

ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНІ СТРУМИ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В МОНОКРИСТАЛАХ BaV_2O_4

М. Панасюк¹, В. Капустяник¹, В. Цибульський¹,
Ю. Бурак², В. Адамів², І. Теслюк²

¹Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, Львів, Україна, 79005

²Інститут фізичної оптики, вул. Драгоманова, 23, Львів, Україна, 79005
(Отримано 14 липня 2006 р.; в остаточному вигляді — 6 вересня 2006 р.)

Наведено результати дослідження струмів термостимульованої деполяризації (ТСД) та термостимульованої поляризації (ТСП) монокристалів BaV_2O_4 в температурному інтервалі 100–400 К. Виявлено помітну анізотропію ТСД і ТСП. Запропоновано моделі виникнення струмів ТСД та ТСП в монокристалах BaV_2O_4 .

Ключові слова: термостимульована деполяризація, термостимульована поляризація, монокристали, борат барію.

PACS number(s): 77.22.Ej, 72.20.–i, 65.40.–b

I. ВСТУП

Метаборат барію — BaV_2O_4 , що характеризується температурою плавлення 1368 К, існує у двох модифікаціях тригональної системи симетрії: високотемпературній центросиметричній (просторова група $R\bar{3}c$) — $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (ABO) [1] і низькотемпературній нецентросиметричній (просторова група $R3c$) — $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (BBO) [2]. Характерною особливістю метаборату барію є незворотність фазового переходу $R3c \rightarrow R\bar{3}c$ при 1198 К, що приводить до існування ABO в метастабільному стані при низьких температурах, зокрема при кімнатній температурі. Псевдошарувата структура, у якій йони Ba^{2+} чергуються з майже планарними ізолюваними боратними кільцями $(\text{V}_3\text{O}_6)^{3-}$, є типовою для обох модифікацій кристалів BaV_2O_4 . Різниця ж у симетрії між ABO і BBO полягає у відмінності розташування йонів Ba^{2+} в кристалічній ґратці.

Монокристали ABO виявились перспективним матеріалом для виготовлення оптичних елементів, зокрема акустооптичних модуляторів, лазерних систем великої потужності [3]. Монокристали BBO успішно застосовують для генерації вищих гармонік лазерного випромінювання [4] та виготовлення електрооптичних пристроїв [5]. Відповідно, вимоги до якості монокристалів надзвичайно високі, зважаючи на пряму залежність порога променевої стійкості від дефектності кристалів. Тому вивчення всіх типів дефектів, які можуть впливати на якість боратних кристалів, зокрема й методами термостимульованої деполяризації (ТСД) і термостимульованої провідності (ТСП), є актуальними.

Прямі дослідження електропровідності монокристалів боратів барію в температурному діапазоні 300–900 К проводили для BBO на змінному струмі [6, 7] та ABO і BBO на постійному струмі [8]. Вивчення цих кристалів методами ТСД та ТСП, які вважаються

особливо інформативними при детальному вивченні природи дефектів, характеру електричної провідності й поляризації, досі не проводили.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали ABO вирощували в напрямку кристаліграфічної осі [100] з конгруентного розтопу прямим методом Чохральського з Pt тигля. Монокристали BBO можна отримувати тільки при температурах, нижчих від 1198 К, тому для їх вирощування застосовують метод розтопу-розчину, використовуючи Na_2O як найоптимальніший розчинник. Зразки для досліджень виготовляли у вигляді монокристалічних пластинок товщиною 1,5 мм і площею 1 cm^2 , перпендикулярних до головних кристаліграфічних напрямів.

Схему установки вивчення термостимульованої поляризації й деполяризації в температурному інтервалі 100–400 К подано на рисунку 1. Для зняття струмів ТСД до досліджуваного зразка прикладали електричне поле з допомогою омичних металевих контактів. Перевіряли омичність контактів за методикою, описаною в [9]. Зразок із прикладеним до нього електричним полем охолоджували до температури рідкого азоту, після чого підігрівали зі швидкістю 0.1 K/s без прикладеного електричного поля. Під час нагрівання зразка з допомогою електрометра В7-30 реєструвався струм ТСД.

