

УДК 537.226; 535.535.215

© 1992

ФОТОПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Ю. В. Попик, В. Н. Жихарев, И. Д. Сейковский,
А. И. Долиннич, М. М. Козут

Исследовано влияние электрического поля и фотовозбуждения неравновесных носителей заряда на формирование доменной структуры и пьезоэлектрические свойства сегнетоэлектрических монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с несоизмеренной фазой (НСФ). Засветка образца и приложение постоянного электрического поля осуществлялись при разных температурах и температурных интервалах в процессе равномерного охлаждения образца от 290—350 до 90 К. Увеличение униполярности образца после фотовозбуждения в температурном интервале существования НСФ способно сохраняться длительное время после выключения света. Исследовано влияние адсорбции молекул O_2 и паров CH_3OH на фотополяризационные эффекты. Обнаружены изменение знака пиротока после предварительной засветки образца и возникновение термотока в параэлектрической фазе. Предложена модель фотополяризационных эффектов в сегнетоэлектриках с НСФ, основанная на высокой чувствительности величины поляризации полидоменной периодической структуры в области НСФ (солитонов) к электрическим полям, условиям внутреннего и внешнего экранирования.

Исследованиям влияния фотовозбуждения неравновесных носителей заряда на свойства сегнетоэлектриков—полупроводников с фазовым переходом (ФП) сегнетоэлектрическая фаза (СФ)—параэлектрическая фаза (ПФ) посвящено большое число работ, часть из которых обобщена в монографии [1]. Исследованиями свойств сегнетоэлектриков, имеющих в некотором интервале температур между СФ и ПФ несоизмеренную фазу (НСФ), находятся в начальной стадии. В этом аспекте для выяснения роли НСФ в фотополяризационных явлениях очень удобны монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, обладающие полупроводниковыми свойствами с высокой фоточувствительностью. Исследованиям диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств этих кристаллов посвящены работы [2—6]. Нами ранее установлено существенное влияние на них электронного состояния поверхности и адсорбции, показана возможность формирования в НСФ периодической полидоменной структуры (солитонов) [7, 8]. Поскольку такая структура зависит от условий экранирования, она должна быть чувствительна к неравновесным фотовозбужденным носителям заряда, что в свою очередь может проявиться на величине поляризации и пьезоэлектрических свойствах.

В настоящей работе изучено влияние неполяризованного света из области края собственного поглощения (освещение через боковую грань образца), электрического поля и адсорбции на боковых гранях на поляризационные свойства монокристаллических образцов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в широком интервале температур с помощью пьезоэлектрического эффекта в квазистатическом режиме. Исследуемые образцы имели размеры: толщина 0.5—1.5 мм; площадь электродов, нанесенных напылением серебра на грани (010), перпендикуляр к которым близок к полярной оси кристалла (отклонение 10—12 град [9]), от 1.5×1.5 до 3×3 мм. Перед измерениями поверхность образцов очищалась прогревом при температуре 370 К в течение 2 ч в вакууме $6 \cdot 10^{-7}$ Па, полученном безмасляной откачкой. Все

