

МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ АНОМАЛЬНОГО
ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКОГО ОТКЛИКА
В КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ $YBaCuO$

А. М. КЕЧИЯНЦ, В. Е. МКРТЧЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 27 июля 1993г.)

Показано, что возникновение аномального фотоэлектрического отклика в керамических образцах $YBaCuO$ можно объяснить генерацией и диффузией неравновесных носителей заряда в объеме зерен, образующих образец. Этот механизм качественно объясняет аномальные свойства исследуемого фотоэффекта и совпадает с механизмом генерации аномального фотоэлектрического отклика в поликристаллических пленках $YBaCuO$.

Недавно было обнаружено, что вдоль поверхности высокотемпературного сверхпроводника $YBaCuO$, при температуре образца выше критической температуры перехода $YBaCuO$ в сверхпроводящее состояние T_c луч лазера индуцирует фотоэлектрическое напряжение, которое обладает рядом аномальных свойств [1—6], напоминающих известный в физике полупроводников аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ) [7—10].

То, что $YBaCuO$ проявляет свойства, напоминающие полупроводник, не является полной неожиданностью. Известны и другие случаи проявления полупроводниковых свойств в этом соединении [11—13]. Например, уменьшение электрического сопротивления пленок $YBaCuO$ под действием света [12, 13]. Причина такого поведения до сих пор не выяснена. Возможно, что существование полупроводниковых свойств у $YBaCuO$ связано с существованием у этого материала перехода металл-диэлектрик, который происходит при легировании образца $YBaCuO$ кислородом. Не вдаваясь в подробности возникновения полупроводниковых свойств, заметим, что такие «полупроводниковые» свойства, как генерация неравновесных носителей заряда светом и долговременная релаксация этих носителей в равновесное состояние [11—13], а также локализация подвижных носителей заряда на примесях [14] наблюдаются не только в диэлектрической, но и металлической фазе пленок $YBaCuO$.

По аналогии с моделью АФЭ в полупроводниках [8], недавно была построена модель генерации аномального фотоэлектрического отклика в пленках высокотемпературных сверхпроводников [7], которая качественно объяснила аномальные свойства обнаруженного явления. Эта модель рассматривала генерацию светом и диффузию неравновесных носителей заряда в отдельном зерне поликристалличе-

ской пленки $YBaCuO$ и релаксацию этих носителей к равновесию на границах этого зерна, как причину возникновения фотовольтаического отклика в пленках $YBaCuO$. Новые экспериментальные данные [5, 6] подтверждают исходные положения теории. В то же время появились сообщения, что фотовольтаический отклик наблюдается не только в пленках, но и в керамических образцах $YBaCuO$ [3].

В предлагаемой статье проанализированы результаты экспериментальных данных и показано, что модель, примененная для поликристаллической пленки $YBaCuO$, может быть успешно применена и для объяснения фотонапряжения, возникающего в керамических образцах $YBaCuO$.

Известно, что генерируемое фотонапряжение и его свойства сильно меняются от образца к образцу, однако общие свойства образцов позволяют однозначно строить исходную модель. Так, например, установлено, что (I) образцы состоят из зерен [3, 5]; (II) кристаллографическая ось C зерен смещена на угол φ по отношению к нормали к подложке [5]; (III) ориентация подложки определяет как наклон оси C , так и наклон самого зерна $YBaCuO$ по отношению к нормали к подложке [5]; (IV) фотонапряжение пропорционально углу наклона φ [6]; (V) фотонапряжение сильно зависит от степени разориентации оси C [6]; (VI) фотонапряжение пропорционально длине освещаемого участка между электродами и не зависит от ширины образца, если лазерный луч покрывает всю ширину образца [6]. Все это указывает на то, что либо в зернах, либо на границе раздела зерен лазерный луч генерирует микроскопические фотонапряжения, которые, складываясь, дают то результирующее фотонапряжение, которое измеряется между электродами на поверхности образца.

