

СРЕДЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

УДК 535 : 621.373.8

И. Ф. Канаев, В. К. Малиновский

(Новосибирск)

АНОМАЛЬНО СИЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ
НА ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ТОК В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3^*

Нанесение металлических электродов на $\pm z$ -поверхности чистых кристаллов LiNbO_3 приводит к изменению более чем на порядок квантового выхода фотогальванического (ФГ) тока в приповерхностном слое ≥ 100 мкм. Величина тока зависит от материала электродов, знака поверхности. Отмечены случаи обращения направления тока. Доказывается, что ФГ-ток, асимметрия диффузии и проводимости являются результатом модуляции спонтанной поляризации (P_S), возникающей из-за макроскопических нарушений пространственной однородности кристаллов.

Введение. Фотогальванический эффект в сегнетоэлектрических кристаллах широко известен [1], он проявляется в генерации под действием света электрического тока и возникновении напряжений, пропорциональных длине кристалла. Последнее обстоятельство выделяет эффект из ранее известных фототоковых явлений, которые, как правило, связывались с контактами двух сред или с градиентами вещества, носителей зарядов, интенсивности света. В объяснениях фигурировали объемы макроскопических масштабов и находились решения в рамках классической физики. В [1, 2] и многих других работах (см. [3] и ссылки к ней) предполагается, что в кристаллах ФГ-явление связано с микроскопическими неоднородностями типа одиночных примесных атомов. Новый неклассический вариант генерации тока, привлекающий асимметричность потенциала примеси, локализованного на масштабах близкодействующих межатомных сил, предложен в [1]. В дальнейшем в разработке и обосновании неклассических вариантов тока приняло участие много авторов, их результаты подробно изложены в обзорной работе [3].

Часть экспериментальных данных может быть объяснена в рамках новых представлений [3]. Однако к настоящему времени накопилось и много фактов (см., например, [4-7]), противоречащих [3]. К таким относятся и описанные ниже данные о чрезмерно сильном влиянии диффузии материала электродов на ФГ-ток. В работе показано, что имеющиеся данные лучше согласуются с классическими представлениями о фототоках, т. е. ФГ-ток генерируется на макроскопических неоднородностях.

Эксперимент. Из одной кристаллической булы номинально чистого LiNbO_3 вырезаны пластины z -среза толщиной 1 мм, диаметром 15 мм. На

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 93-02-02171).

		i_0	i_s	i_p	i_A
	$\kappa \parallel P_s$	1	0,12	0,1*	-1,3*
	$\kappa \perp P_s$	1	0,13	0,5**	1,2**
	$\kappa \parallel P_s$	1	0,27	1,2**	1,3**
	$\kappa \perp P_s$	1	0,3	0,0*	1,2*

поверхности $+z$ одних и $-z$ других пластин напылялись пленки разных материалов с соблюдением технологии, дающей хорошую адгезию с поверхностью. Были нанесены: пленки Al с последующим отжигом в атмосфере кислорода (1 ч) при 640°C ; пленки Pt, отжиг 1 ч при 700°C ; прозрачные пленки SnIn (11 % Sn, 89 % In), отжиг 2,5 ч при 750°C и давлении кислорода $5 \cdot 10^{-2}$ атм. Пленки занимали только часть поверхности пластин. Это давало возможность ре-

гистрировать и сравнивать токи, протекающие в областях с пленкой и без нее, облучая их последовательно светом, направленным вдоль z , как со стороны пленки, так и с противоположной.

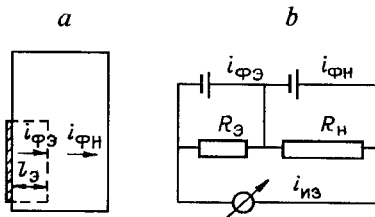
Контакт с $\pm z$ -поверхностями пластин в измерительной схеме осуществлялся через жидкие прозрачные (водяные) электроды, через них проводилось и облучение.

Некоторые данные при облучении пучком света диаметром 5 мм, длиной волны $\lambda = 0,488$ нм, интенсивностью $0,5$ Вт/см² (без приложения внешних полей) приведены в таблице. За единичный взят стационарный ток i_0 , протекающий при облучении чистой области пластины. Нормированный на i_0 стационарный ток, наблюдаемый при облучении тем же пучком области, где нанесена пленка, приведен в колонках i_s , i_p , i_A (это соответственно токи через области с пленками SnIn, Pt, Al).

