

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ «ЧЕЧЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Магомадов Рукман Масудович

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И
ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ,
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКАХ И СЕГНЕТОЭЛАСТИКАХ.**

Специальность – 01.04.07. – физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант:
Доктор физико-математических наук,
профессор Верховская Кира Александровна

Грозный 2013 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	18
§ 1.1. Аномальный фотовольтаический и магнитоиндуцированные эффекты.....	18
§ 1.2. Подвижность неравновесных нетермализованных носителей заряда в средах без центра симметрии.....	32
§ 1.3. Фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектриках и пьезоэлектриках...	39
§ 1.4. Постановка задачи и объекты исследований.	46
ГЛАВА II. МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	55
§ 2.1. Методика измерения Аномального фотовольтаического эффекта в поляризованном свете.....	58
§ 2.2. К методике фоторефрактивных измерений.....	56
§ 2.3. Методика изучения фоторефрактивного эффекта в сходящемся поляризованном свете.....	70
§ 2.4. Методика исследования фотолюминесценции и рэлеевского рассеяния в кристаллах	74
§ 2.5. Методика изучения электрон - фотонного и электрон – фононного взаимодействия в кристаллах без центра симметрии.....	78
§ 2.6. Методика изучения влияния магнитных полей на физические свойства сегнетоэлектриков.....	85
§ 2.7. Методика изучения влияния механических полей на физические свойства кристаллов.....	92

ГЛАВА III. ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО ПОЛЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ

96

§ 3.1. Фотовольтаический эффект в Rb_2ZnBr_4	96
§ 3.2. Фотовольтаический эффект в сегнетоэлектрике - сегнетоэластике $\beta - Sb_5O_7I$	105
§ 3.3. Фотовольтаический эффект в кубических пьезоэлектриках ZnS и $Bi_{12}TiO_{20}$	109
§ 3.4. Фотовольтаический эффект в $LiNbO_3 : Fe$ в поляризованном свете..	119
§ 3.5. Влияние поляризации света на фотовольтаический эффект в $BaTiO_3$, $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$ и $\beta - Sb_5O_7I$	123
§ 3.6. Эффект оптического повреждения в кристаллах $LiNb_3 : Fe$ в поляризованном свете.....	128
§ 3.7. Фоторефрактивный эффект в кристаллах Rb_2ZnBr_4	140
§ 3.8. Фоторефрактивный эффект в природных кристаллах кварца(SiO_2).	143

ГЛАВА IV. СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕТЕРМАЛИЗОВАННЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА С ФОТОНАМИ И ФОНОНАМИ В КРИСТАЛЛАХ ZnS и $LiNbO_3 : Fe$

156

§ 4.1. Влияние длительности освещения на интенсивность фотолуминесценции монокристаллов ZnS	156
§ 4.2. Светоиндуцированное рассеяние света в монокристаллах ZnS	159
§ 4.3. Энергия уровней ответственных за линейный фотогальванический эффект в кубических кристаллах ZnS	163
§ 4.4. Энергия уровней создаваемых освещением в кубических кристаллах ZnS	166

§ 4.5. Взаимодействие фотонов с неравновесными нетермализованными носителями заряда в кубическом ZnS	171
§ 4.6. Эффект увлечения фононов неравновесными нетермализованными носителями заряда в $LiNbO_3: Fe$	175

ГЛАВА V. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ РАССЕЯНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НЕТЕРМАЛИЗОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ.....186

§ 5.1. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на акустических колебаниях в кристаллах без центра симметрии с кубической структурой.....	186
§ 5.2. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на оптических колебаниях в кристаллах без центра симметрии с кубической структурой.....	199
§ 5.3. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на ионах примеси в кристаллах без центра симметрии.....	209
§ 5.4. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на атомах примеси и дислокациях в кристаллах без центра симметрии.....	213
§ 5.5. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда в кристаллах без центра симметрии при сложном механизме рассеяния.....	215

ГЛАВА VI. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ, СВЕТОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ.....	220
§ 6.1. Влияние магнитного поля на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода и тепловую деформацию кристаллов BaTiO_3	220
§ 6.2. Влияние магнитного поля на удельную теплоемкость в области сегнетоэлектрического фазового перехода первого и второго рода.....	228
§ 6.3. Фазовый переход, электрические и фотоэлектрические свойства α и β - модификаций $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$	232
§ 6.4. Фоторефрактивный эффект в α - модификации $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$	240
§ 6.5. К термодинамической теории фоторефрактивного эффекта в собственном сегнетоэластике $\alpha - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$	247
§ 6.6. Эластооптика и эластопоглощение в $\alpha - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$	249
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	256
СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	259
ЛИТЕРАТУРА.....	266