Другая группа экспериментов показывает, что (VII) фотонапряжение не зависит от поляризации лазерного луча [3, 5]; (VIII) фотонапряжение исчезает при охлаждении образца ниже T_c [1—6]; (IX) фотонапряжение пропорционально сопротивлению образца $YBaCuO$ [3]. Поскольку сопротивление образца шунтирует напряжение, которое возникает между электродами на концах образца, то ясно, что исследуемый фотоэффект возникает не из-за особенностей кристаллографической структуры материала или того, что материал является сверхпроводником, а из-за того, что лазерный луч индуцирует электрический ток в зернах $YBaCuO$.

Таким образом, предметом исследования является электрический ток, генерируемый светом в зернах $YBaCuO$. В этом плане интересно, что (X) при многократном термоциклировании кривая зависимости сопротивления от температуры остается неизменной, тогда как кривая зависимости фотонапряжения от температуры каждый раз меняется [6]; (XI) на воздухе у $YBaCuO$ поверхность стабилизируется полуразрушенным слоем, состоящим из цепочек $Cu-O$, который в свою очередь покрыт другим очень тонким аморфным слоем и взаимодействует с воздухом [15]. Образующийся в результате двойной слой очень чувствителен к изменениям газового окружения по-

верхности образца и к изменениям состава примесей на его поверхности и поэтому меняется случайным образом при термоциклировании образца [15]. Следовательно, эксперименты с термоциклированием указывают на то, что исследуемый фотоэффект чувствителен к состоянию поверхности образца. А раз так, то это еще раз указывает на то, что исследуемый фотоэффект возникает из-за неравновесных носителей, которые создаются светом в объеме зерен $YBaCuO$ [11—13], диффундируют к границам зерен и релаксируют к равновесию на поверхности образца [7].

Результаты других измерений подтверждают эту точку зрения. Эти измерения тесным образом связаны с микроскопическим механизмом, ответственным за возникновение исследуемого фотоэффекта, и показывают, что фотоэффект чувствителен к параметрам, которые влияют на диффузию и определяют распределение неравновесных носителей заряда в зернах $YBaCuO$. Например, исследование фотоотклика показывает, что (XII) отсутствует задержка во времени между включением импульса лазера и началом фотоотклика (точность измерительной аппаратуры была 5 нс) [2]; (XIII) продолжительность электрического отклика, индуцированного импульсным лазером, была короче в более тонких пленках [2]; (XIV) электрический отклик, который индуцирует импульсный лазер высокой мощности в пленке $YBaCuO$, имеет быстро и медленно затухающие составляющие [2—4], тогда как в керамическом образце имеется только быстрая составляющая отклика [3]. Эта серия измерений указывает на то, что генерация неравновесных носителей заряда, диффузия этих зарядов и возникновение электрического отклика происходят одновременно. Если изменить способ освещения, то есть освещать не поверхность образца, а ее обратную сторону, то оказывается, что (XV) в случае импульсного лазера полярность напряжения на керамическом образце не меняется [3], тогда как в случае пленки быстрая составляющая фотонапряжения меняет полярность, а медленная составляющая не меняет [2]; (XVI) в случае освещения текстурированной пленки высокого качества непрерывным лазером изменение способа освещения не меняет полярности фотонапряжения [5, 6]. Если менять угол, под которым луч лазера падает на поверхность образца, то оказывается, что (XVII) в случае текстурированной пленки высокого качества фотонапряжение вообще не зависит от угла падения лазерного луча [6], тогда как на пленке худшего качества возникает зависимость от θ , где θ — угол между направлением падения луча лазера и нормалью к поверхности пленки [3]; (XVIII) в случае керамического образца индуцируемое напряжение меняет полярность при $\theta=0$ [3]. В этой серии экспериментов образцы отличались степенью шероховатости освещаемой поверхности. Так как шероховатость поверхности затеняет объем зерен, то все это еще раз подтверждает связь механизма генерации электрического отклика в образцах $YBaCuO$ с генерацией и движением неравновесных носителей в объеме зерна.

