

## **СТРУКТУРА И ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В $Pb_3O_4$**

*Представлены результаты исследования воздействия светового возбуждения на диэлектрические свойства поликристаллических слоев ортоплюмбата свинца  $Pb_3O_4$ . Установлен положительный фотодиэлектрический эффект (ФДЭ). Исследованы кинетика фотополяризационного процесса и проводимость на переменном токе в темновом и световом режимах измерения. Обсуждается взаимосвязь наблюдаемых явлений с особенностями структуры полупроводника, в частности, с наличием электронов неподеленной пары, принадлежащей катионам  $Pb^{2+}$ .*

*V. Avanesyan, E. Baranova, S. Potachov*

## **STRUCTURE AND PHOTOSTIMULATED PHENOMENA IN $Pb_3O_4$**

*The results of the influence of light excitation on the dielectric properties of the polycrystalline layers of red lead  $Pb_3O_4$  are presented. The positive photodielectric effect is established. The kinetics of the photopolarisation process and a.c. conductivity in dark and light modes of measurement is investigated. The interrelation of the observable phenomena with the features of the structure of the semiconductor, in particular, with the presence of an unshared pair electrons belonging to  $Pb^{2+}$  cations, is discussed.*

Полупроводниковые оксидные системы на протяжении последних десятилетий являются предметом исследования в ведущих исследовательских лабораториях у нас и за рубежом как модельные кристаллы для изучения структурных и сегнетоэлектрических фазовых переходов, а также процессов дефектообразования [1, 2]. Кристаллохимия оксидов свинца продолжает привлекать исследователей в связи с усилиями, направленными на улучшение эксплуатационных характеристик приборов полупроводниковой электроники и оптоэлектроники, в том числе туннельных переходов Джозефсона, фоточувствительных элементов, солнечных космических батарей, фотоваракторов, электрофотографических материалов, мишеней видиконов и др. [3].

Физические свойства оксидов свинца детально рассматриваются в целой серии фундаментальных исследований, результаты которых обобщены в ряде монографий и в многочисленных публикациях. Структура тетрагонального сурика  $Pb_3O_4$  (химическая формула  $Pb^{II}Pb^{IV}O_4$ ) изучена к настоящему времени достаточно детально рентгено- и нейтронографическими методами [4, 5]. Она сходна со структурой шпинели и подобна той, которая имеется в ряде оксидных структур ( $MgSb_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$  и  $MgAl_2O_4$ ).

Характерные особенности строения кристаллической решетки  $Pb_3O_4$  при комнатной температуре (рис. 1) сводятся к следующему: элементарная ячейка содержит четыре группы  $PbO_4$ , а кислородный октаэдр содержит ионы  $Pb^{4+}$ , каждый из которых отдает четыре внешних электрона ионам кислорода в окружающий октаэдр и формирует преимущественно ионные связи. Все оставшиеся неспаренные электроны атомов кислорода, занимающие свои положения в октаэдре, используются для образования ковалентных связей с двухвалентными атомами свинца. Таким образом, в  $Pb_3O_4$  каждому атому кислорода требуются два дополнительных электрона для заполнения внешних квантовых оболочек. Соединенные краями октаэдрические цепи включают в себя ионы  $Pb^{4+}$ , которые в каждом октаэдре обладают четырьмя неспаренными электронами, формирующими электронные пары с двумя электронами катионов  $Pb^{2+}$ , располагающихся за пределами октаэдров.

