

УДК 545.0 : 537.227

## ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ЭКЗОЭМИССИЯ НИОБАТА ЛИТИЯ

Г. И. Розенман

Обнаружено, что освещение в области примесного поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$  приводит к внешней эмиссии электронов, индуцированной фотовольтаическим полем. Стационарный эмиссионный эффект наблюдается только со среза, перпендикулярного положительному направлению полярной оси. Энергия электронов и плотность тока определяются интенсивностью света. Обсуждается механизм явления.

В сегнетоэлектрических кристаллах в отсутствие внешнего поля при однородном освещении в области собственного или примесного поглощения возникает направленный поток носителей заряда — фотоиндуцированный ток вдоль полярной оси. При этом сегнетоэлектрический конденсатор заряжается до разности потенциалов  $10^3$ — $10^4$  В, что многократно превышает ширину запрещенной зоны. В основе этого нового квантового явления — аномального фотовольтаического эффекта (АФ-эффекта) — лежит асимметрия элементарных электронных процессов возбуждения, рассеяния и рекомбинации, свойственная средам без центра симметрии, каковыми являются сегнетоэлектрики [1-3]. По сути дела АФ-эффект представляет собой анизотропный внутренний примесный или собственный фотоэффект. Очевидно, что если энергия квантов света будет превышать работу выхода, то эмиттирующие в вакуум электроны сохраняют асимметричное распределение по импульсу, которое они имели при возбуждении в сегнетоэлектрическом кристалле, и тогда эмиссионный ток также должен быть существенно анизотропным. Впервые это явление было обнаружено в титанате бария [4]. В области всех трех известных сегнетоэлектрических фазовых переходов в этом соединении была зарегистрирована фотостимулированная экзоэмиссия, ток которой в направлении полярной оси значительно превышал эмиссионный ток в противоположном направлении [4-6]. В [7] ориентационная зависимость внешнего фотоэффекта изучалась в  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ . Измерение эмиссионных токов вдоль  $\mathcal{J}_z^+$  и против  $\mathcal{J}_z^-$  полярной оси дает возможность определить экспериментально параметр асимметрии, который оказался равным  $\xi \sim 0.6$ .

В настоящей работе рассматривается другой метод экзэмиссионного исследования АФ-эффекта. Сущность его сводится к следующему. АФ-эффект индуцируется светом, не вызывающим внешнего фотоэффекта. Заряды, генерируемые фотоактивным светом на полярных поверхностях сегнетоэлектрика, являются источниками сильного электрического поля порядка  $10^5$  В·см<sup>-1</sup> [3], которое может вызывать полевой экзэмиссионный эффект. Экзэмиссия, обусловленная полем нескомпенсированного заряда, наблюдалась ранее в условиях пьезоэффекта, а также при переключении доменов [8-10].

Изучались монокристаллы  $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$  (0.05 % Fe) размером  $4.2 \times 5.5 \times 4$  мм. Измерение эмиссии электронов производилось с помощью шевронной сборки. Плоскость детектора электронов — микроканального электронного умножителя — устанавливалась параллельно полярной поверхности кристалла на расстоянии  $l \sim 10$  мкм (зазор обеспечивался слюдяной прокладкой). Электронный поток переносился с по-

верхности кристалла на люминесцентный экран, где наблюдалось также оптическое изображение эмиссионно-активной области [10, 11]. Источником неполяризованного света служил He—Cd-лазер ( $\lambda=0.44$  мкм), не вызывающий с исследуемых кристаллов внешнего фотоэффекта. Луч диаметром 1 мм направлялся вдоль полярной оси. Интенсивность света определялась с помощью измерителя мощности ИМО-2. Производилась регистрация плотности тока эмиссии  $\mathcal{J}_e$  и энергии эмиттируемых электронов  $W_e$ . Величина  $W_e$  измерялась методом задерживающего потенциала. Эксперименты проводились в вакууме  $10^{-4}$  Па.

