mayeux C., Hermosin A., Nicolas J. Holographic Storage in Quadratic PLZT Ceramics. - Journ. of the Amer. Ceram.Soc., 1974, vol.57, No.7, pp. 306-308.
18. Rouchon J.M., Vergnolle M., Micheron F. Photoinduced Changes of Refractive Index in PLZT Ceramics. - Ferroelectrics, 1976, vol II, pp.389-392.

19. Rouchon J.M., Micheron F. Electrooptical Properties and Photoinduced Effects in PLZT Ceramics. Applications to Optical Storage and Processing of Information. - Czech. J. Phys., 1975, vol. B 25, No.5, pp.575-584.
20. Burgess I.W., Hurdicht R., Kirkby C., Scrivener E. Holographic Storage and Photoconductivity in PLZT Ceramic Materials. Appl. Opt., 1976, vol.15, No6, pp. 1550-1557.
21. Huignard J.P., Micheron F. High Sensitivity Read-Write Volume Holographic Storage in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  Crystals.- Appl. Phys.Lett., 1976, vol.29, No9, pp. 591-593.
22. Petties M., Micheron F. Volume Hologram Recording and Charge Transfer Process in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . - Journ. of Appl. Phys., 1977, vol.48, No9, pp. 3683-3690.
23. Chen F.S. Optically Induced Change of Refractive Indices in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . - J.of Appl. Phys., 1969, vol.40, No.8, pp. 3389-3396.
24. Johnston W.D. Optical Index Damage in  $\text{LiNbO}_3$  and Other Pyroelectric Insulators. - J.Appl. Phys., 1970, vol.41, No.8, pp.3279-3285.
25. Леванюк А.М., Осипов В.В. К теории оптического искажения в сегнетоэлектриках - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1975, т.39, №4, с. 685-689.
26. Леванюк А.М., Осипов В.В. Механизмы фоторефрактивного эффекта. Изв. АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, № 4, с.752-770.
27. Glass A.M., von der Linde D., Negran T.J. High-Voltage Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Process in  $\text{LiNbO}_3$ . - Appl. Phys. Lett., 1974, vol.25, No.4, pp. 233-235.

28. Glass A.M., von der Linde D., Auston D.H., Negrán T.J. Excited State Polarization, Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Effects in Electrically Polarized Media. - J. of Electronic Materials, 1975, vol.4, No.5, p.915-943.
29. Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Стурман Б.И. Исследование механизмов оптического повреждения кристаллов ниобата лития - Изв. АН СССР. Сер.Физ., 1977, т.41, № 4, с. 733-739.
30. Glass A.M., Auston D.H. Excited State Dipole Moments of Impurities in Polar Crystals. - Opt.Comm. , 1972, vol.5, No.1, pp.45-49.
31. Amodei J.I. Analysis of Transport Processes During Holographic Recording in Insulators.- RCA Rev., 1971, vol.32, No.2, pp. 185-198.
32. Винецкий В.Л., Кухтарев Н.В., Марков В.Б., Одулов С.Г., Соскин М.С. Усиление когерентных световых пучков динамическими голограммами в сегнетоэлектрических кристаллах.- Изв. АН СССР. Сер.Физ., 1977, т.41, № 4, с. 811-820.
33. Иьин У.Ю., Круминь А.Э., Димза В.И. Температурная зависимость фоторефракции и фотопроводимости в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ. - В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика . Рига, изд.Латв. гос. ун-та, 1977, с. 181-198.
34. Воронов В.В., Кузминов Ю.С., Лукина И.Г. Фоточувствительность сегнетоэлектрических кристаллов ниобата бария-натрия и ниобата бария-натрия и ниобата бария-стронция. - ФТТ, 1976, т.18, в.4, с. 1047-1050.
35. Linde D., Glass A.M. Photorefractive Effects for Reversible Holographic Storage of Information. - Appl. Phys., 1975, vol.8, No.2, pp. 85-100.