Для встановлення температурної залежності електропровідності в температурному інтервалі 100–400 К зразок охолоджували до температури рідкого азоту без прикладеного електричного поля. До охолодженого зразка прикладали електричне поле ($50\text{--}200 \text{ V/mm}$) і при лінійній зміні температури в режимі нагрівання реєстрували струм. Термостимульовану провідність вимірювали аналогічно, тільки охоло-

дживали зразок з прикладеним електричним полем. Релаксаційні процеси досліджували шляхом реєстрації часових змін струмів, що протікали крізь зразок при подачі на нього "П"-подібного електричного поля заданої величини.

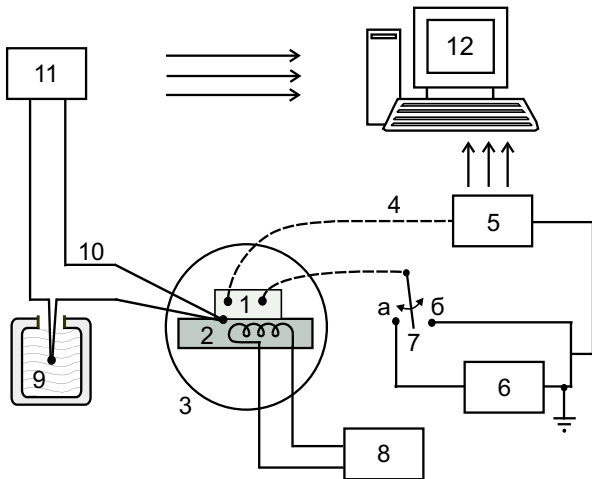


Рис. 1. Схема експериментальної установки для вимірювання струмів ТСП та ТСД: 1 — досліджуваний зразок, 2 — пічка, 3 — криостат, 4 — високоомна лінія, 5 — електронметр В7-30, 6 — стабілізоване джерело електричного поля, 7 — перемикач (положення а — поляризація зразка й вимірювання струмів ТСП, б — вимірювання струмів ТСД), 8 — блок живлення, що забезпечує лінійну швидкість нагрівання зразка, 9 — посудина Дьюара з рідким азотом, 10 — диференціальна термопара (один із кінців — на зразку, другий — у рідкому азоті), 11 — прецизійний підсилювач термопари з виходом на комп'ютер, 12 — комп'ютер.

III. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

На кривих струмів ТСД для кристалів АВО в досліджуваному температурному інтервалі (рисунок 2) спостерігаються максимуми при 120 К — для x - і y -зрізів, в околі 330 К — для всіх трьох орієнтацій, а також слабовиражений максимум при 120 К. При докладнішому аналізі кривих струмів ТСД для орієнтацій x та y можна зауважити, що максимуми при температурі 330 К мають кілька елементарних складників, які добре апроксимуються гауссівськими контурами, тоді як для орієнтації z складний характер відповідного піка виражений набагато слабше. Також варто відзначити, що високотемпературний максимум струму ТСД при 330 К за своїм розташуванням добре корелює з одним із піків термолюмінесценції (ТЛ), зафіксованим для монокристалів АВО при 333 К в роботі [10]. Наявність цього піка ТЛ може бути підтвердженням електронного характеру процесів, що проходять в околі цієї температури, включно з рекомбінаційними процесами.

Криві струмів ТСП проявили значну анізотропію в трьох кристалографічних напрямках (рисунок 3).

Причому спостерігається цікавий ефект, коли при температурах, нижчих від 345 К, електропровідність у напрямку z повторює криву для напрямку x (рисунок 3, крива 1), а при температурах, вищих від 345 К, — практично збігається з кривою для напрямку y (рисунок 3, крива 3).

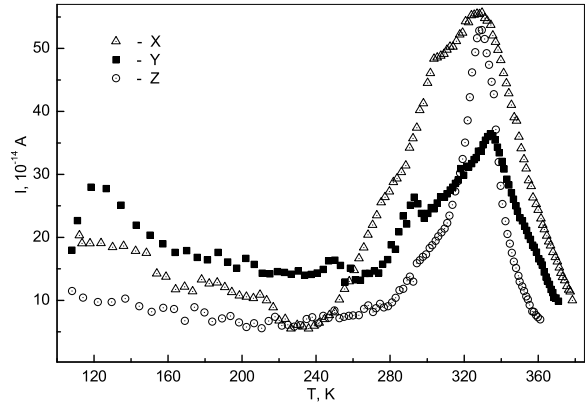


Рис. 2. Струми ТСД для головних зрізів монокристалів АВО.

