

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ И ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ СЕЛЕНИТА

Б.Х. Каримов

Обнаружен и исследован фотовольтаический эффект в кристаллах со структурой селенита. Определен фотовольтаический коэффициент $K_{14} = 2 \cdot 10^{10} \text{A} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ при температуре 133 К при освещении светом с длиной волны $\lambda - 500 \text{ нм}$ для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Обсуждены некоторые экспериментальные и физические основы фотовольтаического эффекта в кристаллах со структурой селенита. Исследование показывает, фотовольтаический эффект должен возникать и в других кристаллах со структурой селенита.

Показана возможность использование фотопьезоэлектриков со структурой селенита в голографической записи.

Ключевые слова: фотовольтаический эффект, фотовольтаический коэффициент, фотопьезоэлектрик, кристаллы со структурой селенита.

Введение

В термодинамически неравновесных условиях возможны токи иной природы, обусловленные отсутствием в среде центра симметрии. Важнейшим эффектом 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 фотовольтаический. Было показано, что именно фотовольтаический ток приводит к аномальному фотовольтаическому эффекту в сегнетоэлектриках.

Эксперименты показывают, что при стационарном однородном освещении однородных кристаллов возникает стационарный ток, зависящий от степени (состояния) поляризации света. Поэтому его в настоящее время называют линейным фотовольтаический эффектом. Эти явления по своей физической природе сильно отличаются от классических фотогальванических эффектов, таких как эффект Дембера, вентильный эффект, эффект Кикоина-Носкова, которые описываются термализованными носителями тока, энергия у которых меньше чем $3k_B T/2$, где T - температура образца, k_B - постоянная Больцмана. Поляризационные фотогальванические эффекты, наоборот, описываются нетермализованными носителями тока. Последние эффекты иногда называют горячими носителями тока.

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

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

Согласно (1) при равномерном освещении линейно поляризованным светом однородного кристалла без центра симметрии (сегнето-, пиро- или пьезоэлектрического кристалла) в нем возникает фотовольтаический 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 фотовольтаический ток J_i , генерирует фотонапряжение

$$U_i = \frac{J_i}{\sigma_T + \sigma_\phi} l, \text{ где } \sigma_T \text{ и } \sigma_\phi - \text{ темновая и фотопроводимость соответственно, } l - \text{ расстояние}$$

между электродами. В кристаллах без центра симметрии генерируемые фотонапряжения порядка 10^3 - 10^5 В. Например, генерируемое фотонапряжение в сегнетоэлектриках LiNbO_3 достигает до 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

$$K_{ijk} = \frac{1}{\alpha^*} \alpha_{ijk} \quad (\alpha^* - \text{коэффициент поглощения света}).$$

В работе изложены результаты исследования объемного фотовольтаического эффекта и оптическая запись в кристаллах со структурой селенита, принадлежащих к кубической точечной группе 23.

1. АФ эффект в кубическом фотопьезоэлектрике со структурой селенита

Сложные кислородные соединения висмута типа $(m\text{Bi}_2\text{O}_3 \dots n\text{Me}_x\text{O}_y)$ последнее время вызывают большой интерес. Они обычно являются пьезоэлектриками, а наличие фотопроводимости в сочетании с электрооптическими свойствами выдвигает их в число перспективных материалов для использования в элементах оптической памяти. Электрооптические кристаллы со структурой селенита $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) имеют удачную комбинацию электрооптических, акустооптических и пьезоэлектрических свойств, которые делают их многообещающим материалом для оптоэлектроники. Сильная спектральная зависимость оптических свойств этих кристаллов и их электрооптических свойств делает возможным создавать разнообразные устройства, такие как пространственные легкие модуляторы, записывающие устройства для голограммы, оптические конвертеры и т.д. Относительно большой электрооптический эффект селенитов делает их полезными также для волоконной оптики электрическими полевыми датчиками с высокой термостабилизацией.

Основные характеристики электрооптических кристаллов со структурой селенита представлены в таблице.

Как было показано, в отличие от сегнетоэлектриков [1,2] фотовольтаический эффект в фотопьезоэлектрических кристаллах можно наблюдать только в поляризованном свете [5, 6]. В [8] наблюдался фотовольтаический эффект в кубическом фотопьезоэлектрике $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, для которого была измерена единственная отличная от нуля компонента фотовольтаического тензора $K_{14} = 2 \cdot 10^{-9} \text{A} \cdot \text{cm} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ (при комнатной температуре).

Измерения проводились в лаборатории гидротермального синтеза в Институте кристаллографии Российской академии наук [4]. Использовался выращенный гидротермальным методом кристалл окиси титаната висмута, в который специально вводились примеси. Кубический кристалл $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ принадлежит к точечной группе 23.

Электрические, электрооптические и фотоэлектрические свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ исследовались в [4, 7].

