

## Зависимость стационарного тока в сегнетокерамике ВРТС от легирования кобальтом при воздействии излучения оптического диапазона

*А.В. Сопит<sup>1</sup>, Л.В. Жога<sup>1</sup>, Р.В. Диков<sup>1,2</sup>, В.В. Коренева<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет

<sup>2</sup>Волгоградский государственный социально-педагогический университет

<sup>3</sup>Волгоградская государственная академия физической культуры

**Аннотация:** В статье представлены результаты исследования фотоэлектрического отклика кобальтсодержащей сегнетоэлектрической керамики ВРТС ((1-x) Ba<sub>0,95</sub>Pb<sub>0,05</sub>TiO<sub>3</sub>+xCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), находящейся под воздействием излучения оптического диапазона при комнатной температуре. Перед подачей светового излучения на ячеистый электрод керамического образца, в течение 0,5 минут фиксировали нулевое значение тока при отсутствии освещения. Затем, воздействуя излучением, фиксировали фотоотклик в течение времени до момента, когда его значение оставалось постоянным и далее выключали световой поток. Показано значительное влияние концентрации оксида кобальта на величину фотовольтаического тока, проявляющееся в уменьшении величины стационарного тока с ростом содержания примеси оксида кобальта. Предполагается, что возможной причиной уменьшения стационарного тока являются глубокие ловушки зарядов, что обусловлено ростом концентрации кобальта в керамике. Установлено влияние длины волны падающего излучения, а также фактора старения на фотоэлектрический отклик для керамики с наибольшей концентрацией оксида кобальта.

**Ключевые слова:** сегнетокерамика, титанат бария, оксид кобальта, легирование, фотовольтаический ток, фотоотклик, ловушки зарядов, световое излучение.

### Введение

Исследование процессов, возникающих в материалах в результате внешнего воздействия, занимает важное место в физике конденсированных состояний и обусловлено практическим применением сегнетоэлектрических материалов в установках для преобразования световой энергии в электрическую. Например, внешние воздействия электрических полей и механических напряжений меняют ширину запрещенной зоны, температуру фазового перехода, электрические [1, 2], оптические и упругие свойства, состояние электронной подсистемы материалов [3, 4], а также влияют на разрушение и долговечность сегнетокерамики [5-7]. Эти явления позволяют изучать как макроскопические, так и микроскопические свойства материалов, а также особенности влияния внешних воздействий на

электрофизические свойства материала. Например, в устройствах памяти важную роль играют временная стабильность поддержания заданной величины электрического поля и время хранения информации в процессе её записи, зависящее от скорости релаксации заряда, нанесённого на керамику. Наиболее существенное влияние на длительность сохранения заряда оказывает электронная проводимость керамики, определяемая концентрацией свободных носителей заряда и их подвижностью [8].

Целью настоящей работы являлось исследование поведения фотоотклика в короткозамкнутых (КЗ) образцах кобальтсодержащей керамики при освещении их светом (с различной длиной волны) при комнатной температуре ( $T_{\text{ком}}$ ).

### Образцы и методика измерений

Для исследования фотоотклика использовались образцы сегнетоэлектрической керамики  $(1-x) \text{Ba}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{TiO}_3 + x\text{Co}_2\text{O}_3$  (далее ВРТС), представляющие собой пластинки размерами  $6,0 \times 5,0 \times 0,88 \text{ мм}^3$  синтезированные в институте физики твёрдого тела Латвийского университета по обычной керамической технологии. Большие поверхности были покрыты электродами на серебряной основе, а на одном из электродов создавались несколько рядов отверстий диаметром 0,5 мм, на которые направлялось белое излучение от светодиода 5034W2C-DSA-A мощностью  $0,15 \text{ мВт/см}^2$  или светодиода марки UV-5 (ультрафиолетовый диапазон с длиной волны  $\lambda=365 \text{ нм}$ ). Измерение тока при воздействии освещением проводили на короткозамкнутых образцах с использованием чувствительного электрометра В7-30. Подобная методика (освещение через непрозрачные электроды) применялась в [9].

На рисунке 1 изображена структурная блок-схема по измерению временных зависимостей фотоотклика (фототока и пиротока)  $j(t)$  в керамических образцах при заданных значениях температуры, фиксируемой

терморегулятором 1. Линза 3 выполняет двойную роль: с одной стороны служит для фокусировки излучения на керамический образец, а с другой стороны исключает тепловое влияние излучения на образец 6 и датчик 11.

