

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ МОЛИБДАТА СВИНЦА

Н.Р. АГАМАЛЯН, Э.С. ВАРТАНЯН, Л.М. КАЗАРЯН,
Р.К. ОВСЕПЯН, А.Р. ПОГОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 7 июня 1996 г.)

При исследовании фотоэлектрических свойств кристаллов молибдата свинца (PbMoO_4) обнаружены запрещенные для центросимметричных кристаллов фотовольтаические токи, возникающие при равномерном освещении их светом с длиной волны 488 нм. Возникновение токов объясняется наличием в кристаллах молибдата свинца комплексов, не имеющих центров симметрии.

Кристаллы молибдата свинца нашли широкое применение в качестве материалов для акусто-оптических дефлекторов и модуляторов лазерного излучения. В связи с этим широко исследованы их акусто-оптические свойства и сравнительно мало изучены фотоэлектрические свойства. Кристаллы молибдата свинца являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны $\sim 3,3$ эВ.

Кристаллы молибдата свинца относят к шеелитам, имеющим тетрагональную симметрию с точечной группой $4/m$ [1]. Исследования фото- [2] и рентгенолюминесценции [3] показали, что в обоих случаях излучение поляризовано вдоль тетрагональной оси Z . В [4] отмечается, что фотоизлучающим центром является комплекс $\text{Pb}^{3+}\text{MoO}_4^{3-}$, согласно [3] имеющий симметрию $\bar{4}2m$. В [2] при изучении статического эффекта Яна-Теллера делается вывод, что прямое и обратное направления тетрагональной оси Z неэквивалентны, т.е. в кристалле отсутствует центр симметрии. Перечисленные выше эффекты в кристаллах молибдата свинца не могут быть объяснены в рамках точечной группы $4/m$ с центром симметрии. Поэтому в [2,3] делается предположение, что в этих кристаллах имеются комплексы и подрешетка с точечной группой $\bar{4}2m$

без центра симметрии, и это приводит к понижению симметрии самого кристалла.

В представленной работе исследовалась кинетика фотовольтаического тока в кристаллах молибдата свинца при освещении светом с длиной волны 488 нм. Экспериментально установлено, что при освещении номинально чистых кристаллов возникают электрические токи, направленные вдоль тетрагональной оси Z . Необычность явления связана с тем, что кристаллы молибдата свинца считаются centrosимметричными, а это противоречит возникновению фотовольтаического тока в них. Исследовались поляризационные зависимости фототока при освещении кристалла. Измерялись также фотоинжекционные токи переходов электрод-кристалл.

Кристаллы для исследований выращивались методом Чохральского. Кристаллы из расплава вытягивались в двух направлениях — перпендикулярно и параллельно тетрагональной оси Z . Измерения проводились на однородных, монокристаллических образцах, выращенных в обеих модификациях. Это делалось для исключения дефектов, появляющихся в процессе роста и нарушающих симметрию кристалла. В качестве источника света использовался Аг-лазер ($\lambda=488$ нм). Фотонапряжение и фототок короткого замыкания регистрировались электрометром В2-16. В обоих случаях при измерениях отсутствовал внешний источник напряжения, и сам кристалл являлся генератором тока. Алюминиевые электроды напылялись на грани кристалла, перпендикулярные оси Z . Освещение кристалла в случае измерения временной и поляризационной зависимостей фотовольтаического тока проводилось перпендикулярно оси Z равномерно по всей грани кристалла. В случае же измерения фотоинжекционных токов освещение производилось узкой полосой света, которая сканировалась вдоль оси Z от одного электрода к другому (см. вставку на рис.3). Временные измерения проводились вплоть до 1200 сек. Фотоинжекционные токи регистрировались с помощью синхронно-фазового усилителя с частотой модуляции 20 Гц, настроенного на временной интервал нарастания или спада фотоинжекционных токов.

Контроль за пьезоэлектрической составляющей регистрируемого

сигнала осуществлялся на той же установке, при тех же мощностях возбуждающего оптического излучения. При этом поверхность, на которую падало оптическое излучение, зачернялась для того, чтобы падающее на кристалл излучение полностью поглощалось и кристалл нагревался. В результате этих экспериментов при обнаружительной способности установки 10^{-14} А пироток не зарегистрирован.

