

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Б.Х. Каримов

*Ферганский Государственный университет
Узбекистан*

Поступила в редакцию 19.01.2006

В работе рассмотрен фотовольтаический эффект в оптически активных кристаллах α -HqS и α -кварце. Обсуждены некоторые экспериментальные и физические основы фотовольтаического эффекта в оптически активных кристаллах.

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕКСТУРАХ И КРИСТАЛЛАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ

Как известно, фото ЭДС (или фотонапряжение) в полупроводниках независимо от ее природы не может превышать ширину запрещенной зоны, т.е. несколько вольт. Например, в однородном полупроводнике Демберовское (диффузионное) фото напряжение для сколь угодно большой интенсивности возбуждающего света не превышает значения [1]

$$U = \frac{KT}{q} \ln \frac{n_1}{n_0} \ll \frac{KT}{q} \ln \frac{N_c}{n_0} = E_q. \quad (1)$$

Здесь E_q – ширина запрещенной зоны полупроводника, n_1 и n_0 – соответственно неравновесная и равновесная концентрации носителей, N_c – плотность состояний.

Другим примером может служить фотонапряжение, возникающее при освещении p - n – перехода [2].

$$U \leq \frac{KT}{q} \ln \frac{n_n p_p}{n_0} = E_{Fn} - E_{Fp}, \quad (2)$$

которое также не превышает E_q . Здесь n_n и p_p – соответственно концентрации электронов в n - области и дырки в p -области. E_{Fn} и E_{Fp} – энергии уровня Ферми в n - и p -областях.

До последнего времени исключение из этого правила составляли лишь полупроводниковые текстуры, в которых наблюдается эффект anomalно больших фотонапряжений (АФН эффект), обусловленный сложением элементарных фото ЭДС Дембера (1) или элементарных фотоЭДС (2), развивающихся на отдельных p - n -переходах текстуры [3].

В таких текстурах из напыленных слоев CdTe, Ge, Si, GaAs, PbS, CdSe и т. д. фотонапряжения могут достигать значений порядка нескольких сотен вольт на сантиметр длины в направлении сложения элементарных фото ЭДС (1) или (2).

Недавно эффект anomalно больших фото напряжений (АФН) наблюдался в ряде однородных монокристаллов сегнетоэлектриков [4 – 5].

В последние годы стало ясно, что в термодинамических неравновесных условиях возможны токи иной природы, обусловленные отсутствием у среды центра симметрии. Важнейшим из этого класса эффектов является anomalный фотовольтаический эффект (АФ эффект). АФ эффект заключается в том, что при равномерном освещении однородного короткозамкнутого кристалла в области собственного или примесного поглощения во внешней цепи протекает стационарный ток и кристалл становится, таким образом, источником фото ЭДС. Если освещение кристалла производится в режиме разомкнутых электродов, то на них генерируется anomalно большее фотонапряжение $U = 10^3 - 10^5$ В, т.е. фотонапряжение, на несколько порядков превышающее ширину запрещенной зоны (E_g/e).

Из сказанного ясно, что благодаря своему объемному характеру АФ эффект в однородных кристаллах принципиально отличается от таких известных явлений в полупроводниках, как, например, фото ЭДС Дембера [1] или эффект anomalно больших фотонапряжений в АФН-пленках [2]. Последние связаны с неоднородностью самого кристалла (p - n -переходов). Например, anomalно большие фотонапряжения в АФН пленках обу-

словлены сложением элементарных ЭДС Дембера или элементарных ЭДС, развивающихся на p - n -переходах текстуры [3].

Сначала АФ эффект был обнаружен в сегнетоэлектриках [5, 6].

При равномерном освещении короткозамкнутого однородного сегнетоэлектрика через него протекает стационарный ток, который в [6] был назван фотовольтаическим. В [6] было показано, что именно фотовольтаический ток приводит к аномально большому фотонапряжению в сегнетоэлектрике. Действительно, в режиме измерения фотонапряжения (электроды кристалла разомкнуты) через сегнетоэлектрик в направлении P_0 протекает переходный фототок [6].

$$J^* = J + (\sigma_T + \sigma_\phi)\tilde{E}, \quad (3)$$

где \tilde{E} – макроскопические электрические поля образующиеся вследствие зарядки емкости кристалла фотовольтаическим током J , σ_T и σ_ϕ – соответственно темновая и фотопроводимая. Фотонапряжение U , которое возникает в кристалле в этом направлении за время максвелловской релаксации ($J^* = 0$),

$$U = \tilde{E}l = \frac{\text{равно}}{\sigma_T + \sigma_\phi} l, \quad (4)$$

где l – расстояние между электродами. Согласно (4) U прямо пропорционально расстоянию между электродами и не ограничено шириной запрещенной зоны.