36. Фридкин В.М., Попов В.Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках. - УФН, 1978, т.126, вып.1, с.657-671.
37. Chanussot G., Glass A.M. A Bulk Photovoltaic Effect due to Electron-Phonon Coupling in Polar Crystals. - Phys.Letters, 1976, vol.59 A, No.5, pp.405-407.
38. Chanussot G., Glass A.M. A Bulk Photovoltaic Effect due to Electron-Phonon Coupling in Polar Crystals. - Ferroelectrics, 1977, vol.17, pp.381.
39. Белиничер В.И., Малиновский В.К., Стурман Б.И. Фотогальванический эффект в кристаллах с полярной осью - ЖЭТФ, 1977, т.73, вып. 2 (8), с.692-699.
40. Белиничер В.И., Стурман Б.И. Фононный механизм фотогальванического эффекта в пьезоэлектриках. - ФТТ, 1978, т.20, в.3, с. 821-829.
41. Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P. The Photovoltaic Effect and the Charge Transport in  $\text{LiNO}_3$ . - Ferroelectrics, 1978, vol.21, pp. 623-625.
42. Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P. The Photovoltaic Effect and the Charge Transport in  $\text{LiNbO}_3$ . - Abstract of the Fourth International Meeting on Ferroelectricity, Leningrad, 1977, pp. 163.
43. Chanussot G., Fridkin V.M., Godefroy G., Jannot B. The Photoinduced Rayleigh Scattering in Crystals Showing a Bulk Photovoltaic Effect. - Abstract of the Fourth International Meeting on Ferroelectricity, Leningrad, 1977, pp.161.
44. Баскин Э.М., Магарилл Л.И., Энтин М.В. Фотогальванический эффект в кристаллах без центра инверсии. - ФТТ, 1978, т.20, в 18, с. 2432-2436.

45. Fridkin V.M. The Possible Mechanism for the Bulk Photovoltaic Effect and Optical Damage in Ferroelectrics. - Appl. Phys., 1977, vol.13, pp. 357-359.
46. Chanussot G., Fridkin V.M., Godefroy G., Jannot B. The Photoinduced Rayleigh Scattering in BaTiO<sub>3</sub> Crystals Showing the Bulk Photovoltaic Effect. - Appl.Phys Lett., 1977, vol.31, No.1, pp. 3-4.
47. Krätzig E., Kurz H. Photo-induced Currents and Voltages in LiNbO<sub>3</sub>. - Ferroelectrics, 1976, vol.13, pp. 295-296.
48. Белабаев К.Г., Шарков В.Б., Одулов С.Г. Фотовольтаический эффект в восстановленных кристаллах ниобата лития. - ФТТ, 1978, т.20, в.8, с.2520-2522.
49. Krätzig E., Kurz H., Photorefractive Effects in Doped LiNbO<sub>3</sub>. - Optica Acta, 1977, vol.24, No.4, pp.475-482.
50. Попов Б.Н., Фридкин В.М. Аномальный фотовольтаический эффект в некоторых кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках. - ФТТ, 1978, т.20, в.3, с. 710-714.
51. Koch W.T.H., Munser R., Ruppel W., Würfel P. Bulk Photovoltaic Effect in BaTiO<sub>3</sub>. - Solid State Commun., 1975, vol.17, pp. 847-850.
52. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках . М., Мир , 1973, 455 с.
53. Адирович Э.И.- В кн. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника. Ташкент, Фан, 1972, с.343.
54. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.,Гос.изд. физ.мат. лит.,1963,494с.
55. Адирович Э.И. Фотоэлектретное состояние в полупроводниках с р-п переходами. - ФТП, 1970, т.4, в.4, с.745-753.
56. Brody P.S., Crowne F. Mechanism for the High Voltage Photovoltaic Effect in Ceramic Ferroelectrics. - Journ. of Elec-

- tronic Materials, 1975, vol.4, No.5, pp.955-971.
57. Brody P.S. Temperature Dependence of the Short Circuit Photocurrents in Ferroelectric Ceramics. - *Ferroelectrics*, 1976, vol. 10, pp. 143-146.
58. Brody P.S. Large Polarization-Dependent Photovoltages in Ceramic  $\text{BaTiO}_3 + 5 \text{ wt } \% \text{CaTiO}_3$ . - *Solid State Communications*, 1973, vol. 12, pp.673-676.
59. Brody P.S. High Voltage Photovoltaic Effect in Barium Titanate and Lead Titanate - Lead Zirconate Ceramics. - *Journ. Solid State Chemistry*, 1975, vol.12, p.193-200.
60. Дожиков И.Н., Ждан А.Г., Ченский Е.В. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектрической керамике. - *ФТТ*, 1978, т.20, в.4, с. 1202-1205.
61. Volk T.R., Kovalevich V.I., Kuzminov I.U. Photorefractive Effect in Strontium Barium Niobate the Internal Field in the Inhomogenous Ferroelectric Crystals. - *Ferroelectrics*, 1978, vol.22, pp.659-661.
62. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М., Мир, 1966, 191 с.
63. Гольдман Е.Н., Гуляев И.Б., Ждан А.Г., Сандомирский В.Б. Полевые характеристики электропроводности полупроводниковых пленок содержащих межгранульные барьеры. - *ФТП*, 1976, т.10, в.11, с. 2089-2093.
64. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М., Изд.иностр. литературы, 1962, 558 с.
65. Компанец И.Н., Соболев А.Г. Фотовольтаический эффект в ЦТСЛ-сегнетокерамике. - *ФТТ*, 1978, т.20, в.12, с. 3681-3683.
66. Herriau I.P., Micheron F. Dependence of the Photovoltaic Effect Upon Polarization in Oxygen Ferroelectrics. - *Ab-*