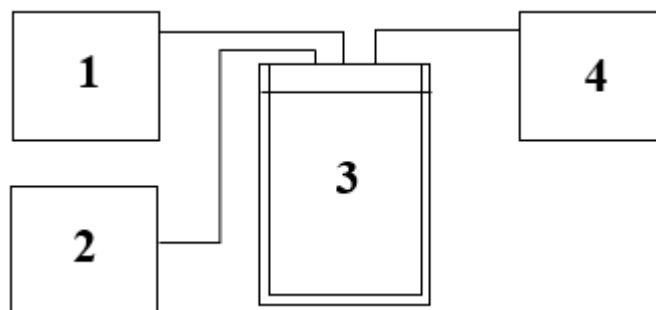


Рис. 1. – Блок-схема установки для измерения фототока и пиротока образцов:

1 – терморегулятор; 2 – мультиметр «АРРА», фиксирующий показания датчика температуры (платиновое сопротивление ТПС-100); 3 – измерительная ячейка с вмонтированным источником освещения; 4 – универсальный вольтметр-электромметр В7-30

Испытуемый образец закреплен в ячейке (рис. 2) при помощи пружин с небольшим усилием зажима, что позволяет исключить влияние на образец механических напряжений. Обмотка из нихромовой проволоки 10 и изолированная медная проволока термосопротивления охватывают корпус ячейки. Платиновое сопротивление 11 используется для измерения температуры. Перед подачей светового излучения на ячеистый электрод керамического образца, находящегося в измерительной ячейке, в течение 0,5 минут фиксировали нулевое значение тока при отсутствии освещения с помощью цифрового электромметра высокой чувствительности В7-30. Затем фиксировали фотоотклик в течение времени до момента, когда его значение оставалось постоянным (поскольку аномальный фотовольтаический эффект проявляется в виде постоянных токов текущих вдоль полярных направлений [10]) и только потом выключали световой поток.

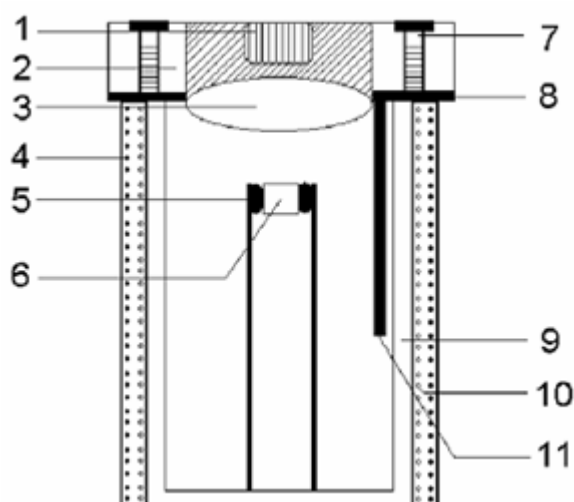


Рис. 2. – Измерительная ячейка: пластиковая крышка – 2 с вмонтированным светодиодом – 1 и собирающей линзой – 3; обмотка термосопротивления – 4; пружинные держатели для образца, служащие одновременно контактами – 5; образец – 6; винты – 7 для фиксации пластиковой крышки; экранирующая прокладка – 8; металлический цилиндр – 9; нагревательная обмотка – 10; термодатчик ТПС-100 – 11

Все показания тока цифрового электрометра с временной разверткой передавались на компьютер посредством электронного блока «L-micro», после чего строили временные зависимости.

### Результаты опытов и обсуждения

На рисунке 3 можно наблюдать переходный период возрастания до максимального значения и уменьшения до стационарного тока после включения светового потока. Переходный фотоотклик объясняется наличием пироэффекта, а стационарный – соответствует аномальному фотовольтаическому эффекту (АФЭ) [11], причем величина АФЭ зависит от вида примесей и их количественного содержания в материале [10, 11].

Анализ кинетических зависимостей фотоотклика в короткозамкнутых образцах керамики ВРТС представленных на рис. 3 и 4 указывает, что

величина стационарного тока в керамике зависит и от концентрации кобальта в составе сегнетокерамики и от длины волны падающего на образец света.