Для кращого розуміння процесів, що відбуваються в АВО в околі температури 330 К, були записані вольт-амперні характеристики (ВАХ) для z -зрізу кристала при температурах, нижчій (300 К) і вищій (350 К) від 330 К (рисунок 4). Крім цього, досліджували релаксаційні процеси при накладанні та знятті електричної напруги до зразків (рисунок 5).

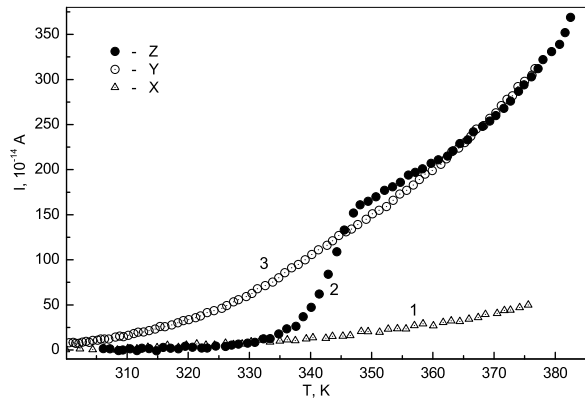


Рис. 3. Струми ТСП для головних зрізів монокристалів АВО.

Інтерпретація отриманих у цій роботі результатів досліджень зводиться насамперед до визначення механізмів виникнення струмів ТСД та ТСП у зразках BaV_2O_4 . Спершу необхідно визначити, який тип провідності — електронної чи йонної — переважає в указаному температурному інтервалі. Якщо зважити на те, що кристалічна ґратка АВО формується борокис-

невими комплексами (V₃O₆)³⁻, де бор і кисень міцно пов'язані ковалентним зв'язком, можна виключити можливість міграції цих атомів по кристалу як у комплексі, так і окремо. За таких обставин єдиним йонним носієм струму можна вважати тільки йони Ba²⁺. Однак йонний радіус $r(\text{Ba}^{2+}) = 1.29 \text{ \AA}$ є доволі великим, що при валентності барію +2 робить його малорухливим у кристалічній ґратці АВО, зокрема в зазначеному діапазоні температур (100–400 К). У зв'язку з цим цілком логічно припустити, що в указаному температурному інтервалі в кристалі АВО переважає електронна провідність. Такий висновок підтверджується даними роботи [8].

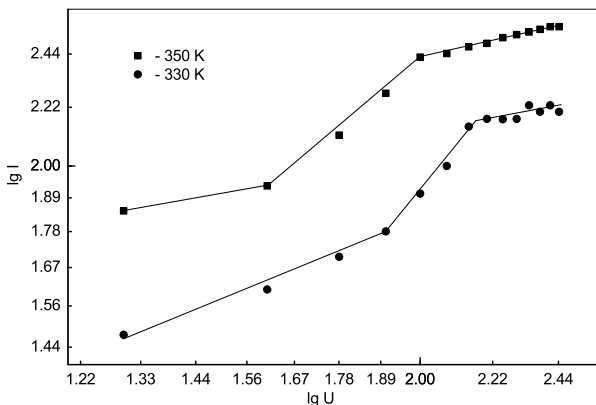


Рис. 4. ВАХ монокристалів АВО при різних температурах.

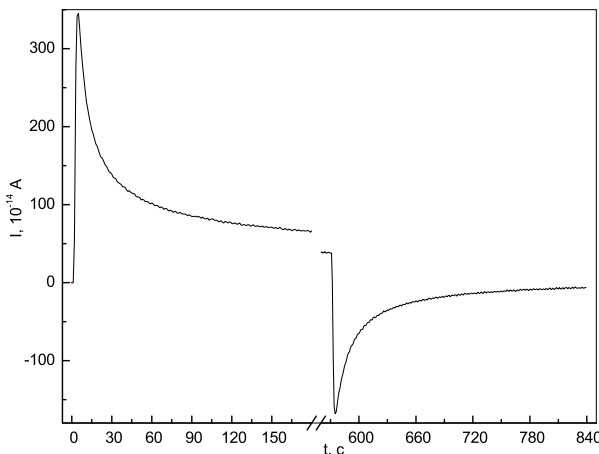


Рис. 5. Перехідний процес (увімкнення й вимкнення напруги) при $T = 340 \text{ K}$.

