

Аномально высокие фотонапряжения в молибдате тербия

© Б.К. Пономарев, И.А. Корнев*, В.Д. Негрий, Г.М. Виздрик, Б.С. Редькин

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Новгородский государственный университет,
173003 Новгород, Россия

(Поступила в Редакцию 22 октября 1997 г.)

При комнатной температуре излучение лазера с длиной волны $\lambda_1 = 4880 \text{ \AA}$ индуцирует в молибдате тербия $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ электрическую поляризацию, которая сохраняется в течение нескольких суток после выключения излучения. Знак фотоиндуцированной поляризации совпадает со знаком спонтанной поляризации. При мощности излучения 0.5 W и экспозиции 4.5 h фотоиндуцированная поляризация превосходит спонтанную поляризацию на порядок. Соответствующее электрическое поле составляет $2.5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$. Под действием излучения с $\lambda_1 = 4880 \text{ \AA}$ молибдат тербия люминесцирует в зеленой части спектра в окрестности $\lambda_2 \approx 5425 \text{ \AA}$. Квантовый выход люминесценции составляет 20% .

Эффект аномально высоких фотонапряжений (АФН-эффект) наблюдался экспериментально в ряде сегнетоэлектриков: $\text{SbSI}_{0.35}\text{Br}_{0.65}$, BaTiO_3 , LiNbO_3 , SbNbO_3 , KNbO_3 , $\alpha\text{-LiIO}_3$ [1–6]. При освещении монокристаллического образца с разомкнутыми электродами в собственной или примесной зоне поглощения в кристалле возникало внутреннее электрическое поле напряженностью порядка $(10^3 - 10^5) \text{ V/cm}$.

Наибольшее значение фотоиндуцированного поля $E \approx 10^5 \text{ V/cm}$ было получено в LiNbO_3 [3].

В настоящей работе исследован АФН-эффект в метастабильной орторомбической сегнетоэлектрической β' -фазе молибдата тербия $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$. Монокристалл $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ был выращен методом Чохральского. Методика выращивания описана в [7]. Образцы представляли собой полированные прямоугольные параллелепипеды размером $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$. Квадратные грани образцов были перпендикулярны полярной оси [001], вдоль которой направлена спонтанная электрическая поляризация. Стороны квадратных граней были параллельны осям [110] и $[1\bar{1}0]$. Измерялась разность потенциалов между гранями (001). Измерения выполнены при помощи электрометра Cary-31. Его входное сопротивление постоянному току было не менее $10^{14} \Omega$. Для предотвращения перегрузки электрометра образец шунтировался дополнительной емкостью. При емкости образца $C_{\text{sample}} = 0.36 \cdot 10^{-12} \text{ F}$ дополнительная емкость была равна $C_{\text{add}} = 6.46 \cdot 10^{-9} \text{ F}$. Фотоиндуцированная разность потенциалов уменьшалась при этом в 18000 раз. Постоянная времени входной цепи электрометра была порядка 10^2 часов. При измерениях использовались прижимные латунные и напыленные алюминиевые контакты.

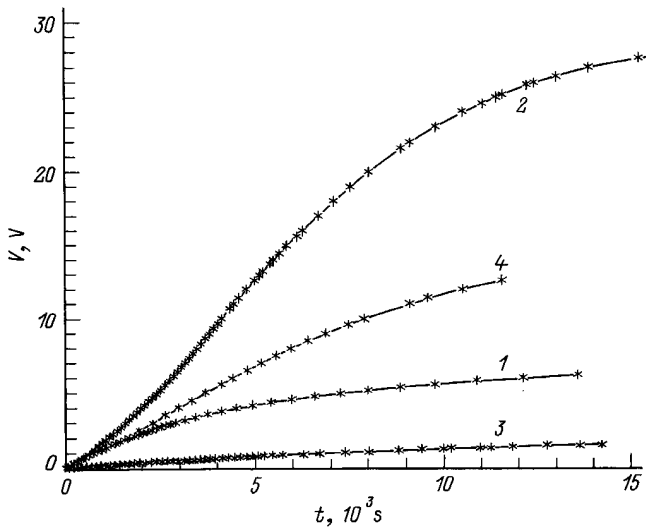
Перед измерениями образец монодоменизировался по методике, описанной в [8]. Значение спонтанной поляризации P_s при комнатной температуре, а также вид температурной зависимости $P_s(T)$ соответствовали литературным данным.

