

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ
МОЛИБДАТА СВИНЦА

Н.Р. АГАМАЛЯН, Э.С. ВАРТАНЯН, Р.К. ОВСЕПЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 10 августа 1994г.)

Исследованы фотоэлектрические свойства кристаллов молибдата свинца, в том числе вольт-амперные характеристики (ВАХ) как темновые, так и при освещении кристаллов. Полученные при освещении кристаллов ВАХ имеют параболическую форму с одним локальным максимумом. Для объяснения такой формы ВАХ предложена модель, использующая теорию многодолинной зоны проводимости Ридли-Уиткинса-Хилсама. Эта модель применена также для интерпретации спектральных зависимостей фотопроводимости и поглощения кристаллов.

Кристаллы молибдата свинца нашли широкое применение в акустооптических устройствах. Однако к настоящему времени их фотоэлектрические свойства мало изучены. В настоящей работе исследованы спектральные зависимости поглощения и фотопроводимости, а также вольт-амперные характеристики (ВАХ) как темновые, так и при освещении кристаллов молибдата свинца.

Исследуемые кристаллы молибдата свинца выращивались методом Чохральского из шихты, приготовленной твердофазным синтезом по специальной технологии [1] строго стехиометрического состава.

ВАХ кристаллов молибдата свинца исследовались как при однородном освещении кристаллов непрерывным излучением Ar-лазера ($\lambda = 488$ нм, мощность 6 мВт/см^2), так и без освещения (темновая ВАХ). Измерения ВАХ проводились в диапазоне напряженностей внешнего поля $(-5 \div +5) \cdot 10^3 \text{ В/м}$. Полный цикл измерения ВАХ осуществляется за 30 с. Кристаллы молибдата свинца относятся к тетрагональной сингонии и одноосны, электроды наносились на грани, перпендикулярные оптической оси кристалла. Электроды изготавливались нанесением на поверх-

ность кристалла слоя углерода или алюминия. Для исключения фотоинжекции электронов приэлектродная часть поверхности кристалла затемнялась. Измерение фотопроводимости кристаллов молибдата свинца осуществлялось при постоянном напряжении 500 В. Излучение галогенной лампы типа КГМ падало на кристалл перпендикулярно приложенному электрическому полю. Измерение спектральной зависимости фотопроводимости осуществлялось на монохроматоре МДР-4. Энергетическая калибровка интенсивности падающего на кристалл света проводилась с помощью пирозлектрического приемника. Регистрация электрического сигнала фотопроводимости осуществлялась с помощью синхронно-фазового усилителя с входным сопротивлением 10^8 Ом, настроенного на частоту модуляции света (20 Гц). Темновая проводимость кристаллов молибдата свинца измерялась при напряженности поля 10^4 В/м тераомметром Е6-13А.

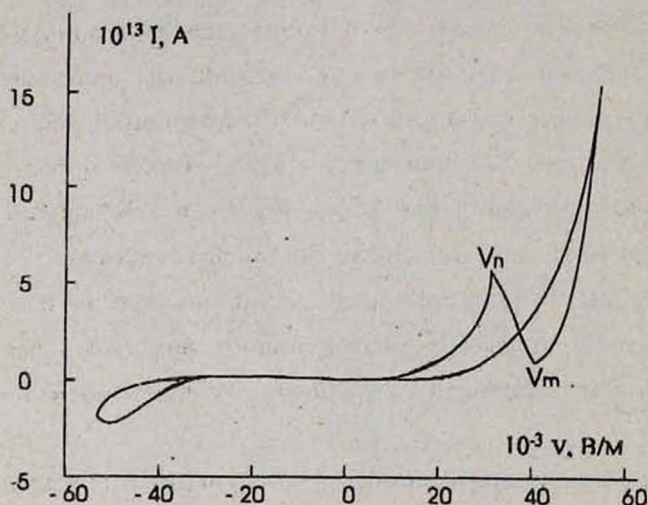


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика кристалла $PbMoO_4$.

При освещении кристаллов молибдата свинца излучением Аг-лазера наблюдается асимметричная ВАХ, имеющая квадратичный характер (рис. 1). При первоначальном приложении напряжения подъем и спуск происходят по различным траекториям. На ветви подъема напряжения наблюдается ВАХ N-типа, т.е.