Наконец, при изменении длины волны света оказывается, что (XIX) в текстурированных пленках фотоотклик не зависит от длины волны света [3], тогда как в керамических образцах большие фотонапряжения возникают при освещении короткими длинами волн [3]. Так как коротковолновый свет поглощается в основном в приповерхностном слое образца, то эти эксперименты указывают на то, что именно поверхностным слоем и его шероховатостью определяется генерация электрического отклика в керамических образцах.

Таким образом, имеющиеся факты указывают на то, что геометрическая форма зерен, их расположение на поверхности и диффузия неравновесных носителей заряда в объеме зерен $YBaCuO$ ответственны за возникновение исследуемого фотоэффекта. По аналогии с поликристаллической пленкой [7] рассмотрим диффузию неравновесных носителей заряда в зернах керамического образца. С целью математического упрощения задачи будем считать, что поверхностный слой зерен керамического образца $YBaCuO$ состоит из одинаковых столбиков (см. рис.). Такое упрощение было сделано и при

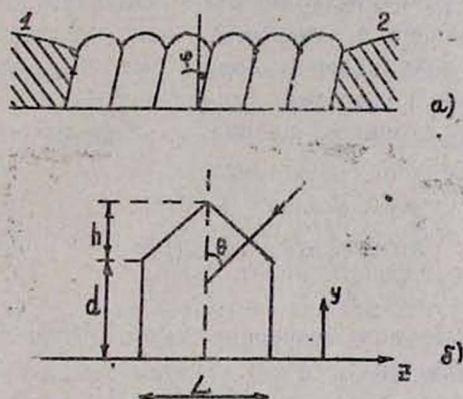


Рис. а) Распределение зерен $YBaCuO$ на поверхностном слое керамического образца; 1 и 2—электроды на поверхности образца.

б) Модель отдельного зерна в виде столбика толщиной d и длиной L . Столбик оканчивается коническим бугорком высотой h ; θ — угол между нормалью к поверхности образца и направлением падения луча.

рассмотрении пленок [7, 8]. Далее, будем считать, что, как и в случае пленки, столбики отклонены на угол φ от нормали к поверхности образца, в направлении оси C . Чтобы учесть шероховатость поверхности пленки, будем считать, что на поверхности образца столбик оканчивается коническим бугорком высотой h . Ясно, что для высококачественных пленок можно считать, что $h=0$. В этом случае объем зерен освещается равномерно. Исходя из геометрических соображе-

ний (см. рис. б), можно показать, что при небольшой шероховатости, когда $h/L < 1$, величина $G(y, z)$, которая пропорциональна освещенности в точке (y, z) , равна

$$G(y, z) = \frac{zG}{\cos\Theta} \exp \left[-\frac{z\beta(d/2 - y)}{\cos\Theta} \right] \times \\ \times \left[1 - \frac{2\alpha h\beta}{L\cos\Theta} [\gamma_1(d/2 - y)\operatorname{tg}\Theta + \gamma_2 L/2 + \gamma_3 z] \right], \quad (1)$$

где $G(y, z)$ — скорость генерации неравновесных носителей светом в точке (y, z) в объеме зерна $YBaCuO$; G — поток фотонов; $\beta = 1$ при освещении поверхности и $\beta = -1$ при освещении обратной стороны образца; α — коэффициент поглощения света в $YBaCuO$; d и L — толщина и длина зерна; $\gamma = \pm 1$ в зависимости от координаты (y, z) и угла Θ . Например, $\gamma_1 = \gamma_2 = -1$ и $\gamma_3 = 1$ при $\Theta > 0$ и $0 < z + \left(h + \frac{d}{2} - y\right)\operatorname{tg}\Theta < L/2$.