В процессе измерений образец находился в медном контейнере с двойными стенками. Контейнер выпол-

нял функции электростатического экрана и термостата. Внутри контейнера находился нагреватель. В стенках контейнера имелись отверстия для входа и выхода луча лазера. Описанная конструкция позволяла измерять электрическую поляризацию в температурном интервале от комнатной до 220°C . Температура измерялась при помощи термопары хромель–алюмель. Мощность излучения лазера составляла 0.5 W . Длина волны излучения была равна 4880 \AA . Это соответствовало собственному поглощению $\text{Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ за счет дипольно запрещенных переходов ${}^7F_6 \Rightarrow {}^5D_4$ [9]. Луч лазера был параллелен орторомбической оси [110] и проходил по середине образца на равных расстояниях от граней (001). Плоскость поляризации излучения лазера была перпендикулярна граням (001). При такой мощности и длине волны излучения равновесная температура образца в контейнере при выключенном нагревателе составляла около 40°C . Равновесное значение температуры было определено экспериментально до начала измерений фотоиндуцированного напряжения.

Перед началом измерений закороченный образец нагревался при помощи нагревателя до 40°C в отсутствие излучения. Когда устанавливалась указанная температура, включалось излучение, нагреватель выключался, закорачивающий контакт размыкался и образец подключался к электрометру. Таким образом, измерения проводились в условиях теплового равновесия между образцом и излучением. Тем самым был исключен вклад пироэлектрического эффекта. Измеряемая разность потенциалов $V(t)$ в момент времени t была пропорциональна фотоиндуцированной электрической поляризации образца $P_{\text{ind}}(t) = P(t) - P(t_0)$. Здесь P — электрическая поляризация, t_0 — время начала измерений. Результаты измерений изображены на рисунке. Различные кривые измерены при одной и той же температуре 40°C и при различных формах поперечного сечения луча лазера.

Кривая I измерена при освещении образца нефокусированным лучом, поперечное сечение которого имело форму круга диаметром $\approx 1 \text{ mm}$. Видно, что освещение образца создавало между его гранями



Зависимости фотонапряжения в $Tb_2(MoO_4)_3$ от времени при различных формах сечения луча лазера. 1 — круг диаметром 1 mm, 2 — полоса шириной 0.1 mm и длиной 2 mm, параллельная оси кристалла [001], 3 — аналогично измерениям кривой 2, но полоса перпендикулярна оси [001]; 4 — аналогично кривой 2.

(001) возрастающую со временем разность потенциалов $V(t)$. По измеренной величине $V(t)$ была определена усредненная по объему образца фотоиндуцированная электрическая поляризация $P_{ind}(t)$ при помощи соотношения $P_{ind}(t) = [V(t) \cdot (C_{sampl} + C_{add})]/S$. Здесь $S = 0.09 \text{ cm}^2$ — площадь (001) граней образца, между которыми измерялась разность потенциалов $V(t)$. Скорость роста разности потенциалов уменьшалась во временем. После освещения образца в течение 4 часов напряжение составляло 6.2 V. Оно соответствовало значению $P_{ind} = 445 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$, что в два с половиной раза превосходило значение спонтанной поляризации $Tb_2(MoO_4)_3$ при комнатной температуре $P_s = 187.5 \cdot 10^9 \text{ C/cm}^2$ [10]. Знак фотоиндуцированной поляризации совпадал со знаком спонтанной поляризации. После выключения света величина $V(t)$ оставалась почти постоянной: в течение суток она уменьшалась на несколько процентов. После закорачивания фотополяризованного образца температурная зависимость его спонтанной поляризации $P_s(T)$ отличалась от исходной не более чем на несколько процентов. Излучение с длиной волны $\lambda_1 = 4880 \text{ \AA}$ возбуждало в $Tb_2(MoO_4)_3$ интенсивную люминесценцию в зеленой части спектра в окрестности $\lambda_2 \approx 5425 \text{ \AA}$. Квантовый выход в люминесценции составлял $\approx 20\%$.

