

АНОМАЛЬНЫЙ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛАХ ИОДАТА ЛИТИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Е. Л. Лебедева, С. А. Норматов, Е. В. Чарная

Обнаружен аномальный фотовольтаический эффект в номинально чистых кристаллах иодата лития в нестационарном режиме. Получена зависимость амплитуды релаксационного вклада в фотоотклик от pH исходного раствора.

Аномальному фотовольтаическому эффекту (АФВЭ) посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ. В [1-8] показано, что АФВЭ чувствителен к присутствию примесей и дефектов различного происхождения в кристаллах LiNbO_3 , LiTaO_3 , BSO и др.

В кристаллах иодата лития (ИЛ) АФВЭ в стационарном режиме возбуждения наблюдался только при легировании кристаллов примесями переходных элементов. В чистых кристаллах ИЛ фотоотклика обнаружить не удалось [2].

В настоящей работе поставлена задача исследования возможности наблюдения АФВЭ и механизмов его возникновения при импульсном лазерном воздействии высокой интенсивности в номинально чистых кристаллах ИЛ. Кроме того, поскольку известно, что многие физические свойства кристаллов ИЛ сильно зависят от кислотности исходного раствора [4], была исследована зависимость эффекта от условий выращивания кристаллов.

Источником излучения служил импульсный лазер на АИГ: Nd^{+3} , работающий в режиме с модулированной добротностью. Длительность импульса излучения первой гармоники 15нс. Использовалось излучение с длинами волн 1.06 мкм (мощность в импульсе 2 МВт), 0.53 мкм (0.4 МВт), 0.35 мкм (0.1 МВт) и 0.27 мкм (0.02 МВт).

Излучение было линейно-поляризованным. Режим генерации одномодовый, форма импульса излучения была близка к гауссовой. Измерения проводились в интервале температур от 77 до 300 К.

Измерялась импульсная разность потенциалов, возникающая на обкладках конденсатора с исследуемым кристаллом в режиме разомкнутых электродов. Полоса пропускания частот регистрирующего устройства была равномерна в диапазоне от 50 Гц до 35 МГц.

Объектами исследования были номинально чистые кристаллы ИЛ, выращенные из растворов со значениями pH = 0.8, 2.7, 6.2, 7.4, 11, а также легированные Со и Сs кристаллы с концентрацией примесей 0.1 вес.%. Кристаллы вырезались вдоль кристаллофизических осей X, Y, Z. При другой геометрии эксперимента фотоотклик был значительно меньше и поэтому не анализировался. Для получения поляризационных зависимостей была предусмотрена возможность поворота вектора поляризации падающей волны вокруг оси Y (X).

Фотоотклик кристалла ИЛ (класс 6 гексагональной системы) в импульсном режиме возбуждения может возникать вследствие нелинейных эффектов, описываемых тензорами 3-го ранга: эффекта оптического детектирования (ЭОД) [5],

