

ПРОСТРАНСТВЕННО ОСЦИЛИРУЮЩИЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ТОК В ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Б.Х. Каримов

Ферганский государственный университет, г. Фергана, Узбекистан,
e-mail: karimov1948@rambler.ru

В работе рассмотрен фотовольтаический эффект в оптически активных кристаллах α -HgS. В оптически активных кристаллах α -HgS впервые обнаружен пространственно осциллирующий фотовольтаический ток новой природы, а именно, обусловленный вращением плоскости поляризации света, распространяющегося вдоль оптической оси. Исследована спектральная зависимость ПОФТ в α -HgS и показано, что она определяется соответственно дисперсией оптической активности, фотовольтаического эффекта и поглощения света. Определено фотовольтаический коэффициент K_{ijk} для α -HgS. Этот коэффициент $K_{111}=(1-2) \cdot 10^{-9} \text{A} \cdot \text{cm} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ при $T=133 \text{ K}$ и $\lambda=500 \text{ nm}$.

Ключевые слова: фотовольтаический эффект, оптически активные кристаллы, пространственно осциллирующий фотовольтаический ток.

Введение

В последние годы стало ясно, что в термодинамических неравновесных условиях возможны токи иной природы, обусловленные отсутствием среды центра симметрии. Важнейшим эффектом из этого класса является аномальный фотовольтаический эффект (АФ эффект).

АФ эффект заключается в том, что при равномерном освещении короткозамкнутого сегнетоэлектрика через него протекает стационарный ток, который в [1,2] был назван фотовольтаическим. Было показано, что именно фотовольтаический ток приводит к аномальному фотовольтаическому эффекту в сегнетоэлектрике.

Аномальный фотовольтаический эффект, обнаруженный для сегнетоэлектриков впервые в [1,2] является частным случаем более общего АФ эффекта, описываемого для кристаллов без центра симметрии тензором третьего ранга α_{ijk} [3,7].

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

Компоненты тензора α_{ijk} отличны от нуля для 20 ацентричных точечных групп симметрии.

Согласно (1), при равномерном освещении линейно поляризованным светом однородного кристаллов без центра симметрии (сегнето или пьезоэлектрического кристалла) в нем возникает фотовольтаический ток J_i . Знак и абсолютная величина фотовольтаического тока J зависят от ориентации вектора поляризации света с компонентами E_j электрического поля.

Если электроды кристалла разомкнуть, то фотовольтаический ток J_i генерирует фотонапряжения $U_i = J_i l / (\sigma_T + \sigma_\phi)$, где σ_T и σ_ϕ , соответственно, – темновая и фотопроводимости, l – расстояние между электродами. Генерируемое фотонапряжение в кристаллах без центра симметрии имеет порядок 10^3 - 10^5 В.

В соответствии с (1) и симметрией точечной группы кристалла, можно написать выражения для фотовольтаического тока J_i . Сравнение экспериментальной угловой зависимости $J_i(\beta)$ с (1) позволяет определить фотовольтаический тензор α_{ijk} или фотовольтаический коэффициент $K_{ijk} = \alpha_{ijk} / \alpha^*$ (α^* – коэффициент поглощения света) [6].

Как показал Белиничер [3], в зависимости от формы оптической индикатрисы и направления распространения плоско поляризованного света в кристалле, могут существовать направления, для которых фотовольтаический ток (1) является пространственно осциллирующим. В этом случае:

$$J_i(x) = \alpha_{ioe} E_e E_o^* \exp[i(n_e - n_o)\vec{q}\vec{x}], \quad (2)$$

где n_e, n_o – показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей, E_e и E_o^* – проекции вектора поляризации света на оптические оси кристалла, \vec{q} – волновой вектор, α_{ioe} – фотовольтаический тензор отличен от нуля в кристаллах без центра симметрии. Из (2) следует, что фотовольтаический ток осциллирует, когда координата \vec{x} меняется вдоль вектора \vec{q} с периодом $l_o = (q|n_e - n_o|)^{-1}$. Как указывалось в [3] и как видно из (2), пространственно осциллирующий фотовольтаический ток (ПОФТ) может экспериментально наблюдаться в условиях сильного поглощения света.

$$(\alpha^*)^{-1} \leq \ell_o, \quad \ell_o = \lambda (n_e - n_o)^{-1}, \quad (3)$$

где α^* – коэффициент поглощения, λ – длина волны.

1. К методике измерения аф эффекта в поляризованном свете

Все исследуемые кристаллы без центра симметрии представляли собой диэлектрики с широкой запрещенной зоной ($E_g=2-7\text{эВ}$) и низкой проводимостью ($\sigma=10^{-8}-10^{-15}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Поэтому требования, которые предъявлялись к методике эксперимента, в первую очередь обуславливались малыми величинами измеряемых токов ($10^{-9}-10^{-15}\text{ А}$).