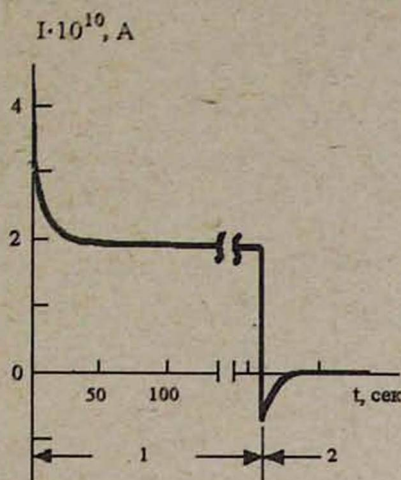


Рис.1. Временная зависимость фотовольтаического тока в кристалле молибдата свинца вдоль оси Z при включении (1) и выключении (2) освещения.

На рис.1 представлены временные зависимости фотовольтаического тока в кристаллах молибдата свинца при освещении светом постоянной интенсивности. Участок 1 соответствует тому периоду времени, когда кристалл освещается. В момент включения света регистрировался переходной ток (выброс), который наблюдался в течение 80 сек. Далее он переходил в стационарное состояние, которое продолжалось в течение длительного времени вплоть до 1200 сек. В момент выключения света наблюдался переходной ток в обратном направлении, который релаксировал к нулю в течение 50 сек (участок 2). Сам факт наличия стационарного тока, существующего неограниченно долго в освещенном кристалле молибдата свинца, свидетельствует об отсутствии в этом кристалле центра симметрии, т.е. направления $+Z$ и $-Z$ неэквивалентны. В то же время в кристаллах молибдата свинца пироток

не наблюдается, поэтому переходные токи не могут быть вызваны пирозэффектом. Максимальная величина зарегистрированного нами фотонапряжения в кристаллах молибдата свинца составляла 12 В, что намного превосходит величину запрещенной зоны этого кристалла. Зависимость фотонапряжения от интенсивности освещения имеет линейный характер вплоть до величины 1 Вт/см².

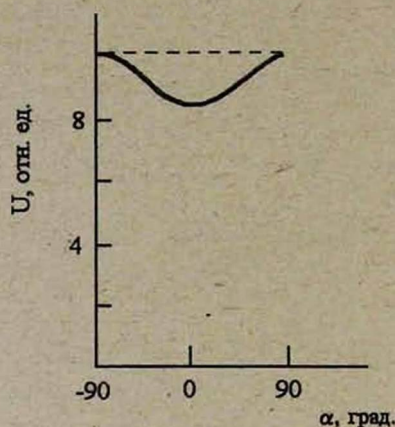


Рис.2. Зависимость стационарного фотонапряжения U от угла α между осью Z кристалла молибдата свинца и поляризацией световой волны.

Результаты исследований поляризационной зависимости фотонапряжения в кристаллах молибдата свинца при освещении их светом с длиной волны 488 нм показаны на рис.2. Представленная на рисунке кривая совпадает по форме с феноменологической зависимостью фотовольтаического напряжения [5], возникающего в однородном кристалле при распространении по нему электромагнитной волны. Эта зависимость имеет вид:

$$J_i = \beta_{ijk} E_j E_k^*, \quad (1)$$

где J_i — фотовольтаический ток, обуславливающий измеряемое на эксперименте фотонапряжение; β_{ijk} — фотовольтаический тензор 3-го ранга для соответствующей точечной группы симметрии; $E_{j,k}$ — электрические компоненты световой волны. Однако, в отличие от

фотовольтаического напряжения, задаваемого выражением (1), в нашем случае имеет место стационарная составляющая фотонапряжения, показанная на рис.2 смещением минимума фотонапряжения от нуля.

В работе исследовались фотоинжекционные токи в слое металл (электрод) - кристалл. Если для перехода электрона из металла в вакуум необходима энергия, равная работе выхода F_m , то в случае перехода из металла в диэлектрик (кристалл) требуется энергия, меньшая на величину сродства диэлектрика к электрону χ , т.е. $F_m - \chi$. Следовательно, энергия фотона $h\nu$, необходимая для фотоинжекции электрона из металла в кристалл, должна удовлетворять условию [6]

$$h\nu - F_m + \chi > 0. \quad (2)$$

Выражение (2) представляет собой дополнительную энергию, которую приобретает электрон после фотоинжекции в кристалл. Экспериментально измеряемые фотоинжекционные токи пропорциональны этой энергии.

