

16,03

## Приповерхностное возбуждение нестационарной фотоэдс в кристалле $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

© М.А. Брюшинин, И.А. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mb@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 27 сентября 2023 г.

В окончательной редакции 27 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 ноября 2023 г.

Релаксорный сегнетоэлектрик  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  исследуется методом нестационарной фотоэдс на длине волны света  $\lambda = 457 \text{ nm}$ . Данная длина волны соответствует краю поглощения света кристаллом, приводя к приповерхностной диффузионной записи зарядовых решеток и соответствующему приповерхностному возбуждению сигнала нестационарной фотоэдс. Амплитуда сигнала зависит от частоты фазовой модуляции света, интенсивности и пространственной частоты интерференционной картины. Путем анализа данных зависимостей оцениваются фотоэлектрические параметры кристалла — тип, величина и время релаксации фотопроводимости, а также диффузионная длина носителей заряда.

**Ключевые слова:** нестационарная фотоэдс, фотопроводимость, релаксорный сегнетоэлектрик.

DOI: 10.61011/FTT.2024.01.56952.216

### 1. Введение

Для релаксорных сегнетоэлектриков (релаксоров) со структурой перовскита, в том числе для кристалла  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PNN), характерен фазовый переход, охватывающий широкую область температур [1]. Благодаря своим уникальным электрическим характеристикам, материалы на основе релаксорных сегнетоэлектриков находят применение в электронике [2]. Для продвижения релаксоров как материалов оптики и оптоэлектроники требуется изучение их фотоэлектрических свойств. Помимо стандартных методов исследования полупроводников [3] существуют методики, использующие принципы динамической голографии [4], в частности, метод нестационарной фотоэдс.

Эффект нестационарной фотоэдс проявляется в виде переменного тока, возникающего в полупроводнике при освещении колеблющейся интерференционной картиной [5]. Ток возникает из-за периодических смещений решетки носителей заряда зоны проводимости (валентной зоны) относительно решетки поля пространственного заряда, сосредоточенного на ловушечных центрах. В возбуждении тока задействованы процессы генерации электронов в зону проводимости и/или валентную зону, перенос заряда вследствие дрейфа и диффузии, захват на ловушки. Это позволяет определять целый набор фотоэлектрических параметров материала (тип, величину и время релаксации проводимости, диффузионную длину носителей заряда, концентрацию примесных центров), измеряя соответствующие характеристики нестационарной фотоэдс.

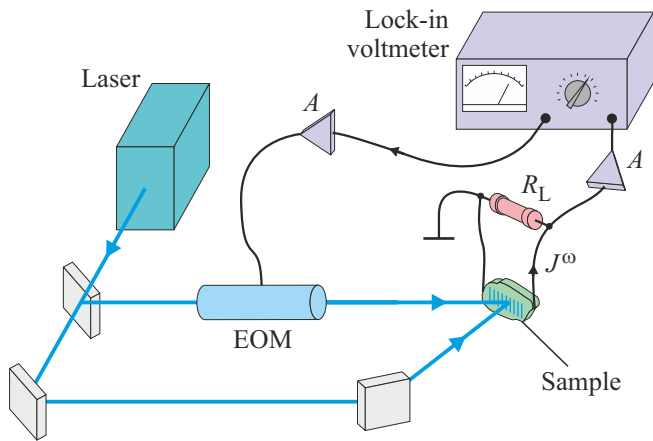
В предыдущей работе были проведены исследования нестационарной фотоэдс в кристалле PNN в красном свете [6]. Целью данной работы является исследова-

ние эффекта на длине волны, соответствующей краю поглощения света данным материалом ( $\lambda = 457 \text{ nm}$ ). Предполагается, что использование коротковолнового излучения, позволит получить большие амплитуды сигнала, что может оказаться полезным для практического применения материала.

### 2. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Излучение одночастотного лазера с длиной волны  $\lambda = 457 \text{ nm}$  и мощностью  $P_{out} = 200 \text{ mW}$  попадает в интерферометр, где разделяется на два луча. Лучи направляются на исследуемый образец под определенным углом, формируя интерференционную картину с заданными интенсивностью  $I_0$ , пространственной частотой  $K$  и контрастом  $m = 0.39$ . Один из лучей пропускается через электрооптический модулятор, осуществляющий синусоидальную фазовую модуляцию света с амплитудой  $\Delta = 0.51$  и частотой  $\omega$ . В результате такой модуляции интерференционная картина становится колеблющейся. Нестационарная фотоэдс приводит к появлению переменного напряжения на нагрузочном сопротивлении  $R_L = 100 \text{ k}\Omega \dots 2.0 \text{ G}\Omega$ , которое затем усиливается и измеряется селективным (lock-in) вольтметром. При расчетах амплитуды тока учитывается емкость кристалла и входная емкость предусилителя  $C_{cr} + C_{in} = 4.4 \text{ pF}$ .