На ветви подъема напряжения наблюдается ВАХ N-типа, т.е. имеет место локальный максимум $V_n = 3,8 \cdot 10^4$ В/м и участок с отрицательной дифференциальной проводимостью. Положение локального максимума не зависит от интенсивности света.

Такая зависимость ВАХ в освещенных кристаллах не является ординарной и имеет место в редких случаях [2,3]. Наблюдаемый нами линейный (омический) характер темновой ВАХ кристаллов молибдата свинца можно объяснить на основе дрейфовой модели переноса зарядов и параболической зоны проводимости [4]. Однако эта модель не объясняет наблюдаемых при освещении кристаллов молибдата свинца ВАХ N-типа и наличие в ней локального максимума.

Для объяснения полученных нами экспериментальных данных для кристаллов молибдата свинца была привлечена прыжковая модель переноса зарядов [5,6]. Предполагается, что находящийся на одной из орбиталей комплекса MoO_4^{2-} электрон, будучи возбужден на более высокий энергетический уровень, может туннелировать сквозь потенциальный барьер и перейти на одно из незанятых состояний соседнего аналогичного комплекса без потери энергии. Он может также возвратиться на свое основное состояние. Захваченному такой потенциальной ямой электрону для перескока на соседний комплекс MoO_4^{2-} требуется энергия активации, равная энергии связи полярона.

Поясним образование участка с отрицательной дифференциальной проводимостью на ВАХ, используя теорию Ридли-Уиткинса-Хилсама [7,8]. Предполагая, что зонная структура молибдата свинца имеет несколько долин, из которых одна основная - нижняя и несколько верхних, объясним полученную нами в экспериментах ВАХ на основе двухдолинной модели. Согласно нашим предположениям, нижняя долина зоны проводимости заселается фотоионизированными электронами из валентной зоны. Электроны в основной долине имеют подвижность μ_1 и значительно меньшую подвижность μ_2 во второй, так как перенос заряда в верхних долинах осуществляется за счет прыжкового механизма

[6] в отличие от нижней, где перенос происходит дрейфовым путем. При этом плотность тока J описывается формулой [9]

$$J = \frac{9e}{8} [\epsilon \epsilon_0 (\mu_1 \theta_1 + \mu_2 \theta_2)] \frac{V^2}{d^3} \quad (1)$$

где $\theta = n_1/n$ и $\theta = n_2/n_1$ отношения числа свободных носителей в нижней и верхней долинах соответственно к их общему числу; e - заряд электрона, d - расстояние между электродами, V - напряжение, приложенное к образцу, ϵ - диэлектрическая проницаемость кристалла, ϵ_0 - диэлектрическая константа. Множитель $9/8$ и квадратичная зависимость от напряжения V между катодом и анодом обусловлены монополярной электронной инжекцией в диэлектриках с одним дискретным уровнем.

При малом значении напряжения внешнего электрического поля V все электроны в кристалле находятся в нижней долине, поэтому концентрация электронов $n = n_1$ и $n_2 = 0$. В этом случае плотность тока определяется первым слагаемым в формуле (1). При достижении напряжением некоторого значения V_n поляроны приобретают энергию, достаточную для кооперативного перехода во вторую (верхнюю) долину, где подвижность их много меньше. Такое перераспределение поляронов между нижней и верхними долинами начинается со значения напряженности внешнего поля V_n и заканчивается при V_m , когда все электроны переходят в верхние долины. Плотность тока определяется вторым слагаемым в формуле (1).

В интервале значений напряженности поля от V_n до V_m имеет место участок с отрицательной дифференциальной проводимостью. Таким образом, полученные в эксперименте ВАХ (рис. 1) могут быть описаны формулой (1). Аппроксимируя с ее помощью кривые ВАХ на участках $0 < V < V_n$ и $V > V_m$, получаем для отношения μ_1/μ_2 значение, изменяющееся в диапазоне от 40 до 80 для различных образцов кристалла молибдата свинца.