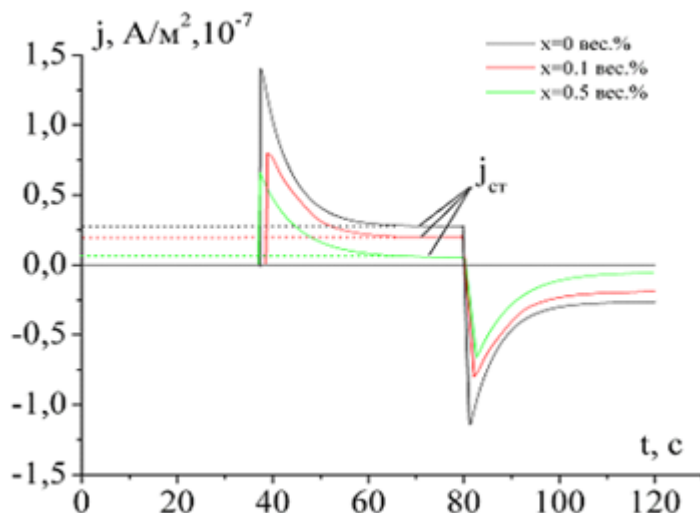


Рис. 3 – Временные зависимости плотности фототока  $j(t)$  в режиме КЗ в сегнетокерамике  $(1-x) \text{Ba}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{TiO}_3+x\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $x=0; 0,1$  и  $0,5$  вес. %) при воздействии излучением оптического диапазона

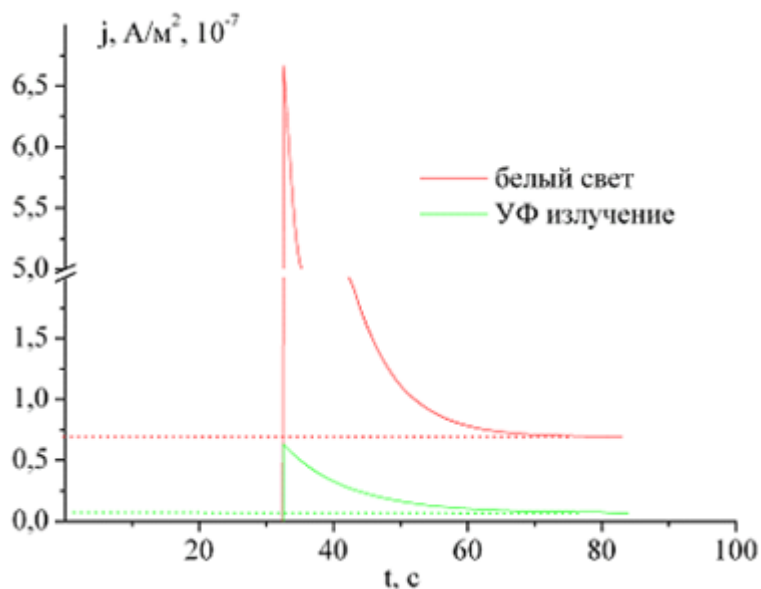


Рис. 4. – Временные зависимости плотности фототока  $j(t)$  в режиме КЗ в сегнетокерамике  $(1-x) \text{Ba}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{TiO}_3+x\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $x=0,5$  вес.%) при воздействии излучении оптического и ультрафиолетового ( $\lambda=365$  нм) диапазонов; пунктирные линии – значения величины фотовольтаического тока

В нашем случае плотность стационарного тока уменьшается при увеличении концентрации кобальта в сегнетокерамике (рис. 5). Более низкие значения величины как максимального, так и стационарного токов при воздействии ультрафиолетовым излучением связаны с тем, что для непрозрачного керамического образца наблюдается существенное рассеяние УФ излучения в приповерхностном слое по сравнению с излучением оптического диапазона, при котором значительный вклад в фотоотклик в момент подачи излучения на образец обусловлен пиротоком.

Из рисунка 5 видно, что зависимость стационарного тока от процентного содержания кобальта в образце в пределах изученных концентраций носит линейный характер. Учитывая результаты работы [12] можно предположить, что в керамике после легирования кобальтом образуются глубокие ловушки зарядов, которые снижают число возможных носителей зарядов, т.е. эта присадка существенно снижает проводимость ВРТС.