Ниже под аномальным фотовольтаическим эффектом в кристаллах без центра симметрии (АФ эффект) мы будем понимать как стационарный фотовольтаический ток в режиме коротко замкнутых электродов, так и фотонапряжение $U \gg E_g$ (АФН эффект в режиме разомкнутых электродов). Здесь же отметим, что АФН эффект сегнетоэлектриках, в принципе, может быть связан не с фотовольтаическим током, а с переходными фототоками, имеющими другую природу [6]. В частности, переходные фототоки в сегнетоэлектрике могут наблюдаться из-за влияния неравновесных носителей (или фото возбужденных примесных центров) на спонтанную поляризацию P_0 .

Возникающее при этом поле $\tilde{E} = 4\pi\Delta P_0 / \epsilon$ (и, соответственно, фотонапряжение $U = \tilde{E}l$) может быть причиной ряда эффектов, например фоторефрактивного эффекта, как было показано в [7].

Фоторефрактивным эффектом (ФР эффект) называют изменение оптического дву-преломления сегнетоэлектрика при его освещении. Как уже отмечалось выше, эффект фотоиндуцированного изменения дву-преломления получил в литературе наименование “оптического искажения” или фоторефрактивного эффекта (ФР эффекта) и нашел важное применение в записи объемных голограмм. Практически ФР эффект сводится к тому, что при локальном освещении сегнетоэлектрического кристалла интенсивным проходящим светом (сфокусированным лучом лазера) в объем кристалла внутри светового пучка имеет место обратимое изменение дву-преломления, главным образом за счет изменения показателя преломления необыкновенного луча n_e . Величина этого изменения для некоторых пироэлектриков достигает $10^{-4} - 10^{-3}$ (LiNbO_3 , LiTaO_3), время памяти эффекта колеблется в весьма широких пределах от миллисекунд для BaTiO_3 до месяцев для LiNbO_3 . Запись голограммы достигается за счет объемной модуляции Δn , соответствующей модуляции записывающего луча; разрешение записи весьма высокое ($10^2 - 10^4$ лин/мм). Доказано, что фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектриках обусловлен аномальным фотовольтаическим эффектом, существующим самих сегнетоэлектриках.

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ α -HgS

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).

Нами исследовались красные кристаллы киновари, обладающие особенно боль-

шим удельным вращением вдоль оптической оси для пропускаемых ими красных лучей $\pm\rho = 325^\circ/\text{мм}$. Исследования проводились с кристаллами α -HgS, выращенными гидротермальным методом в лаборатории гидротермального синтеза ИКАН России. Исходными веществами для изготовления циннабарита были чистая ртуть и сера.

В настоящей работе исследован фотовольтаический эффект в кристаллах α -HgS. Показано, что оптическая активность кристалла α -HgS сильнее влияет на угловое распределение фотовольтаического тока, измеренного в линейно поляризованном свете.

Рис. 1 показывает ориентационную зависимость фотовольтаического тока $J_x(\beta)$ в α -HgS.

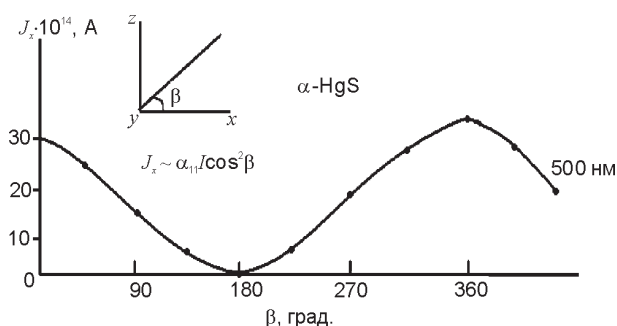


Рис. 1. Ориентационная зависимость фотовольтаического тока $J_x(\beta)$ в α -HgS ($T = 133\text{ K}$).

В соответствии с (3) и симметрией точечной группы 32, выражение для $J_x(\beta)$ при освещении в направлении оси y имеет вид:

$$J_x = \alpha_{11} I \cos^2 \beta, \quad (5)$$

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

Сравнение экспериментальной угловой зависимости $J_x(\beta)$ с (5) дает $K_{11} = (1 - 2) \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ ($T = 133\text{ K}$, $\lambda = 500\text{ нм}$). Совпадение экспериментальной угловой зависимости $J_x(\beta)$ с (5) 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. 2).