Приведенная выше качественная картина образования участка отрицательной дифференциальной проводимости на ВАХ предполагает равномерное по всему объему кристалла и одновременное

перераспределение электронов из нижней долины в верхнюю. Однако в реальных кристаллах в результате пространственных флуктуаций проводимости и диэлектрической проницаемости между заряженными областями кристалла возникает дополнительное поле, которое добавляется к внутреннему электрическому полю. Возникшие флуктуации поля на участке отрицательной дифференциальной проводимости нарастают, и напряженность внутреннего локального поля может стать на несколько порядков выше приложенного внешнего поля. В наших экспериментах на участке отрицательной дифференциальной проводимости на ВАХ (рис. 1) ток падает с ростом напряженности электрического поля. В процессе нарастания флуктуаций в кристалле возникают области, где напряженность внутреннего электрического поля становится высокой. Эти области двигаются в направлении движения носителей тока. Характерные времена образования или разрушения этих областей пространственного заряда соответствуют максвелловскому времени $\tau_m = \epsilon\epsilon_0/\sigma$, где ϵ - диэлектрическая проницаемость кристалла, ϵ_0 - диэлектрическая константа, σ - соответственно фото- или темновая проводимость в случае образования или разрушения пространственного заряда. Для кристаллов молибдата свинца темновая проводимость изменяется в диапазоне от 10^{-10} до 10^{-13} (Ом·м) $^{-1}$ и τ_m - в диапазоне от 10 до 10^{-3} с. Как показали эксперименты по измерению ВАХ, при обратном ходе внешнего напряжения раньше, чем за время τ_m , участок отрицательного дифференциального сопротивления не наблюдается.

Нами были также исследованы спектральные зависимости поглощения и фотопроводимости кристаллов молибдата свинца. На рис. 2 показана полученная нами спектральная зависимость удельной фотопроводимости $\Delta\sigma/I$, (Ом·Вт) $^{-1}$ номинально чистых кристаллов молибдата свинца с характерной полосой фотопроводимости, имеющей максимум на ~ 390 нм и обусловленной прямым переходом зона-зона. Максимальное значение удельной фотопроводимости в исследованных номинально чистых кристаллах составляло $1,2 \cdot 10^{-8}$ (Ом·Вт) $^{-1}$. Введение примесных ионов железа

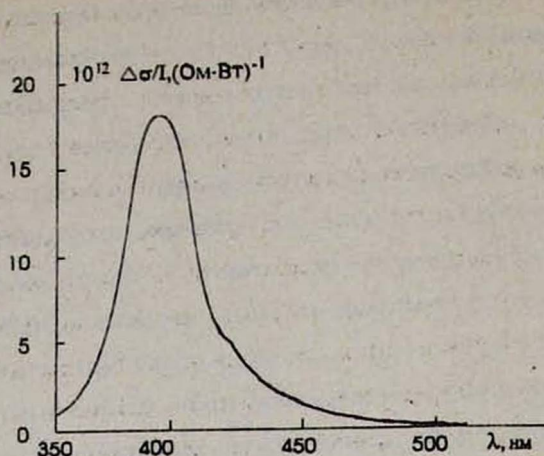


Рис. 2. Спектральная зависимость фотопроводимости кристалла $PbMoO_4$.

(0,05 мас.%) и эрбия (0,1; 0,3 и 0,6 мас.%) в кристаллы молибдата свинца привело к резкому уменьшению фотопроводимости в максимуме, соответственно на 2 и 3 порядка. Значение темновой проводимости, измеренное для исследованных номинально чистых кристаллов, составляло величину $\sim 1 \cdot 10^{-11}$ (Ом·м) $^{-1}$. Она совпадает с известными данными для кристаллов молибдата свинца [10]. Для прозрачных диэлектриков это - аномально высокое значение темновой проводимости. С введением ионов Fe в кристаллы молибдата свинца величина темновой проводимости становится равной $\sim 1 \cdot 10^{-13}$ (Ом·м) $^{-1}$. Ионы Fe существенного влияния на величину темновой проводимости не оказывают.

Отжиг на воздухе (700°C, 4 часа) номинально чистых кристаллов молибдата свинца не приводит к существенному изменению величины удельной фотопроводимости, несмотря на резкое уменьшение (на 2 порядка) значения темновой проводимости этих кристаллов.