В работе использовался двухэлектродный метод непосредственного отклонения. Ток измерялся по падению напряжения на образцовом сопротивлении, включенном последовательно с кристаллом. Образцовым сопротивлением служили входные сопротивления электрометрического усилителя ВК2-16 ($10^8, 10^{10}, 10^{12}\text{ Ом}$).

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Оптическая часть установки включала в себя: источник интенсивного света (1) ксеноновая или ртутная лампа высокого давления (ДКСШ-200, ДРШ-1000), кварцевые линзы (2), зеркальный монохроматор ЗМР-3 с кварцевой призмой (3) вращающийся поляризатор (4). В ряде случаев, кристаллы освещались непосредственно монохроматическим светом лазера гелий – неоновый (ЛГ-36, ЛГ36А, ЛГ56) с $\lambda=6326 \text{ \AA}$, и гелий- кадмиевого (ЛГ-31) с $\lambda=4400 \text{ \AA}$.

Исследуемый кристалл (6) крепился к слюдяной подложке (7) клеем БФ или серебряной пастой. Слюдяная подложка приклеивалась непосредственно к микро– нагревателю (9). Микро–нагреватель закрепленным кристаллом устанавливался в металлический оптический криостат (5) (изготовленный в СКБ института кристаллографии РАН).

Вакуум в системе создавался форвакуумным и диффузионными насосами (16) и достигал $2 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст.

Давление в системе измерялось вакуумметром ВИТ-1 (15). Для электрометрических выводов использовались фторопластовые уплотнения. Вакуум, создаваемый в системе диффузионным насосом с азотной ловушкой предотвращал электрический разряд от внешнего источника напряжения (12), а также уменьшал расход жидкого азота при низко температурных измерениях.

Методические особенности температурных измерений заключается в том, что кристаллы очень чувствительны к малым изменениям температуры и, следовательно, малые колебание температуры могут наводить значительные токи в измерительной це-

пи (особенно в области фазовых переходов). Кроме того, в области фазовых переходов, значительно возрастает диэлектрическая проницаемость ϵ , что приводит к большому времени релаксации и, в совокупности с инерционной системой установления температуры, процесс одного измерения может затянуться на несколько часов. Для предотвращения выше изложенного, был использован высокочувствительной прецизионный терморегулятор ПИТ-3 (изготовленный в СКБ института кристаллографии РАН). Чувствительность используемой схемы позволяла поддерживать заданную температуру с точностью $0,025^{\circ}\text{C}$. Микронагреватель соединялся с кристаллодержателем титановой втулкой, имеющей значительное тепловое сопротивление.

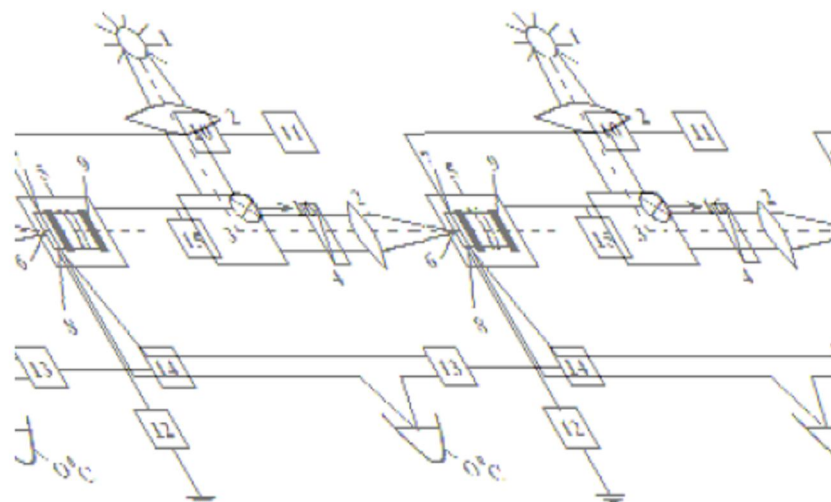


Рис. 1. Блок-схема установки для исследования АФ эффекта.

- 1 – источник света, 2 – фокусирующие линзы, 3 – монохроматор, 4 – поляризатор, 5 – кристат, 6 – образец, 7 – кварцевая подложка, 8 – термопара, 9 – микронагреватель, 10 – электрометр, 11 – самописец, 12 – стабилизатор постоянного напряжения, 13 – терморегулятор изотермический прецизионный, 14 – нуль индикатор, 15 – вакууметр, 16 – вакуумный насос

Это позволяло при мощности нагревателя 15 Вт изменять температуру в образце от 100 К до 380 К при залитом азоте. Калиброванная термопара медь-константан, один спай которой закреплялся в непосредственной близости от образца, а второй подключался к прибору.