Для прямого измерения фотопроводимости образца используется стандартная методика с амплитудно-модулированным светом [3]. В этом случае на образец подается постоянное напряжение  $U_{ext} = 600 \text{ V}$ , глубина синусоидальной амплитудной модуляции света составляет  $m_{am} = 0.44$ .



**Рис. 1.** Экспериментальная установка для исследования нестационарной фотоэдс. EOM — электрооптический модулятор, A — усилитель.

В работе используется образец  $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ , ранее исследованный нами на длине волны  $\lambda = 660 \text{ nm}$  [6]. Размеры образца —  $1.2 \times 1.0 \times 0.25 \text{ mm}$ , обработка поверхностей не производилась. На боковые поверхности ( $1.0 \times 0.25 \text{ mm}$ ) нанесены электроды серебряной токопроводящей пастой.

### 3. Экспериментальные результаты

Для успешной постановки эксперимента с измерением нестационарной фотоэдс и для интерпретации результатов полезно провести предварительные стандартные измерения отклика фотопроводимости на амплитудно-модулированный свет. На рис. 2 показаны частотные зависимости отклика, измеренные при двух средних интенсивностях света. Обращает на себя внимание отсутствие спада сигнала в высокочастотной области. Это значит, что время релаксации фотопроводимости должно быть  $\tau < 1 \mu\text{s}$ , а возбуждение нестационарной фотоэдс в этом же частотном диапазоне должно проходить в условиях квазистационарной проводимости.

В теории фотопроводимость образца определяется по значениям отклика в области низких частот:

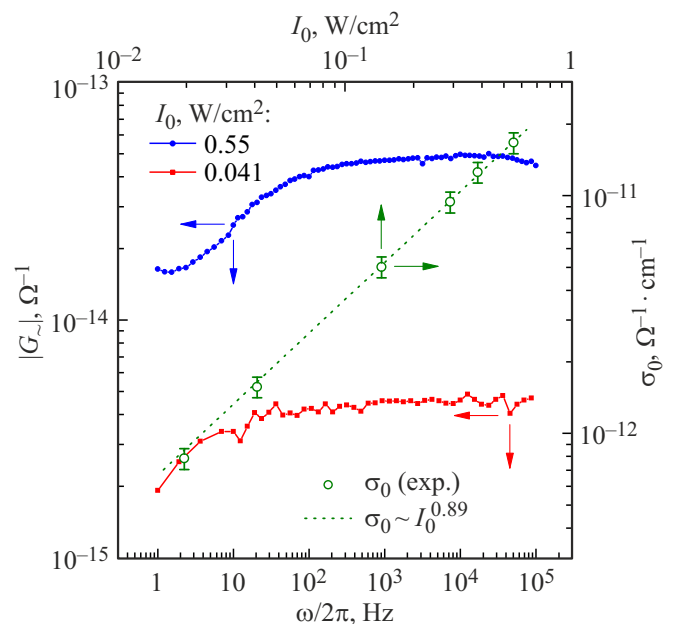
$$G_0 = R_0^{-1} = m_{am}^{-1} \lim_{\omega \rightarrow 0} |G_{\sim}(\omega)| \quad [3].$$

В области низких частот наблюдается спад сигнала, вероятно, обусловленный неравномерностью освещения образца и неравномерностью поля вблизи блокирующего электрода, поэтому в качестве низкочастотного предела мы берем значение отклика на частотно-независимом участке ( $\omega/2\pi = 10 \text{ kHz}$ ). Рассчитанные значения удельной фотопроводимости  $\sigma_0$  в зависимости от интенсивности света приведены на рис. 2. При расчетах в качестве оценки толщины фотопроводящего слоя взято обратное значение коэффициента поглощения света  $\alpha^{-1} = 0.082 \text{ mm}$  [6]. Зависимость  $\sigma_0(I_0)$  оказалась

