

УДК 535.215.31

ПРОСТРАНСТВЕННО-ОСЦИЛЛИРУЮЩИЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ТОК В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ SbSI И ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ

B.X. Каримов

Аннотация

В настоящей работе обнаружен и исследован пространственно-осциллирующий фотovoltaический ток (ПОФТ) в направлении [100] в сегнетоэлектрике SbSI при освещении поляризованным светом в направлении [010] и образовании от оптической зависимости в направлении [001] структуры ПОФТ J_x . Изложены результаты исследования ПОФТ в оптически активных кристаллах. Рассмотрены некоторые экспериментальные и физические основы пространственно-осциллирующего фотovoltaического тока.

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

Введение

В последние годы стало ясно, что в термодинамических неравновесных условиях возможны токи иной природы, обусловленные отсутствием среди центра симметрии. Важнейшим эффектом этого класса является аномальный фотovoltaический 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 фотovoltaическим. Было показано, что именно фотovoltaический ток приводит к аномальному фотovoltaическому эффекту в сегнетоэлектрике.

Аномальный фотovoltaический 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, 4]:

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

Согласно (1), при равномерном освещении линейно поляризованным светом однородного кристаллов без центра симметрии (сегнето- или пьезоэлектрического кристалла) в нем возникает фотovoltaический ток J_i , знак и величина которого зависят от ориентации вектора поляризации света с проекциями E_j , E_k^* .

Компоненты тензора α_{ijk} отличны от нуля для 20 ацентричных групп симметрии. Если электроды кристалла разомкнуть, то фотovoltaический ток J_i генерирует фотонапряжения $U_i = \frac{J_i}{\sigma_T + \sigma_\Phi} l$, где σ_T и σ_Φ – темновая и фотопроводимость соответственно, l – расстояние между электродами. Генерируемое фотонапряжение порядка 10^3 – 10^5 В превышает величину ширины запрещенной зоны e_g на 2–4 порядка.

В соответствии с (1) и симметрией точечной группы кристалла можно записать выражение для фотovoltaического тока J_i . Сравнение экспериментальной угловой зависимости $J_i(\beta)$ с (1) позволяет определить фотovoltaический тензор

α_{ijk} или фотовольтаический коэффициент $K_{ijk} = \alpha^*/\alpha_{ijk}$ (α^* – коэффициент поглощения света) [5].

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

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

где n_e , n_o – показатели преломления обыкновенного и необыкновенного лучей, E_e и E_o^* – проекции вектора поляризации света на оптические оси кристалла, $q = 2\pi/\lambda$ – волновой вектор. В этом случае фотовольтаический ток (2) осциллирует в кристалле с периодом $l_o = \lambda(n_e - n_o)^{-1}$. Как указывалось в [3] и как видно из (2), пространственно-осциллирующий фотовольтаический ток (ПОФТ) может экспериментально наблюдаться в условиях сильного поглощения света:

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

1. Пространственно-осциллирующий фотовольтаический ток в сегнетоэлектрике SbSI

В настоящей работе обнаружен и исследован ПОФТ в направлении [100] в сегнетоэлектрике SbSI при освещении поляризованным светом в направлении [010].

Сульфоидид сурьмы (SbSI) принадлежит к классу халькогенидов металлов пятой группы $A^V B^{VI} C^{II}$, где A – Sb, Bi; B – S, Se, Te; C – Cl, Br, I. Кристаллы SbSI и $SbSI_xBr_{1-x}$ – двуосные, обладают большим двупреломлением, при температуре Кюри ниже $T_c = 22^\circ\text{C}$ кристаллы SbSI принадлежат к классу mm2 и обладают ромбической симметрией. При фазовом превращении происходит исчезновение центра симметрии, следовательно, ниже точки перехода кристаллы SbSI становятся сегнетоэлектриками.

Фазовый переход при 22°C был зарегистрирован впервые Фатуццо [6] при изменении температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Кристаллы обладают ярко выраженным полупроводниковыми свойствами.