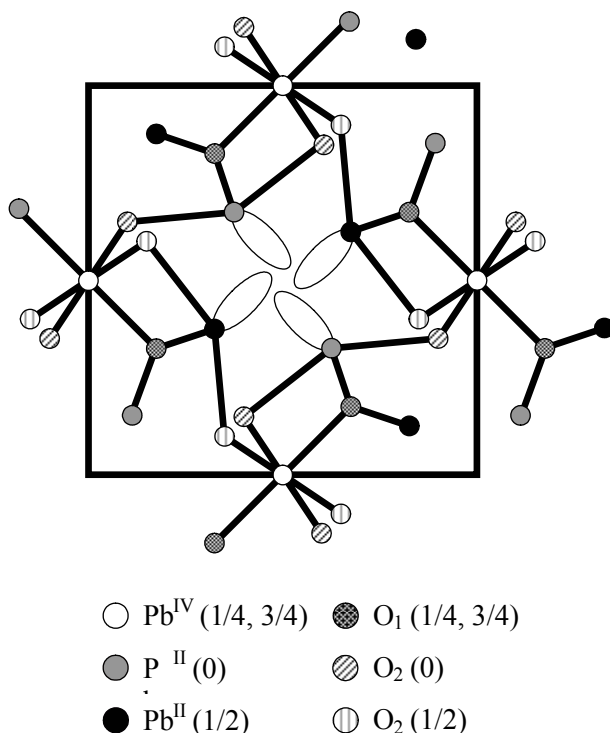


Рис. 1. Структура ортоплюмбата свинца  $Pb_3O_4$  по данным рентгено- и нейтронографии [4, 5]

Анализ длин связей и валентных углов показывает, что в структуре ортоплумбата свинца атомы кислорода являются  $sp^3$ -гибридизированными, двухвалентный ион Pb связан с O ковалентно, а четырехвалентный — образует ионную связь. Ионы  $\text{Pb}^{2+}$  используют три бр-орбитали и формируют сильные связи с ближайшими атомами кислорода — двумя полюсными и одним экваториальным, занимающим положения на краях, разделяющих соответствующие октаэдры; «инертная» или неподеленная электронная пара, принадлежащая атомам  $\text{Pb}^{2+}$ , располагается на бс-орбитали.

Координация атомов, связывающая  $\text{Pb}^{2+}$  с четырьмя атомами кислорода, является искаженной конфигурацией, установленной для  $\beta\text{-PbO}$ , геометрия которой отвечает расположению атомов  $\text{Pb}^{2+}$  на одной и той же стороне цепей октаэдров  $\beta\text{-PbO}_2$  и нарушается значительными силами Ван-дер-Ваальса, отражающими отталкивающие взаимодействия электронов неподеленной пары, принадлежащих соседним атомам  $\text{Pb}^{2+}$ . Таким образом, для обеспечения частичного перекрывания с пространственно-ориентированными  $sp^3$ -орбиталями полюсных атомов кислорода и чередующимися на противоположных сторонах цепями  $\beta\text{-PbO}_2$  атом  $\text{Pb}^{2+}$  должен переместиться с идеальной позиции геометрии  $\beta\text{-PbO}$  и должен использовать орбитали, отличающиеся от гибридных орбиталей, присутствующих ромбической модификации оксида Pb.

К настоящему времени уже проведено комплексное изучение электрических, фотоэлектрических и оптических свойств высокоомного полупроводника  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Однако данные о диэлектрических характеристиках этого материала являются далеко не достаточными. Актуальность исследования диэлектрических и фотодиэлектрических характеристик различных модификаций оксидов свинца обуславливается, прежде всего, предположениями и экспериментальными данными об их пиро- и сегнетоэлектрических свойствах, вытекающими, в частности, из анализа приписываемых этим соединениям полярных точечных групп симметрии [6].

Изменения диэлектрических свойств полупроводника, а именно действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , обусловленные поглощением излучения соответствующей длины волны видимой области спектра, определяют как ФДЭ [7]. Изучение указанного эффекта является перспективным для одновременного исследования фотопроводимости и фотозелетного состояния соединений, обладающих большим сопротивлением и высокой плотностью глубоких ловушек, и фотосегнетоэлектрических свойств материалов [8, 9].

Несмотря на проведенную большую теоретическую и экспериментальную работу в этой области, не существует единой теории, объясняющей все наблюдаемые факты. Если изменение значения емкости конденсатора  $C$  обусловлено приращением значения  $\epsilon'$  фотопроводника, играющим роль диэлектрика, то такое явление относят к эффекту первого рода

(ФДЭ I). Изменение емкости может быть также результатом изменения фотопроводимости, а следовательно, эффективной толщины фотодиэлектрика — в этом случае говорят об эффекте второго рода (ФДЭ II). Анализ ФДЭ, по мнению авторов большинства исследований, опирается на следующие гипотезы:

- фотодиэлектрический отклик вызван поляризацией ловушек;
- ФДЭ возникает вследствие увеличения концентрации свободных носителей заряда в образце в процессе неоднородного фотовозбуждения;
- ФДЭ обусловлен пространственным зарядом на границе зерен поликристаллической структуры;
- изменение диэлектрической проницаемости при освещении связано с изменением неравновесной прыжковой проводимости в переменных электрических полях.