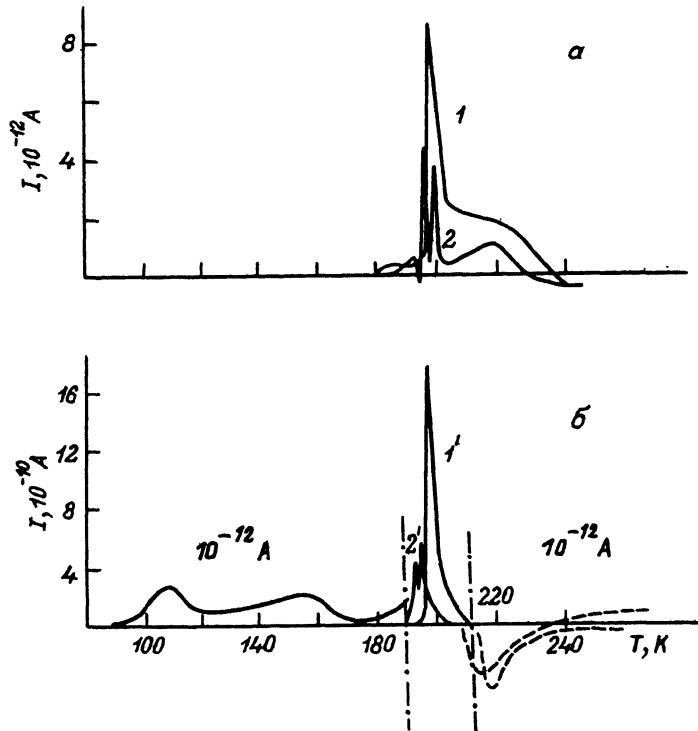


Рис. 1. Кривые естественного пиротока, полученные при нагреве образца без освещения (а) и при освещении (б) во время охлаждения от 290 до 90 К.

I, I' — в вакууме, $Q_E^{(1)} = (7 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ Кл/м²; 2, 2' — в атмосфере кислорода, $P \approx 1$ Па, $Q_E^{(2)} = (4 \pm 1) \cdot 10^{-5}$ Кл/м². Скорость нагрева 0.19 ± 0.01 К/с.

измерения пиротоков проведены в режиме нагрева в темноте с постоянной скоростью, которая в разных экспериментах была в пределах 0.14—0.20 К/с.

На рис. 1, а (кривая 1) представлен характерный вид кривой пиротока образца для случая охлаждения и нагрева его в темноте без приложения внешнего поляризирующего поля (естественная поляризация). Величина пирозаряда Q определялась площадью под кривой пиротока в интервале температур от 180 К до T_i либо точки пересечения кривой пиротока оси T в окрестности T_i . Наблюдаемый при нагреве пироток существенно отличается от пиротока при охлаждении в первую очередь тем, что он охватывает весь температурный интервал НСФ и наряду с большим максимумом в области T_c существует меньший в окрестности T_i , а при температурах ≈ 235 К пироток меняет знак, что согласуется с данными работы [6].

Освещение образца во время охлаждения от 290 до 90 К приводит к возрастанию Q более чем на два порядка и возникновению двух широких максимумов термодеполаризационного тока (ТДТ) в интервале температур 100—110 и 150—160 К с $Q \approx 10^{-8}$ Кл/см² (рис. 1, б, кривая 1'). Для того чтобы выяснить роль освещения образца в разных фазах в изменении пирозаряда, был проведен цикл экспериментов, в которых охлаждение образца проводилось в темноте до некоторой температуры. Затем он термостабилизировался и освещался на протяжении 20 мин; далее охлаждение образца продолжалось в темноте до 90 К. Результаты показывают четкую зависимость величины пирозаряда (рис. 2, кривая 1) и формы кривой пиротока от температуры фотовозбуждения. В этом случае

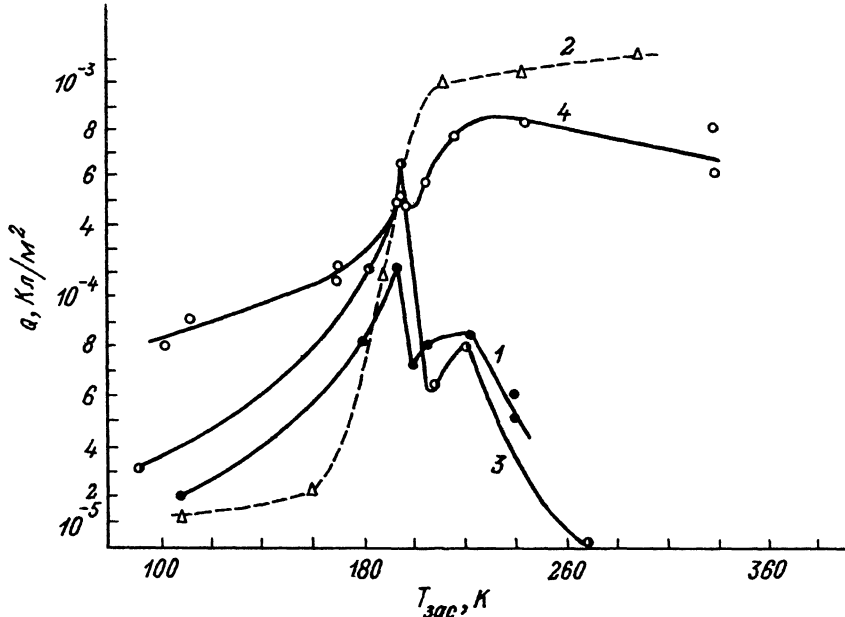


Рис. 2. Влияние освещения на величину пирозаряда.