На рис. 1, а представлена временная зависимость плотности эмиссионного тока с  $Z^+$ -среза, полученная при интенсивности света  $I=0.22$  Вт·см $^{-2}$ . Видно, что при включении света эмиссионный ток нарастает, достигая максимума  $\mathcal{J}_e=5.2 \cdot 10^{-13}$  А·см $^{-2}$  через  $t \sim 460$  с, затем происходит спад до установившегося значения  $\mathcal{J}_e \sim 3.3 \cdot 10^{-13}$  А·см $^{-2}$ , которое сохраняется неизменным в течение всего времени эксперимента ( $t \sim 19 \cdot 10^3$  с). Как следует из рис. 1, а, время переходного процесса составляет порядка 1600 с. На люминесцентном экране при этом наблюдалось яркое пятно,

соответствующее профилю светового пучка. При выключении света происходит спад эмиссии до фонового значения с временем релаксации  $t \sim 240$  с.

Эмиссионный эффект с  $Z^-$ -среза не наблюдался. При больших интенсив-

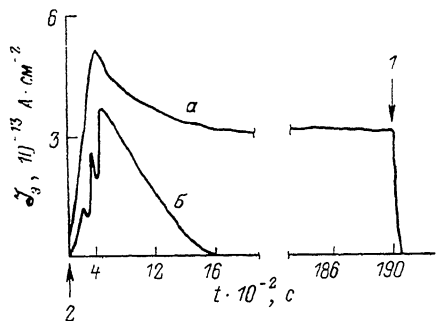


Рис. 1. Временная зависимость плотности эмиссионного тока в условиях АФ-эффекта с  $Z^+$ - (а) и  $Y$ -среза (б).

1 — выключение, 2 — включение.

ностях света, начиная с  $I \sim 1.3$  Вт·см $^{-2}$ , регистрировались отдельные вспышки тока эмиссии, обусловленные электрическим пробоем на поверхности образца. Наличие поверхностных разрядов отмечалось и с  $Z^+$ -среза. Измерение эмиссионного тока с  $Y$ -среза показало, что при тех же условиях освещения (лазерный пучок проецировался в центр грани) эмиссионно-активным является ребро  $Y$ -грани, принадлежащее также полярному  $Z^+$ -срезу. Кинетика эмиссионного тока с  $Y$ -среза представлена на рис. 1, б. После включения света эмиссионный ток нарастает, достигает максимума, и затем происходит медленный спад до полного исчезновения эмиссии. Из сопоставления кривых а и б (рис. 1) видно, что длительность переходного процесса для  $Z^+$ -среза практически совпадает со временем существования эмиссии с  $Y$ -среза. Изменение интенсивности света в пределах  $0.025-3.3$  Вт·см $^{-2}$  приводит к вариации стационарного значения эмиссионного тока от  $5.5 \cdot 10^{-15}$  до  $6.7 \cdot 10^{-12}$  А·см $^{-2}$ . Эта люкс-амперная характеристика эмиссии сугубо нелинейна (рис. 2): при малых и средних плотностях мощности до  $1.2$  Вт·см $^{-2}$  эмиссионный ток резко нарастает и затем стремится к насыщению. Аналогичный характер имеет зависимость энергии эмиттируемых электронов от интенсивности света (рис. 2). Максимальное значение энергии  $W_e$  при  $I=2.7$  Вт·см $^{-2}$  составило  $1.8$  кэВ.

Исходя из условий проведения эксперимента, а именно отсутствия внешнего фотоэффекта; температуры, много меньшей температуры термоэлектронной эмиссии, можно сделать вывод, что наблюдаемый эмиссионный эффект имеет полевую природу. Так как методически входная плоскость детектора электронов имеет нулевой потенциал, источником поля является заряд, находящийся вблизи поверхности сегнетоэлектрика. Наблюдение эффекта в течение длительного интервала времени  $t=19 \times 10^3$  с (рис. 1) и только при фотоактивном освещении указывает на то, что поле, вызывающее эмиссию электронов, формируется за счет развития АФ-эффекта. Известно [1-3], что АФ-эффект наблюдается в двух режимах — фототока и фотонапряжений. Рассматриваемый в настоящей работе

режим является промежуточным, так как образование вблизи поверхности заряда и поля имеет черты режима фотонапряжений, но существование тока эмиссии и, значит, наличие замкнутой цепи характерно для режима фототока.