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы и общее состояние вопроса. Исследование процессов, возникающих в кристаллах в результате внешнего воздействия, занимает важное место в физике конденсированных состояний и обусловлено практическим применением полупроводниковых и других материалов. Например, оптоэлектроника базируется на неравновесных процессах, обусловленных взаимодействием электромагнитного излучения с электронами в кристалле. Внешнее воздействие меняет ширину запрещенной зоны, температуру фазового перехода, электрические, оптические и упругие свойства, состояние электронной подсистемы кристаллов. Например, облучение кристаллов влияет на фазовый переход [1], структурные и тепловые свойства кристаллов вблизи фазового перехода [2], оптические свойства [3], диэлектрические свойства [4,5,6], на движение доменных границ [7], на микроструктуру сегнетоэлектрических гетероструктур [8]. При воздействии тепловым полем меняется доменная структура сегнетоэлектрических монокристаллов [9], температурный гистерезис антисегнетоэлектрического фазового перехода [10], распределение прочности сегнетоэлектрической керамики [11], пьезомодули керамики [12]. Электрические и механические поля, гидростатическое давление влияют на фазовый переход [13 - 17]. Переменное электрическое поле влияет на инициирование поляризованного состояния в кристаллах SBN [18], на тепловые процессы в сегнетоэлектриках [19] и на доменную структуру в кристаллах ТГС [20]. Электрические и механические поля также влияют на разрушение [21] и долговечность сегнетокерамики [22]. Исследование этих процессов позволяет изучать как макроскопические, так и микроскопические свойства кристаллов, а также особенности взаимодействия внешнего воздействия с кристаллом.

С развитием науки, твердотельной электроники, а также с освоением новых систем материалов и низкоразмерных структур возникает целый ряд

вопросов, касающихся механизмов формирования оптических и фотоэлектрических явлений при взаимодействии света с веществом, механизмов влияния магнитных и механических полей на физические свойства веществ. Диссертация посвящена изучению этих новых физических явлений. Среди них важное место занимает аномальный фотовольтаический эффект (АФЭ)[23] или фотогальванический эффект (ФГЭ)[24] в средах без центра симметрии. АФ эффект является новым эффектом, обусловленным асимметрией элементарных электронных процессов в средах без центра симметрии. Интенсивное исследование АФ эффекта связано с возможностью практического применения сред, в которых наблюдается этот эффект в качестве преобразователей световой энергии в электрическую. Кроме того, АФ эффект лежит в основе фоторефрактивного эффекта и объемной фазовой голографии во многих кристаллах без центра симметрии, поэтому исследование механизма этого эффекта представляет и прикладной интерес. К моменту начала данной работы спектральные температурные, вольтамперные характеристики АФ эффекта были изучены в достаточно широком классе сегнетоэлектрических веществ [23,25]. Между тем АФ эффект в поляризованном свете в сегнетоэлектриках и в неполярных кристаллах без центра симметрии оставался малоизученным. Надо отметить также, что в основном был изучен примесный АФ эффект, а собственный практически не исследован. Открытым оставался вопрос о подвижности и энергии, неравновесных нетермализованных носителей заряда ответственных за АФ эффект, не было объяснения росту фотогальванического тока с понижением температуры. Фоторефрактивный эффект исследовался только в сегнетоэлектрических кристаллах, а в пьезоэлектриках не исследовался.

Стационарные магнитные поля влияют на асимметрию элементарных процессов в средах без центра симметрии [26,27], на такие физические свойства сегнетоэлектриков, как величина спонтанной поляризации, доменная структура, диэлектрическая проницаемость, температура фазового

перехода [28-30]. Единого мнения исследователей о природе такого влияния нет. Дискуссионным является вопрос о влиянии магнитного поля на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, хотя из вибронной теории следует, что магнитное поле должно влиять на температуру фазового перехода [31]. Поэтому представляет интерес исследовать влияние магнитного поля на физические свойства сегнетоэлектриков и выяснить природу такого влияния.

Исследование влияния внешних воздействий на фазовый переход [32], температурного поведения флуктуаций параметра порядка [33], движения доменных границ [34], влияния примесей на оптические спектры [34], таких новых материалов как сегнетоэластики и исследование кристаллов в которых сочетаются сегнетоэлектрические и сегнетоэластические свойства, то есть сегнетоэлектриков – сегнетоэластиков [35 - 38], актуально как с научной так и с практической точки зрения. Интерес к исследованию механооптических, фотосегнетоэластических явлений в сегнетоэластиках обусловлен тем, что эти явления имеют совершенно иную природу, чем аналогичные явления в полупроводниках или сегнетоэлектриках.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что исследование влияния внешних воздействий на физические свойства сред без центра симметрии и сегнетоэластиков является актуальным, так как позволяет выяснить природу этих воздействий. В связи развитием нанотехнологий и нанoeлектроники, появилась возможность исследования сегнетоэлектрических [39-42] и полупроводниковых наноструктур [43 - 48]. Данные исследования позволят предсказать общие закономерности внешнего воздействия на наноструктуры без центра симметрии [49].