1, 2 — в вакууме; 3, 4 — в атмосфере O_2 , 1—10 Па. 1, 3 — освещение лишь при фиксированной температуре $T_{зас}$ в течение 15 мин; 2, 4 — освещение непрерывно при охлаждении от $T_{зас}$ до 90 К.

наибольшее увеличение пирозаряда (поляризации) наблюдается при $T_{зас} \approx T_c$. Однако величина Q остается в 5—10 раз меньше, чем в случае непрерывного освещения в процессе охлаждения до 90 К (рис. 2, кривая 2). Если же освещение образца проводить в процессе охлаждения от 273 К до T_i (область ПФ), то с увеличением интервала насветки Q растет, но знак и форма пиротока в области $T_c \div T_i$ подобны представленным на рис. 1 (кривая 1). При охлаждении освещение только в НСФ, включая область сегнетоэлектрической фазы вблизи T_c , приводит к значительно большему увеличению Q , при этом форма пиротока претерпевает существенное преобразование — в НСФ вблизи T_c появляется пик обратной полярности, величина которого увеличивается по мере роста интервала температур освещения при охлаждении образца от T_i к T_c . При расширении интервала фотовозбуждения от T_i к 90 К величина пика тока отрицательного знака становится примерно в 5 раз больше величины пиков с положительным знаком тока. Если освещение образца охватывает интервал температур от 290 К и выше до 90 К, то пироток имеет только один пик в окрестности T_c (рис. 1, кривая 1'), знак которого противоположен знаку темнового пиротока. Освещение образца в интервале от 180 до 90 К (область СФ) в процессе охлаждения слабо влияло на величину пирозаряда Q , но заметно влияло на форму пиротока в области T_c и всей НСФ. Первый же последующий цикл охлаждения и нагрева в темноте практически не выявляет действие предыдущей насветки на величину Q . Здесь мы имеем дело с фотополяризационной памятью, наиболее четко проявляющейся при освещении в области НСФ, продолжительность которой и величина эффекта на несколько порядков больше, чем фотополяризационный эффект в обычных полупроводниках—сегнетоэлектриках [1].

Охлаждение образца под постоянным электрическим полем от 350 до 90 К приводит не только к увеличению на два порядка пика пиротока при T_c , но и к сильному возрастанию термодеполаризационного тока в ПФ, который имеет максимум при температуре начального приложения электрического поля T_n при $T_n > 350$ К; величина тока в максимуме может в несколько раз превышать

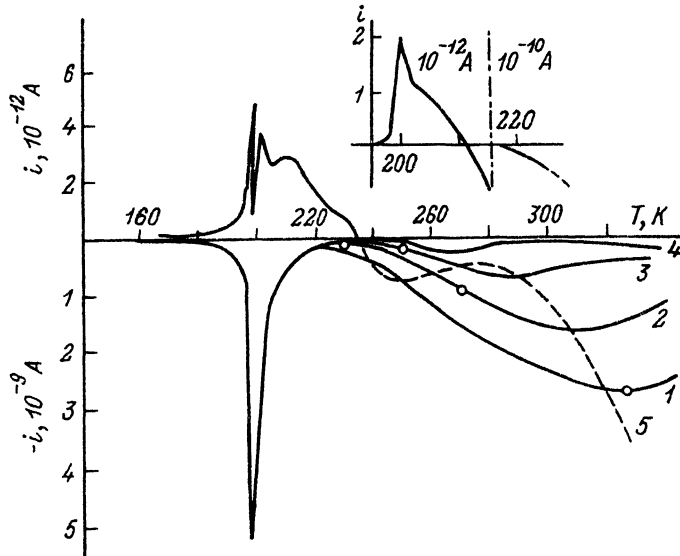


Рис. 3. Влияние электрического поля $E_n = 50$ кВ/м, приложенного от температуры T_n (обозначенной кружками на кривых 1—4) до 90 К при охлаждении образца, на характер ТДТ.
 5 — пироток следующего за кривой 4 нагрева после охлаждения в темноте без поля. На вставке — в процессе охлаждения образца до 90 К поле приложено в интервале от 300 до 235 К.