В соответствии с (3) угловая зависимость $J_x(\beta)$ при освещении в z -направлении (ось z

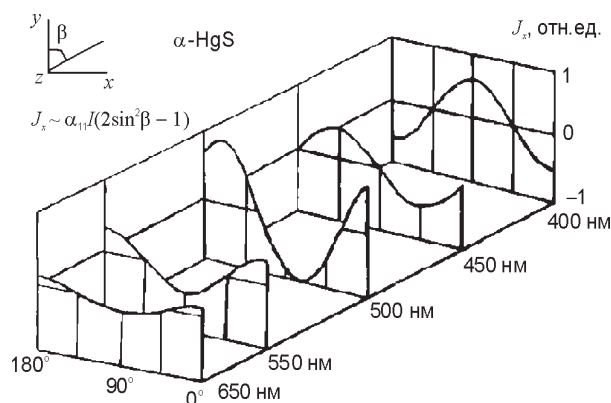


Рис. 2. Спектрально-угловая диаграмма фотовольтаического тока в α -HgS ($T = 133\text{ K}$). Направление распространения света указано в верхней части рисунка.

совпадает с осью симметрии третьего порядка) имеет вид:

$$J_x = \alpha_{11} I (2 \sin^2 \beta - 1), \quad (6)$$

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

Рис. 2 указывает на хорошее соответствие между экспериментальной зависимостью $J_x(\beta)$ и (6) в области сильного поглощения света ($\lambda = 400\text{ нм}$). Переход из коротковолновой области в длинноволновую, соответствующий уменьшению α^* , изменяет характер угловой зависимости $J_x(\beta)$ и ее амплитуду. На рис. 2 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 пространственного осциллирующего фотовольтаического тока J_x .

Фотовольтаический ток J_x осциллирует в z -направлении с периодом $l_0 = \pi/\chi$, где χ – коэффициент оптической активности.

Угловая зависимость $J_x(\beta)$ совпадает с (6) только при условии сильного поглощения света $(\alpha^*)^{-1} \ll l_0$, где α^* – коэффициент поглощения света.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ СВЕТА НА АФ ЭФФЕКТ В α -КВАРЦЕ

Кварц – одно из наиболее распространенных кристаллических форм кремнезема (SiO_2).

При температурах до 573°С существует так называемый “низкотемпературный” α-кварц. Кристаллы α-кварц принадлежат к тригонально-трапецоэдрическому классу тригональной системы (точечная группа симметрии 32) и встречаются одинаково часто в двух энантиоморфных формах: правые и левые кристаллы. При нормальном давлении и температуре 573°С α-кварц превращается гексагонально-трапецоэдрический класс гексагональной системы (точечная группа симметрии 622). Ось третьего порядка в α-кварце является оптической осью кристалла, одна из осей второго порядка является механической осью.

Симметрия структуры кварца определяет и симметрию свойств этого кристалла.

Тензор диэлектрической проницаемости и тензор удельной электропроводности кварца имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}.$$

Поскольку электрические свойства кварца по x- и y-направлениям не могут по законам симметрии различаться, рассматриваются только две совокупности характеристик кварца: одна – для направления вдоль оптической оси и другая – для перпендикулярного к оси z-направления.

Кварц, естественный и выращенный искусственно, является важнейшим пьезоэлектрическим кристаллом.

В 30-е годы А.В. Шубниковым разработаны основы теории кристаллов кварца и его применения.

Кварц обладает особенностью вращения плоскости поляризации не только вдоль оптической оси, но и в перпендикулярном к ней направлении. Опытным путем установлено, что отношение остается постоянным для длин волн от 546 до 265 нм и равным 0,54 т.е. вращение плоскости в направлении, перпендикулярном к оптической оси, примерно в два раза меньше, чем по оптической оси. Несмотря на всю “популярность” кварца, как объекта исследования свойства его детально до сих пор не изучены.

В настоящей работе представлены результаты, влияния поляризации света на АФ эффект в природном кристалле α-кварца с естественной окраской. На рис. 3 представлена экспериментальная угловая зависимость фотовольтаического тока J_x в природном кристалле α-кварц с естественной окраской при температуре 300 К.