Для широкого класса материалов [11] спектральные кривые фотопроводимости области фундаментального поглощения для кристаллов с двумя параболическими зонами проводимости могут быть описаны выражением:

$$\alpha = \begin{cases} 0 & \text{при } h\nu \leq E_1 \\ C_1(h\nu - E_1)^{1/2} & \text{при } E_1 < h\nu \leq E_2 \\ C_1(h\nu - E_1)^{1/2} + C_2(h\nu - E_2)^{1/2} & \text{при } E_2 < h\nu \end{cases}$$

где C_1 и C_2 - константы, характеризующие кривизну соответственно нижней и верхней долин зоны проводимости или массу полярона в соответствующей зоне проводимости, E_1 и E_2 - энергетические щели от потолка валентной зоны до дна соответствующей долины зоны проводимости, $h\nu$ - энергия фотона возбуждающего света.

Учитывая, что подвижность поляронов в первой зоне существенно больше, чем во второй, можно сказать, что максимум фотопроводимости наблюдается, когда электроны переходят преимущественно в первую зону, дальнейшее увеличение энергии фотона приводит к появлению поляронов с малой подвижностью. Это предположение качественно описывает полученную экспериментально спектральную зависимость фотопроводимости кристаллов молибдата свинца (рис. 2).

Таким образом, на основании экспериментальных исследований и приведенных выше рассуждений можно сделать вывод, что изменение характера темновой ВАХ от линейной к N-образной при освещении кристаллов молибдата свинца, а также расхождение между спектральными зависимостями фотопроводимости и поглощения можно объяснить с помощью теории Ридли-Уиткинса-Хилсама, использующей двухдолинную модель зоны проводимости, а именно, переходом механизма проводимости от дрейфового в нижней долине к прыжковому в верхней долине.

Авторы выражают благодарность Л.М. Казаряну за предоставленные кристаллы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Р. Агамалян, Э.С. Вартанян, И.А. Гамбарян, Л.М. Казарян, Р.Б. Костанян, Р.С. Микаелян, Р.К. Овсепян. Докл. НАН РА, 1994, в печати.

2. С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ЖЭТФ, 87, 2047 (1984).
3. М.И. Дьяконов, А.С. Фурман. ЖЭТФ, 87, 2063 (1984).
4. М.В. Мохасоев, Ж.Г. Базарова. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV группы. М., Наука, 1990.
5. К. Као, В. Хуанг. Перенос электронов в твердых телах. М., Мир, 1984.
6. Б. И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, 1979.
7. М.Е. Левинштейн, Ю.К. Пожела, М.С. Шур. Эффект Ганна. М., Советское радио, 1967.
8. Э. Конуэл. Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях. М., Мир, 1970.
9. М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах. М., Мир, 1973.
10. В.П. Мушинский, М.И. Караман, А.П. Макаренко. ЖПС, 48, 839 (1988).
11. В. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. М., ИЛ, 1962.

ԿԱՊԱՐԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն. Ռ. ԱԳԱՄԱԼՅԱՆ, Է.Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Հետազոտված են կապարի մոլիբդատի բյուրեղների լուսաէլեկտրական հատկությունները, այդ թվում վոլտ ամպերային բնութագրերը (ՎԱԲ), ինչպես մութ վիճակում, այնպես և բյուրեղի լուսավորման դեպքում: Բյուրեղի լուսավորման դերքում ստացված ՎԱԲ-երը ունեն պարաբոլիկ տեսք մեկ տեղային մարսիմունով: Այդ տեսքի ՎԱԲ-երի բացատրության համար առաջարկված է մոդել, որ օգտագործվում է Ռիդլի-Վոթկինսի-Հիլսոմի հաղորդականության բազմամաս գոտու տեսությամբ: Այդ մոդելը կիրառված է մալ բյուրեղների լուսահաղորդականության և կլանման սպեկտրալ կախումների մեկնաբանության համար:

PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF LEAD MOLYBDATE CRYSTALS

N. R. AGAMALYAN, E. S. VARTANYAN, R. K. HOVSEPYAN

Photoelectric properties of lead molybdate crystals, including dark current-voltage characteristics and those for illuminated crystals were investigated. The current-voltage characteristic's curves, measured for the illuminated crystals, are found to have a parabolic shape with a single local maximum. The model using Ridley-Watkins-Hilsum theory of multivalley conduction band is proposed to explain this shape of current-voltage characteristics. This model is also used for the interpretation of spectral dependences of both photoconductivity and absorption of the crystals.