Цели и задачи диссертации. Целью настоящей работы стало исследование новых явлений возникающих при внешнем воздействии на среды без центра симметрии и сегнетоэластики, а также выяснение природы их формирования. В диссертации были рассмотрены следующие задачи:

1. Исследование АФ эффекта в поляризованном свете, как в примесной так и в собственной области поглощения и определение компонент фотовольтаического тензора k_{iln} для большого числа сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков.
2. Исследование АФ эффекта в слабых сегнетоэлектриках и анализ зависимости компонент, ответственных за продольный АФ эффект, от величины спонтанной поляризации сегнетоэлектриков.
3. Изучение продольного (в Z - направлении) фоторефрактивного эффекта в сегнетоэлектрике $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ и влияния поляризации света на этот эффект.
4. Изучение эффекта фоторефракции в слабом сегнетоэлектрике Rb_2ZnBr_4 , сегнетоэластике – сегнетоэлектрике $\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, в кубическом пьезоэлектрике ZnS и в природных кристаллах кварца.
5. Исследование рассеяния неравновесных нетермализованных носителей заряда на фотонах и фононах, и температурной зависимости энергии неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за АФ эффект, вдали от фазового перехода из нецентросимметричной фазы в центросимметричную.
6. Исследование характера температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда, в кубических кристаллах без центра симметрии в зависимости от концентрации ионов, нейтральных атомов примеси и микродеформаций.
7. Изучение влияния магнитного поля на физические свойства сегнетоэлектриков.
8. Исследование фотосегнетоэластических явлений.
9. Изучение влияния одноосных механических напряжений на температуру фазового перехода, коэффициент упругости и ширину запрещенной зоны сегнетоэластиков.

Научная новизна работы

Научная новизна работы определяется тем, что в ней:

1. Впервые исследован АФ эффект в поляризованном свете как в примесной так и в собственной области поглощения и определены компоненты фотовольтаического тензора k_{iln} для большого числа сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков.
2. Впервые определены все компоненты фотовольтаического тензора k_{iln} для сегнетоэлектрика $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$.
3. Впервые обнаружены поперечные компоненты фотогальванического тока J_x и J_y в сегнетоэлектрике $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$.
4. Исследован АФ эффект в слабых сегнетоэлектриках и показано, что асимметрия электронных процессов в сегнетоэлектриках обусловлена кристаллическим полем действующим на атомы основного вещества или примеси.
5. Впервые обнаружен продольный (в Z - направлении) фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектрике $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, обусловленный x и y компонентами фотогальванического тока, и показана возможность записи голограммы в Z – срезе кристалла.
6. Впервые изучено влияние поляризации света на продольный фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектрике $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ и показано, что под действием поля создаваемого x или y компонентой фотогальванического тока, кристалл $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ из одноосного превращается в двуосный.
7. Обнаружен эффект фоторефракции в слабом сегнетоэлектрике Rb_2ZnBr_4 , сегнетоэластике – сегнетоэлектрике $\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, кубическом пьезоэлектрике ZnS и в природных кристаллах кварца.
8. Обнаружено влияние длительности освещения на интенсивность фотолюминесценции в кубическом пьезоэлектрике ZnS и смещение спектра в коротковолновую часть.
9. Обнаружено светоиндуцированное рассеяние света в кубических кристаллах ZnS .

10. Впервые обнаружено рассеяние фотонов на неравновесных нетермализованных носителях заряда и эффект увлечения фононов неравновесными нетермализованными носителями заряда.

11. Впервые показано, что энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за АФ эффект не зависит от температуры кристалла вдали от фазового перехода из нецентросимметричной фазы в центросимметричную.

12. Впервые показано, что температурная зависимость подвижности равновесных и неравновесных нетермализованных носителей заряда при рассеянии на акустических, оптических фононах и ионах примеси различна.

13. Впервые показано, что характер температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда, в кубических кристаллах без центра симметрии в зависимости от концентрации ионов, нейтральных атомов примеси и дислокаций, меняется от нелинейного до линейного, а при концентрации их превышающей некоторую величину подвижность не зависит от температуры.

14. Впервые обнаружен эффект магнитострикции в сегнетоэлектриках.

15. Впервые обнаружены и исследованы фотоэлектрические свойства α и β модификаций кристаллов $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$.

16. Впервые обнаружен и исследован фоторефрактивный эффект в сегнетоэластике α - $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$.