Уравнение, описывающее диффузию неравновесных носителей заряда в зернах поликристаллической пленки, рассмотрено в [8]. Решение этого уравнения показывает, что распределение неравновесных носителей в объеме зерна может быть неравномерным. В частности, неодинаковое количество неравновесных носителей может оказаться на боковых сторонах, по разные стороны от границы раздела зерен [7, 8]:

$$\Delta N = \int_0^d [n(y, y) - n(y; L)] dy, \quad (2)$$

где $n(y, z)$ — концентрация неравновесных носителей заряда в объеме зерна в точке с координатой (y, z) . Так как на границе раздела зерен неравновесные носители либо релаксируют к равновесию, либо перескакивают с одной стороны на другую сторону границы раздела, то между соседними зернами возникает диффузионный ток

$$J = e v w \Delta N, \quad (3)$$

где v — скорость перескока через границу раздела зерен, w — ширина образца. Если освещается вся поверхность образца и образец имеет сопротивление R , то на электродах возникает напряжение U :

$$U = e v w R \Delta N. \quad (4)$$

Чтобы определить величину ΔN , необходимо решить уравнение диффузии при скорости генерации неравновесных носителей (1). Проведя расчеты, аналогичные [8], получим

$$U = -\frac{\pi e v \rho l G L}{2D} \left\{ \gamma \beta + \frac{2h \operatorname{tg}\Theta}{\pi d} \left[1 + \frac{\pi^2 \alpha h^3 \operatorname{tg}^2 \Theta}{3L^2 \cos\Theta} \right] \right\}, \quad (5)$$

где l — длина освещенного участка поверхности образца, ρ — удельное сопротивление образца, D — коэффициент диффузии в объеме зерна.

Проанализируем полученное выражение (5) и сравним его с данными эксперимента.

Во-первых, фотонапряжение (5) пропорционально длине освещенного участка поверхности пленки l и не зависит от ширины образца, что совпадает с наблюдаемым в экспериментах свойством (VI). При переходе в сверхпроводящее состояние имеем $\rho=0$, следовательно $U=0$, что объясняет наблюдаемое свойство (VIII). Напряжение (5) возникает одновременно с генерацией и диффузией носителей, поэтому развитая теория объясняет и свойство (XIII). В случае керамического образца наклон зерен отсутствует, $\varphi=0$, поэтому в (5) зависимость от способа освещения (зависимость от β) исчезает, чем объясняется экспериментально обнаруженное свойство (XV). В случае текстурированной пленки высокого качества имеем $h=0$, поэтому зависимость от Θ в (5) исчезает. В пленке плохого качества, наоборот, $h < L$ и зависимость от Θ в (5) сохраняется. В керамическом образце шероховатость велика, так что $h \approx L$. В то же время наклона зерен нет, поэтому $\varphi=0$, и для керамики, согласно (5), напряжение $U \sim \operatorname{tg} \Theta$ и меняет полярность при $\Theta=0$. Все эти свойства наблюдаются в эксперименте (XVII). Наконец, от длины волны света в (5) зависит коэффициент поглощения α . В текстурированной пленке $h < L$, поэтому зависимость от α в (5) для пленки отсутствует, тогда как в керамическом образце шероховатость велика, $h \approx L$ и наклон зерен отсутствует, $\varphi=0$. Так что в случае керамического образца, согласно (5), напряжение $U \sim \alpha$ и должно расти с уменьшением длины волны света. Эта последняя зависимость наблюдается в эксперименте (XVIII).

Проведем численную оценку фотонапряжения U по формуле (5), исходя из тех численных значений параметров, которые они имеют в эксперименте [3]. В этом эксперименте керамический образец толщиной $d=0,014$ см имел ширину 1 см и сопротивление 33 Ома между электродами, расположенными на расстоянии 0,1 см. Можно вычислить, что удельное сопротивление такой керамики составляет $\rho=0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$, что на три порядка больше удельного сопротивления высококачественных пленок YBaCuO [12]. Ясно, что такое большое сопротивление обусловлено межзеренными слоями, препятствующими свободному перескоку носителей заряда через границу между зернами в керамике. Скорость перескока v можно оценить по формуле $v = kT/enpr$, где r — толщина межзеренного слоя, n — концентрация носителей заряда в зерне. Оценка показывает, что при $r=10^{-6}$ см и $n=5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ скорость перескока $v=200 \text{ см/с}$. В эксперименте [3] импульс энергии 0,04 Дж падал на поверхность в 1 см^2 , что соответствует величине $eGL^2/D=0,04 \text{ А} \cdot \text{с/см}^2$ в формуле (5). Тогда при шероховатости поверхности $h=10^{-6}$ см и угле освещения $\Theta=45^\circ$, согласно формуле (5), в керамике ($\varphi=0$) должно генерироваться напряжение 2 В. Это хорошо согласуется с экспериментом [3], в котором при вышеуказанных условиях наблюдался фотоэлектрический отклик с амплитудой 1 В и продолжительностью 20 нс.