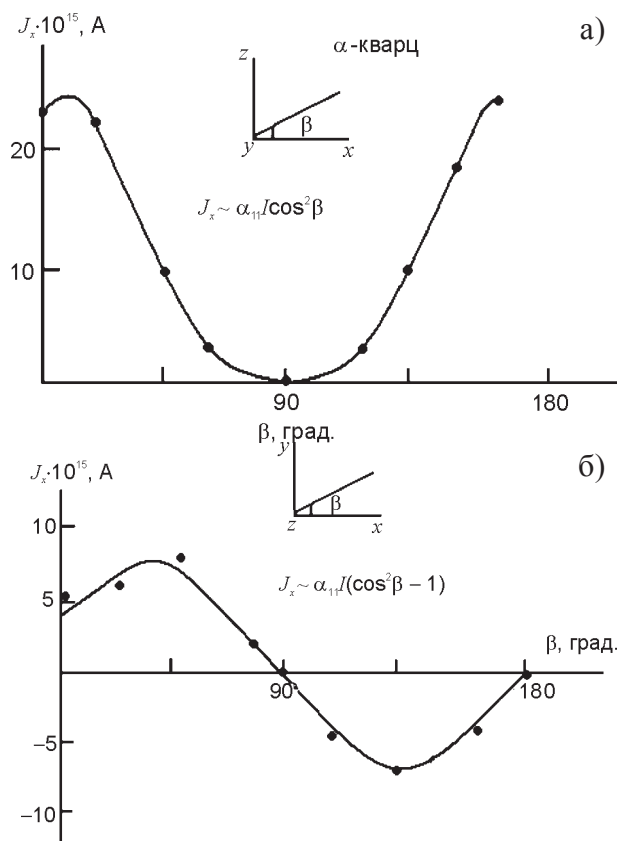


Рис. 3. Ориентационная зависимость фотовольтаического тока J_x в α-кварце ($T = 300$ К).

Кристаллы освещались в примесной спектральной области ($\lambda = 300 - 500$ нм, $\alpha^* = 2$ см⁻¹) при комнатной температуре. Рис.3 указывает на совпадении экспериментальной угловой зависимости $J_x(\beta)$ при освещении в направлении оси y и для

$$K_{11} = (1 - 3) \cdot 10^{-13} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}.$$

Освещение в z-направлении обнаруживает заметное отклонение $J_x(\beta)$ от теоретического расчета.

Возможно, это связано с разницей в значениях коэффициента оптической активности кварца для z- и y-направлений. Обращает внимание очень низкие значения фотовольтаического коэффициента K_{11} в кварце. Оно характеризуют примесные центры, ответствен-

ные за естественную окраску природных кристаллов и не отражает симметрии собственных переходов. К сожалению, как в кварце, так и в других исследованных, в настоящей работе кристаллах, природа примесных центров специально не исследована; это представляет самостоятельную задачу. Методом компенсации [1] измерялись поле

$$\bar{E} = \frac{J_x}{\sigma_T + \sigma_\phi},$$

и соответствующее фотонапряжение U , $V = \bar{E}l$, генерируемое в кварце в направлении оси x .

При комнатной температуре были получены следующие значения: $\bar{E} = 2 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, $U = 200 \text{ В}$ ($l = 10^{-1} \text{ см}$). Из-за температурной зависимости проводимости кварца поле \bar{E} и фотонапряжение U растут с понижением температуры.

ФОТОВОЛЬТАИЧНИЙ ЕФЕКТ В ОПТИЧНО АКТИВНИХ КРИСТАЛАХ

Б.Х. Карімов

У роботі розглянуто фотovoltaїчний ефект в оптично активних кристалах α -HqS і α -кварці. Обговорено деякі експериментальні і фізичні основи фотovoltaїчного ефекту в оптично активних кристалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – М.: «Физматгиз», 1963. – 494 с.
2. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: «ИЛ», 1962. – 558 с.
3. Адирович Э.И. В к.н. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника. – Ташкент: Фан, 1972. – С. 143-229.
4. Фридкин В.М, Сегнетоэлектрики – полупроводники. – М.: «Наука», 1976. – 408 с.
5. Glass A.M. Von der Linde D., Negran T.J. High-voltage Bulk Photovoltaic effect and the Photo-refractive process in LiNbO₃// Appl. Phys. Lett. – 1974.– L4, Vol. 25. – P. 233-236.
6. Фридкин В.М, Фотосегнетоэлектрики. – М.: «Наука», 1979. – 264 с.
7. Леванок А.П., Осипов В.В., Механизмы фоторефрактивного эффекта//Изв. Ан. Россия, сер. физ. – 1977. – Т. 41, № 4. – С. 752-769.

PHOTOVOLTAIC EFFECT IN OPTICAL ACTIVE CRYSTALS

B.H. Karimov

In this work is considered the photovoltaic effect in optical active crystals α -HqS and α -quartz. Some experimental and physical bases of the photovoltaic effect in optical active crystals were discussed.