- stracts of the Fourth International Meeting on Ferroelectricity , Leningrad, 1977, pp.158.
67. Micheron F. Dependence of the Photovoltaic Effect Upon Polarization in Oxygen Octaedra Ferroelectrics. - "Ferroelectrics", 1978, vol.21, pp.607-609.
  68. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика . М., Мир , 1974, 287 с.
  69. Takahashi M. Electrical Resistivity of Lead Zirconate Titanate Ceramics Containing Impurities. - Jap.Journ. of Appl. Phys., 1971, vol.10, No.5, p. 643-651.
  70. Приседский В.В., Шишковский В.И., Климов В.В. Высокотемпературная электропроводность и дефектность кристаллической решетки цирконата-титаната свинца. - В кн.: Диэлектрики и полупроводники . вып.10. Киев, 1976, изд. Выша школа при Киевском государственном университете, с.33-38.
  71. Гуревич В.М. Электропроводность сегнетоэлектриков. М., изд. комитета стандартов при совете Министров СССР, 1969, 380 с.
  72. Неопубликованные результаты сотрудника НИИ ФТТ Латв.гос.ун-та И.Т.Перро.
  73. Ильин У.Ю. Эффект оптически индуцированного изменения дву-преломления в сегнетокерамике. - Кандидатская диссертация, 1978.
  74. Круминь А.Э., Ванечек М.Э. Исследование фотопроводимости в прозрачной сегнетокерамике цирконата-титаната свинца модифицированного лантаном. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах . т.235. Рига, изд.Латв. гос.ун-та, 1975, с.146-156.
  75. Kirkby C.J. Dispersion of Optical and Electro-Optic Properties of Hot-Pressed PLZT Ceramic Materials. - Ferroelectrics,

- 1974, vol.7, pp.157-159.
76. Круминь А.Э., Штернберг А.Р., Спрогис А.А. Оптические спектры в прозрачной сегнетокерамике цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. - В кн.: Учен.записи Латв. ун-та. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах, т. 235, Рига, изд. Латв.гос.ун-та, 1975, с. 171-181.
77. Спрогис А.А., Круминь А.Э., Штернберг А.Р., Скуя Л.Н. Оптические спектры и люминисценция прозрачной сегнетокерамики цирконата-титаната свинца, модифицированного лантаном. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1977, т.41, № 3, с. 631-636.
78. Houlier B., Micheron F. Photoinduced Charge Transfer Process in PLZT Ceramics. - J.Appl., 1979, vol.50 (1), pp. 343-345.
79. Богородицкий И.Н., Фридберг И.Д. К вопросу о электропроводности твердых диэлектриков. - ФТТ, 1964, т.6, в.3, с.680-683.
80. Некрасов А.В., Жаров С.Н., Иванов В.В., Медовой А.И., Рудяк В.М., Ротарь И.Ф. Исследование электропроводности пьезо-керамики системы ЦТС. - В кн.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. г.Калинин, изд. Калининского гос. ун-та, 1976, с.70-74.
81. Prisedsky V.V., Shishkovsky V.J., Klimov V.V. High-Temperature Electrical Conductivity and Point Defects in Lead Zirconate-Titanate-Ferroelectrics, 1978, vol.17, pp.465-468.
82. Бурсиан Э.В., Гиршберг Я.Г., Ахаян А.А., Ружников А.В. Исследование аномального фотовольтаического эффекта в сегнетоэлектриках с поляронной проводимостью. - Тезисы докладов IX ВСС (часть II). Ростов-на-Дону, 1979, с.154.
83. Bursian E.V., Girshberg Y.G., Trunov N.N. Bulk Photovoltaic Effect in Ferroelectrics and the Localization of Charge Carriers - Abstracts of 4<sup>th</sup> EMF. Portaroz, Yugoslavia, 1979, p. 97.