Действенность указанных гипотез ограничена типом и структурой исследуемого материала, геометрией образца, диапазоном температур, интервалами частот и напряженности электрического поля, а также другими экспериментальными факторами.

Комплекс исследований ФДЭ в настоящей работе проводился на слоях  $Pb_3O_4$  со связующим веществом (биндером) — кремнийорганическим лаком. В качестве исходного материала для изготовления биндерных слоев свинцового сурика применялся порошок  $Pb_3O_4$  марки ЧДА. К преимуществам структур типа металл-фотопроводник-металл на основе микрокристаллических порошков следует отнести простоту технологии изготовления, большую площадь рабочей поверхности со сложным рельефом [10]. Полученные слои имели толщину порядка 50 мкм и площадь  $\sim 1 \text{ см}^2$ . В качестве верхнего электрода использовались прижимные электроды из станиолевой фольги. Определение фотодиэлектрических параметров проводилось при постоянной интенсивности освещения  $\Phi = 25 \text{ мВт/см}^2$  в частотном интервале  $f = 2 \cdot 10^2 - 10^5 \text{ Гц}$  и диапазоне температур  $T = 293 - 370 \text{ К}$  с применением измерителя иммитанса. С целью исключения паразитных поляризационных эффектов использовалось малое амплитудное значение измерительного напряжения порядка  $U_m = 0,04 \text{ В}$ ; точность измерений параметров составляла 0,1%.

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 2, 3, указывают на проявление в исследуемых поликристаллических слоях  $Pb_3O_4$  положительного ФДЭ релаксационного характера. Так как изменения диэлектрических параметров происходят под действием света (с энергией  $h\nu \gg kT$ ,  $k$  — постоянная Больцмана), то можно предположить, что они обусловлены генерацией носителей заряда.

Наложение и снятие светового возбуждения вызывает длинновременной спад фотоемкости и диэлектрических потерь; кинетика последних является более медленной. Большие времена релаксации  $\tau = 10^3 - 10^5 \text{ с}$  указывают на фотопамять в режиме фотоемкости. Происхождение уровней, ответственных за начальные процессы кинетики ФДЭ, связано,

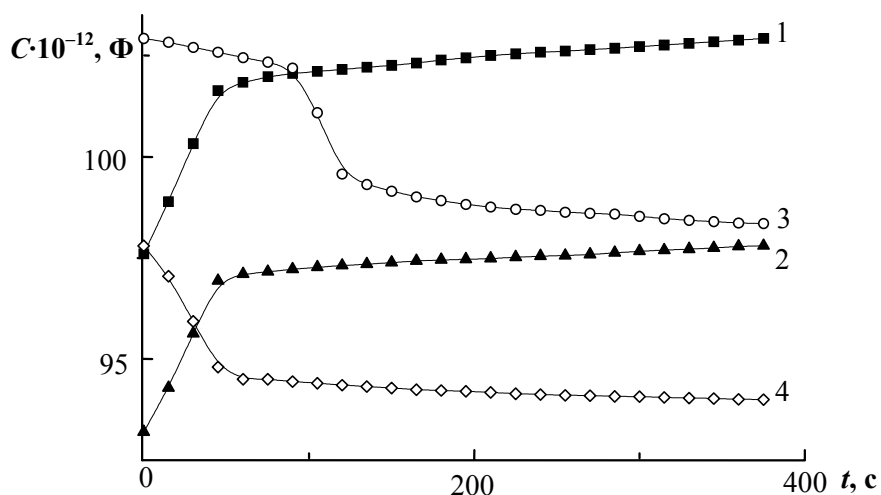


Рис. 2. Кинетические зависимости емкости слоя  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  при наложении (1, 2) и снятии (3, 4) светового возбуждения для частоты измерительного поля: 1, 2 — 500 Гц, 3, 4 — 1000 Гц