При облучении со стороны пленки (индекс *) интенсивность пучка, проходящего через кристалл, уменьшается за счет отражения и поглощения пленкой. Ослабление (относительно интенсивности I_0 пучка, прошедшего через чистую область) соответственно $I_0/I_A = 10$, $I_0/I_p = 500$ в случаях пленок Al и Pt. Для пленок SnIn I_s на 1 % больше, чем I_0 , т. е. пленка уменьшает отражение от поверхности. Когда свет отражен в сторону кристалла (индекс **) интенсивность, действующая в кристалле в случае пленок Al и Pt, должна быть почти в 2 раза выше по сравнению с I_0 . Из данных таблицы видно, что изменения тока, пропорционального интенсивности, не наблюдается. В опыте найдено, что для обращения i_0 в нуль следует приложить к пластине напряжение 1100 В.

При увеличении интенсивности облучения выше 10 Вт/см² ток i_0 растет нелинейно, это объясняется (как показано в ранних работах [4]) изменением коэффициента ФГ-тока β ($i_0 = \kappa\beta I$). В случае $k \parallel z$ и наличия пленки Al на $+z$ -поверхности ток i_A имеет обратный по отношению к i_0 знак; с ростом интенсивности ток i_A спадает по абсолютной величине, достигает нуля, а затем растет, совпадая по знаку с i_0 .

Обсуждение результатов. Естественно предположить, что дополнительный вклад в стационарные токи при наличии пленки обусловлен ФГ-эффектом, присущим тонкому приэлектродному слою кристалла. В таком случае эквивалентная электрическая схема (см. рисунок) будет состоять из двух генераторов тока $i_{\text{ФЭ}}$ и $i_{\text{ФН}}$ (их сопротивления бесконечны), включенных последовательно; параллельно им подключены сопротивления приэлектродной ($R_э$) и невозмущенной ($R_н$) областей. В стационарном состоянии ФГ-токи создадут на со-



Схематическое изображение кристалла (а) и эквивалентная электрическая схема (б):

$i_{\text{ФЭ}}$, $i_{\text{ФН}}$ — ФГ-ток в приэлектродной и невозмущенной областях

противлениях разности потенциалов $U_{\Phi\Omega}$ и $U_{\Phi\Pi}$ и уравновесятся токами проводимости:

$$i_{\Phi\Omega} = U_{\Phi\Omega}(1/R_{\Omega} + 1/R_{\Pi}), \quad i_{\Phi\Pi} = U_{\Phi\Pi}(1/R_{\Omega} + 1/R_{\Pi}). \quad (1)$$

Измеряемый в цепи ток определится суммой

$$i_{из} = U_{\Phi\Omega}/R_{\Pi} + U_{\Phi\Pi}/R_{\Omega} = \frac{i_{\Phi\Omega}R_{\Omega} + i_{\Phi\Pi}R_{\Pi}}{R_{\Omega} + R_{\Pi}}. \quad (2)$$

В случае пленок Al при облучении со стороны пленки ФГ-ток по сравнению с исходным i_0 должен упасть в 10 раз. Как видно из таблицы, вместо ожидаемого тока $i_0/10$ мы наблюдаем токи $-1,3i_0$ и $+1,2i_0$ при расположении Al соответственно на $+z$ - и $-z$ -поверхностях. Это значит, что ток $i_{из}$ определяется в основном первым членом (2), т. е. приэлектродным ФГ-эффектом, и можно написать неравенство

$$i_{\Phi\Omega}R_{\Omega} > i_{\Phi\Pi}R_{\Pi} \quad \text{или} \quad U_{\Phi\Omega} > U_{\Phi\Pi}. \quad (3)$$

Потенциал, наводимый приэлектродным ФГ-током, оказывается выше потенциала, наводимого исходным ФГ-током, и, согласно прямым измерениям последнего, его величина может превышать 1000 В. Из этого следует вывод, что наблюдаемый дополнительный ток не может быть связан с контактными и градиентными явлениями, поскольку они не могут обеспечить потенциал выше энергии возбуждения носителей (т. е. выше нескольких вольт).

Полагая, что наводимые приэлектродным ФГ-током поля не превышают максимальных наблюдаемых в LiNbO_3 полей, т. е. 10^5 В/см, и используя эту величину в соотношении $U_{\Phi\Omega} = 1000 \text{ В} = l_{\Omega} \cdot 10^5 \text{ В/см}$, получим нижнюю границу толщины (l_{Ω}) слоя, где действует приэлектродный ФГ-ток. Слой, как видим, оказывается довольно толстым, не менее 100 мкм.