При измерении кривой 2 луч лазера был сфокусирован при помощи цилиндрической линзы. Сечение луча имело форму узкой полоски. Эта полоска имела ширину около 0.1 mm, длину около 2 mm, была ориентирована вдоль полярной оси кристалла [001] и проходила через середину грани (110), почти касаясь своими концами граней образца (001). Видно, что при такой фокусировке луча P_{ind} растет быстрее, чем в отсутствие фокуси-

ровки. После освещения образца в течение 4.5 часов напряжение на входе электрометра достигло 28 V. Это соответствовало $P_{ind} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$, что на порядок превосходило спонтанную поляризацию.

При измерении кривой 3 сечение луча представляло собой полоску, параллельную граням образца (001) и расположенную посередине грани образца (110). Видно, что при такой ориентации светового пятна P_{ind} возрастает со временем значительно медленнее, чем в двух предыдущих случаях.

При измерении кривой 4 световое пятно было ориентировано так же, как при измерении кривой 2. Сравнение кривых 2 и 4 показывает, что эффект зависит от предшествующих облучений образца.

Из кривых рисунка можно найти значения фототока при помощи соотношения $i(t) = -(C_{sampl} + C_{add})(dV/dt)$. Значения тока в момент включения освещения составляют $i \approx 10^{-11} \text{ A}$. Значение тока зависит от расстояния между освещенным пятном и электродами: чем больше расстояние, тем меньше ток.

Достигнутое нами значение фотоиндуцированного поля $E_{ind} = 2.5 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ на два порядка превосходит значение $E_{ind} = 1.05 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$ для $SbSi_{0.35}Br_{0.65}$ из работы [1] и на порядок превосходит значение $E_{ind} = 10^5 \text{ V/cm}$ для $LiNbO_3$ [3]. В работе [3] значение E_{ind} получено путем прямых измерений. В данной работе и в работе [1] значения E_{ind} определялись по измеренным значениям фотополяризации P_{ind} при помощи соотношения $E_{ind} = 4\pi P_{ind}/\epsilon$. Значения ϵ составляют 10 для $Tb_2(MoO_4)_3$ [11] и $2 \cdot 10^3$ для $SbSi_{0.35}Br_{0.65}$ [1].

Согласно [12], возможны две причины возникновения АФН-эффекта: 1) фотовольтаический эффект; 2) переходные фототоки.

Фотовольтаический эффект состоит в том, что при однородном освещении однодоменного монокристалла сегнетоэлектрика в нем протекает стационарный ток (фотовольтаический ток), который может быть связан с асимметрией распределения потенциала примесных центров. Благодаря этой асимметрии при фотовозбуждении примесного центра происходит асимметричный выброс электрона в зону проводимости, что и вызывает стационарный ток. В нашем случае роль таких центров могут играть ионы Tb^{3+} . Асимметричное распределение потенциала рассматриваемых центров приводит также к их перемещению в случае их ионизации (франк-кондоновская релаксация). Этот механизм также дает свой вклад в стационарный фотовольтаический ток.

АФН-эффект в сегнетоэлектриках может быть связан не только со стационарным фотовольтаическим током, но и с переходными фототоками. Согласно [12] переходные фототоки могут возникать за счет экранирования спонтанной поляризации неравновесными носителями и за счет влияния неравновесных носителей на величину спонтанной поляризации.