Переходный процесс (рис. 1, а) обусловлен суммарным действием пироэлектрического и фотовольтаического полей. Это подтверждается существованием в течение того же интервала времени эмиссии электронов с  $Y$ -границы. Согласно [2, 12], неполяризованный свет не может вызывать фотонапряжений на  $Y$ -срезах для кристаллов ниобата лития. Кроме того, на люминесцентном экране было видно, что эмиссионно-активным для  $Y$ -среза является ребро  $Z^+$ -среза. Известно, что эмиссия из пироэлектриков униполярна и наблюдается с  $Z^+$ -среза только при нагреве [8].

Униполярность характерна и для эмиссии в условиях АФ-эффекта. Действительно, экзоэмиссия как длительный стационарный эффект имеет место только для  $Z^+$ -среза и отсутствует для противоположной грани. В результате возбуждения светом электронов с донорных центров  $Fe^{2+}$

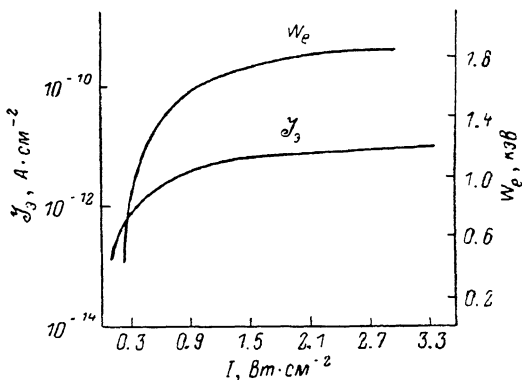


Рис. 2. Зависимость плотности эмиссионного тока  $J_3$  и энергии электронов  $W_e$  от интенсивности света.

происходит их асимметричный выброс в зону проводимости. Направленный поток электронов вдоль полярной оси формирует вблизи  $Z^+$ -поверхности отрицательный объемный заряд, а вблизи  $Z^-$ -положительный. Таким образом, как и для пиро-, пьезоэффекта, переключения поляризации [8-10], полевая экзоэмиссия в условиях АФ-эффекта имеет место только с отрицательно заряженной поверхности. При этом, как показано в [13], максимум плотности отрицательного заряда должен находиться не на геометрической поверхности, а в глубине. Эмиссия электронов происходит из диэлектрического слоя, находящегося на поверхности кристалла. Сформированный в результате АФ-эффекта на  $Z^+$ -срезах отрицательный заряд, локализованный в освещенной области, является источником полей  $E_0$  внутри кристалла, в диэлектрическом слое  $E_c$  и вне кристалла  $E_b$  (рис. 3). Причем поле  $E_0$  будет тормозящим для электронов, а поля  $E_c$  и  $E_b$  ускоряющими. Действие полей  $E_c$  и  $E_b$  на электроны принципиально различно. Поле в диэлектрическом слое  $E_c$  может «разогревать» электроны, обеспечивая надбарьерный эффект, а поле  $E_b$  деформирует и сужает барьер на границе кристалл—вакуум, создавая условия для туннельной эмиссии. В обоих случаях электрон, эмиттирующийся из кристалла, будет ускоряться полем  $E_b$  в вакуумной промежутке кристалл—детектор электронов и его энергия будет соответствовать фотовольтаическому потенциалу поверхности. Как следует из рис. 2,  $W_{e, \max} \sim 1.8 \cdot 10^3$  эВ. Тогда, считая поле  $E_b$  в зазоре однородным, получим для заданного эксперимента зазора  $l=10$  мкм,  $E_b=1.8 \cdot 10^6$  В·см<sup>-1</sup>. Учтем, что диэлектрическая проницаемость слоя порядка 5-10 [1], что дает  $E_c \sim 10^5$  В·см<sup>-1</sup>. а  $E_0 \sim 10^4$  В·см<sup>-1</sup> ( $\epsilon \sim 50$ ).