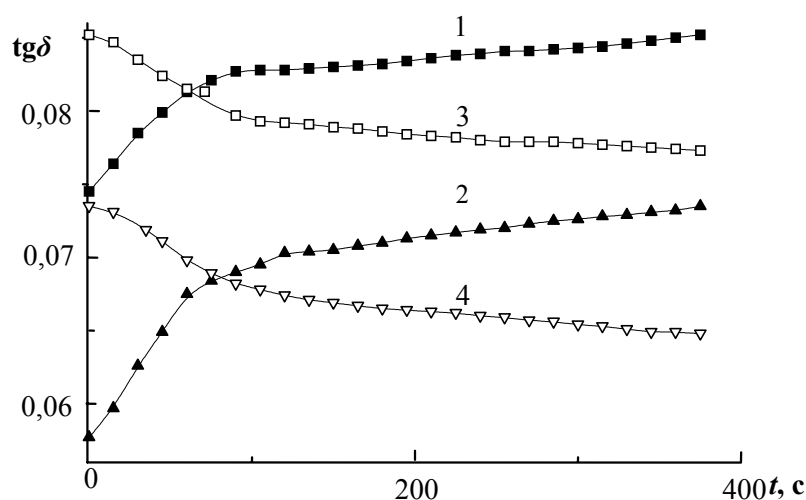


Рис. 3. Кинетические зависимости тангенса угла диэлектрических потерь слоя  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  при наложении (1, 2) и снятии (3, 4) светового возбуждения для частоты измерительного поля: 1, 2 — 500 Гц, 3, 4 — 1000 Гц

по-видимому, с естественной разупорядоченностью структуры ортопльомбата свинца [3], обусловленной ее кристаллохимическими особенностями. Длинновременную релаксацию поляризации следует связать с более глубокими уровнями. Проведенные исследования показывают, что анализ релаксации фотоэлектрических параметров  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  осложняется такими явлениями, как адсорбция кислорода, фотоструктурные превращения, фотоэлектрическое состояние [8, 11] и др.

На рис. 4, 5 представлены температурно-частотные зависимости проводимости слоев  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , полученные в темновом и световом режимах

измерения. В таблице приведены значения энергий активации, установленные по данным измерения температурной зависимости проводимости в исследуемом частотном интервале для обоих режимов измерения. Представленные данные указывают на участие в фотодиэлектрических процессах глубоких локальных состояний.

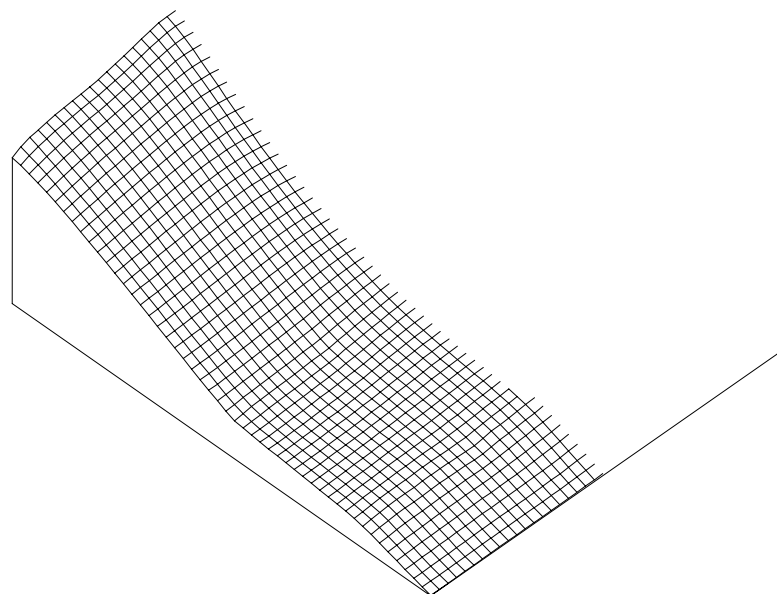


Рис. 4. Зависимость проводимости слоя  $Pb_3O_4$  от частоты измерительного поля и температуры в темновом режиме измерения