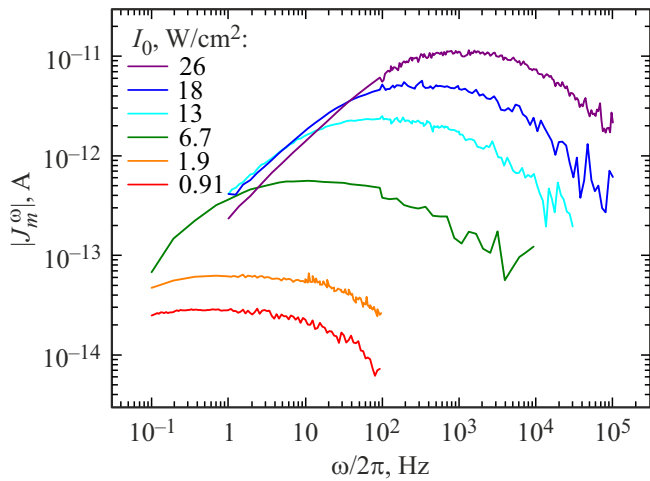
примерно линейной  $\sigma_0 \propto I_0^{0.89}$ , что свидетельствует о линейности процессов генерации и рекомбинации носителей заряда.

Переходя к экспериментам с нестационарной фотоэдс, прежде всего следует отметить ожидаемое увеличение амплитуды сигнала, возбуждаемого коротковолновым излучением ( $\lambda = 457 \text{ nm}$ ), по сравнению с предыдущими измерениями в области красного света [6]. Отношение сигнал/шум достигает 50 dB, что дает возможность уверенно детектировать сигнал в сравнительно широких диапазонах измерения частоты фазовой модуляции, интенсивности и пространственной частоты. Фаза сигнала нестационарной фотоэдс соответствует дырочному типу фотопроводимости материала.

На рис. 3 представлены частотные зависимости амплитуды нестационарной фотоэдс. В целом, сигнал демонстрирует поведение характерное для рассматриваемого эффекта. Зависимости имеют частотно-независимый участок, а также участки роста и спада на низких и высоких частотах. В низкочастотной области решетки фотопроводимости и пространственного заряда отслеживают смещения интерференционной картины, между решетками сохраняется фазовый сдвиг  $\pi/2$ , что отражается в малости возбуждаемого тока. При увеличении частоты решетка пространственного заряда становится практически неподвижной, амплитуда пространственных сдвигов между решетками увеличивается, результирующий ток достигает максимума. При дальнейшем увеличении частоты решетка фотопроводимости также становится неподвижной, амплитуда относительных пространственных сдвигов решеток вновь становится малой, ток уменьшается.



**Рис. 2.** Частотные зависимости отклика фотопроводимости и зависимость удельной фотопроводимости от интенсивности света. PNN,  $\lambda = 457 \text{ nm}$ .



**Рис. 3.** Частотные зависимости амплитуды нестационарной фотоэдс. PNN,  $\lambda = 457 \text{ nm}$ ,  $K = 0.31 \mu\text{m}^{-1}$ .

Перечисленные участки частотной зависимости разделены так называемыми частотами среза, определяемыми по спаду амплитуды сигнала в  $\sqrt{2}$  раз от максимального значения. В высокоомных материалах первая частота среза определяется временем максвелловской релаксации  $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma_0$  [4]:

$$\omega_1 = [\tau_M(1 + K^2 L_D^2)]^{-1}, \quad (1)$$

где  $L_D$  — диффузионная длина носителей заряда, дырок для исследуемого кристалла,  $\epsilon = 1600$  — диэлектрическая проницаемость материала [1],  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная. Вторая частота среза определяется временем релаксации фотопроводимости  $\tau$  [5]:

$$\omega_2 = (1 + K^2 L_D^2)/\tau. \quad (2)$$

Данная особенность эффекта используется для определения фотоэлектрических параметров материала:

$$\sigma_0 = (1.1 \dots 160) \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (I_0 = 6.7 \dots 26 \text{ W/cm}^2)$$

и

$$\tau = 16 \dots 0.020 \text{ ms} \quad (I_0 = 0.91 \dots 26 \text{ W/cm}^2).$$

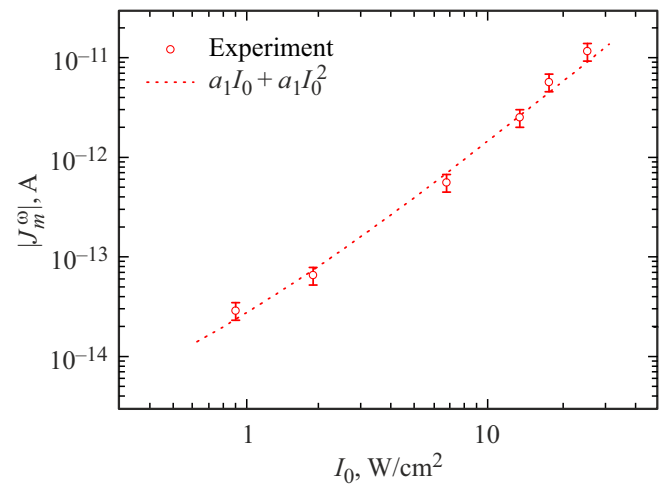
С ростом интенсивности света происходит увеличение максимальной амплитуды нестационарной фотоэдс  $J_m^\omega$ , сопровождаемое сдвигом максимума в область высоких частот. Само по себе увеличение амплитуды сигнала вполне ожидаемо, как и для большинства фотоэлектрических явлений. Однако, зависимость максимальной амплитуды от интенсивности оказалась примерно квадратичной  $|J_m^\omega| \propto I_0^2$  (рис. 4), что не характерно для исследуемого эффекта: обычно зависимость описывается степенной функцией с показателем, изменяющимся от 0.5 до 1 для случаев квадратичной и линейной рекомбинации носителей, соответственно [5].