Таким образом, в данной статье показано, что возникновение

аномального фотоэлектрического отклика в керамических образцах $YBaCuO$ можно объяснить генерацией и диффузией неравновесных носителей заряда в объеме зерен, образующих образец. Этот механизм качественно объясняет свойства исследуемого фотоэффекта и совпадает с механизмом генерации аномального фотоэлектрического отклика в поликристаллических пленках $YBaCuO$.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Chang, A. Kleinhammes, W. G. Moulton and L. R. Testardi. Phys. Rev., B41, 11564 (1990).
2. K. L. Tate et al. J. Appl. Phys., 67, 437 (1990).
3. K. L. Tate, E. F. Hilinski, S. C. Foster. Appl. Phys. Lett., 57, 2407 (1990).
4. H. Lengfellner et al. Appl. Phys. Lett., 60, 501 (1992).
5. H. S. Kwok, J. P. Zheng and S. Y. Dong. Phys. Rev., B43, 6270 (1991).
6. H. S. Kwok, and J. P. Zheng. Phys. Rev., B, 46, 3692 (1992).
7. A. M. Kechiantz. Proc. of Int. Conf. on HTSC and Localization Phen., Moscow, Russia, May 11—15, 1991. Progress in High Temperature Superconductivity, 32, 655—661, World Scientific, Singapore, 1992.
8. A. M. Kechiantz. J. Phys., C13, 5715 (1980).
9. J. Pankove. Optical Processes in Semiconductors. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.-Y., 1971.
10. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника, под ред. Э. Адировича. Ташкент, ФАН, 1972.
11. D. R. Wake et al. Phys. Rev. Lett., 67, 3728 (1991).
12. G. Nieva et al. Appl. Phys. Lett., 60, 2159 (1992).
13. G. Nieva et al. Phys. Rev. Lett. (Submitted).
14. J. Fink et al. Phys. Rev., B42, 4823 (1990).
15. S. Tanaka et al. Appl. Phys. Lett. (Submitted).

ՄԵԿԱՆԻԶՄԸ ՖՈՏՈՎՈԼՏԱՅԻՆ ԱՐՁԱԳԱՆՔԻ ԴԵՆԵՐԱՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ $YBaCuO$ ԽԵՑԱՅԻՆ ՆՄՈՒՇՆԵՐՈՒՄ

Ա. Մ. ԿԵՉԻԱՆՏ, Վ. Ե. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ $YBaCuO$ խեցային նմուշներում դիտվող անոմալ ֆոտոէլեկտրական արձագանքը կարելի է բացատրել նմուշը կազմող հատիկներում անհավասարակշիռ լիցքակիրների գեներացիայով և դիֆուզիայով: Այդ մեխանիզմը որակապես բացատրում է դիտվող ֆոտոէլեկտրիկ անոմալ հատկությունները և համընկնում է $YBaCuO$ բազմաբյուրեղային թաղանթներում դիտվող անոմալ ֆոտոէլեկտրական արձագանքի մեխանիզմի հետ:

MECHANISM OF THE GENERATION OF ANOMALOUS PHOTOVOLTAIC RESPONSE IN $YBaCuO$ CERAMIC SAMPLES

A. M. KECHIANZ, V. E. MKRTCHIAN

It is shown that anomalous photoelectric response observed in $YBaCuO$ ceramic samples can be explained by the generation and diffusion of nonequilibrium charge carriers. This mechanism explains qualitatively the anomalous properties of the observed photoeffect and it coincides with the mechanism of anomalous photoelectric response in $YBaCuO$ polycrystalline films.