Сильное различие токов (вплоть до смены знака) при облучении одного и того же участка кристалла со стороны пленки и с противоположной объясняется зависимостью β от I (разной для невозмущенной и приэлектродной областей) и, возможно, нелинейной связью R_{Ω} и I . Действующая в кристалле интенсивность меняется при переводе облучения со стороны пленки на противоположную в 20 раз в случае Al и в 1000 раз в случае Pt.

Приведенные выше экспериментальные данные показывают, что достаточно легко (проводя диффузионное легирование при относительно невысоких температурах и сравнительно коротких временах) можно в широких пределах менять фотогальванические константы кристаллов. Нам представляется, что этот результат является дополнительным звеном в цепи несоответствий с неклассическими моделями ФГ-явлений в сегнетоэлектриках, широко привлекаемых для объяснений экспериментов (см. [3] и ссылки в ней). В них ФГ-ток j^* связывается с полем E световой волны ФГ-тензором третьего ранга β_{ijk} :

$$j_i^* = \beta_{ijk} [E_j E_k]. \quad (4)$$

Здесь β выражает несимметричность локального потенциала дефекта, которая полностью определяется строением кристалла.

Авторы [3] признают, что обосновать (4) можно пока только на качественных примерах, и в справедливости такого представления ФГ-тока убеждают,

сравнивая расчеты по формуле (4) с экспериментальными характеристиками. Однако имеется уже много экспериментальных фактов, полученных в опытах с LiNbO_3 , существенно не согласующихся с модельными представлениями: нет соответствующего вклада горячих электронов [5]; есть токи [5] и запись высокоэффективных голограмм [6] в условиях, где по предсказаниям $\beta = 0$; ряд голографических характеристик оказывается противоположным ожидаемым [7]. Серьезные разногласия с экспериментальными результатами приводят к мысли о неприменимости какого-то модельного постулата к реальным сегнетоэлектрикам. Таковым, на наш взгляд, является постулат о сверхнано-масштабной локализации: расчеты основаны на ближкодействующем (меньше размера элементарной ячейки) асимметричном потенциале одиночного примесного атома. Малые масштабы позволяют авторам применить идеи чисто квантомеханические и найти неклассические способы рождения тока. Однако не следует забывать, что выражение (4) феноменологическое, в нем возможные локальные потенциалы учитываются через β формально, т. е. без учета масштаба. Локальные потенциалы и в классическом представлении могут описываться тензором; например, пьезоэлектрические поля, обусловленные деформациями дефектной области, будут описываться тензором третьего ранга. Понятно и без дополнительных примеров, что в описании (4) на самом деле включаются и классические токи. Наблюдаемые токи однозначно можно отнести к неклассическим, когда в опытах выполнены условия перпендикулярности E_j и E_k и одинакового воздействия на j - и k -световые волны дихроизма поглощения. Выполнение этих условий достигается в голографических опытах при записи голограмм в пучках с перпендикулярными поляризациями. Голографических экспериментов поставлено много, они дают положительный результат в том смысле, что имеется высокоэффективная запись. Это очень весомый аргумент в пользу неклассических ФГ-токов. Однако оказывается, что в одних и тех же кристаллах одинаково высокоэффективная запись наблюдается и при замене $E_j \perp E_k$ на $E_j \parallel E_k$ [6]. Запись голограмм в последней ориентации запрещена; предсказанные для этого случая коэффициенты $\beta = 0$. При экспериментальном исследовании вклада чисто неклассического тока вскрываются непреодолимые противоречия [6, 7]. Активные приверженцы неклассического ФГ-тока обходят молчанием факты, не согласующиеся с теорией. Они, по-видимому, пока не находят для них объяснений в соответствующих рамках.

Имеется классический вариант генерации ФГ-тока, но применительно к LiNbO_3 на него не обратили пока должного внимания. В силу разных причин большое внимание к ФГ-току как к новому физическому явлению было привлечено после работы [1], в ней и было положено начало неклассическим моделям. Впоследствии выяснилось, что подобное явление наблюдалось и ранее. Оно описано в [8] для ZnS , и там же предложено объяснение. Из наблюдений известно, что ZnS имеет слоистую структуру с разной величиной P_S в слоях. Авторы [8] показали, что фототок и большие фотонапряжения являются следствием образования специфических последовательно соединенных структур типа $p-n$ -переходов. Структуры образуются из-за изменений энергетических уровней зон в слоях с разной поляризацией. Изменение уровней инициируется зарядами поляризации, обеспечивающими большие поля и обогащение или обеднение соответствующих слоев носителями. С таким объяснением согласны авторы [2], но они полагают, что предложенный механизм работает только в слоистых структурах. Для однородных сегнетоэлектриков (в которых дефекты распределены однородно и являются микроскопическими типа одиночных атомов примеси) авторы предлагают неклассические варианты тока. Работа [3] посвящена обзору теории ФГ-тока и связанных с ним явлений, которая основана уже как на постулате (или определении) об однородности нецентросимметричных кристаллов.