84. Кристофель Н.М., Гулбис А.В. Собственный аномальный фотовольтаический эффект в вибронном сегнетоэлектрике. - Тезисы докладов IX ВСС (часть II). Ростов-на-Дону, 1979, с. 155.
85. Гулбис А.В. Общая формула для фотовольтаического тока.- Изв. АН Латв.ССР. Сер.физ. и техн. наук, 1979, № 4, с.20-22.
86. Димза В.И., Круминь А.Э. Влияние полей объемных зарядов на диэлектрические, электромеханические и электрооптические характеристики сегнетоэлектрических твердых растворов в неполярной фазе. - В кн.: Диэлектрики и полупроводники вып.10. Киев, изд. Вища школа, 1976, с. 9-15.
87. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. М., Наука, 1974, 295 с.
88. Wojcik K. Potential Distribution in Polikrystalline Samples of Lead Titanate  $PbTiO_3$ . - Acta Phys. Pol., 1976, vol.A 49, No.3, pp. 369-375.
89. Shirasaki S., Tsukioka M., Yamamuta H., Oshima H. Origin of Semiconducting Behavior in Rare-Earth-Doped Barium Titanate.- Sol.Stat.Comm., 1976, vol. 19, pp. 721-724.
90. Daniels J., Härdtl K.H. Electrical Conductivity at High Temperatures of Donor-Doped Barium Titanate Ceramics. - Philips Res. Repts, 1976, vol.31, pp. 489-504.
91. Daniels J. Defect Equilibria in Acceptor Doped Barium Titanate. - Philips Res. Repts, 1976, vol.31, pp. 505-515.
92. Hennings D. Thermogravimetric Investigation. - Philips Res. Repts, 1976, vol. 31, pp. 516-525.
93. Wernicke R. The Kinetics of Equilibrium Restoration in Barium Titanate Ceramics. - Philips Res. Repts, 1976, vol.31, pp. 526-543.
94. Daniels J., Wernicke R. New Aspects of an Improved PTC Model. - Philips Res. Repts, 1976, vol 31, pp.544-559.

95. Prokopalo O.I., Bogatin A.S., Servouli V.A. Electrical Conductivity Mechanisms in Barium and Lead Titanates. - *Ferroelectrics*, 1973, vol.5, pp. 99-105.
96. Miller D.W., Glower D.D. The Properties of Oxygen Depleted Ceramic  $Pb(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3 + 1 \text{ wt.}\% Nb_2O_5$  Surface Layers. - *Ferroelectrics*, 1972, vol.3, pp. 295-303.
97. Holman R.L. The Defect Structure of 8/65/35 PLZT as Determined by Knudsen Effusion. - *Ferroelectrics*, 1976, vol.10, pp. 185-190.
98. Фирсов Ю.А. Поляроны малого радиуса. Явления переноса. - В кн.: Поляроны. М., Наука, 1975, с. 207-410.
99. Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов. М., Государств. изд. Техничко-теоретической литературы, 1951, с. 255.
100. Богомалов В.Н., Кудинов Е.К., Мирлин Д.М., Фирсов Ю.А. О поляронном механизме поглощения света в кристаллах рутила ( $TiO_2$ ). - *ФТТ*, 1967, т.9, в.7, с. 2077-2090.
101. Фирсов Ю.А. О форме кривой поглощения при взаимодействии света с поляронами малого радиуса. - *ФТТ*, 1968, т.10, в.7, с. 1950-1967.
102. Ланг И.Г., Фирсов Ю.А. Кинетическая теория полупроводников с малой подвижностью. - *ЖЭТФ*, 1962, т.43, вып.5 (II), с. 1843-1860.
103. Богомалов В.Н., Кудинов Е.К., Фирсов Ю.А. О поляронной природе носителей тока в рутиле ( $TiO_2$ ). - *ФТТ*, 1967, т.9, в.11, с. 3175-3191.
104. Эфрос А.Л. К теории кинетических явлений в полупроводниках с малой подвижностью. - *ФТТ*, 1967, т.9, в.4, с.1152-1158.
105. Bursian E.V., Girshberg Ia.G. and Starov E.W. Small Polarons in Conducting Barium Titanate Crystals. - *Phys.Stat.*