величину пиротока в области T_c . Это указывает на высокую поляризуемость ПФ, что может быть обусловлено зарядовой неустойчивостью атомов фосфора в этих кристаллах. Понижение T_n приводит к понижению температуры максимума ТДТ в ПФ, но положение его уже на 20—30 К выше T_n (рис. 3). Величина же пирозаряда в области T_c при охлаждении с полем до 90 К практически не зависит от начальной температуры T_n , если $T_n > T_i$, и равна 2.5 мкКл/см². Изменение направления поляризующего поля меняет полярность пиротока в области T_c и ТДТ в ПФ, оставляя их форму и величины практически без изменения, т. е. ПФ монокристаллов $Sn_2P_2Se_6$ проявляет свойства линейного пироэлектрика. Первое же охлаждение в темноте без поля приводит к стиранию всех эффектов. Незначительный остаточный эффект увеличенного ТДТ в области ПФ полностью стирается повторным прогревом. В то же время эффект заполяризованного состояния сохраняется более 24 ч, если образец находился при температуре ниже T_n . Одновременное действие поля и освещения в процессе охлаждения через сегнетоэлектрический фазовый переход приводит к возрастанию Q еще в 2—3 раза.

Так как из-за малой длины образцов при фотовозбуждении освещались и приконтактные области, то фотополяризационные эффекты могли быть связаны с возникновением барьерной фотоэдс. Правомерность этого предположения может быть проверена адсорбцией, оказывающей существенное влияние на приконтактные области пространственного заряда даже при локализации молекул адсорбата на боковые грани образца [8, 10, 11].

Напуск в криостат кислорода, адсорбирующегося по акцепторному механизму и уменьшающего концентрацию электронов в объеме, при давлениях >0.1 Па приводит к уменьшению величины пиротока, появлению резких выбросов тока противоположных знаков (рис. 1, кривая 2), что затрудняет проведение даже оценки пирозаряда и соответственно величины поляризации.

Совместное влияние адсорбции кислорода и освещения на величину пиротока носит сложный характер: а) если облучение светом осуществлять при $T_{зас} > T_c$, то приращение пирозаряда в области $T_c - T_i$ при адсорбции O_2 меньше на

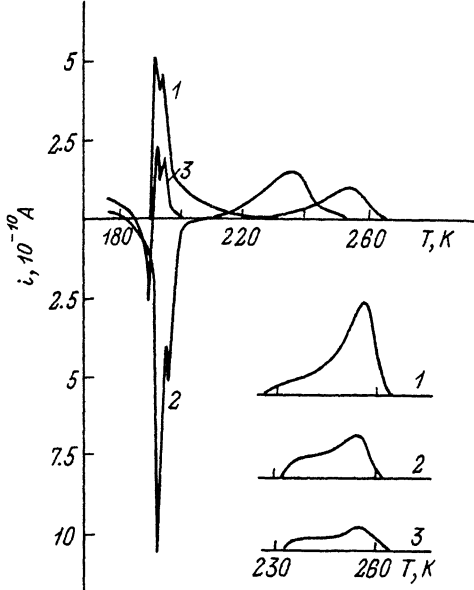


Рис. 4. Кривая пиротока в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в парах CH_3OH , $p = 140$ Па.

1 — охлаждение в темноте (на вставке — изменение формы кривой ТДТ в парафазе в процессе термодетектирования 300—90 К после нескольких суток выдержки в парах CH_3OH), 2 — освещение в процессе охлаждения от 290 до 90 К, 3 — освещение только при 90 К в течение 10 мин (ТДТ в параэлектрической фазе нет).