17. Показано, что одноосные механические напряжения влияют на температуру фазового перехода, коэффициент упругости и ширину запрещенной зоны сегнетоэластиков.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Особенности АФ эффекта в средах без центра симметрии определяются симметрией фотовольтаического тензора k_{lin} . Одной из особенностей фотогальванического тока в сегнетоэлектриках является наличие

составляющей фотогальванического тока в направлении спонтанной поляризации, не зависящей от поляризации, то есть возможность наблюдения АФ эффекта в сегнетоэлектриках в неполяризованном свете.

2. При фотоионизации атомов основного вещества или примеси в сегнетоэлектриках, кристаллическое поле, действующее на атомы, определяет асимметрию элементарных электронных процессов (возбуждение, рассеяние и т.д.).

3. Преобладающими в механизме, формирующем фоторефрактивный эффект в средах без центра симметрии, являются поля, генерируемые АФ эффектом в этих средах.

4. В средах без центра симметрии обладающих пьезоэлектрическим эффектом, при фотоионизации атомов основного вещества или примеси, возникающие ионы создают микродеформации, которые ответственны за фотоиндуцированное рассеяние света.

5. Микродеформации, которые возникают при освещении кубических кристаллов ZnS , создают глубокие уровни в запрещенной зоне, приводящие к смещению спектра фотолюминесценции в коротковолновую сторону и к росту интенсивности фотолюминесценции, вследствие роста скорости генерации и рекомбинации носителей заряда.

7. Энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда значительно больше ширины запрещенной зоны исследуемых кристаллов и не зависит от температуры кристалла вдали от фазового перехода из асимметричной фазы в centrosymmetric.

8. Температурная зависимость подвижности равновесных и неравновесных нетермализованных носителей заряда при рассеянии на акустических и оптических фононах, ионах, нейтральных атомах примеси и микродеформациях различна. При учете всех механизмов рассеяния температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда меняется от нелинейной до линейной в зависимости от концентрации ионов, нейтральных примесей и дислокаций. Подвижность

неравновесных нетермализованных носителей заряда не зависит от температуры кристалла при концентрации ионов, нейтральных примесей и микродеформаций превышающей некоторое пороговое значение.

9. Влияние магнитного поля на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, фазовую границу, теплоемкость сегнетоэлектрика BaTiO_3 есть следствие магнитострикции кристалла.

10. Изменения физических свойств сегнетоэластиков обусловлены влиянием внешних воздействий на спонтанную деформацию сегнетоэластика.

Научная и практическая значимость работы обусловлена тем, что результаты, полученные в ней, являются решением целого ряда задач важных как в фундаментальном, так и в практическом отношении. Среди них выявление природы АФ эффекта, обусловленного асимметрией элементарных электронных процессов в средах без центра симметрии. Доказательство того, что АФ эффект это симметричный эффект и его особенности определяются симметрией фотовольтаического тензора. Установленные в работе новые данные о влиянии внешних воздействий на физические свойства сегнетоэластиков позволят совершенствовать теорию сегнетоэластических и фотосегнетоэластических явлений. Исследование АФ и ФР эффектов в поляризованном свете в сегнетоэлектриках и пьезоэлектриках открывает новые возможности для применения этих кристаллов в качестве преобразователей световой энергии в электрическую и в качестве фоторефрактивных сред для голографии и оптической записи информации в поляризованном свете.

Полученные в диссертации результаты показали, что все среды без центра симметрии можно использовать в качестве преобразователей световой энергии в электрическую энергию, а это кристаллы 21 одного класса из 32 классов симметрии.

Исследования, проведенные в данной работе, внесли весомый вклад в новое направление в физике конденсированного состояния: «Фотоэлектрические свойства сред без центра симметрии»

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались:

1. На международных конференциях и симпозиумах: на IV Европейской конференции по сегнетоэлектричеству (г.Портоторж, Югославия,3-7 сентября 1979 г.), на 2- м Японо – Советском симпозиуме по сегнетоэлектричеству(г. Киото, Япония, 6-11 сентября 1980г.), в Международной школе по сегнетоэлектрическим свойствам кристаллов(г. Пловдив, Болгария, октябрь 1979г.), на международной конференции «Оптика полупроводников OS-2000»(г. Ульяновск,19-23 июня 2000г.), на V международной конференции «Оптика, оптоэлектроника и технологии» (г. Ульяновск,23-27 июня 2003 г.), на VI международной конференции «Оптика, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (г. Ульяновск,4-8 октября 2004г.), на VII международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (г. Ульяновск-Владимир, 27-30 июня 2005г.), на V международном семинаре по физике сегнетоэластиков(г. Воронеж, 10-13 сентября 2006г.), на X международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону,19-24 сентября 2007г.), на IX международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (г. Ульяновск-Туапсе, 24-30 сентября 2007г.), на XI международном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов - на - Дону, 10-15 сентября 2008г.),на XXII международном семинаре «Релаксационные явления в твердых телах» (г. Воронеж 14-18 октября 2010 г.), на международной конференции « Инноватика-2011»(Ульяновск-Махачкала, май 2011 г.), на международном симпозиуме «Физика межфазных границ и фазовые переходы»(Ростов-на-Дону-Лео, 19-23 сентября 2011г.)