Зупинимось докладніше на аналізі отриманих експериментальних даних. Низькотемпературний максимум при 120 К можна пов'язати з термічною деполізацією диполів, оскільки жодного зростання електропровідності в околі цієї температури не спостерігалось. Виявилось, що енергія активації процесу, роз-

рахована за положенням максимуму ТСД, дорівнює $E_{a1} = 0,26 \text{ eV}$. Цю дипольну поляризацію можна пов'язати з непружним зміщенням йонів у кристалічній ґратці АВО з положення рівноваги в зовнішньому електричному полі.

За максимум в околі 330 К, очевидно, відповідають інші процеси, пов'язані з переміщенням електронів. Зокрема, можна запропонувати такий механізм виявленого в АВО високотемпературного максимуму ТСД. Прикладена до зразка напруга приводить до інжекції в кристал носіїв струму — електронів з металічних електродів. Ці електрони при охолодженні зразка в електричному полі осідають на електронних пастках (у потенціальних ямах), що приводить до поляризації зразка. У його квазінейтральній ділянці відбувається сильне захоплення на пастки, що перешкоджає поширенню заряду в глибину кристала [11]. Так в об'ємі зразка АВО формується просторовий заряд. При нагріванні зразка без електричного поля в околі температури 330 К, що відповідає енергії активації $E_{a2} = 0.71 \text{ eV}$, розрахованої за положенням максимуму ТСД, електрони починають покидати пастки й отримують можливість переміщуватись за стрибковим механізмом по кристалу. Наявність кількох елементарних складових (гауссіянів) на кривих струмів ТСП може бути спричиненою тим, що потенціальні ями відповідних електронних пасток є несиметричними і, очевидно, мають декілька мінімумів. Таку модель підтверджують результати досліджень струмів ТСП в температурному інтервалі 300–380 К. Як видно з рисунка 3, з підвищенням температури проявляється значна відмінність струмів ТСП в різних кристалографічних напрямках, особливо для напрямку z при температурі 330 К (рисунок 3, крива 2). Така поведінка струмів ТСП може свідчити про залежність висоти енергетичного бар'єра потенціальної ями електронної пастки від кристалографічного напрямку.

Аналіз вольт-амперних характеристик і перехідних інжекційних струмів підтверджує висновок роботи [8] про електронний характер електропровідності кристалів АВО при температурах, нижчих від 500 К. Відповідні залежності нагадують ВАХ для струмів, обмежених просторовим зарядом (СОПЗ) в ізоляторі з моноенергетичними й початково незаповненими рівнями прилипання [11]. Причому відсутність стрибка на ВАХ свідчить про те, що граничного заповнення пасток у використаному діапазоні напруг і температур в АВО не спостерігається.

ВАХ монокристалів АВО в подвійному логарифмічному масштабі (рисунок 4) цілком відповідають випадку СОПЗ, оскільки при зростанні прикладеної до зразків напруги спостерігаються різні залежності струму $I \sim U^p$. Як видно з рисунка 4, на обох кривих ВАХ можна виокремити три ділянки напруг з різними значеннями коефіцієнта p . Значення показника $p \approx 1/2$ при малих U свідчить, що сила струму I визначається, в основному, рекомбінацією носіїв заряду в приелектродних ділянках зразка. Наявність квадратичної залежності струму I від напруги U , як правило, пов'язують уже з накопиченням у цілому об'ємі

зразка просторового заряду. Оскільки в нашому випадку показник $p = 1.25$ при 350 К і $p = 1.5$ при 330 К, тобто набуває проміжного значення між 1 і 2, це може свідчити, що в досліджуваних зразках відбувається одночасна інжекція електронів і дірок з електродів (однак бар'єр для дірок є вищим, ніж для електронів). Оскільки рухливість електронів значно вища, ніж дірок, електрони швидко поширюються по об'єму зразка й осідають на електронних пастках, тоді як дірки і далі залишаються біля анода. При подальшому зростанні напруги U просторовий заряд "розсмоктується" і рекомбінація дірок та електронів полегшується, що приводить знову до показника ступеня 1/2.