Измерения проводились для монокристаллов SbSI в сегнетоэлектрической фазе при температуре $T = 133$ К. Кристалл освещался плоскополяризованным светом с помощью ксеноновой лампы и монохроматора ЗМР. Измерялся стационарный фотовольтаический ток J по ранее описанному [2] методу. В соответствии с симметрией SbSI (точечная группа mm2) при измерении J_z (z – направление спонтанной поляризации) и освещении кристалла в x - и y -направлениях ПОФТ не возникает. Выражения для фотовольтаического тока J_z при освещении в x - и y -направлениях соответственно имеют вид:

$$J_z = \alpha_{32}I + (\alpha_{33} - \alpha_{32})I \cos^2 \beta, \quad (4)$$

$$J_z = \alpha_{31}I + (\alpha_{33} - \alpha_{31})I \cos^2 \beta, \quad (5)$$

где I – интенсивность света, β – угол между плоскостью поляризации света и осью z . На рис. 1 кривая 1 представляет экспериментальную угловую зависимость $J_z(\beta)$ для $\lambda = 600$ нм при освещении вдоль [100]. Путем сравнения экспериментальных угловых зависимостей $J_z(\beta)$ с (4) и (5) были оценены численные значения α_{ijk} и фотовольтаические коэффициенты $K_{ijk} = \alpha^*/\alpha_{ijk}$. С учетом плеохроизма и анизотропии отражения света в SbSI были получены следующие значения:

$$K_{31} \approx 4 \cdot 10^{-8}; \quad K_{32} \approx 3 \cdot 10^{-8}; \quad K_{33} \approx (2 - 3) \cdot 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{см} \cdot \text{Вт}^{-1}.$$

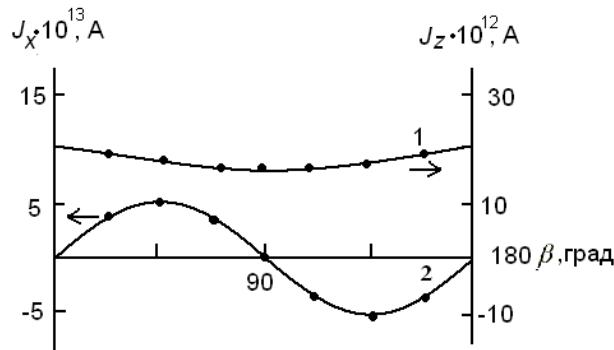


Рис. 1. Зависимость фотовольтаического тока J_z (1) при $\lambda = 600$ нм и J_x (2) при $\lambda = 460$ нм от ориентации плоскости поляризации света в SbSI

Таким образом, в SbSI фотовольтаические коэффициенты K_{31} , K_{32} , K_{33} более чем на порядок превышают соответствующие коэффициенты в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$.

Согласно (2), для SbSI компоненты фотовольтаического тока J_x и J_y являются пространственно-осциллирующими. Однако при освещении кристалла в области сильного поглощения в направлении осей x или y и при выполнении условия (3) вдоль поверхностей (100) и (010) соответственно текут токи:

$$J_y = \frac{1}{2} \alpha_{24} I \cos 2\beta, \quad (6)$$

$$J_x = \frac{1}{2} \alpha_{15} I \sin 2\beta, \quad (7)$$

где β – угол между плоскостью поляризации света и осью z . Согласно [1, 5], для SbSI условие сильного поглощения (3) должно выполняться уже при $\lambda \leq 470$ нм. Для наблюдения ПОФТ в условиях сильного поглощения на грань пинакоида (010) напылялись серебряные электроды в форме полос, параллельных оси спонтанной поляризации z . С помощью этих электродов при освещении кристалла в направлении [010] поляризованным светом с $\lambda = 460$ нм измерялся ток J_x (кривая 2) и в длинноволновой области ($\lambda = 600$ нм, кривая 1) измерялся ток J_z . Угловая зависимость измеряемого тока удовлетворяет (5), в то время как ток J_x в этой области вообще не может наблюдаться из-за нарушения условия (3) и пространственной осцилляции. На рис. 2 представлены спектральные J_z (кривая 1), J_x (кривая 2), отнесенные к единице падающей энергии, а также спектральная зависимость $L = l_o \alpha^*$, построенная с учетом дисперсий n_o , n_e и коэффициента поглощения α^* в [010] направления.

Угловая зависимость $J_x(\beta)$ в форме кривой 2 хорошо согласуется с (7) при $K_{15} = (2 - 4) \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ ($\lambda = 460$ нм).