2. На Всесоюзных и всероссийских конференциях и совещаниях: на IX Всесоюзном совещании по сегнетоэлектричеству (г. Ростов - на - Дону,24–26 сентября 1979г.), на V семинаре по полупроводникам – сегнетоэлектрикам (г. Ростов - на - Дону,3-5 июня 1987г.), на V Всесоюзном семинаре «Магнетизм редкоземельных сплавов» (г. Грозный, 15-20 июня 1988 г.), на Всесоюзном

семинаре «Проблемы зонной теории кристаллов» (г. Грозный, 7-9 декабря 1990г.), на XVII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (г. Пенза, 26-1 июля 2005г.), на XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (г. Санкт-Петербург, 19-14 июня 2008г.).

3. На региональных конференциях и совещаниях: на ежегодном конкурсе научных работ сотрудников ИКАН (г. Москва, октябрь 1979г.), на бюро отделения общей физики и астрономии АН СССР (г. Москва, 18 июня 1980г.), на VIII научной конференции преподавателей и сотрудников Чечено-Ингушского университета (г. Грозный, 12-14 апреля 1983г.), на Республиканской научно-технической конференции (г. Грозный, 30-31 октября 1987г.), на научно-практической конференции Ингушского государственного университета (г. Назрань 2002 г.), на региональной научно-практической конференции (г. Грозный, 4-5 июня 2002г.), на региональной научно-практической конференции «Вузовское образование и наука» (г. Магас, 24 июня 2005г.).

Публикации. Диссертационная работа выполнялась с 1980 по 2008г. по открытому плану в Институте кристаллографии РАН, в Чечено-Ингушском государственном университете, в Ингушском государственном университете. По теме диссертации опубликовано свыше 47 работ из них 15 в журналах из списка ВАК.

Личный вклад автора. Почти во всех работах вклад автора является определяющим и состоит в постановке задачи, выбора объектов исследования, участия в экспериментальных исследованиях и обсуждении результатов. В публикациях по теме диссертации [1-8] постановка задачи и выбор объектов исследования принадлежит профессору В.М.Фридкину, экспериментальные исследования выполнены автором.

Автором обнаружены и исследованы целый ряд новых явлений в средах без центра симметрии и сегнетоэластиках, имеющих значение, как в прикладном, так и в научном направлениях. На разных этапах работы исследования выполнялись совместно с коллегами из различных научных

организаций. Фотоэлектрические, фотосегнетоэластические и оптические измерения выполнены в Институте кристаллографии АН СССР под руководством профессора В. М. Фридкина и доктора физика – математических наук К.А. Верховской. Исследования фотоиндуцированного рассеяния, фотолюминесценции, диэлектрических свойств сегнетоэлектриков, влияние поляризации света на ФР эффект, влияния магнитного поля на свойства сегнетоэлектриков и механических полей на свойства сегнетоэластиков выполнены в Чечено-Ингушском государственном университете аспирантами и студентами выполняющими диссертационные и дипломные работы под руководством автора (А.А. Жансаев, Х-С.Х.Ахматов, А.Х. Долакова, Я.Е.Аджимурзаев, А.И.Бакрадзе, Я.М. Муслимов, Х.Ц. Мусаев, Р.Н. Тимошенко). Исследования взаимодействий неравновесных нетермализованных электронов с фононами и фотонами выполнены автором в Ингушском государственном университете.

Кристаллы $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ предоставлены проф. Р.Нитше (Фрайбургский университет, ФРГ), кристаллы Rb_2ZnBr_4 проф. Т.Накамура (Токийский университет, Япония), кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и ZnS предоставлены сотрудниками лаборатории гидротермального синтеза ИКАН СССР В.А.Кузнецовым, М. Л. Барсуковой и В.В. Штернбергом, кристаллы ниобата бария-стронция предоставлены Ю.С. Кузьминовым (ФИАН СССР), кристаллы ниобата лития предоставлены К.Г. Балабаевым, кристаллы BaTiO_3 проф.А.А. Грековым (РГПИ, Ростов-на-Дону).

Работа выполнялась при поддержке и плодотворном участии проф. В. М. Фридкина, работы которого по фотосегнетоэлектрикам и АФ эффекту известны во всем мире и доктора физ.- мат. наук К. А. Верховской.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка основных работ и списка цитированной литературы. Объем диссертации – 289 страниц, 97 рисунка, 2 таблицы и 316 ссылок на литературные источники.