Характер релаксаційних кривих $I(t)$, записаних після ввімкнення й вимкнення електричної напруги (рис. 5), нагадує релаксаційні криві для кристала з електронними пастками [11]. На кривих чітко фіксується момент часу t_1 , у який передній фронт заряду приходить до анода (з рисунка 5 — $t_1 = 5$ с). За формулою: $\mu = 0.786L^2/t_1U$ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$], де L — відстань між електродами, можна оцінити рухливість носіїв струму μ в АВО. Вона дорівнює $\mu = 3.5 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ при $T = 340$ К. Далі, за формулою: $t_0 = L^2/\mu$, можна оцінити час прольоту електрона за відсутності просторового заряду: $t_0 = 64$ с. За час $t \approx 2t_0$ струм у зразку повинен наблизитись до свого стаціонарного значення ($t = 128$ с), що й спостерігалось в експерименті (рис. 5). Для порівняння можна відзначити, що в одновимірному йонному провіднику $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ цей час дорівнює 1000 с. Після зняття електричного поля, як і слід було очікувати для нашого

випадку накопичення просторового заряду, релаксаційна крива $I(t)$ має негативний знак.

Щоб отримати докладнішу інформацію про природу дефектів, характер провідності й поляризації, доцільно було б провести порівняльне вивчення кристалів АВО і ВВО. Однак виявилось, що дослідити струми ТСД і ТСП в ацентричних кристалах ВВО в температурному інтервалі 100–400 К практично неможливо через дуже сильні піроелектричний ефект і піроелектролюмінесценцію [12].

IV. ВИСНОВКИ

Виявлені в цій роботі експериментальні закономірності поведінки термостимульованих процесів у кристалах АВО є характерним проявом СОПЗ, що передбачає високу концентрацію електронних пасток у кристалічній структурі. Ураховуючи, що експеримент проводився в температурному інтервалі 100–400 К, у якому АВО перебуває в метастабільному стані, а кристалічна ґратка АВО відрізняється від кристалічної ґратки низькотемпературної фази ВВО розташуванням йонів Ba^{2+} в ній [1], природно допустити, що наявність великої кількості електронних пасток пов'язана зі зміщенням йонів Ba^{2+} зі своїх рівноважних позицій у міжвузля.

Робота виконана при підтримці Міністерства освіти і науки України.

[1] A.D. Meghell, A. Perloff, S. Blok, *Acta Cryst.* **20**, 819 (1966).
 [2] R. Frohlich, *Z. Krist.* **168**, 109 (1984).
 [3] I. Martynyuk-Lototska, O. Mys, Ya. Dyachok, T. Dudok, V. Adamiv, Ya. Burak, R. Vlokh, *Ukr. J. Phys. Opt.* **5**, 19 (2004).
 [4] D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E.K. Graham, A. Zalkin, *J. Appl. Phys.* **62**, 1968 (1987).
 [5] ВВО Pockels cell, *Laser Focus World* **34**, 202 (1998).
 [6] Л. И. Ивлева, Д. Т. Киселев, Ю. С. Кузминков, Н. М. Полозков, *Неорг. матер.* **24**, 1153 (1988).
 [7] А. У. Шелег, В. Г. Гуртовой, *Физ. тверд. тела* **46**, 449

(2004).
 [8] V. T. Adamiv, Ya. V. Burak, I. V. Garapyn, I. M. Teslyuk, *Functional Materials* **7**, 344 (2000).
 [9] M. Suszynska, B. Macalik, *J. Appl. Phys.* **86**, 1089 (1999).
 [10] V. T. Adamiv, Ya. V. Burak, O. T. Antonyak, M. S. Pidzyrailo, *Ferroelectrics* **254**, 143 (2001).
 [11] М. Ламперт, П. Марк, *Инжекционные токи в твердых телах* (Мир, Москва, 1973).
 [12] В. Т. Адамив, Я. В. Бурак, М. Р. Панасюк, И. М. Теслюк, *Письма журн. эксп. теор. физ.* **24**, 62 (1998).

THERMALLY STIMULATED CURRENTS AND RELAXATION IN THE BaB_2O_4 SINGLE CRYSTALS

M. Panasyuk¹, V. Kapustianyk¹, V. Cybulskyi¹, Ya. Burak², V. Adamiv², I. Teslyuk²

¹*Ivan Franko National University of Lviv, Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies, 50 Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine, E-mail: kapustianyk@yahoo.co.uk,*

²*Institute of Physical Optics, 23 Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

The results of the studies of thermostimulated depolarization (TSD) and thermostimulated polarization (TSP) of BaB_2O_4 single crystals in 100–400 K temperature range are presented. Notable anisotropy of TSD and TSP has been found. The models of origination of TSD and TSP currents in BaB_2O_4 single crystals have been proposed.