Электрическая часть измерительной схемы включала в себя электрометрический усилитель ВК2-16 с пределами измерения токов от 10^{-7} до $2 \cdot 10^{-15}$ А и основной погрешностью не более 4%. Источником внешнего напряжения служили измерительный стабилизатор постоянного напряжения с регулируемым выходом. Источник стабилизированного напряжения служил для измерения фотонапряжения методом компенсации и ВАХ кристалла. Полезный сигнал от электрометрического усилителя записывался электронным самопишущим потенциометром КСП-4. Все измерения производились после окончания переходных процессов, связанных с изменением температуры.

Как уже отмечалось, измерения фототоков проводилась по двухэлектродной схеме. Electroдами служили серебряная паста, аквадаг, также напыленное методом термического вакуумного испарения, золото, алюминий, платина и прозрачный контакт, полученный катодным распылением Cd или Sn [8]. Интенсивность света измерялось прибором ИМО-2 (измеритель средней мощности и энергии импульсов оптических квантовых генераторов: диапазон длин волн от 0.33 до 10.6 мкм). Спектральные измерения по пропусканию и поглощению проводились на двухлучевом спектрофотометре «Specord-UV-VIS» производства Карл-Цейс-Иена.



2. Пространственно осциллирующий фотовольтаический ток в оптически активных кристаллах α -HgS

В работе изложены результаты исследования пространственно-осциллирующего фотовольтаического тока в оптически активных кристаллах α -HgS. Обсуждены некоторые экспериментальные и физические основы ПОФТ в оптически активных кристаллах.

Сернистая ртуть HgS существует в двух модификациях: черная модификация – метациннабарит (β -HgS) – кристаллизуется в кубической системе (точечная группа $\bar{4}3m$), красная модификация – циннабарит или киноварь (α -HgS) – кристаллизуется в тригональной системе (точечная группа 32).

В работе исследовались красные кристаллы киновари, обладающие особенно большим удельным вращением плоскости поляризации вдоль оптической оси для пропускаемых ими красных лучей $\pm \rho = 235^\circ/\text{мм}$. Исследуемые кристаллы α -HgS, выращены гидротермальным методом в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии РАН. Исходными веществами для изготовления циннабарита были чистая ртуть и сера. Электрические, электрооптические свойства кристаллов α -HgS и фотоэлектрические свойства кристаллов исследовались в [4,5].

Рис. 2. показывает ориентационную зависимость фотовольтаического тока $J_x(\beta)$ в α -HgS. В соответствии с (1) и симметрией точечной группы 32, выражение для $J_x(\beta)$ при освещении в направлении оси y имеет вид:

$$J_x = \alpha_{11} I \cos^2 \beta, \quad (4)$$

где β – угол между плоскостью поляризации света и осью x . Фотовольтаический ток измерялся в направлении [100]. Свет распространялся в направлении [010]. Сравнение экспериментальной угловой зависимости $J_x(\beta)$ с (4) дает $K_{11} = (1-2) \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ ($T = 133 \text{ К}$, $\lambda = 500 \text{ нм}$). Влияние оптической активности при распространения света в направлении [010] смещает угловое распределение $J_x(\beta)$ (рис. 2).

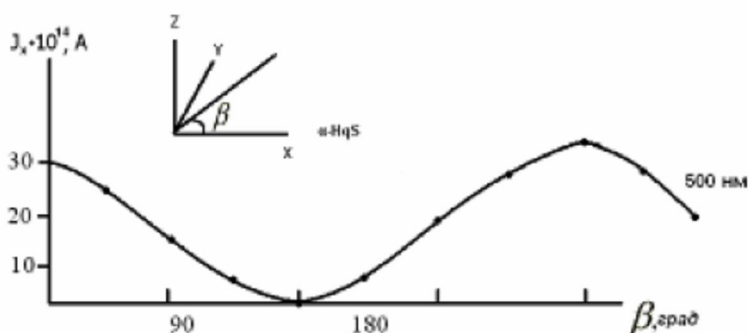


Рис.2. Ориентационная зависимость фотовольтаического тока $J_x(\beta)$ в α -HgS ($T=133^\circ\text{K}$).

Направление распространения света указано в верхней части рисунка

Влияние оптической активности в z направлении было обнаружено, при исследовании угловой зависимости $J_x(\beta)$, в различных спектральных областях (рис.3).

На рис. 3 показано, что оптическая активность кристалла α -HgS сильно влияет на угловое распределение фотовольтаического тока, измеренного в линейно поляризованном свете. В соответствии с (1), угловая зависимость $J_x(\beta)$ при освещении в z направлении (ось z совпадает с осью симметрии третьего порядка) имеет вид.

$$J_x \propto I(2 \sin^2 \beta - 1), \quad (5)$$

где β – угол между плоскостью поляризации света и осью y . Фотовольтаический ток измерялся в направлении $[100]$. Свет распространялся в направлении $[001]$.