Присутствие переходных фототоков в нашем эксперименте очевидно из зависимостей $V(t)$. Производная

dV/dt , пропорциональная фототоку, при больших значениях t убывает. Такое поведение типично для переходного тока. Однако природа этого переходного тока неясна. Если бы наблюдаемые значения $V(t)$ были связаны с влиянием неравновесных носителей на величину спонтанной поляризации $P_s(T)$, то длительное существование величины $V(t)$ на облученном незакороченном образце после выключения освещения означало бы, что фотоиндуцированная поляризация P_{ind} равна изменению спонтанной поляризации $\Delta P_s(T)$, индуцированному неравновесными носителями. Но в таком случае при измерениях температурной зависимости спонтанной поляризации образца после его облучения и закорачивания получилась бы кривая $P_{sind}(T) = P_s(T) + \Delta P_s(T) = P_s(T) + P_{ind}$, которая отличалась бы от исходной кривой $P_s(T)$ на величину фотоиндуцированной поляризации $\Delta P_s(T) = P_{ind}$. Как отмечалось выше, P_{ind} превосходит $P_s(T)$ на порядок. Наши измерения температурной зависимости спонтанной поляризации образца после его облучения и закорачивания показали, что кривая $P_{sind}(T)$ отличается от исходной кривой $P_s(T)$ не более чем на несколько процентов. Следовательно, $\Delta P_s(T) \ll P_{ind}$ и измеренный эффект не связан с влиянием неравновесных носителей на величину спонтанной поляризации.

Экранирование спонтанной поляризации P_s не может привести к возникновению наблюдаемых значений P_{ind} по двум причинам: 1) экранирование P_s не может изменить поляризацию образца на величину, превосходящую P_s ; 2) знак P_{ind} при экранировании P_s должен быть противоположен знаку P_s . Отсюда следует, что природа переходных токов в нашем эксперименте отличается от описанной в [12]. Для решения вопроса о стационарных токах необходимы дополнительные измерения, которые находятся в стадии подготовки.

Авторы выражают свою признательность В.В. Кведеру и В.В. Сеницыну за полезные обсуждения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Международной ассоциации содействия сотрудничеству с учеными СНГ (INTAS, проект № 94-0935), Международного научного фонда (ISF) совместно с Российским правительством (проект № JEF100) и Фонда стипендий президента РФ.

Список литературы

- [1] А.А. Греков, М.А. Малицкая, В.Д. Спицына, В.М. Фридкин. Кристаллография **15**, 3, 500 (1970).
- [2] Т.Р. Волк, А.А. Греков, Н.А. Косоногов, В.М. Фридкин. ФТТ **14**, 11, 3214 (1972).
- [3] A.M. Glass, D. von der Linde, T.J. Negran. Appl. Phys. Lett. **25**, 4, 233 (1974).
- [4] К.А. Верховская, А.Н. Лобачев, Б.Н. Попов, В.И. Пополитов, В.Ф. Пескин, В.М. Фридкин. Письма в ЖЭТФ **23**, 9, 522 (1976).
- [5] V.M. Fridkin, B.N. Popov, K.A. Verkhovskaya. Phys. Stat. Sol. (a) **39**, 1, 193 (1977).
- [6] А.Р. Погосян, Е.М. Уюкин, А.П. Леванюк, Г.Ф. Добржанский. ФТТ **23**, 11, 3280 (1981).
- [7] B.S. Red'kin, V.N. Kurlov, I.S. Pet'kov, S.N. Rossolenko. J. Cryst. Growth **104**, 1, 77 (1990).
- [8] Б.К. Пономарев, С.А. Иванов, Б.С. Редькин, В.Н. Курлов. Письма в ЖЭТФ **55**, 6, 353 (1992).
- [9] B.K. Ponomarev, J. Zeman, G. Martinez, A.G.M. Jansen, P. Wyder, A.K. Zvezdin, V.D. Negrii, B.S. Red'kin. Magnetoelectric Interaction in Crystals. III Int. Conf. Novgorod (1996). P. 39.
- [10] H.J. Borchard, P.E. Bierstedt. J. Appl. Phys. **38**, 5, 2057 (1967).
- [11] E.T. Keve, S.C. Abrahams, K. Nassau, A.M. Glass. Solid State Commun. **8**, 19, 1517 (1970).
- [12] В.М. Фридкин. Фотосегнетоэлектрики. Наука, М. (1979).