- Sol.(b), 1971, vol.46, pp.529-533.
106. Бурсиан Э.В., Гиршберг Я.Г., Старов Э.Н. Температурная зависимость подвижности носителей в титанате бария. - ФТТ, 1972, т.14, в.4, с. 1019-1022.
107. Грушевский Ю.А., Гиршберг Я.Г., Бурсиан Э.В. Спектральное распределение фоторезистивного эффекта в титанате бария. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, № 5, с. 1003-1005.
108. Грушевский Ю.А., Гиршберг Я.Г., Бурсиан Э.В. Концентрационная зависимость дрейфовой подвижности в проводящих кристаллах  $BaTiO_3$ . - ФТТ, 1974, т. 16, с. 248-250.
109. Bursian E.V. Girshberg Ya.G., Shapkin V.V. Optical Properties of Conducting Barium Titanate Crystals and the Nature of Carriers in  $BaTiO_3$ . - Ferroelectrics, 1974, vol.8, pp. 417-418.
110. Kristoffel N.N., Konsin P.J. Some New Results of the Vibronic Theory of Ferroelectricity. - Ferroelectrics, 1978, vol. 21, pp. 477-479.
111. Гиршберг Я.Г., Тамарченко В.И. Неустойчивость и фазовый переход в системах с межзонным взаимодействием. - ФТТ, 1976, т. 18, в.4, с. 1066-1072.
112. Гиршберг Я.Г., Тамарченко В.И. Фазовый переход и параметр порядка в системах с межзонной связью. - ФТТ, 1976, т.18, в. II, с. 3340-3347.
113. Bursian E.V., Girshberg Ya.G., Ruzhnikov A.V. The Correlation between Optical Absorption Spectra, Carrier Mobility and Phase Transition Temperature in Some Ferroelectrics. - Phys.Stat. Sol. (b), 1976, vol.74, pp.689-693.
114. Bursian E.V., Girshberg Ya.G., Baryshnikov S.V. and Bacharev. The Connection between Electron Spectrum Parameters

- and Ferroelectric Parameters in Displacitive Ferroelectrics.-  
Ferroelectrics, 1978, vol.21, pp.393-394.
115. Кривоглаз М.А. Флуктуонные состояния электронов. - УФН, 1973, т. II, в.4, с. 617-654.
116. Трепаков В.А., Бабинский А.В., Крайник Н.Н., Смоленский Г.А., Самухин А.Н. Подвижность носителей заряда и фотолюминисценция в магнониобате свинца в области сегнетоэлектрического фазового перехода. - Письма в ЖЭТФ, 1977, т.26, в.6, с.473-476.
117. Греков А.А. Сущность аномалий электропроводности сегнетоэлектриков-полупроводников. - В кн.: Кристаллизация и свойства кристаллов, вып.2. Ростов-на-Дону, изд. Ростовского гос.ун-та 1975, с.98-100.
118. Горбатов Т.З., Зейналлы А.С. Локализованные электронные состояния на доменных стенках в сегнетоэлектрических полупроводниках. - ФТП, 1972, т.6, в.8, с. 1538-1543.
119. Винецкий В.Л., Ицковский М.А., Кукушкин Л.С. Взаимодействие электронов проводимости с поперечными оптическими колебаниями в ионных кристаллах. - ФТТ, 1971, т.13, в.1, с.76-86.
120. Neuwang W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate.- Journ. of Amer.Cer.Soc., 1965, vol.47, No.10, pp.484-490.
121. Фрицберг В.Я., Штернберг А.Р. О возможности описания особенностей фазовых переходов в сегнетокерамике типа ЦТСЛ на основе модели ангармонического осцилятора. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, изд. Латв.гос.ун-та, 1978, с. 43-64.
- 122.Meitzler A.H. Structural Transformations Occasioned by Crystallographic Shear in PLZT and  $TiO_2$  Ceramics. - Ferroelectrics, 1976, vol. II, pp. 503-510.
- 123.Wolters M., Burggraf A.J. Phase Relations and Dielectric

Behaviour of (Pb,La)  $(\text{Zr}_{0,55}\text{Ti}_{0,45})\text{O}_3$  Ceramics with a Diffuse Phase Transition Region. - Phys Stat. Sol.(a), 1974, vol. 24, pp.341-350.