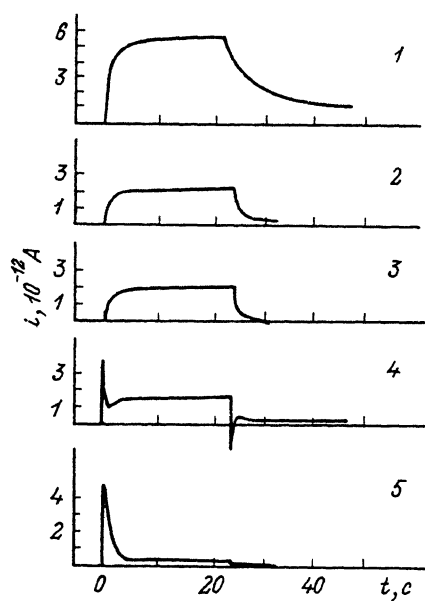


Рис. 5. Кинетика фототока короткого замыкания в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при $T = 298$ (1), 214 (2), 198 (3), 184 (4), 90 К (5).

аналогичную величину в вакууме; б) при $T_{\text{зас}} < T_c$ эффект имеет противоположный знак; в) освещение образца в процессе охлаждения даже начиная с $T_{\text{зас}} \approx 320$ К не способно сформировать один сравнительно гладкий максимум пиротока в области $T_c - T_j$; г) отсутствуют максимумы тока термодеполяризации в окрестности 100—110 и 150—160 К в СФ.

Адсорбция паров CH_3OH при давлениях до 10 Па не влияет на величину и форму пиротока. Но при давлениях в интервале 140—1400 Па пироток естественно поляризованного образца при ФП СФ—НСФ увеличивается в 3—4 раза по сравнению с результатами в вакууме (рис. 4; величина пирозаряда $\approx 7 \cdot 10^{-9}$ Кл, а в вакууме $\approx 2 \cdot 10^{-9}$ Кл). Это свидетельствует, как и в случае других сегнетоэлектриков—полупроводников [10, 11], об увеличении униполярности образцов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при адсорбции полярных молекул. Кроме этого, наряду с максимумом пиротока, охватывающим область всей НСФ, наблюдается четко выраженный максимум ТДТ в ПФ при 256 ± 3 К, величина которого уменьшается при последующем циклировании (вставка на рис. 4, кривые 1—3). Освещение образца во время охлаждения в парах метилового спирта от 290 до 90 К вызывает изменение знака пиротока в НСФ при последующем нагреве образца в темноте и дополнительное увеличение пирозаряда в 2—3 раза в зависимости от скорости охлаждения и времени или температурного интервала засветки в процессе охлаждения. Наблюдавшийся пик ТДТ в ПФ не меняет своего знака, но сдвигается в сторону более низких температур ($T_{\text{макс}} \approx 230$ К) без существенного изменения в нем величины заряда. Засветка образца в СФ вдали от T_c , как и в вакууме, не изменяя знака, уменьшает величину пиротока в интервале $T_c - T_j$. Тем не менее величина пирозаряда остается примерно в 4 раза больше, чем при аналогичной процедуре в вакууме.

С целью выяснения природы фотополяризационных эффектов нами проведены исследования кинетики фотоотклика (тока короткого замыкания $I_{кз}$) при фотозвуждении образца при разных температурах, охватывающих область ПФ, НСФ и СФ (рис. 5).

Наличие ТДТ (без внешнего электрического поля при охлаждении и нагреве образца) в ПФ в предварительно неосвещенных образцах, по-видимому, обусловлено образованием электретоного состояния под действием внутреннего электрического поля, которое могло возникнуть только за счет отличия контактных разностей потенциалов (КРП) у противоположных торцов образца. Несовпадение КРП в свою очередь усиливает разность величин фотоэдс, которые исходя из направления $I_{кз}$ и сильного влияния адсорбции, формируются в приконтактных областях и имеют вероятнее всего барьерную природу. В отличие от СФ в ПФ и НСФ $I_{кз}$ при стационарном освещении при некоторой температуре не стремится к нулю, а выходит на насыщение. Поскольку с понижением температуры в области $T_c < T < 350$ К величина тока насыщения плавно уменьшается, то это значит, что в образовании фотозлектретоного состояния принимают участие и все более мелкие ловушки. Этим, по-видимому, обусловлены зависимости величин приращения пирозаряда и ТДТ от температурного интервала освещения образца при его охлаждении.