В то время как измерявшаяся ранее спектральная зависимость J_z является монотонной, спектральная зависимость J_x обнаруживает резкий максимум вблизи $L \cong 1$. Таким образом, спад J_x в длинноволновой области, где $L \ll 1$, обусловлен ПОФТ. Интересен спад J_x в коротковолновой области, где $L > 1$. Так как АФ-эффект не связан с временем жизни неравновесных носителей, то, возможно, этот коротковолновой спад J_x обусловлен уменьшением K_{15} и, следовательно, подвижности в направлении [100].

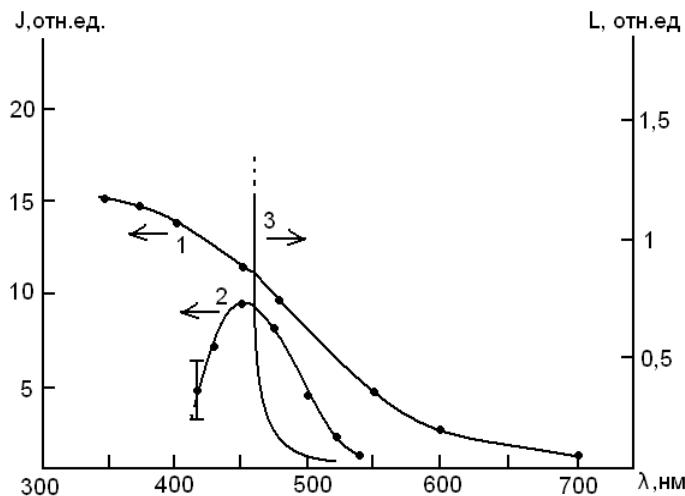


Рис. 2. Спектральная зависимость J_z (1), J_x (2) и $L = l_o \alpha^*$ (3)

2. ПОФТ в оптически активных кристаллах α -HgS

В работе рассмотрен пространственно-осциллирующий фотовольтаический ток 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 вдоль оптической оси для пропускаемых ими красных лучей $\pm\rho = 235^\circ/\text{мм}$. Исследовались кристаллы α -HgS, выращенные гидротермальным методом в лаборатории гидротермального синтеза Института кристаллографии РАН. Исходными веществами для изготовления циннабарита были чистые ртуть и сера. Электрические, электрооптические и фотоэлектрические свойства кристаллов α -HgS исследовались в [7, 8].

Показано, что оптическая активность кристалла α -HgS сильнее влияет на угловое распределение фотовольтаического тока, измеренного в линейно поляризованном свете.

На рис. 3. показана ориентационная 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:

$$J_x = \alpha_{11} I \cos 2\beta, \quad (8)$$

где β – угол между плоскостью поляризации света и осью x .

Сравнение экспериментальной угловой зависимости $J_x(\beta)$ с (8) дает: $K_{11} = (1-2) \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ ($T = 133 \text{ К}$, $\lambda = 500 \text{ нм}$). Совпадение экспериментальной угловой зависимости $J_x(\beta)$ с (8) показывает, что в области сильного поглощения ($\lambda = 500 \text{ нм}$, $\alpha^* \gg 100 \text{ см}^{-1}$) влияние оптической активности в направлении оси y на угловое распределение $J_x(\beta)$ является незначительным. Влияние оптической активности в z -направлении было обнаружено при исследовании угловой зависимости $J_x(\beta)$ в различных спектральных областях (рис. 4).

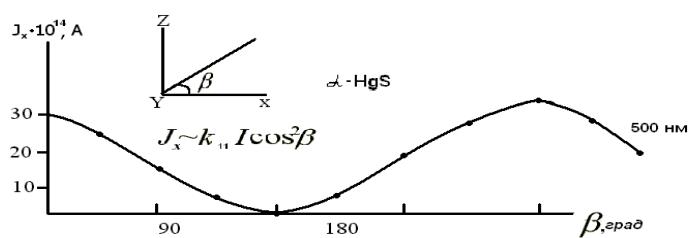


Рис. 3. Ориентационная зависимость фотовольтаического тока $J_x(\beta)$ в α -HgS ($T = 133$ К)