Содержание диссертации

Во Введении формулируется актуальность диссертационной работы, ее цель, научная новизна, а также основные положения, выносимые на защиту. Отмечается практическая и научная значимость диссертации, приводится список конференций и симпозиумов, на которых докладывались результаты работы.

Глава I посвящена обзору экспериментальных и теоретических работ по теме диссертации.

Глава II посвящена описанию методик эксперимента.

Глава III посвящена экспериментальному исследованию АФ эффекта в слабых сегнетоэлектриках, сегнетоэлектриках - сегнетоэластиках, пьезоэлектриках, исследованию АФ эффекта в поляризованном свете, а также экспериментальным результатам по исследованию фоторефрактивного эффекта в кристаллах $LiNbO_3:Fe$, в слабом сегнетоэлектрике Rb_2ZnBr_4 и естественных кристаллах кварца.

Глава IV. В главе IV проведено исследование влияния длительности освещения на интенсивность фотолюминесценции и фотоиндуцированного рассеяния в монокристаллах ZnS. Определены энергии уровней ответственных за линейный АФ эффект и уровни энергии, создаваемые освещением в кубическом кристалле ZnS.

Исследовано взаимодействие нетермализованных неравновесных носителей заряда с фотонами и фононами.

Глава V. В главе V рассмотрено влияние различных механизмов рассеяния на величину подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда в кристаллах без центра симметрии с кубической структурой.

Глава VI. В главе VI исследовано влияние магнитных полей на физические свойства сегнетоэлектриков вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. В частности рассмотрено влияние магнитного поля на

температуру сегнетоэлектрического фазового перехода и тепловую деформацию кристаллов BaTiO₃.

Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства α и β - модификаций Sb_5O_7I , а также влияние механических напряжений на физические свойства α - модификации Sb_5O_7I . В α и β - модификациях Sb_5O_7I нами обнаружена значительная фотопроводимость.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

§ 1.1. Аномальный фотовольтаический эффект и магнитоиндуцированные эффекты

Исследование физических свойств конденсированных сред имеет важное практическое значение, среди них важное место занимают фотоэлектрические [50-61], фотосегнетоэлектрические [62-64] и фотогальванические явления [24,65]. Перспективными как с практической точки зрения [66 - 78], так и с научной является исследование фазовых переходов в сегнетоэлектриках [79 - 88], доменной структуры сегнетоэлектриков [89 - 95], спонтанной поляризации [96 -101]. Особый интерес представляют сегнетоэлектрики с полупроводниковыми свойствами [102 - 106]. Интерес к сегнетоэлектрикам – полупроводникам обусловлен тем, что в этих кристаллах сосуществуют сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства, а также наличием у этих кристаллов фазовых переходов. Класс сегнетоэлектриков – полупроводников насчитывает большое число соединений, среди которых имеются как широкозонные, так и узкозонные материалы. В сегнетоэлектриках – полупроводниках оказалось возможным исследовать электронную проводимость и другие явления переноса, механизм рассеяния носителей заряда, неравновесную проводимость и люминесценцию, собственное и примесное поглощение, зонную структуру. Наличие относительно высокой концентрации носителей в сегнетоэлектриках делает необходимым учет свободной энергии электронной подсистемы в выражении для свободной энергии кристалла вблизи температуры фазового перехода [107,108].

Из термодинамики сегнетоэлектриков – полупроводников следует, что неравновесные электроны влияют на основные термодинамические функции сегнетоэлектриков и на их поведение вблизи температуры Кюри [62]. Одно из этих явлений это влияние неравновесных носителей на фазовые переходы. При освещении кристалла в спектральной области его чувствительности

наблюдается сдвиг точки Кюри, изменение спонтанной поляризации, температурного гистерезиса, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристалла. Таким образом, при освещении сегнетоэлектрика – полупроводника происходит изменение физических свойств сегнетоэлектрика обусловленное изменением концентрации неравновесных носителей заряда [62,64]. Эти явления носят название фотосегнетоэлектрических.