- I24. Burns G., Scott B.A. Index of Refraction in Dirty Displacive Ferroelectrics.- Sol. State Comm., 1973, vol.I3, pp. 423-426.
- I25. Hamilton E.M. Variable Range Hopping in a Non-uniform Density of States.- Phill.Mag., 1972, vol.26, No4, pp. 1043-1045.
- I26. Круминь А.Э., Клотиньш Э.Э., Ильин У.Ю., Димза В.И., Штернберг А.Р., Фрицберг В.Я. Фотопроводимость и эффект оптически индуцированного изменения двупреломления в ЦТСЛ. - Сборник тезисов докладов 3-го межотраслевого совещания по оптической керамике. Москва, 1976, с.44.
- I27. Krumin A.E., Klotinsh E.E., Dimza V.J., Ilyin U.J., Sternberg A.R., Fricberg V.J. Complex Studies on Optically-Induced Changes of Birefringence and Photoconductivity in Modified Lead Zirconate Titanate Ferroelectric Ceramic. - Abstract of the First Soviet-Japanese Symposium on Ferroelectricity . Novosibirsk, 1976, pp. 118-120.
- I28. Аугустов П.А., Готлиб Б.И. Влияние электрического поля на фотопреломление в ниобате лития. - Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1976, № 3, с. 114-117.
- I29. Hauderek J., Manka R., Aleksandrovicz A. and Szatenek J. The electric and thermoelectric singularities due to the small Polaron Hopping Mottion Conductivity Transition in  $\text{KNbO}_3$  Monocrystals - Ferroelectrics, 1978, vol.22, pp. 735-737.
- I30. Dih J.J., Fulrath R.M. Electrical Conductivity in Lead Zir-

zonate-Titanate Ceramics.- Journ. of The American Ceramic Society, vol.61, No. 9-10, pp. 448-451.

131. Ченский Е.В. Крупномасштабный флуктуационный потенциал и плотность состояний в легированных и сильно компенсированных полупроводниках. - ЖЭТФ, 1979, т.77, вып.1 (7), с.155-169.
132. Сандомирский В.Б., Ждан А.Г., Мессерер М.А., Гуляев И.Б. Модель замороженной (остаточной) проводимости - Письма в ЖЭТФ, 1972, т.15, вып.7, с. 408-410.
133. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М., Наука, 1969, 463 с.
134. Haertling G.H. Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> System. - Journ. Amer. Cer. Soc., 1971, vol. 54, No.6, pp. 303-309.
135. Акопов Д.Д., Греков А.А., Родин А.И., Аномальный фотовольтаический эффект в SbSI - ФТТ, 1978, т.20, № 7, с. 2226-2227.
136. Ryvkin S.M., Shlimak I.S., A Doped Highly Compensated Crystal Semiconductor as a Model of Amorphous Semiconductors - Phys. Stat. Sol (a), 1973, vol.16, pp. 515-525.
137. Шкловский Б.И., Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, 1979, 416 с.
138. Койков С.М., Цикин А.Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л., Энергия, 1966, 321 с.
139. Валента Я.В., Кунин В.Я., Штурбина Н.А. Газовыделение при электрическом старении титанатов стронция бария. - Неорганические материалы, 1973, т.9, № 12, с. 2178-2182.
140. Кунин В.Я., Цикин А.Н., Штурбина Н.А. Изменение электропроводности и окраски монокристаллов SrTiO<sub>3</sub> в постоянном электрическом поле. - ФТТ, 1969, т.11, в.3, с.749-751.

- I41. Mallik G.T., Emtage P.R. Current-Voltage Characteristics of Semiconducting Barium Titanate Ceramic. - Journ. Appl. Phys., 1968, vol. 39, No.7, pp. 3088-3094.
- I42. Шкловский Б.И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях. - ФТТ, 1979, т.13, в.1, с.93-97.
- I43. Фистуль В.И. Введение в физику полупроводников. М., Высшая школа, 1975, 296 с.
- I44. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., Мир, 1974, 471 с.
- I45. Ламперт М., Марк М. Инжекционные токи в твердых телах. М., Мир, 1973, 416 с.
- I46. Rose A. Space-Charge-Limited Currents in Solids. - Phys. Rev., 1954, vol.97, No.6, pp.1538-1544.
- I47. Тиман Б.Л., Фесенко В.М., Гулевич М. Инжекционные токи в широкозонных примесных полупроводниках. - ФТП, 1977, т.11, в.6, с. 1195-1199.
- I48. Димза В.И., Круминь А.Э. Природа релаксационной поляризации в сегнетоэлектрических твердых растворах температурной области. - В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах. т.250. Рига, изд. Латв.гос.ун-та, 1976, с. 67-76.
- I49. Many A., Rahavy G. Theory of Transient Space-Charge-Limited Currents in Solids in the Presence of Trapping. - Phys.Rev., 1962, vol.126, pp.1980-1989.
- I50. Martini M., Mayer J.W., Zanio K.R. Drift Velocity and Trapping in Semiconductors - Transient Charge Technique. - Appl. Sol. St.Sc., 1972, vol.3, pp.181-261.
- I51. Виталлинская Г.Н., Дорошенко В.А., Угрюмова М.А. Исследование температурной стабильности свойств пьезокерамики на ос-