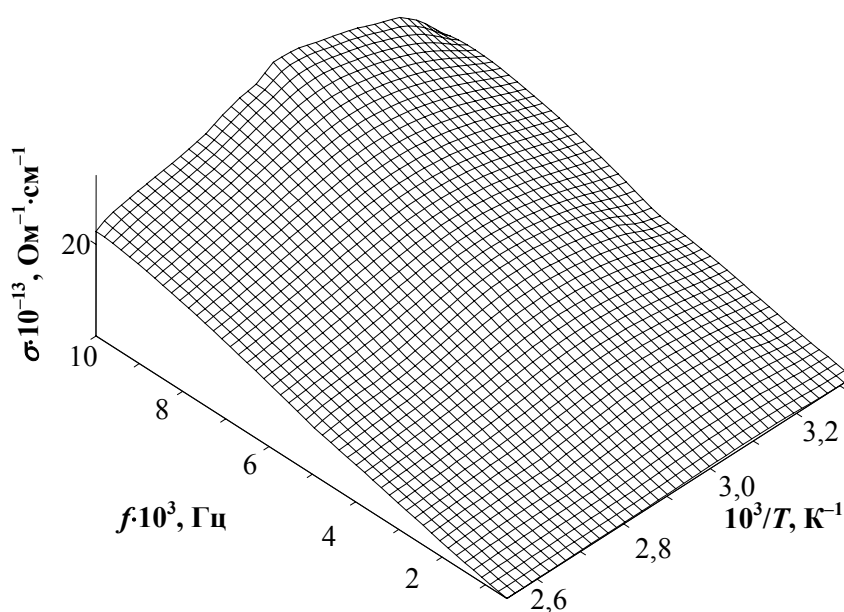


Рис. 5. Зависимость проводимости слоя  $Pb_3O_4$  от частоты измерительного поля и температуры в световом режиме измерения

## Энергия активации проводимости в темновом и световом режимах измерения

Частота измерительного напряжения / Гц	Энергия активации проводимости	
	в темновом режиме, эВ	в световом режиме, эВ
500	0,44	0,52
1000	0,53	0,54
2000	0,78	0,52
5000	0,92	0,44
10000	0,96	0,24

(1) Кальманом и др. [12] была предложена интерпретация ФДЭ в гетерогенном фотопроводящем порошкообразном кристаллофосфоре со связующим, основанная на однородном освещении и отсутствии изменения диэлектрической проницаемости. Типичная модель для такой системы включает два слоя: один — изолирующий, отражающий материал биндера, связывающий люминесцентный порошок, и другой — представляющий собой фоточувствительный слой. На эквивалентной схеме (рис. 6, а) первый слой изображается конденсатором с фиксированной емкостью  $C_0$ , (в случае термически напыленных слоев  $C_b$  отвечает емкости воздушного промежутка), включенной последовательно с цепочкой, состоящей из параллельно соединенных резистора  $R^0$  и конденсатора  $C^0$  и характеризующей собой фоточувствительный слой. В такой схеме при изменении интенсивности света варьируется значение сопротивления резистора и, таким образом, ФДЭ оказывается обусловленным неоднородностью фотопроводимости, а не результатом реального изменения диэлектрической проницаемости материала.

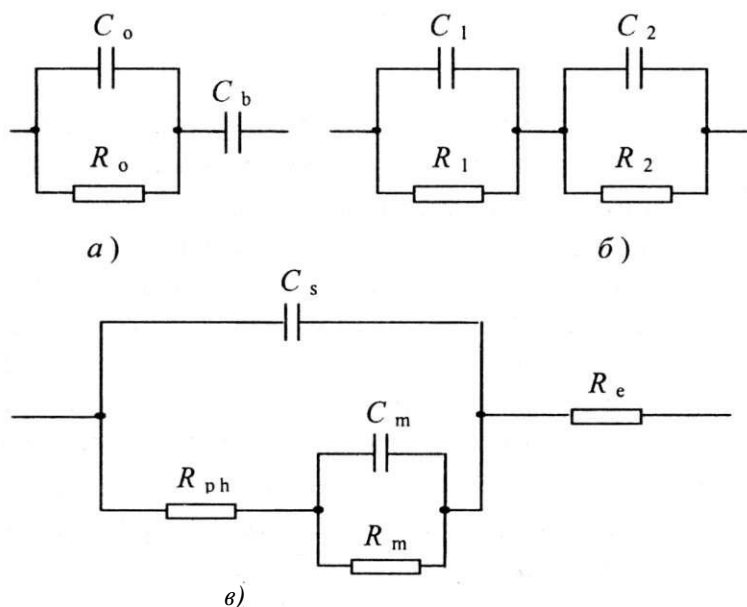


Рис. 6. Эквивалентные схемы фотодиэлектрических структур:  
 а — однородное освещение, б — гетерогенная система,  
 в — с учетом контакта металл—фотодиэлектрик

Указанный метод является полезным для определения фотопроводимости порошкового материала в том случае, когда невозможно изготовить монокристаллы больших размеров. Общий импеданс этой схемы определяется как сумма импедансов двух областей и, таким образом, учитывается, что варьирование условий возбуждения обуславливает значение фотопроводимости  $\sigma^{ph}$  и относительное изменение емкости зерен фотопроводника

$$\frac{AC}{C_D} = \frac{\langle \kappa \rangle}{\left[ (d, +d^2) \{ \sigma_{01}(7^{ph})^2 + d^2 \} \right]} \quad (1)$$

Здесь  $r_{fi}$  и  $y$  - толщины чувствительного и нечувствительного к облучению слоев соответственно.