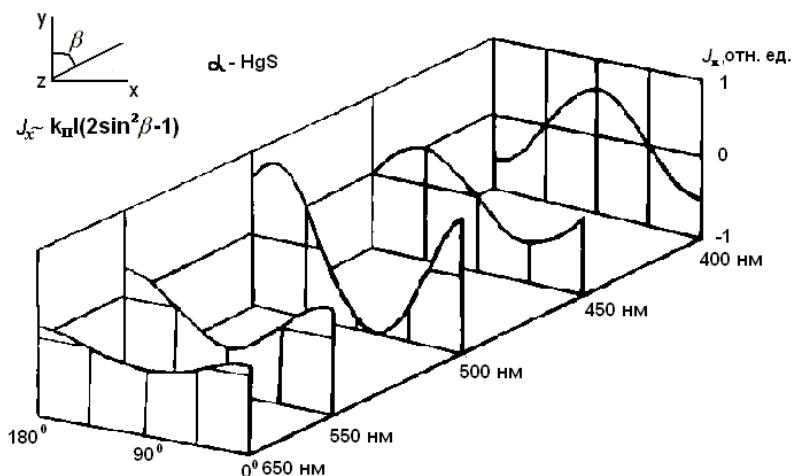


Рис. 4. Спектрально-угловая диаграмма фотовольтаического тока в α -HgS ($T = 133$ К). Направление распространения света указано в верхней части рисунка

В соответствии с (1) угловая зависимость $J_x(\beta)$ при освещении в z -направлении (ось z совпадает с осью симметрии третьего порядка) имеет вид

$$J_x \alpha_{11} I (2 \sin 2\beta - 1), \quad (9)$$

где β – угол между плоскостью поляризации света и осью y .

Рис. 4 указывает на хорошее соответствие между экспериментальной зависимостью $J_x(\beta)$ и (9) 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. 4 представлена спектрально-угловая диаграмма фотовольтаического тока J_x . Очевидно, что ее форма определяется оптического 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 .

Фотовольтаический ток J_x осциллирует в z -направлении с периодом $l_o = \pi/\chi$ где χ – коэффициент оптической активности. Угловая зависимость $J_x(\beta)$ совпадает с (9) только при условии сильного поглощения света $(\alpha^*)^{-1} \ll l_o$.

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

Summary

B.H. Karimov. Spatially Oscillating Photovoltaic Current in Ferroelectric SbSI and Optical Active Crystals.

The present work reveals and investigates spatially oscillating photovoltaic current (SOPC) in direction [100] in ferroelectric SbSI at illumination by polarized light in direction [010] and at formation from optical dependence in direction [001] of SOPC structure. Results of SOPC research in optical active crystals are stated. Some experimental and physical basics of SOPC are discussed.

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

Литература

1. *Glass A.M , Voh der Linbe D., Nerren T.J.* High-voltage Bulk Photovoltaic effect and the Photorefractive process in LiNbO₃ // J. Appl. Phys. Lett. – 1974. – V. 25, No 4. – P. 233–236.
2. *Фридкин В.М.* Фотосегнетоэлектрики. – М.: Наука, 1979. – 264 с.
3. *Белиничев В.И.* Исследования фотогальванических эффектов в кристаллах: Дис. ... д-ра физ.-матем. наук. – Новосибирск, 1982. – 350 с.
4. *Фридкин В.М.* Объемный фотовольтаический эффект в кристаллах без центра симметрии // Кристаллография. – 2001. – Т. 46, № 4. – С. 722–726.
5. *Стурман Б.И., Фридкин В.М.* Фотогальванические эффекты в средах без центра инверсии. – М.: Наука, 1992. – 208 с.
6. *Fatuoso E., Harbecke G., Mers W., Nitsche R., Ruppel E.* Ferroelectricity in SbSI // Phys. Rev. – 1962. – V. 1276. – P. 2036–2037.
7. *Ефремова Е.П., Кузнецов В.А., Котельников А.Р.* Кристаллизация киновари в гидросульфидных растворах // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 3. – С. 583–586.
8. *Донецких В.И., Соболев В.В.* Спектры отражения тригонального HgS // Оптика и спектроскопия. – 1977. – Т. 42, № 2. – С. 401–403.

Поступила в редакцию
10.05.08

Каримов Бахадир Хошимович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Ферганского государственного университета, г. Фергана, Узбекистан.

E-mail: *karimov1948@rambler.ru*