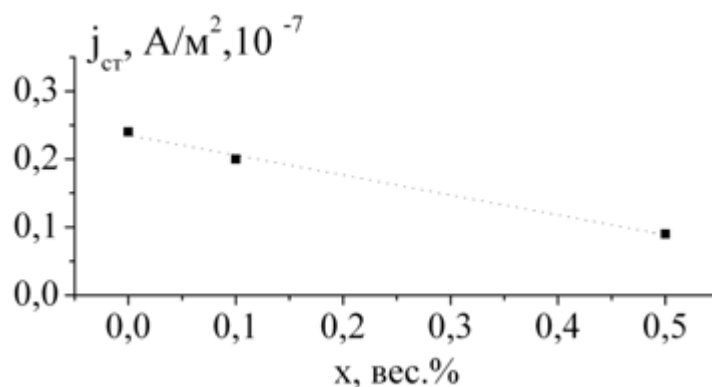


Рис. 5. – Зависимость стационарного (фотовольтаического) тока от концентрации оксида кобальта в керамике  $(1-x)Ba_{0.95}Pb_{0.05}TiO_3+xCo_2O_3$  ( $x=0, 0.1$  и  $0.5$  вес.%); точки – экспериментальные данные, пунктир – линейная аппроксимация

Согласно [13], эксплуатация сегнетоэлектрических материалов неизбежно связана с таким явлением, как старение (деградация

характеристик материала с течением времени), которое сопровождается закреплением доменов на дефектах кристаллической решетки. Процессы старения в сегнетокерамике приводят к ухудшению её электрофизических свойств [13], поэтому один из вопросов настоящего исследования заключался в выявлении влияния фактора старения на величину фотоотклика в керамике ВРТС с концентрацией примеси кобальта  $x=0,5$  (рис. 6).