Из приведенной схемы следует, что рост числа свободных носителей заряда приводит к уменьшению значения сопротивления  $R^0$ , что отвечает эффекту проводимости (ФДЭ II), а поляризация монокристаллических блоков в поликристаллической структуре приводит к увеличению емкости  $C^0$  (ФДЭ I). Полная емкость образца  $C^x$  и фактор потерь рассчитываются по представленной эквивалентной схеме следующим образом:

$$C_x = T \cdot 2 \frac{1 + C^0 \frac{C_{n1}^2}{\pi^2}}{c^0 R^2 b (C^b + C^0) C^0 + \dots} \quad (2)$$

$$\varepsilon_{||} = \frac{R_0 \omega C_0}{\sim a >^2 R^2 b (C^b + C^0) + \dots} \quad (3)$$

Пользуясь выражениями (2) и (3) при анализе экспериментальных результатов, связанных с дисперсионными параметрами импеданса при световом возбуждении, можно оценить вклад соответствующей модели ФДЭ. Так, для частотных зависимостей, рассмотренных нами выше, емкость образца в световом режиме измерений, уменьшаясь с ростом частоты, на высоких частотах ( $f > 10^5$  Гц) становится близкой к ее темновой величине, также практически не зависящей от  $f$  в этой области частот. Последнее приводит к тому, что в первом приближении емкость  $C^0$  приобретает постоянное значение, а сопротивление  $R^0$  уменьшается при световом возбуждении ( $\lambda = 280 - 760$  нм), что, в конечном счете, обуславливает изменение всей емкости образца  $C^x$ . Таким образом, наблюдаемый эффект может быть приписан, главным образом, к ФДЭ II. В случае же влияния ФДЭ I  $C^x$  становится функцией интенсивности освещения.

Низкочастотная диэлектрическая дисперсия, характерная для ФДЭ II, часто наблюдается в неоднородных полупроводниках [7]. В первом приближении полупроводники указанного типа моделируются экви-



валентной схемой, представленной на рис. 6, б. В ней одна из цепочек  $(R, C)$  соответствует приповерхностному слою, другая  $(R^2, C^2)$  — объему кристалла, а время релаксации  $\tau$  такой двухкомпонентной системы определяется простым соотношением:

$$\tau = \frac{(g_j + C^2)R/R^2}{(D^1 + D^2)} \quad (4)$$

Изменение времени релаксации и эффективной емкости системы при освещении зависит от соотношения между величинами  $R^u/R^2$ ,  $1/aC$  и  $1/\omega C^2$ . Аналогичной является и схема двухслойной модели Максвелла — Вагнера, интерпретирующая изменение диэлектрической проницаемости поляризацией пространственного заряда при наличии двух постоянных времени  $m = C/R$  и  $m^2 = C^2 R^2$  [13].

Для описания физических процессов, протекающих в структуре металл—фото диэлектрик—металл, часто применяется схема, представленная на рис. 6, в, в которой цепочка  $C^m, R^m$  характеризует контакт металл—фотодиэлектрик,  $C^s$  — емкость межэлектродного промежутка,  $i^{ph}$  — сопротивление фотодиэлектрического слоя, а  $R^e$  — последовательное сопротивление пленочных электродов.

Анализ эквивалентной схемы замещения биндерного слоя РЬ<sup>304</sup> и результаты, полученные при изменении уровня фотовозбуждения и температуры, позволяют интерпретировать фотодиэлектрический эффект как интегральный, включающий влияние локализованных носителей заряда и электронов проводимости — соответственно ФДЭ I и ФДЭ II [14]. В качестве факторов, стимулирующих появление локальных центров, могут выступать как состояния их неподеленной пары непосредственно, так и дефекты, образованные их присутствием [15].