Одиночные примесные атомы, безусловно, имеются. Отсутствие их влияния на токи означало бы невозможность создания на них отвечающего теории микроскопически локализованного уединенного асимметричного потенциала. Последний введен как некое свойство, присущее микродефектам в нецент-

росимметричных кристаллах. Физике такое свойство неизвестно, есть лишь легко воспринимаемое убеждение, что атом примеси находится в асимметричном потенциале. Однако в сегнетоэлектрике все атомы расположены в асимметричных локальных потенциалах. Примесный атом вносит изменения в периодичность кристаллического поля, но изменения не концентрируются на одном периоде в области расположения чужеродного атома. Под действием межатомных сил новые положения займут много атомов, у всех смещенных атомов будет нарушена периодичность. Больших различий в потенциалах соседних периодов не может быть. Поскольку нет разрывов в близкодействующих уравновешенных силах, значит, нет локализованного на одном периоде потенциала, представляющего узкий, высокий, одиночный барьер, а есть гребенка барьеров, сосредоточенная вокруг чужеродного атома. Фотовозбужденный с примеси электрон оказывается в гуще барьеров, которые ограничивают его движение вправо и влево равновероятно. Нарушения периодичности, вызванные примесным атомом, приводят к изменению поляризации возмущенной области ΔP_s , которое вызывает возникновение асимметричного, но макроскопического потенциала. Такое мнение о ΔP_s высказывается во многих публикациях о сегнетоэлектриках (см., например, [2]).

Мы полагаем, что сейчас есть все основания связывать ФГ-токи и в так называемых «однородных» сегнетоэлектриках с образованием своеобразных $p-n$ -структур, обусловленных макроскопическими нарушениями P_s . Их наличие однозначно подтверждается диодной характеристикой проводимости [9]. Они определяют причину преимущественной генерации ФГ-тока в направлении, параллельных P_s . Это упорно показывают эксперименты [7].

Для того чтобы система $p-n$ -переходов генерировала ФГ-ток, материал необязательно должен быть слоистым с параллельными слоями, как у ZnS. Достаточно, чтобы в кристалле имела объемная дефектная сеть (D-сеть), ячейки которой имеют более или менее идеальную структуру, а межъячеечные элементы состоят из разнообразных по форме нитей, плоскостей, кластеров с дефектной структурой.

Вернемся вновь к экспериментальным результатам, изложенным в начале статьи. ФГ-ток отражает объемные свойства сегнетоэлектриков и может быть хорошим индикатором некоторых особенностей диффузионных процессов. Так, из сильных изменений ФГ-тока можно сделать вывод, что диффузия во всех наблюдаемых случаях охватила большую глубину (100 мкм и более). Процесс происходил при температуре, почти в 2 раза меньшей температуры плавления, и сравнительно короткое время. Учитывая это и большую глубину проникновения, можно полагать, что быстрому продвижению зоны диффузии способствуют дефектные каналы.

Различия в изменении ФГЭ в зависимости от $\pm z$ -поверхности указывают на асимметрию процессов диффузии в направлении и против P_s . Она особенно сильна в случае Al, слабее при нанесении Pt и совсем слабая в случае пленок SnIn. Опыт показывает, что асимметрия зависит от вида диффузанта. Это объясняет противоречивость результатов разных авторов, получавших разную величину асимметрии. Последняя, исходя из литературных данных, малозаметна при облучении материала пучками с относительно высокой энергией атомов, т. е. зависит от способа внедрения.

Если бы асимметрия диффузии регулировалась свойством относительно тонкого поверхностного слоя (например, слоя, где сосредоточен градиент P_s), то это приводило бы в основном к количественным изменениям, например, к разной величине изменений ФГ-тока. В опытах с пленкой Al мы видим изменение знаков наведенных ФГ-коэффициентов вблизи $\pm z$ -поверхностей. Это изменение качественное и может быть связано с включением в диффузию иного вида атомов, например атомов матрицы кристалла.