Рассмотрим «разогрев» электронов полем  $E_c$  в диэлектрическом слое. Здесь возможны два варианта: 1) образование «коллектива» электронов, квазиизолированного от решетки, с температурой, значительно превышающей решеточную; 2) разогрев отдельных электронов. Известно, что концентрация термализованных свободных зонных электронов в кристаллах типа  $\text{LiNbO}_3$  с сильной электрон-фононной связью пренебрежимо мала по отношению к электронам, находящимся в поляронном состоянии [14]. Кроме того, для образования «коллектива» электронов необходимо, чтобы время электрон-электронного взаимодействия было значительно меньше времени электрон-фононного. В исследованных кристаллах наблюдается обратная иерархия времен [14, 15]. По оценке [15], длина свободного пробега неравновесных электронов в ниобате лития  $\lambda_e = 2 \cdot 10^{-7}$  см; тогда энергия, приобретаемая электроном в слое, будет  $W_e = \lambda_e E_c = 0.02$  эВ, что недостаточно для надбарьерного прохождения. Следует заметить, что в случае надбарьерного прохождения электронов можно было наблюдать приближительное равенство между эмиссионным и фотовольтаическим токами.

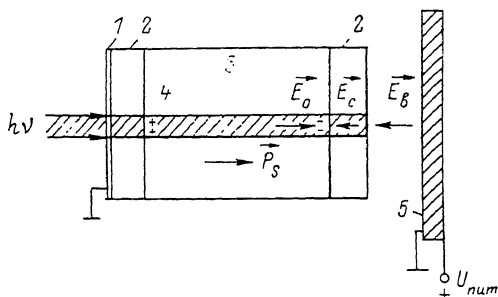


Рис. 3. Распределение электрических полей при АФ-эффекте.

1 — прозрачный электрод, 2 — диэлектрический слой, 3 — кристалл, 4 — луч света, 5 — детектор электронов.

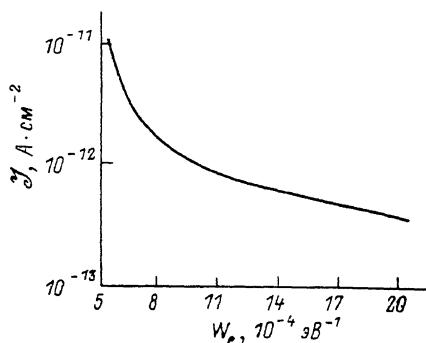


Рис. 4. ВАХ при АФ-эффекте.

Однако проведенное сравнение с данными работ, рассмотренными в обзоре [3], указывает на различие в величине эмиссионного  $J_e$  и фотовольтаического  $J_\phi$  токов в  $10^3$ — $10^4$  раз. Кроме того, зависимость  $J_e = f(I)$  (рис. 2) нелинейна в отличие от линейных люкс-амперных характеристик фотовольтаического тока [3]. Линейными являются также ВАХ для АФ-эффекта [3]. В нашем случае ВАХ экзоэмиссии, полученная по данным из рис. 2, нелинейна (рис. 4) и соответствует ВАХ автоэмиссии высокоомных полупроводников [16]. Все это позволяет сделать вывод, что наиболее вероятным является туннельный механизм эмиссии за счет поля  $E_B$ . В этой эмиссии могут участвовать четыре группы электронов: а) электроны, находящиеся в поляронной зоне и б) в зоне поверхностных состояний; в) электроны, локализованные в минимумах случайного потенциала модулированного дна зоны проводимости; г) неравновесные зонные электроны, возбужденные светом. Прозрачность барьера для электронов оценивалась по известному соотношению [16]

$$D(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}}{3} \frac{m^{1/2}}{eE_B \hbar} (\psi - \varepsilon)^{3/2} v \left(\frac{\delta\Phi}{\psi - \varepsilon}\right)\right), \quad (1)$$

где  $E_B$  определено из энергии эмиттируемых электронов и составляет  $1.8 \cdot 10^8$  В·см<sup>-1</sup>;  $(\psi - \varepsilon)$  — глубина уровня, с которого туннелирует электрон. По оценкам, расстояние по энергетической шкале до дна зоны проводимости для электронов поляронной зоны [17], зоны поверхностных состояний [18] примерно одинаково и составляет 0.15—0.2 эВ. Такого же уровня достигает и глубина модуляции дна зоны проводимости [15].