Одним из вероятных процессов ФДЭ, наблюдаемого в РЬ<sup>304</sup>, является переход катионов РЬ<sup>2+</sup>, обладающих неподеленной электронной парой, в метастабильное состояние РЬ<sup>3+</sup> при неравновесном световом возбуждении в нормальных условиях [16]. Длительное световое возбуждение исследуемых слоев приводит к потемнению их поверхности, связанному с увеличением коэффициента поглощения.

Затравочным механизмом фотоиндуцированных процессов, обусловливающих, в частности, фотопотемнение в РЬ<sup>304</sup>, может являться вызванный светом уход электронов из связывающих состояний или из состояний неподеленной пары, формирующих валентную зону. Одним из главных аспектов изменений, вызванных светом, является разрыв существующих связей короткого порядка и образование новых связей. Однако к более перспективным можно отнести модель, отражающую первоначальное образование динамических межцепочечных связей с последующим их разрывом [17]. В указанном варианте демонстрируется решающая

роль возбужденных электронов неподеленной пары как фактора динамики, обусловленной кулоновскими взаимодействиями возрастающего характера. Характерное атомное окружение может приводить к сохранению межцепочечных связей после облучения, которое уменьшает запрещенную зону, экспериментально наблюдаемую как фотопотемнение.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Brown H. E.* Lead oxide. Properties and applications. N.-Y., 1985.
2. *Izvozchikov V. A., Bordovskii G. A., Avanesyan V. T. et al.* On the problem of ferroelectricity in photoconducting lead oxides // *Phys. Stat. Sol.* 1978. V. 49 A, № 2. P. K173-K175.
3. *Бордовский Г. А., Извозчиков В. А.* Естественно-неупорядоченный полупроводниковый кристалл. СПб., 1997.
4. *Dickens B.* The bonding in  $Pb^{304}$  and structural principles in stoichiometric lead oxides // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V. 27, № 7. P. 1509-1515.
5. *Gavarrì J.R., Wegel D.* Analyses structurales du minium  $Pb^{304}$  a temperature ambiante et a basse temperature pur diffraction des neutrons // *C.R. Acad. Sci. Paris.* 1972. V. 275 C. № 21. P. 1267-1270.
6. *Avanesyan V. T., Bordovskii V. A.* Polarization phenomena in the naturally-disordered photoconductive  $Pb^{304}$  at low temperatures // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2005. V. 351. P. 2849-2852.
7. *Avanesyan V. T., Bordovskii G. A., Potachov S. A.* Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Online, Photodielectric effect, John Wiley & Sons, Inc., 2001.
8. *Avanesyan V. T., Bordovskii G. A., Potachov S. A.* Electrical properties of  $Pb^{304}$  photoelectret layers // *ISE 9: Proc. of 9<sup>th</sup> International symposium on electrets ISE9, Shanghai, Sept. 25-30, 1996.* Shanghai, 1996. P. 390-393.
9. *Фридкин В. М.* Фотосегнетоэлектрики. М., 1979.
10. *Аванесян В. Т., Баранова Е. П.* Низкочастотные фотодиэлектрические процессы в поликристаллических слоях  $Pb^{304}$  // *ПЖТФ.* 2007. Т. 33. Вып. 10. С. 49-53.
11. *Ковальский П. К., Шнейдер А. Д.* Фотоэлектретный эффект в полупроводниках. Львов, 1977.
12. *Kallman H. P., Kramer B., Mark P.* Impedance Measurements on CdS // *Cryst. Phys. Rev.* 1953. V. 99. № 4. P. 1328-1370.
13. *Jonscher A. K.* Universal relaxation law. London, 1996.
14. *Pilal P. K. C., Mendiratta R. G., Pilal C. K. et al.* Photo-induced ac impedance measurements in single crystals photoconductors // *Phys. Stat. Sol.* 1978. V. 46 A. № 2. P. K127-K130.
15. *Avanesyan V. T., Bordovskii V. A., Potachev S. A.* Dielectric characterization of the lone pair oxide structure // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2002. V. 305. P. 136-139.
16. *Robertson J., Warren W. L., Tuttle B. A.* Shallow  $Pb^{3+}$  hole traps in lead zirconate titanate ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 63. № 11. P. 1519-1521.
17. *Kolobov A., Oyangi H., Roy A. et al.* Role of lone-pair electrons in reversible photostructural changes in amorphous chalcogenides // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1998. V. 277/230. Pt. B. P. 710-714.