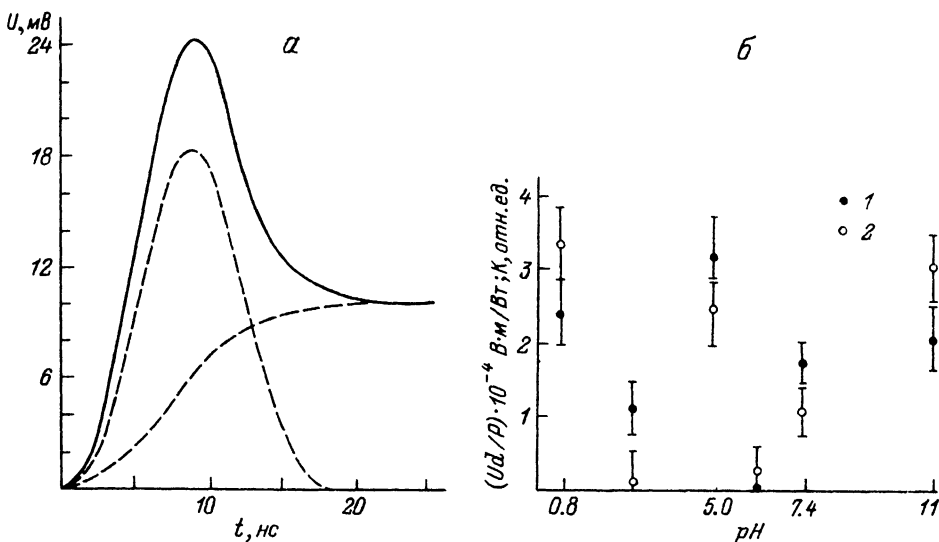


Рис. 1. а) Фотоотклик кристалла иодата лития ($\text{pH} = 7.4$) на длине волны $\lambda = 1.06$ мкм (штрихом показано разложение фотоотклика на безынерционную и релаксационную составляющие). б) Зависимости от кислотности исходного раствора амплитуды релаксационной составляющей фотоотклика на $\lambda = 1.06$ мкм (1) и количества примеси Н (2).

фотогальванического эффекта (ФГЭ) и фотоиндуцированного изменения дипольного момента примеси (ФИДП) [1,6,7].

Для выяснения механизма возникновения нестационарного фотоотклика в кристаллах ИЛ были предприняты исследования его поляризационной, амплитудной и частотной зависимостей. Во всех исследованных кристаллах наблюдался фотоотклик с характеристическими временами порядка длительности лазерного импульса (15 нс), 10^{-7} с, а также периодический пьезоэлектрический сигнал с периодом 1 мкс, обусловленный термоупругим лазерным ударом. В дальнейшем мы будем рассматривать фотоотклик на временном интервале $10^{-9} - 10^{-6}$ с, на котором пьезоэлектрический отклик еще не успевает развиваться. Результаты исследований приведены на рис. 1—3. В работе [8] было показано, что фотоотклик нелинейного кристалла в импульсном режиме возбуждения можно разложить на два вклада: безынерционный и релаксационный. Безынерционный вклад повторяет форму лазерного импульса, фронт релаксационного вклада нарастает по интегралу от лазерного импульса с последующим экспоненциальным спадом. Фотоотклик кристалла ИЛ оказался возможным разложить аналогичным образом.

Амплитудная зависимость безынерционного вклада была линейной вплоть до интенсивностей 10^9 Вт/см^2 , при которых наступало разрушение кристалла. Была обнаружена поляризационная зависимость сигнала, регистрируемого вдоль оси Z при повороте вектора поляризации падающего излучения вокруг оси Y . Амплитуда безынерционного фотоотклика не зависела от кислотности исходного раствора. При сканировании поверхности лазерным лучом амплитуда безынерционного вклада не изменялась.

Если сделать допущение, что безынерционный вклад обусловлен механизмом ЭОД, то из экспериментальных данных можно вычислить величины компонент тензора нелинейной восприимчивости, которые в частотном представлении имеют вид для кристаллов ИЛ

$$P_i = \chi_{ijk} E_j E_k,$$

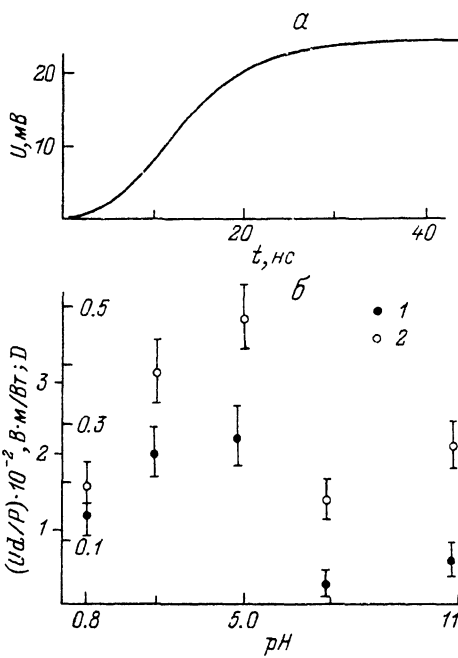


Рис. 2. а) Фотоотклик кристалла иодата лития ($\text{pH} = 2.7$) на длине волны $\lambda = 0.35$ мкм. б) Зависимости от кислотности исходного раствора амплитуды фотоотклика на длине волны $\lambda = 0.35$ мкм (1) и коэффициента поглощения на этой же длине волны (2).