Пространственная частота интерференционной картины — еще один экспериментальный параметр, определяющий амплитуду детектируемого сигнала (рис. 5).

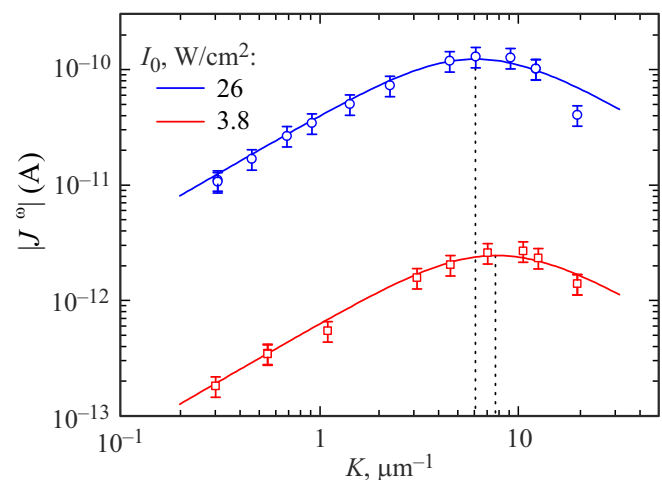
Участок роста на зависимости  $|J_m^\omega(K)|$  определяется тем, что амплитуда решетки пространственного заряда, участвующей в возбуждении тока, пропорциональна пространственной частоте  $K$  [4]. Если же пространственная частота становится настолько велика, что соответствующий период картины оказывается много меньше средней диффузионной длины, то происходит „расплывание“ решетки фотопроводимости, ее амплитуда быстро уменьшается, а с ней уменьшается и результирующий ток. Такое поведение описывается следующим выражением [5]:

$$J_m^\omega \propto \frac{K}{1 + K^2 L_D^2}. \quad (3)$$

Оптимальные условия для возбуждения нестационарной фотоэдс возникают при  $K = L_D^{-1}$ . Аппроксимация



**Рис. 4.** Зависимость максимальной амплитуды нестационарной фотоэдс от средней интенсивности света. Аппроксимация выполнена полиномом с коэффициентами  $a_1 = 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ V}^{-1} \text{cm}^2$  и  $a_2 = 1.3 \cdot 10^{-14} \text{ A} \cdot \text{W}^{-2} \text{cm}^4$ . PNN,  $\lambda = 457 \text{ nm}$ ,  $K = 0.31 \mu\text{m}^{-1}$ .



**Рис. 5.** Зависимости максимальной амплитуды нестационарной фотоэдс от пространственной частоты интерференционной картины. Сплошными линиями показана аппроксимация выражением (3). PNN,  $\lambda = 457 \text{ nm}$ .

мация экспериментальных зависимостей данным выражением позволяет оценить диффузионную длину:  $L_D = 0.13 \dots 0.17 \mu m$  для  $I_0 = 3.8 \dots 26 W/cm^2$ .

#### 4. Обсуждение

Сигнал нестационарной фотоэдс, возбуждаемый в кристалле PNN синим светом, в общих чертах повторяет поведение, наблюдавшееся ранее в ряде других материалов [5]. Тем не менее, есть особенности, требующие дополнительного пояснения. Во-первых, следует отметить разный характер зависимостей  $\sigma_0(I_0)$  и  $|J_m^\omega(I_0)|$ , приближенно описываемых линейной и квадратичной функциями, соответственно. Во-вторых, есть различие в оценках удельной фотопроводимости, полученных путем прямых измерений и путем анализа частотных зависимостей нестационарной фотоэдс. Действительно, экстраполяция зависимости  $\sigma_0(I_0)$ , полученной прямыми измерениями, к уровню интенсивностей, используемых в экспериментах с нестационарной фотоэдс, дает  $\sigma_0 = (0.16 \dots 0.53) \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} cm^{-1}$  ( $I_0 = 6.7 \dots 26 W/cm^2$ ). Это в  $7 \dots 300$  раз меньше значений, полученных из зависимостей  $|J_m^\omega(\omega)|$ . В-третьих, увеличение интенсивности света приводит к сдвигу зависимостей  $|J_m^\omega(K)|$  в область низких пространственных частот (рис. 5), тогда как в ранее исследованных материалах сдвиг если и происходил, то в обратном направлении.