Образец имел форму пластинки, параллельной грани (100).

Поверхность пластинки освещались линейно поляризованным светом с длиной волны $\lambda = 500 \text{ нм}$, которая соответствует краю полосы собственной фотопроводимости $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (рис. 1).

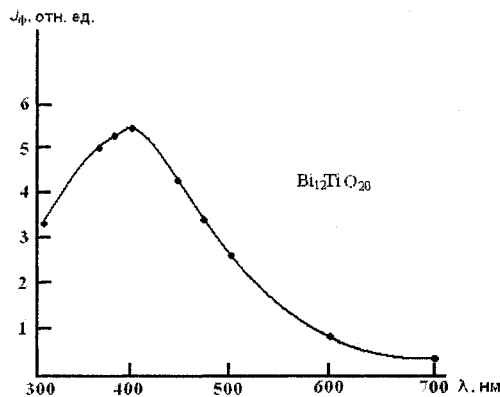


Рис. 1. Спектральное распределение продольной фотопроводимости в направлении [001].
Значения фототока, отнесенные к единице падающей энергии

В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа и монохроматор ЗМР. Применялся описанный в [2] метод измерения, позволявший измерять как стационарный фотовольтаический ток, так в генерируемое им поле $\vec{E} = J/\sigma_{\phi}$.

Материал	BSO	BGO	BTO	BGaO	BFO	BZO
Химическая формула	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	$\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$	$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$	$\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$
Параметры решётки, нм	1,0104	1,0145	1,0174	1,0184	1,0194	1,0207
Плотность, г/см ³	9,20	9,22	9,07	9,35	9,27	9,31
Точка плавления, °С	900	923	875*	810*	795*	765*
Коэффициент теплового расширения, 1/К	$16,9 \cdot 10^{-6}$	$16 \cdot 10^{-6}$	$15,2 \cdot 10^{-6}$	$16,7 \cdot 10^{-6}$	$16,7 \cdot 10^{-6}$	$16,8 \cdot 10^{-6}$
Твердость по Моос	4,5	4,5	4,5	4,3	4,3	4,3
Прозрачность, мкм	0,4–7	0,4–7	0,45–7	0,4–7	0,45–7	0,4–7
Электрооптический коэффициент r	41	4,5	4,3	5,9	3,2	–
Сопротивления, Ом	$5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^{10}$
Оптическая активность для 632,8 нм, град/мм	22	21	7	18	–	–
Диэлектрическая постоянная	52	46	55	34	80	63
Пьезоэлектрический модуль, $d_{14} 10^{11}$, Кл/Н	4,01	3,44	3,72	2,92	3,21	–
Фотовольтаический коэффициент при длине волны λ , нм	488	–	500	–	–	–
Коэффициент поглощения, α^* , см ⁻¹	13	–	8,5	–	–	–
Фотовольтаический коэффициент, K_{14} , А·см·Вт ⁻¹	$2,0 \cdot 10^{-9}$	–	$2,0 \cdot 10^{-10}$	–	–	–

В соответствии с (1) и симметрией точечной группы 23 при освещении кристалла в [100] направлении, к которой принадлежит $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, выражение для фотовольтаического тока J_x имеет вид:

$$J_x = \frac{1}{2} \alpha^* K_{14} I \sin 2\beta, \quad (2)$$

где α^* – коэффициент поглощения света ($\alpha^* = 8,5 \text{ см}^{-1}$ при $\lambda = 500 \text{ нм}$), I – интенсивность света, K_{14} – компонента фотовольтаического тензора.

Все измерения проводились для постоянной интенсивности света $I = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при температуре 133 К. Фотовольтаический ток измерялся в направлении [100]. Для чего на поверхность пластинки наносились электроды из серебряной пасты, снабженные отверстием. Таким об-

разом, свет распространился в направлении [100], а плоскость поляризации света, перпендикулярная грани [100], вращалась вокруг оси [100].

На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость фотовольтаического тока J_x от угла β плоскостью поляризации света и осью [010].

Как видно из рис. 2 экспериментальная ориентационная зависимость фотовольтаического тока согласуется (2). При сравнении экспериментальных данных с (2) был измерен единственный отличный от нуля фотовольтаический коэффициент $K_{14} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ в кубическом фотопьезоэлектрике $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

Коэффициенты K_{14} в кубическом фотопьезоэлектрике $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ более чем на порядок ниже соответствующих коэффициентов в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$.