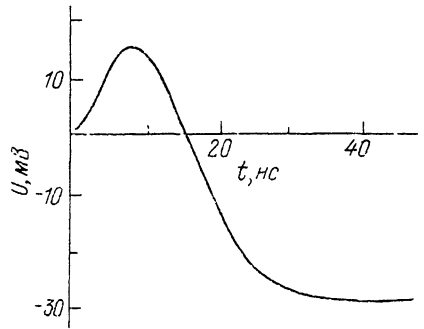


Рис. 3. Фотоотклик кристалла иодата лития ($\text{pH} = 11$) на длине волны $\lambda = 0.27$ мкм.

$$P_x = \left(\frac{1}{2} \chi_{123} \sin 2\theta \sin \varphi + \frac{1}{2} \varphi_{113} \sin 2\theta \cos \varphi \right) E^2,$$

$$P_y = \left(\frac{1}{2} \chi_{113} \sin 2\theta \sin \varphi - \frac{1}{2} \chi_{113} \sin 2\theta \cos \varphi \right) E^2,$$

$$P_z = (\chi_{311} \sin^2 \theta + \chi_{333} \cos^2 \theta) E^2, \quad (1)$$

где E_j , E_k — проекции Фурье-компоненты вектора напряженности падающей электромагнитной волны E ; χ_{ijk} — компоненты тензора нелинейной восприимчивости; θ и φ координаты вектора E в сферической системе координат. Вычисленные таким образом величины компонент нелинейной восприимчивости равны $\chi_{333} = 2.9 \cdot 10^{-12}$ и $\chi_{311} = 2.6 \cdot 10^{-12}$ м/В.

Эти же восприимчивости можно вычислить, используя частотно-перестановочное свойство тензора χ_{ijk} [9], связывающее компоненты тензора нелинейной восприимчивости, ответственные за ЭОД, с электрооптическими коэффициентами

$$\chi_{ijk} + \chi_{ikj} = -\frac{n_j^2 n_k^2}{8\pi} r, \quad (2)$$

где $r_{333} = 6.4 \cdot 10^{-12}$ и $r_{113} = 4.1 \cdot 10^{-12}$ м/В — электрооптические коэффициенты для кристаллов ИЛ; n_j и n_k — показатели преломления.

Значения восприимчивостей, вычисленных по формуле (2), равны: $\chi_{333} = 2.3 \cdot 10^{-12}$, $\chi_{311} = 2.0 \cdot 10^{-12}$ м/В.

Соответствие коэффициентов, полученных из экспериментальных данных, с вычисленными по электрооптическим коэффициентам позволяет сделать вывод, что безынерционный фотоотклик кристаллов ИЛ действительно обусловлен в основном ЭОД.

В отличие от безынерционной составляющей фотоотклика релаксационный вклад зависел от кислотности исходного раствора на всех длинах волн. Сканирование поверхности кристалла лучом света давало разброс амплитуды сигнала от 10 до 30 %.

Зависимость релаксационной составляющей от кислотности раствора в полосе прозрачности ($\lambda = 1.06$ мкм) представлена на рис. 1, б. Для выяснения ее природы был снят спектр пропускания поглощения кристаллов в инфракрасной области 2000—4000 см^{-1} . В спектре были получены пики поглощения с волновыми числами 2980 и 3430 см^{-1} аналогично пикам, полученным в работах [10,11], в которых они связываются с внедрением Н, замещением им Li и образованием связей ОН. На рис. 1, б приведена зависимость количества примесей водорода, оцененного по интенсивности линий поглощения, от рН раствора. Сравнение рис. 1, а и б показывает корреляцию амплитуды релаксационной составляющей с количеством примеси Н. Таким образом, на $\lambda = 1.06$ мкм релаксационный вклад может быть обусловлен изменением дипольного момента примеси при ее фотовозбуждении либо дефектом кристаллической решетки, который образуется в процессе роста кристалла и зависит от рН раствора.