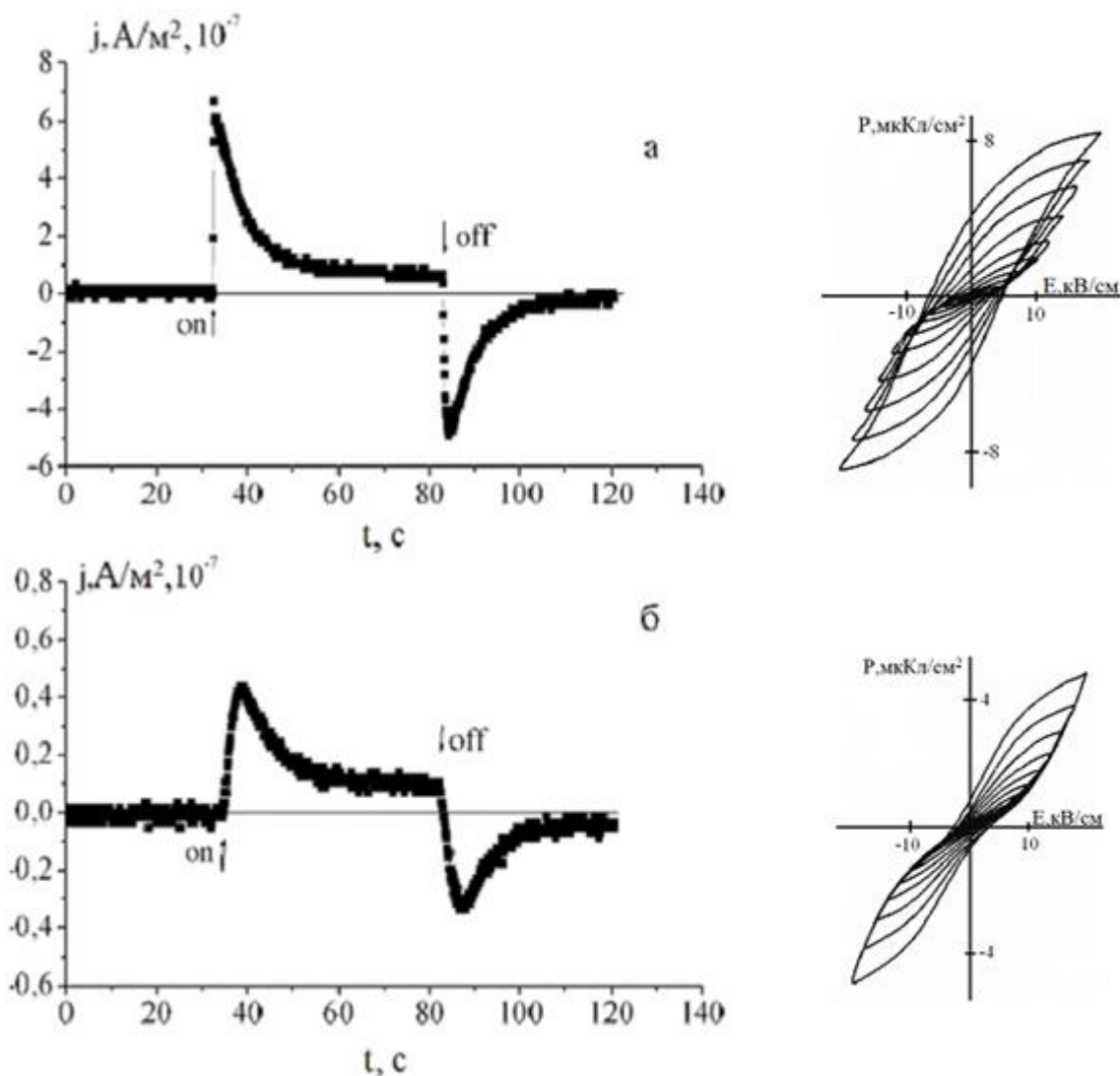


Рис. 6 – Временные зависимости плотности фототока  $j(t)$  в сегнетокерамике  $(1-x) \text{Ba}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{TiO}_3+x\text{Co}_2\text{O}_3$  ( $x=0,5$  вес.%) при воздействии оптического диапазона при  $T_{\text{ком}}$ : а – для образца без старения и б – состаренного образца (выдержка при  $T_{\text{ком}}$  в течение 7 суток), на вставках петли поляризации, полученные на частоте 10Гц при соответствующей предыстории

Из рисунка 6 видно, что величина стационарного тока, а также величина остаточной поляризации, полученная из петель поляризации (ПП) (вставки на рис. 6), в состаренном образце значительно уменьшаются. Данный факт подтверждает вывод о деградации физических свойств при старении и связан с взаимодействием дефектов кристаллической структуры различной природы с одной стороны, и свободных носителей и\или доменных границ (ДГ) с другой. Одним из возможных механизмов взаимодействия является захват дефектами «ловушками» свободных носителей заряда или, в более крупных масштабах, закрепление ДГ на рельефе дефектов, что будет приводить к уменьшению их подвижности и ослаблению вклада в электрофизический отклик материала. В частности, о закреплении (пиннинге) ДГ дефектами на состаренных образцах свидетельствует появление перетяжки (вставках рис. 6б). Таким образом, уменьшение величины стационарного тока (проявление явления АФЭ) как при старении, так и при легировании оксидом кобальта, по-видимому, обусловлено схожим механизмом – захватом свободных носителей заряда локализованными «ловушками», но при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  – увеличивается их концентрация, а при старении связано с релаксационной природой экспоненциально уменьшения параметров со временем.

### **Заключение**

Результаты настоящей работы при исследовании фотоотклика в КЗ образцах кобальтсодержащей керамики ВРТС при освещении светом (с различной длиной волны) при комнатной температуре показали наличие АФЭ, проявляющегося в наличии стационарного тока.

Вероятной причиной уменьшения стационарного тока в керамике ВРТС являются глубокие «ловушки» зарядов, что обусловлено ростом концентрации кобальта в керамике.



К уменьшению величины стационарного тока при исследовании АФЭ приводят и процессы старения в сегнетокерамике ВРТС.

### Литература

1. Brody P.S., Rod B.J. Photovoltages in ferroelectric films // Integrated Ferroelectrics. 1992. V. 11. № 1-4. P. 1-11.
2. Lee J., Esayan S., Prohaska J., Safari A. Reversible pyroelectric and photogalvanic current in epitaxial  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  thin films // Applied Physics Letters. 1994. V. 64. № 3. P. 294–296.
3. Thakoor S., Olson E., Nixon R. H. Optically addressed ferroelectric memory and its applications // Integrated Ferroelectrics. 1994. V. 4. № 3. P. 257-269.
4. Леманов В.В., Сотников А.В., Юшин Н.К. Термосегнетооптическая запись информации в сегнетоэлектрических пленках // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 1. С. 61-64.
5. Панич А.А., Мараховский М.А., Мотин Д.В. Кристаллические и керамические пьезоэлектрики // Инженерный вестник Дона. 2011. №1 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325)
6. Жога Л.В., Шильников А.В., Шпейзман В.В. Влияние электрического поля на разрушение сегнетокерамики // Физика твердого тела. 2005. № 47. Вып. 4. С.628-632.
7. Жога Л.В., Коренева В.В., Диков Р.В. Особенности зависимости тока переполяризации в сегнетокерамике от взаимной ориентации вектора напряженности электрического поля и остаточной поляризации // Инженерный вестник Дона. 2022. №7. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n7y2022/7804](http://ivdon.ru/magazine/archive/n7y2022/7804)
8. Борисов В.Л., Борисова М.Э. Определение подвижности носителей заряда в прозрачной сегнетокерамике // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2013. № 3(177). С. 42-47.