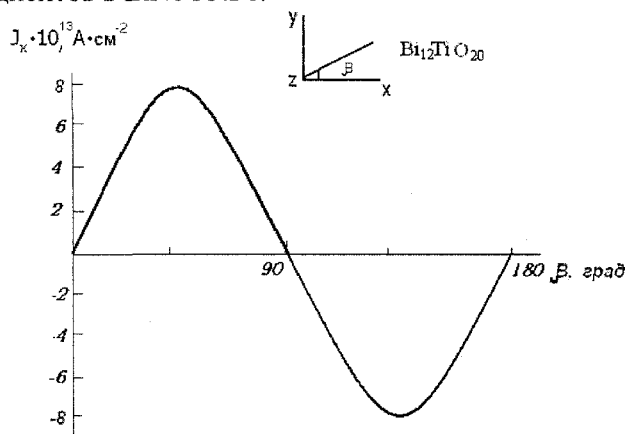


Рис. 2. Ориентационная зависимость фотовольтаического тока $J_x(\beta)$ в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.
Направление распространения света указано в верхней части рисунка

Измерение фотовольтаического тока J_z и генерируемого им поля $\vec{E} = J/\sigma_\phi$ (σ_ϕ – фотопроводимость) производилось путем снятия стационарных вольт-амперных характеристик [2]. При комнатной температуре эти измерения, не дали результатов, так как фотовольтаический эффект вуалировался приконтактной фотоЭДС или эффектом Дембера. Аналогичные результаты были получены для полупрозрачных никелевых электродов, напыленных на грани [100].

Исследование показывает, что фотовольтаический эффект должен возникать и в других кристаллах со структурой селенита.

2. Фоторефрактивный эффект в кубических фотопьезоэлектриках со структурой селенита

Влияние неравновесных носителей на двулучепреломление сегнето- и пьезоэлектрических кристаллов получило в литературе название фоторефрактивного эффекта (ФР эффект), который нашёл широкое применение для регистрации объемных голограмм. ФР эффект заключается в следующем. В результате локального освещения пьезоэлектрического кристалла интенсивным проходящим светом (сфокусированным лучом лазера) в объеме кристалла внутри светового пучка имеет место обратимое изменение двулучепреломления, главным образом, за счёт изменения показателя преломления необыкновенного луча n_e . Величина этого изменения достигает $10^{-4} - 10^{-3}$ для некоторых пьезоэлектриков (LiNbO_3 , LiTaO_3), а время его существования может изменяться в широких пределах, от миллисекунд в BaTiO_3 до месяцев в LiNbO_3 . Запись голограммы осуществляется благодаря объемной модуляции значения Δn , соответствующей модуляции записывающего луча. Разрешающая способность записи исключительно высокая, $10^2 - 10^4$ лин/мм [6].

Главное преимущество этого метода оптической памяти по сравнению с фотографическими слоями заключается в возможности параллельной записи, считывания и стирания.

Как показано, знак и величина фотовольтаического тока зависят от симметрии кристалла и поляризации света. Фотовольтаический ток приводит к генерации в том же направлении аномально больших фотонапряжений. Таким образом, за время экспозиции t в кристалле возникает макроскопическое поле

$$\vec{E} = \frac{4\pi}{\epsilon} \int_0^t J dt. \tag{3}$$

Благодаря линейному электрическому эффекту поле \vec{E} приводит к ФР эффекту:

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_i^3 r_{ij} \tilde{E}, \quad (4)$$

где r_{ij} - электрооптические коэффициенты. Уравнение (4) записано в главной системе координат. После освещения поле \tilde{E} сохраняется в кристалле длительное время благодаря захвату неравновесных электронов и дырок. Этот механизм захвата ответствен за оптическую память. Стирание может осуществляться путем отжига кристалла при 170 °С. Имеются и другие методы стирания.

Согласно (2) в кубическом фотопьезоэлектрике $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ наблюдается ФВ эффект, знак и амплитуда которого зависят от ориентации плоскости поляризации света (рис. 2). Использование в голографической записи фотопьезоэлектриков дает преимущества. В этом случае запись осуществляется двумя когерентными лучами с поляризацией соответствующей фотовольтаическому току J_z и полю \tilde{E}_z в z-направлении ($\beta = 45^\circ$). Реконструирование записанной голограммы достигается путем освещения кристалла лучом когерентного света той же длины волны. Однако, поляризация этого луча выбирается таким образом, чтобы освещение не приводило к генерации фотовольтаического тока в ζ - направлении ($\beta = 90^\circ$). Стирание записанной голограммы достигается путем равномерного освещения поверхности лучом света с предыдущей поляризации ($\beta = 45^\circ$). Таким образом, использование света с разным направлением плоскости поляризации позволяет реконструировать голограмму, записанную в фотопьезоэлектрике без заметного повреждения. На рис. 3 показаны: голографическая запись, восстановление, и стирание записи в фотопьезоэлектрике.