На $\lambda = 0.53$ мкм зависимость фотоотклика от рН раствора не анализировалась из-за малой величины фотоотклика при интенсивностях второй гармоники, достижимых в нашем эксперименте.

На $\lambda = 0.35$ мкм релаксационная составляющая фотоотклика совпадала по знаку с фотооткликом на $\lambda = 1.06$ и 0.53 мкм. На рис. 2, б приведена зависимость амплитуды фотоотклика на $\lambda = 0.35$ мкм от кислотности исходного раствора; обнаружена корреляция величины фотоотклика с величиной коэффициента поглощения на этой длине волны. Фотоотклик в этом случае вызван переходами зона—зона в связи с близостью частоты излучения к краю зоны поглощения. Перенос носителей может осуществляться в соответствии с моделью линейного ФГЭ за счет асимметрии рассеяния на примесях (например, Н) [1].

На длине волны 0.27 мкм фотоотклик на временном интервале 10^{-9} — 5×10^{-8} с был знакопеременным для всех кристаллов, кроме ИЛ с рН = 6.2 (рис. 3). Амплитуда сигнала положительной полярности была линейной по интенсивности и не насыщалась при интенсивностях излучения, достижимых в нашем эксперименте. Сигнал отрицательной полярности насыщался при интенсивностях 10^6 Вт/см². В кристаллах с рН = 6.2 релаксационный фотоотклик имел полярность, как и на других длинах волн. Фотоотклик обратной полярности на длине волны 0.27 мкм, которая попадает в зону собственного поглощения, можно связать с изменением дипольного момента дефектов поверхности, роль которой возрастает на этой длине волны. В более совершенном кристалле ИЛ с рН = 6.2 дефектов значительно меньше, чем в кристаллах с другими значениями кислотности.

Легирование кристаллов ионами Cs на безынерционной амплитуде не сказывалось. Релаксационная составляющая фотоотклика ИЛ: Cs уменьшалась по сравнению с откликом нелегированного ИЛ с тем же значением рН, что коррелирует с уменьшением примеси Н в кристаллах ИЛ при легировании его Cs; в кристаллах ИЛ: Со релаксационный вклад увеличивался в 3 раза, что не может быть объяснено примесью Н. Очевидно, фотоотклик кристаллов ИЛ: Со обусловлен фотоиндуцированным дипольным моментом примеси Со.

Таким образом, в работе обнаружен импульсный фотоотклик номинально чистого ИЛ, который был разложен на две составляющие с разными характеристическими временами. Получена связь релаксационной составляющей с количеством примеси Н. Это позволяет судить о качестве кристаллов ИЛ, выращенных в разных условиях, по амплитуде релаксационной составляющей фотоотклика.

Список литературы

- [1] Белиничер В. И., Стурман Б. И. // УФН. 1980. Т. 130. № 3. С. 415—457.
- [2] Погосян А. Р., Уюкин Е. М., Леванюк А. П., Дображанский Г. Ф. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 11. С. 3280—3288.
- [3] Коканян Э. П., Лебедева Е. Л., Молдавская В.М. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 8. С. 2572—2574.
- [4] Авдеенко К.И., Богданов С. В., Архипов С. М. и др. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение. Новосибирск: Наука, 1980. 144 с.
- [5] Морозов Б. Н., Айвазян Ю. М. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 1. С. 5—33.
- [6] Glass A. M., Auston D. H. // Opt. Comm. 1972. V. 5. N 1. P. 45—47.
- [7] Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J. // Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. N 4. P. 233—235.
- [8] Занадворов П. Н., Лебедева Е. Л., Молдавская В. М., Коканян Э. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2015—2019.
- [9] Kleinman D. A. // Phys. Rev. 1962. V. 126. N 6. P. 1977—1979.
- [10] Goldberg L. S. // Appl. Opt. 1975. V. 14. N 3. P. 653—656.
- [11] Воробьев В. В., Кулешов А. А., Чарная Е. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 33—38.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
10 января 1992 г.