9. Ярмаркин В.К., Гольцман Б.М., Казанин М.М., Леманов В.В. Барьерные фотовольтаические эффекты в сегнетоэлектрических тонких пленках PZT // Физика твердого тела. 2000. № 42. Вып. 3. С. 511-516.
10. Магомадов Р.М. Фотоэлектрические, кинетические явления и эффекты памяти в сегнетоэлектриках, пьезоэлектриках и сегнетоэластиках: автореф. дис. ... д-р ф.-м. наук: 01.04.07. Грозный. 2014. 25 с.
11. Фридкин В.М., Попов Б.Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках. // УФН. 1978. Т. 126, Вып. 4. С. 657.
12. Markiewicz E., Bujakiewicz-Korońska R., Majda D., Vasylechko L., Kalvane A., Matczak M. Effect of cobalt doping on the dielectric response of Ba<sub>0.95</sub>Pb<sub>0.05</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics // Journal of Electroceramics. 2014. V.32. P. 92-101.
13. Levanyuk A.P., Sigov A.S. Defects and Structural Phase Transitions. Gordon and Breach Science Publishers, 1988. P. 208.

### References

1. Brody P.S., Rod B.J. Integrated Ferroelectrics. 1992. V. 11. № 1-4. pp. 1-11.
  2. Lee J., Esayan S., Prohaska J., Safari A. Applied Physics Letters. 1994. V. 64. № 3. pp. 294–296.
  3. Thakoor S., Olson E., Nixon R.H. Integrated Ferroelectrics. 1994. V. 4. № 3. pp. 257-269.
  4. Lemanov V.V., Sotnikov A.V., Jushin N.K. Pis'ma v ZhTF. 1993. Т. 19. Вып. 1 . pp. 61-64.
  5. Panich A.A., Marahovskij M.A., Motin D.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2011. №1 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2011/325)
  6. Zhoga L.V., Shil'nikov A.V., Shpejzman V.V. Fizika tverdogo tela. 2005. № 47. Вып. 4. pp.628-632.
  7. Zhoga L.V., Koreneva V.V., Dikov R.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2022. № 7. URL: [ivdon.ru/magazine/archive/n7y2022/7804](http://ivdon.ru/magazine/archive/n7y2022/7804).
-



8. Borisov V.L., Borisova M. Je. Nauchno-tehnicheskie vedomosti SPbGPU. Fiziko-matematicheskie nauki. 2013. № 3(177). pp. 42-47.
9. Jarmarkin V.K., Gol'cman B.M., Kazanin M.M., Lemanov V.V. Fizika tverdogo tela. 2000. № 42. Vyp. 3. pp. 511-516.
10. Magomadov R.M. Fotoelektricheskie, kineticheskie javlenija i jeffekty pamjati v segnetojelektrikah, p'ezojelektrikah i segnetojelastikah [Photoelectric, kinetic and memory effects in ferroelectrics, piezoelectrics and ferroelastics]: avtoref. dis. ... d-r fiz. – mat. nauk: 01.04.07. Groznyj, 2014. P. 25.
11. Fridkin V.M., Popov B.N. UFN. 1978. T. 126. Vyp. 4. 657 p.
12. Markiewicz E., Bujakiewicz-Korońska R., Majda D., Vasylechko L., Kalvane A., Matczak M. Journal of Electroceramics. 2014. V.32. pp. 92-101.
13. Levanyuk A.P., Sigov A. S. “Defects and Structural Phase Transitions.” Gordon and Breach Science Publishers, 1988. P. 208.