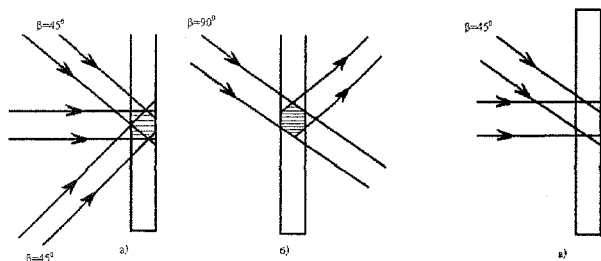


Рис. 3. Голографическая запись в фотопьезоэлектрике: а) запись элементарной голограммы; б) восстановление; в) стирание записи

Показано также, что АФ эффект в кристаллах без центра симметрии может быть применён как новый тип элементов - фотовольтаических преобразователей энергии. КПД преобразователей световой энергии в электрическую энергию на основе фотовольтаического эффекта пока низок.

Однако, сегнето- и пьезоэлектрики могут использоваться для генерации опорных напряжений низкой мощности. При этом спектральная чувствительность этих элементов варьируется в широкой области: от вакуумной ультрафиолетовой до красной видимой области.

Имеется возможности применения этих процессов в бессеребряной фотографии и видиконах, а также в нанотехнологиях.

Заключение

Обнаружен и исследован фотовольтаический эффект и определён единственный отличный от нуля фотовольтаический коэффициент $K_{14} = 2 \cdot 10^{-10} \text{А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ при температуре 133 К и при $\lambda = 500 \text{ нм}$ для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Коэффициенты K_{ij} в кубическом фотопьезоэлектрике $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ более чем на порядок меньше соответствующих коэффициентов в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. Обсуждены некоторые экспериментальные и физические основы фотовольтаического эффекта в кристаллах со структурой селенита. Исследование показывает, что фотовольтаический эффект должен возникать и в других кристаллах со структурой селенита.

Показана возможность использования фотопьезоэлектриков в голографической записи. В этом случае запись осуществляется двумя когерентными лучами с поляризацией, соответствующей фотовольтаическому току. Реконструирование записанной голограммы достигается путем освещения кристалла лучом когерентного света той же длины волны. Однако поляризация этого луча выбирается таким образом, чтобы освещение не приводило к генерации фотовольтаического

тока. Стирание записанной голограммы достигается путем равномерного освещения поверхности лучом света с предыдущей поляризации.

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

Литература

1. Glass, A.M. High-voltage Bulk Photovoltaic effect and the Photorefractive process in LiNbCb / A.M. Glass, D. Voh der Linbe, T.J. Nerren // J.Appl. Phys. Letters. - 1974. - V. 25, № 4. - P. 233-236.
2. Фридкин, В.М. Фотосегнетоэлектрики / В.М. Фридкин. - М.: Наука, 1979. - 216 с.
3. Белиничер, В.И. Исследования фотогальванических эффектов в кристаллах: дис. ... докт. физ.-мат. наук / В.И. Белиничер. - Новосибирск, 1982. - 350 с.
4. Рост кристаллов из высокотемпературных растворов / А.Н. Лобачев, И.П. Кузьмина, Ю.В. Шалдин и др. - М.: Наука, 1977. - 180 с.
5. Стурман, Б.И. Фотогальванические эффекты в средах без центра инверсии / Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. - М.: Наука, 1992. - 208 с.
6. Фридкин, В.М. Объемный фотовольтаический эффект в кристаллах без центра симметрии / В.М. Фридкин // Кристаллография. - 2001. - Т. 46, № 4. - С. 722-726.
7. Кристаллизация титанатов висмута / М.Л. Барсукова, В.А. Кузнецов, Л.Н. Лобачев, Т.Н. Танакина // Кристаллография. - 1972. - Т. 17. - Вып. 4. - С. 846-850.
8. Петров, М.П. Фотогальванический эффект в силикате висмута ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) / М.П. Петров, А.И. Грачев // Письма в ЖЭТФ. - 1979. - Т. 30. - С. 18-21.

Поступила в редакцию 16 апреля 2010 г.

THE PHOTOVOLTAIC AND PHOTOREFRACTIVE EFFECTS IN CRYSTALS WITH THE SELENITE STRUCTURE

The photovoltaic effect in crystals with selenite structure is revealed and researched in the article. The photovoltaic coefficient $Ku - 2 \cdot 10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}\cdot(\text{W})^{-1}$ at the temperature 133 K at illumination by light with wavelength $\lambda = 500 \text{ nra}$ for $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ is identified. Some experimental and physical basics of the photovoltaic effect in crystal with selenite structure are reviewed. The research shows that the photovoltaic effect should also appear in other crystals with the selenite structure.

The possibility of use of the photopiezoelectrics with the selenite structure in holographic record is shown.

Keywords: photovoltaic effect, photovoltaic factor, photopiezoelectric, crystals with the selenite structure.

Karimov Bakhodir Khoshimovich is Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Physics Department, Fergana State University.

Каримов Баходир Хошимович - кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физики, Ферганский государственный университет.

e-mail: karimov1948@rambler.ru