С учетом данных [19] по определению величины потенциального барьера на границе кристалл—вакуум величину  $(\psi - \varepsilon)$  для  $Z^+$ -среза можно взять порядка 0.4 эВ, и тогда прозрачность барьера будет составлять для электронов групп «а»—«в»  $D \sim 10^{-4}$ .

В то же время для неравновесных зонных электронов, у которых  $(\psi - \varepsilon)$  как минимум на 0.2 эВ меньше, чем для других групп электронов, прозрачность барьера  $D \sim 1$ . Принимая во внимание отношение  $\mathcal{J}_y/\mathcal{J}_z = 10^3 \div 10^4$ , можно заключить, что наиболее вероятным является вклад в эмиссию первых трех групп электронов. Неравновесные электроны в описываемом явлении формируют заряд и поле, создающие электропучковую эмиссию.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука, 1979. 408 с.
- [2] Белиничер В. И., Стурман В. И. УФН, 1980, т. 130, № 3, с. 415—458.
- [3] Фридкин В. М., Попов Б. Н. УФН, 1978, т. 126, № 4, с. 657—671.
- [4] Розенман Г. И., Бойкова Е. И., Севостьянов М. А., Томашпольский Ю. Я. Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 27, № 5, с. 271—274.
- [5] Розенман Г. И., Бойкова Е. И. ФТТ, 1978, т. 20, № 8, с. 2498—2500.
- [6] Розенман Г. И., Бойкова Е. И. ФТТ, 1980, т. 22, № 1, с. 211—213.
- [7] Fridkin V. M., Boikova E. I., Popov B. N., Rosenman G. I. Phys. St. Sol. (a), 1978, vol. 50, N 1, p. K255—K259.
- [8] Розенман Г. И., Рез И. С., Чепелев Ю. Л., Ангерт Н. Б. ФТТ, 1980, т. 22, № 11, с. 3466—3469.
- [9] Розенман Г. И., Печорский В. И. Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 6, № 24, с. 1531—1533.
- [10] Розенман Г. И., Озаткин В. А., Чепелев Ю. Л., Шур В. Я. Письма в ЖЭТФ, 1984, т. 39, № 9, с. 397—399.
- [11] Розенман Г. И., Рез И. С., Печорский В. И. и др. ЖТФ, 1981, т. 51, № 7, с. 1564—1566.
- [12] Фридкин В. М., Магомедов Р. М. Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 30, № 11, с. 723—726.
- [13] Розенман Г. И., Печорский В. И. ФТТ, 1983, т. 25, № 3, с. 888—890.
- [14] Бурсиан Э. В. Нелинейный кристалл. Титанат бария. М.: Наука, 1974. 295 с.
- [15] Малиновский В. К., Стурман В. И. ФТТ, 1980, т. 22, № 12, с. 3678—3683.
- [16] Фишер Р., Нойман Х. Автоэлектронная эмиссия полупроводников. М.: Наука, 1971. 214 с.
- [17] Розенман Г. И., Печорский В. И., Чепелев Ю. Л. и др. Phys. St. Sol. (b), 1983, vol. 120, N 2, p. 667—670.
- [18] Розенман Г. И., Boikova E. I., Cherelev Yu. L. Phys. St. Sol. (a), 1982, vol. 69, N 1, p. K173—K177.
- [19] Бойкова Е. И., Розенман Г. И. ФТТ, 1978, т. 20, № 11, с. 3425—3427.

Уральский лесотехнический  
институт им. Ленинского комсомола  
Свердловск

Поступило в Редакцию  
16 ноября 1987 г.  
В окончательной редакции  
16 февраля 1988 г.