Рис. 3 указывает на хорошее соответствие между экспериментальной зависимостью $J_x(\beta)$ и (5) в области сильного поглощения света ($\lambda = 400$ нм). Переход из коротковолновой области в длинноволновую, соответствующий уменьшению α^* , изменяет характер угловой зависимости $J_x(\beta)$ и ее амплитуду. На рис.3 представлена спектрально-угловая диаграмма фотовольтаического тока J_x . Очевидно, что ее форма определяется оптической активностью в z -направлении, ее спектральной дисперсией, а также спектральным распределением фотовольтаического эффекта в α -HgS. Оптическая зависимость в z – направлении приводит, таким образом, к образованию структуры пространственно осциллирующего фотовольтаического тока J_x .

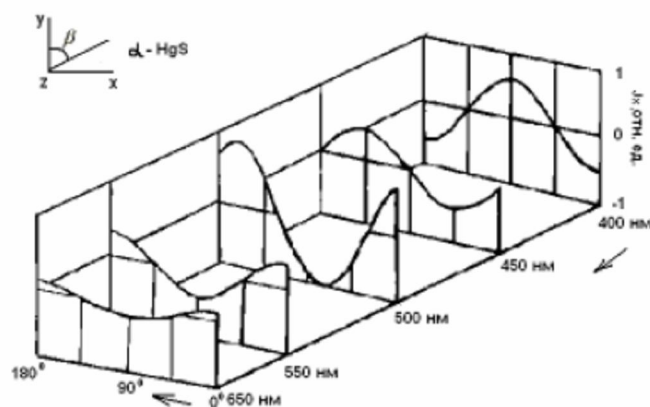


Рис. 3. Спектрально-угловая диаграмма фотовольтаического тока в α -HgS ($T=133^\circ\text{K}$). Направление распространения света указано в верхней части рисунка

Фотовольтаический ток J_x осциллирует в z направлении с периодом $\ell_o = \pi / \chi$ где χ – коэффициент оптической активности. Угловая зависимость $J_x(\beta)$ совпадает с (5) только при условии сильного поглощения света $(\alpha^*)^{-1} \ll \ell_o$, где α^* – коэффициент поглощения света.

Автор благодарит В.А. Кузнецова за предоставление кристаллов и В.М. Фридкина за обсуждение.

Литература

1. Glass A.M., Voh der Linbe D., Nerren T.J. High- voltage Bulk Photovoltaic effect and the Photorefractive process in LiNbO_3 . // J.Appl. Phys. Let, 1974. -N4. -V. 25. - P.233-236.
2. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. - М.: Наука. 1979. - С.186-216.
3. Белиничер В.И. Исследования фотогальванических эффектов в кристаллах. Дис. ... д-ра. физ-мат. наук. - Новосибирск. 1982. - С 350.
4. Ефремова Е.П., Котельников В.А. Кристаллизация киновари в гидросульфидных растворах // Кристаллография. 1976. - Т.21. - В.3. - С.583-586.
5. Донецких В.И., Соболев В.В. Спектры отражения тригонального HgS // Оптика и спектроскопия. 1977. - Т.42. - В.2. - С.401-403.
6. Стурман Б.И., Фридкин В.М. Фотогальванические эффекты в средах без центра инверсии. М.: Наука. 1992. - 208 с.
7. Фридкин В.М. Объемный фотовольтаический эффект в кристаллах без центра симметрии.// Кристаллография. 2001. - Т.46. - № 4. - С.722-726.

8. Мирзамахмудов Т., Каримов М.А., Айибжонов М., Каримов Б.Х., Алиев М.И. Способ изготовления прозрачных токопроводящих плёнок на основе окислов металлов // Авторское свидетельство № 749304. 1980. 4с.

SPATIALLY OSCILLATING PHOTOVOLTAIC CURRENT IN OPICAL ACTIVE CRYSTALS

B.H. Karimov

Fergana State University, Fergana, Uzbekistan,
e-mail: karimov1948@rambler.ru

In this work is considered the photovoltaic effect in the optical active crystals α -HgS. In optical active crystals – HgS for the first time is found out the spatially oscillating photovoltaic current of a new nature, namely, caused by rotation of a plane of polarization of light extending along an optical axis. It was investigated the spectral dependence of the spatially oscillating photovoltaic current in α -HgS and was shown it is determined accordingly by a dispersion of the optical activity, the photovoltaic effect and absorption of light. It was determined the photovoltaic factor k_{ijk} for α -HgS. This factor $K_{11}=(1-2) \cdot 10^{-9} \text{A} \cdot \text{sm} \cdot (\text{W})^{-1}$ at $T=133\text{K}$ and $\lambda = 500 \text{ nm}$.

Key words: photovoltaic effect, optical active crystals, spatially oscillating photovoltaic current.