При фиксированной температуре засветки в процессе охлаждения наибольшее приращение пирозаряда наблюдается при $T_c < T_{зас} < T_i$, т. е. в области НСФ. Это обусловлено тем, что, несмотря на несколько меньшую величину фотоэдс по сравнению с ее значением в парафазе, в НСФ периодическая полидоменная структура очень чувствительна к внешним воздействиям и достаточно сравнительно слабого электрического поля, чтобы вызвать заметную униполярность образцов. Принимающие участие в экранировании внутреннего поля в таких образцах неравновесные носители заряда оседают на локальных уровнях и закрепляют униполярное состояние, которое проявляется при последующем нагреве образцов.

Когда $T_{зас} < T_c$, величина стационарной фотоэдс значительно меньше, чем при $T_{зас} > T_c$, а значит, ее влияние на изменение доменной структуры несущественно. В этом случае на первый план выступают эффекты, связанные с изменением условий экранирования спонтанной индукции неравновесными носителями [¹], о чем свидетельствуют пики $I_{кз}$ в момент включения света (рис. 5, кривая 5). На большую роль условий экранирования в величине униполярности образцов указывает и адсорбция кислорода и метилового спирта.

На увеличение внутреннего поля при освещении и изменении его величины в зависимости от $T_{зас}$ при $T_{зас} > T_c$ указывает и проявление или отсутствие максимумов ТДТ на внутреннем поле в СФ (рис. 1). Отсутствие максимумов ТДТ в окрестности 100—110 и 150—160 К при адсорбции кислорода на предварительно освещенном образце указывает на практически полное отсутствие внутреннего поля, т. е. адсорбция кислорода противодействует образованию барьерной фотоэдс.

Проведенные исследования позволяют сформулировать следующие выводы, имеющие, по-видимому, общий характер для всех сегнетоэлектриков—полупроводников с НСФ.

1. Слабое влияние освещения в области СФ на изменение Q в исследуемых монокристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, как и в других сегнетоэлектриках—полупроводниках, связано с низкой подвижностью доменных стенок. В этой области температур (T/T_c) возникает фотоэдс малой величины по сравнению с ее значением в НСФ и наблюдаемое изменение униполярности при высоких интенсивностях фотозвуждения обусловлено в основном улучшением условий экранирования.

2. Освещение в области НСФ при охлаждении вызывает большую фотоэдс, которая из-за лабильности полидоменной периодической структуры (солитонов)

способна при интенсивности фотовозбуждения, на несколько порядков меньшей, чем в СФ, существенно повысить униполярность образцов, экранирование которой неравновесными носителями заряда и их захват на глубокие локальные состояния приводят к наблюдаемому эффекту увеличения пирозаряда во всей области существования НСФ при последующем нагреве образца. В пользу этого механизма свидетельствует и то, что выдержка образца под полем, меньшим коэрцитивного в процессе охлаждения от T_i до 90 К, приводила к увеличению Q , примерно на 2 порядка большему, чем в случае охлаждения образца под полем только в интервале $T < T_c$.

3. Вызванное освещением образца в НСФ ($T_c < T_{зас} < T_i$) повышение униполярности способно сохраняться длительное время после выключения света (фотополяризационная память).

Список литературы

- [1] Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.
- [2] Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Майор М. М. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 858—864.
- [3] Майор М. М., Коперльос Б. М., Савченко Б. А. и др. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 1. С. 214—223.
- [4] Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Коперльос Б. М. и др. // УФЖ. 1979. Т. 24. № 11. С. 1760—1762.
- [5] Майор М. М., Высочанский Ю. М., Бовтун В. П. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1263—1265.
- [6] Бравина С. Л., Кременчугский Л. С., Морозовский Н. В. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 3. С. 740—743.
- [7] Попик Ю. В., Сейковский И. Д., Жихарев В. Н. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 870—873.
- [8] Попик Ю. В., Жихарев В. Н., Сейковский И. Д. // Поверхность. 1990. Т. 1. С. 13—17.
- [9] Перечинский С. И. // Автореф. канд. дис. Ужгород, 1991.
- [10] Попик Ю. В., Жихарев В. Н., Беца В. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 486—493.
- [11] Попик Ю. В., Жихарев В. Н. // Поверхность. 1989. Т. 9. С. 33—41.

Ужгородский
государственный университет

Поступило в Редакцию
27 мая 1991 г.

В окончательной редакции
6 февраля 1992 г.