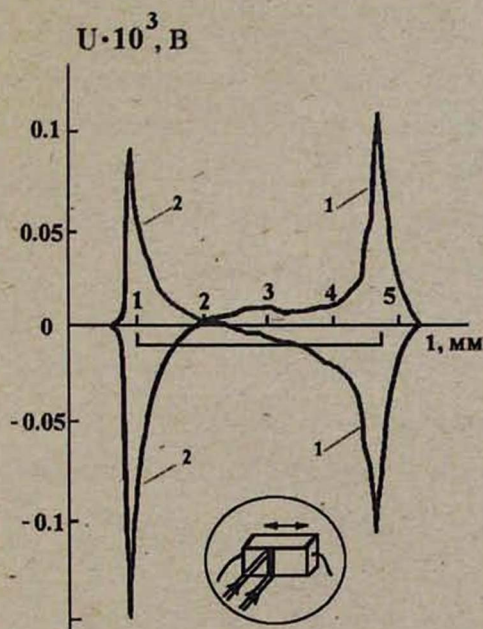


Рис. 3. Зависимость фотоинжекционного тока перехода кристалл - электрод от пространственной координаты освещающей полосы света. Кривые 1 и 2 соответствуют нарастанию и спаду фотоинжекционных токов. Стрелками указан размер кристалла. На вставке показан способ освещения.

Результаты исследований зависимости фотоинжекционного тока от пространственной координаты освещающей полосы в кристаллах молибдата свинца представлены на рис.3. Кривая 1 соответствует случаю, когда кристалл освещен, т.е. происходит нарастание фотоинжекционных токов. Кривая 2 соответствует спаду фотоинжекционных токов после выключения освещения. Фотоинжекционные токи от противоположных граней имеют обратные знаки, поэтому обе кривые проходят через ноль. Разные по амплитуде пики фотоинжекционных токов от противоположных граней на одной и той же кривой могут быть вызваны различным сродством к электрону от этих граней и поэтому фотоинжекционные токи в направлении $+Z$ и $-Z$ отличаются. Известно, что сродство к электрону в сегнетоэлектриках отличается для противоположных граней, перпендикулярных полярной оси [7].

Основными экспериментальными фактами, позволяющими отнести измеряемые в кристаллах молибдата свинца стационарные токи к фотовольтаическим токам, являются: длительный характер наблюдаемых токов с интервалом протекания существенно большим, чем максвелловское время релаксации; аномальная величина фотонапряжения, многократно превосходящая ширину запрещенной зоны; линейная зависимость фотонапряжения от интенсивности света; форма поляризационной зависимости фотонапряжения, описываемая тензором 3-го ранга для точечной группы симметрии $\bar{4}2m$.

Таким образом, факт обнаружения фотовольтаических токов в кристаллах молибдата свинца — еще одно свидетельство в пользу приписывания этим кристаллам точечной группы симметрии $\bar{4}2m$. Различная величина фотоинжекционных токов с граней $+Z$ и $-Z$ также косвенно подтверждает отсутствие центра симметрии в этих кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.M.Farley, G.A. Saunders, D.Y. Chang. J. Phys. C, 8, № 6, 780 (1975).
2. Е.Г. Реут. Изв. АН СССР, сер. физич., 43, № 6, 1186 (1979).
3. Н.Г.Захаров, М.В.Ивашенко, Г.В.Ягов. ФТТ, 26, № 7, 2192 (1984).
4. W.Van Loo. Phys. Stat. Sol.(a), 28, № 1, 227 (1975).
5. В.М.Белиничер, Б.И.Стурман. УФН, 130, № 3, 416 (1980).
6. К.Као, В.Хуанг. Перенос электронов в твердых телах. Т.2. М.: Мир, 1984.
7. Ю.С.Кузьминов. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987.

ՖԻԶՄԱԹԵԿՆԻԿԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ԱՌԱՋՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ԿԱՊԱՐԻ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ն.Ռ. ԱԳԱՄԱԼՅԱՆ, Է.Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Լ.Մ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ,
Ռ.Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա.Ռ. ՊՈԳՍՅԱՆ

Կապարի մոլիբդատի բյուրեղների ֆոտոէլեկտրական հատկությունները ուսումնասիրելիս հայտնաբերվել են կենտրոնասիմետրիկ բյուրեղներում արգելված ֆոտովոլտային հոսանքներ: Այդ երևույթը բացատրվում է կապարի մոլիբդատում սիմետրիայի կենտրոն չունեցող կոմպլեքսների առկայությամբ:

PECULIARITIES OF PHOTOELECTRIC PROPERTIES
OF LEAD MOLIBDATE CRYSTALS

N.R. AGAMALYAN, E.S. VARTANYAN, L.M. KAZARYAN,
R.K. HOVSEPYAN, A.R. POGOSYAN

The photovoltaic currents forbidden for crystals with the central symmetry are observed in the process of investigation of photoelectrical properties of lead molybdate crystals (PbMoO_4) illuminated by uniform light with the 488 nm wavelength. These currents origination in lead molybdate crystals is explained by the presence of complexes without a symmetry center in the crystal.