Учитывая возможные вариации P_s , связанные с чужеродным атомом, можно предложить некоторую качественную модель. На каком-то слое приграничной области кристалла располагаются заряды поляризации. Они создают дополнительные (по сравнению с неполяризованными материалами) силы для проникновения чужеродных ионов с противоположным знаком в толщу

приграничного слоя. Проникнув в кристалл, чужеродный атом изменяет поляризацию в локальном окружении. Он вновь оказывается в поле зарядов поляризации, помогающем иону в дальнейшем перемещении. Положительно заряженный ион, зашедший со стороны отрицательно заряженной грани кристалла, будет двигаться внутрь, если приращение ΔP_s , вносимое ионом, отрицательно. Если чужеродный атом не ионизирован, изменения локальной поляризации будут сильнее воздействовать на собственные ионы кристалла и последние будут более активны в диффузии. Поляризация сегнетоэлектриков является коллективным процессом, она связана с самосогласованным взаимодействием каждого атома не только с непосредственными соседями, но и с относительно далекими атомами. Длина корреляции поляризующих сил вдоль z составляет $\sim 40 \text{ \AA}$ [2]. По-видимому, примерно такой размер имеет область изменения поляризации при внедрении в нее чужеродного атома или иного вида локального дефекта. Физические процессы таковы, что коллективное взаимодействие в основном атомов недефектных областей приводит к возникновению поля, стремящегося восстановить состояние поляризации в нарушенной области. Поле определяет дополнительные силы, действующие на ионы. Другими словами, можно сказать, что ионы нарушенной области находятся в асимметричном потенциале, который легче преодолевается в одном из $\pm z$ -направлений.

С наведением за счет ΔP_s асимметричного потенциала связана асимметрия проводимости сегнетоэлектриков вдоль оси z . Ее очень сильное проявление наблюдалось в кристаллах ниобата стронция—бария, она заметна и в восстановленных кристаллах ниобата лития [9]. Экспериментальные факты показали, что асимметрия, или диодная характеристика тока, является объемным свойством. Последнее исключает возможность объяснения этого явления только барьерами в области перехода кристалл—электрод.

Теоретическое обоснование объемности явления асимметрии проводимости предложено в [10]. Согласованность с экспериментом имеется, если принять за факт существование в кристаллах потенциальных барьеров, подчеркнем, макроскопических: характерная ширина барьера много больше длины свободного пробега носителя. Модель, как отмечается и ее автором, физически аналогична моделям p — n -переходов. В них объясняется возникающий при облучении светом p — n -перехода ток, который для одиночного перехода можно назвать фотогальваническим.

Заключение. В работе предложена и исследована новая методика, технически упрощающая экспериментальное изучение диффузии и влияния диффузантов на свойства кристаллов. Новые экспериментальные данные указывают на возможность больших количественных и качественных изменений свойств кристаллов при диффузионном легировании, что следует учитывать при создании хороших металлических контактов (особенно в случае тонких кристаллов и пленок).

В обсуждениях мы пытались показать, что три ярких свойства сегнетоэлектрических кристаллов: асимметрия электропроводности, асимметрия диффузии вещества, генерация под действием света ФГ-тока — обязаны пространственным флуктуациям поляризации и возникновению за счет ΔP_s локальных электрических полей. Поле (аналогично представлениям для p — n -переходов) меняет несимметрично относительно $\pm P_s$ (или $\pm z$) работу выхода из зоны флуктуации и работу перехода через нее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J. High-voltage bulk photovoltaic effect and photo-refractive process in LiNbO_3 // Appl. Phys. Lett. 1974. 25. P. 233.
2. Гласс А., Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1981.
3. Стурман Б. И., Фридкин В. М. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. М.: Наука, 1992.

4. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Фотогальванический и фоторефрактивный эффекты в кристаллах ниобата лития // ФТТ. 1982. 24, вып. 7.
5. Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Пугачев А. М. Исследование вклада горячих электронов в процессы переноса в кристаллах ниобата лития // ФТТ. 1987. 29, вып. 3.
6. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Механизм записи голограмм в пучках с ортогональными поляризациями // ФТТ. 1992. 34, вып. 8.
7. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Механизм усиления слабых пучков при записи поляризационных и скалярных голограмм LiNbO_3 // Автометрия. 1992. № 4.
8. Neumark G. E. Theory of the anomalous photovoltaic effect of ZnS // Phys. Rev. 1962. 125. P. 838.
9. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Асимметрия проводимости вдоль оси поляризации в сегнетоэлектрических кристаллах // ДАН СССР. 1982. 266, № 6.
10. Стурман Б. И. Асимметрия электропроводности в пирозлектриках // ФТТ. 1982. 24, вып. 7.

Поступила в редакцию 14 августа 1995 г.

Реклама продукции в нашем журнале — залог Вашего успеха!