Все три перечисленные особенности вероятно связаны с разогревом кристалла под действием освещения мощными лазерными пучками. Температура образца может достигать до  $T = 600 K$  по нашим оценкам [6]. Так как температура входит в выражения  $E_D = (k_B T/e)K$  для диффузионного поля и  $L_D = [(k_B T/e)\mu\tau]^{1/2}$  для диффузионной длины, то указанные величины становятся неявными функциями интенсивности света ( $k_B$  — постоянная Больцмана,  $e$  — элементарный заряд,  $\mu$  — подвижность носителей заряда). Диффузионное поле  $E_D$  определяет амплитуду решетки поля пространственного заряда, а та в свою очередь — амплитуду возбуждаемого тока. С величиной  $L_D$  связано положение максимума на зависимости амплитуды сигнала от пространственной частоты. Таким образом, квадратичный рост амплитуды сигнала и сдвиг максимума на зависимости  $|J_m^\omega(K)|$  при увеличении интенсивности вполне закономерны. Нагрев кристалла приводит также к изменению диэлектрической проницаемости от значения  $\epsilon = 1600$  при комнатной температуре до  $\epsilon = 350$  при  $T = 600 K$  [1]. Это значит, что значения для фотопроводимости, полученные из частотных зависимостей амплитуды нестационарной фотоэдс, должны быть уменьшены в 4.5 раза:  $\sigma_0 = (0.24 \dots 36) \cdot 10^{-9} \Omega^{-1} cm^{-1}$  ( $I_0 = 6.7 \dots 26 W/cm^2$ ). После такой корректировки значения фотопроводимости, полученные разными методами, отличаются уже не столь сильно, по крайней мере, для не слишком больших интенсивностей света.

Есть еще одна особенность, объяснение которой представляется затруднительным в данный момент. Частотные зависимости отклика фотопроводимости не имеют явно выраженного спадающего участка до частот порядка  $100 kHz$ , тогда как на частотных зависимостях нестационарной фотоэдс спад проявляется, начиная с частот порядка  $10 Hz$ . Обычно поведение сигнала нестационарной фотоэдс в высокочастотной области повторяет особенности отклика фотопроводимости, в исследуемом кристалле такая связь не прослеживается. Аналогичная особенность наблюдалась ранее на длине волны света  $\lambda = 660 nm$  [6]. Можно было бы предположить, что особенность обусловлена частотной зависимостью диэлектрической проницаемости  $\epsilon(\omega)$ , однако, численные расчеты показывают, что влияние этого фактора ограничивается низкочастотной областью.

#### 5. Заключение

Впервые осуществлено возбуждение нестационарной фотоэдс в релаксорном сегнетоэлектрике  $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  светом, соответствующим краю поглощения данного материала. Характеристики сигнала, измеренные в диффузионном режиме записи, демонстрируют как стандартное поведение, так и особенности, связанные с нагревом кристалла лазерным излучением. Установлен дырочный тип проводимости материала, определена удельная фотопроводимость и диффузионная длина дырок. Выявлено нетипичное расхождение частотных зависимостей отклика фотопроводимости и нестационарной фотоэдс, требующее дальнейшего экспериментального и теоретического исследования эффекта в данном классе материалов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова. ФТТ **3**, 3, 841 (1961).
- [2] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. Adv. Phys. **60**, 2, 229 (2011).
- [3] С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М. (1963). 496 с.
- [4] М.П. Петров, С.И. Степанов, А.В. Хоменко. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. Наука, СПб. (1992). 320 с.
- [5] I.A. Sokolov, M.A. Bryushinin. Optically induced space-charge gratings in wide-bandgap semiconductors: techniques and applications. Nova Science Publishers, Inc., N. Y. (2017). 229 p.
- [6] M.A. Bryushinin, V.G. Zalesskii, A.D. Polushina, V.V. Kulikov, A.A. Petrov, S.G. Lushnikov, I.A. Sokolov. J. Opt. Soc. Am. B **38**, 7, 2059 (2021).

Редактор Т.Н. Василевская