Среди фотоэлектрических явлений особое место занимает фотовольтаический эффект (АФ или ФГЭ - эффект) [23]. Направление тока обычно связывается либо с действием приложенных сил (электрическое поле, либо совместное действие электрического и магнитного поля, световое давление), либо с пространственной неоднородностью температуры или интенсивности света. К таким явлениям относится хорошо известный эффект увлечения электронов [109] и Дембера, термо- и контактные ЭДС [56,59,60]. АФ эффект отличается тем, что направление тока задается не внешним воздействием а внутренними свойствами симметрии среды [24]. В сегнетоэлектриках и пьезоэлектриках он течет вдоль вектора спонтанной поляризации, то есть вдоль собственного полярного направления кристалла. Однако АФ эффект может наблюдаться и в кристаллах не обладающих собственным полярным направлением, то есть во всех средах без центра симметрии, в том числе в пьезоэлектриках и гиротропных кристаллах. В пьезоэлектриках и гиротропных кристаллах АФ эффект обладает ярко выраженными поляризационными свойствами. Стационарные фотогальванические токи, обусловленные АФ эффектом, текут в короткозамкнутых средах без центра симметрии при воздействии на них светового поля до тех пор, пока воздействие светового поля не прекращается. Фотогальванические токи в разомкнутых кристаллах генерируют поля, намного превышающие ширину запрещенной зоны кристалла. Впервые поля, значительно превышающие ширину запрещенной зоны, наблюдались в сегнетоэлектриках $\text{SbSJ}_{0,35}\text{Br}_{0,65}$ и BaTiO_3 авторами работ [110,111].

Фотоиндуцированные поля при этом значительно повышали температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. При исследовании эффекта увлечения в пьезоэлектрике Те авторами работ [112,113] были обнаружены стационарные токи, зависящие от поляризации света, однако это проявление АФ эффекта было интерпретировано неверно. Стационарные токи, текущие вдоль полярной оси кристаллов LiNbO_3 и SBN наблюдались в работах [114 - 116]. В кристаллах SBN выше температуры Кюри фототок исчезал. Элементарная теория АФ эффекта была впервые предложена Глассом А.М. с сотрудниками в работе [117], в которой сообщалось о наблюдении в LiNbO_3 : Fe стационарных, линейных по интенсивности токов, и связанных с ними аномально высоких напряжений. Фотоиндуцированные поля в LiNbO_3 : Fe достигали значений порядка 10^5 В/см. Авторы интерпретировали наблюдаемые экспериментально факты как новое физическое явление, обусловленное наличием у сегнетоэлектрика полярного направления. Наблюдаемые стационарные токи Гласс А.М. с сотрудниками связали с асимметрией возбуждения носителей заряда с глубоких примесных уровней Fe^{+2} в зону проводимости. Выражение для плотности фотогальванического тока в первых работах записывалось в виде [117,118]:

$$j = \alpha GI \quad (1.1.1)$$

где α коэффициент поглощения света, I это интенсивность света падающего на кристалл. Коэффициент G получил название коэффициента Гласа. Позднее, когда стала ясна тензорная природа АФ эффекта соотношение (1.1.1) было заменено более сложным выражением.

Пусть к пространственно-однородной среде приложено постоянное электрическое поле $\mathbf{E}$ и в среде распространяется монохроматическая волна с волновым вектором $\mathbf{q}$, частотой ω , комплексной амплитудой a и единичным вектором $\mathbf{e}$. Выражение для электрического поля световой волны имеет вид:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r},t) = \mathbf{e} a e^{-i\omega t + i\mathbf{q}\mathbf{r}} + \text{к.с.} \quad (1.1.2)$$

Тогда плотность постоянного тока j в среде можно представить в виде разложения [24]:

$$j_i = \sigma_{ij}^d E_j + \sigma_{ijl} E_j E_l + \sigma_{ijlm} E_j e_l e_m^* I + \chi_{ijlm} q_j e_l e_m^* I + \beta_{ijl} e_j e_l^* I \dots \quad (1.1.3)$$

Где I – это интенсивность света, выражающаяся через квадрат амплитуды $|a|^2$. По одинаковым индексам здесь предполагается суммирование. Коэффициенты разложения в этом выражении являются тензорами второго, третьего и четвертого рангов. Тензор σ_{ij}^d описывает собственную проводимость среды, то есть закон Ома. Тензор σ_{ijl} характеризует квадратичную электропроводность [118]. Третье слагаемое описывает фотопроводимость среды. Четвертое описывает эффект светового увлечения [119, 120]. Последнее слагаемое в выражении (1.1.3) описывает АФ эффект – генерацию постоянного тока при отсутствии внешних полей и пространственной неоднородности, при пренебрежении импульсом фотона. Направление фотогальванического тока определяется внутренними свойствами симметрии среды. Тензор β_{ijl} называют фотогальваническим тензором. Таким образом, выражение для фотогальванического тока имеет вид:

$$j_i^{\phi^e} = \beta_{ijl} e_j e_l^* I \quad (1.1.4)$$

Плотность тока $\mathbf{j}$, поле $\mathbf{E}$ и величины $\mathbf{e}$ и $\mathbf{q}$ являются полярными векторами. При пространственной инверсии они меняют знак. Отсюда следует, что в среде, обладающей центром симметрии, тензоры $\beta_{ijl} = \sigma_{ijl} = 0$. Таким образом АФ эффект и квадратичная электропроводность наблюдаются только в нецентросимметричных средах.