- нове ЦТС. - Акуст.журнал, 1975, т.21, в.6, с. 845-849.
- I52. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., Наука, 1977, 671 с.
- I53. Бонч-Бруевич В.Л. О дискретных уровнях в запрещенной зоне неупорядоченного полупроводника. - ЖЭТФ, 1971, т.61, в.3 (9), с. 1168-1176.
- I54. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника. - ЖЭТФ, 1972, т.62, в.3, с. 1156-1165.
- I55. Ambegaokar V., Halperin B.I., Langer L.S. Hopping Conductivity in Disordered Systems. - Phys.Rev., vol. B4, 1971, pp. 2612-2620.
- I56. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания сильно неоднородных сред. - УФН, 1975, т.117, в.3, с. 401-435.
- I57. Шкловский Б.И. Неомическая прыжковая проводимость. - ФТП, 1976, т.10, в.8, с. 1440-1448.
- I58. Шкловский Б.И. Прыжковая проводимость сильно легированных полупроводников. - ФТП, 1973, т.7, в.1, с. 112-118.
- I59. Koffyberg F.P. Semiconducting  $TiO_2-SiO_2$  Glasses (I): Electronic Conductivity. - J.Non.Cryst.Solids, 1978, vol.28. pp.231-240.
- I60. Emin D. Phonon-assisted Transition Rates I Optical-Phonon-Assisted Hopping in Solids. - Advan.Phys., 1975, vol.24, pp. 305-347.
- I61. Шик А.Я. Рекомбинация неравновесных носителей и фотопроводимость в неоднородных полупроводниках. - ФТП, 1975, т.9, в.11, с. 2129-2134.
- I62. Шик А.Я. Фотопроводимость случайно-неоднородных полупроводников. - ЖЭТФ, 1975, т.68, в.5, с. 1799-1867.

- I63. Ткач Ю.А. Фотопроводимость аморфного полупроводника в модели "искривленных зон". - ФТП, 1975, т.9, в.6, 1071-1075.
- I64. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременная релаксация и остаточная проводимость в полупроводниках. - ФТП, 1976, т.10, в.2, с. 209-233.
- I65. Берман Л.В., Кальфа А.А., Коган Ш.М. Некоторые особенности спектра примесной фотопроводимости в полупроводниках с неоднородным распределением примесей. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1978, т.42, № 6, с. 1213-1219.
- I66. Krätzig E., Kurz M. Photorefractive and photovoltaic effects in doped  $\text{LiNbO}_3$  - Opt. Acta, 1977, vol.24, pp.475-483.
- I67. Krumin A.E., Guenter P. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Reduced Potassium Niobate Crystals - Phys.Stat. Sol., 1979, - , pp. -.
- I68. Chu B.H., Ngao H.K., Gu Z.J. A Study of Domain Structure and Optical Properties of Transparent Ferroelectric Ceramics - Ferroelectrics, 1980, - , pp. - .
- I69. Балóде Д.Р., Гайлис А.К., Силиньш Э.А., Тауре Л.Ф. Исследование тонкопленочных систем органических полупроводников методом токов ограниченных пространственным зарядом. - В кн.: Полупроводники и их применение в электронике. Рига, Зинатне, 1971, с. 197.
- I70. Димза В.И., Круминь А.Э. Устройство для записи, считывания и стирания информации. Положительное решение на заявку № 2555444/18-24 от 16.12.77.
- I71. Бруверис И.Э., Димза В.И., Ласмане Б. Керамический материал. Положительное решение на заявку № 2699445/28-33 от 17.07.79.