Исследование свойств фотовольтаического тензора β_{ijl} , показывает, что в силу действительности $j_i^{\phi^e}$ правая часть (1.1.4) не меняется при комплексном сопряжении $\beta_{ijl} = \beta_{ijl}^*$. То есть действительная часть фотовольтаического тензора симметрична относительно перестановки последних индексов, мнимая часть антисимметрична относительно этой перестановки. Мнимую часть фотовольтаического тензора можно выразить через тензор меньшего ранга с помощью антисимметричного единичного псевдотензора:

$$\text{Im } \beta_{ijl} = \beta_s^c \delta_{sil} \quad (1.1.5)$$

Из соображений симметрии, вводя обозначение[65]:

$$\text{Re } \beta_{ijl} = \beta_{ijl}^L = \beta_{ijl}^L \quad (1.1.6)$$

Мы получаем следующее феноменологическое выражение для фотогальванического тока[65]:

$$j_i^{\phi c} = (\beta_{ijl}^L e_j e_l^* + i \beta_{il}^c [\mathbf{e} \mathbf{e}^*]_l) I \quad (1.1.7)$$

Выражение (1.1.7) состоит из двух различных слагаемых. Второе слагаемое

$$j^c = i \beta_{il}^c [\mathbf{e} \mathbf{e}^*]_l I \quad (1.1.8)$$

отлично от нуля только при комплексном векторе поляризации, то есть только для эллиптически поляризованной волны. Поэтому о токе j^c говорят как о циркулярном токе, а об эффекте - как о циркулярном АФ эффекте (ЦФГЭ). Первое слагаемое в (1.1.7)

$$j_i^L = \frac{1}{2} \beta_{ijl}^L (e_j e_l^* + e_j^* e_l) I \quad (1.1.9)$$

отлично от нуля не только при эллиптической, но и при линейной поляризации света. При изменении направления вращения поляризации ток j_i^L не меняется. О токе j_i^L говорят как о линейном токе, а об эффекте как о линейном АФ эффекте (ЛФГЭ). Линейный АФ эффект возможен во всех пьезоэлектриках, а циркулярный только в гиротропных средах.

АФ эффект обнаружен в различных материалах, относящихся к пиро – и пьезоэлектрикам и гиротропным материалам. Пироэлектрики чаще всего представляют собой высокоомные кристаллы с большой шириной запрещенной зоны, свойства их зависят от технологии изготовления, химической обработки и предыстории. Поэтому данные по АФ эффекту могут иметь разброс в одном и том же типе кристаллов. АФ эффект наиболее ярко проявляется в пироэлектриках, прежде всего он проявляется в виде постоянных токов текущих вдоль полярных направлений, и аномально высоких напряжений, намного превышающих ширину запрещенной зоны[49,62,20]. На рис. 1.1.1 приведена типичная временная зависимость

фототока в режиме короткого замыкания. Переходный максимум на кривой объясняется пирозэффектом. Постоянная часть кривой соответствует АФ эффекту. В экспериментах [117,118] время наблюдения постоянных токов составляло более 20 часов.

Кинетика, температурные, спектральные и вольт-амперные характеристики (рис.1.1.2) АФ эффекта исследованы в ряде сегнетоэлектриков: LiNbO_3 [117,122,123,124,125], LiTaO_3 [126,127], BaTiO_3 [128,129,130], $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [131], KNbO_3 [121,132], SBN [133, 23], SbNbO_4 [134], KDP [135,25], DKDP [25]. В работах [132,133] исследован АФ эффект вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Проведенные исследования показывают, что АФ эффект существует только в сегнетоэлектрической фазе а в парафазе отсутствует и его величина зависит от интенсивности света, спектра облучения, температуры, технологии изготовления [136,] деформаций[137,138,139], макроскопических неоднородностей [140] и от примеси[23,65]. Исследование температурных зависимостей фотогальванического тока в сегнетоэлектриках показывает, что с приближением к сегнетоэлектрическому фазовому переходу величина тока уменьшается, а с понижением температуры растет[130,23], в отличие от фототока [56,59].

Исследование АФ эффекта в основном выполнено при примесном поглощении света, ряд опытов проведен на краю собственного поглощения[141,125,142].

В работах[143,144] сообщалось о наблюдении АФ эффекта при облучении кристаллов рентгеновским излучением.

Исследование тензорных свойств АФ эффекта занимает важное место в экспериментах с пирозлектриками. Впервые компоненты фотогальванического тензора в кристаллах LiNbO_3 : Fe были определены в работе [145]. Эти результаты были повторены в работе [115]. Позднее такие исследования были проведены в кристаллах LiNbO_3 [146,148,149,150], LiTaO_3 [151,152.], $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [141,153], ZnO [154,144].

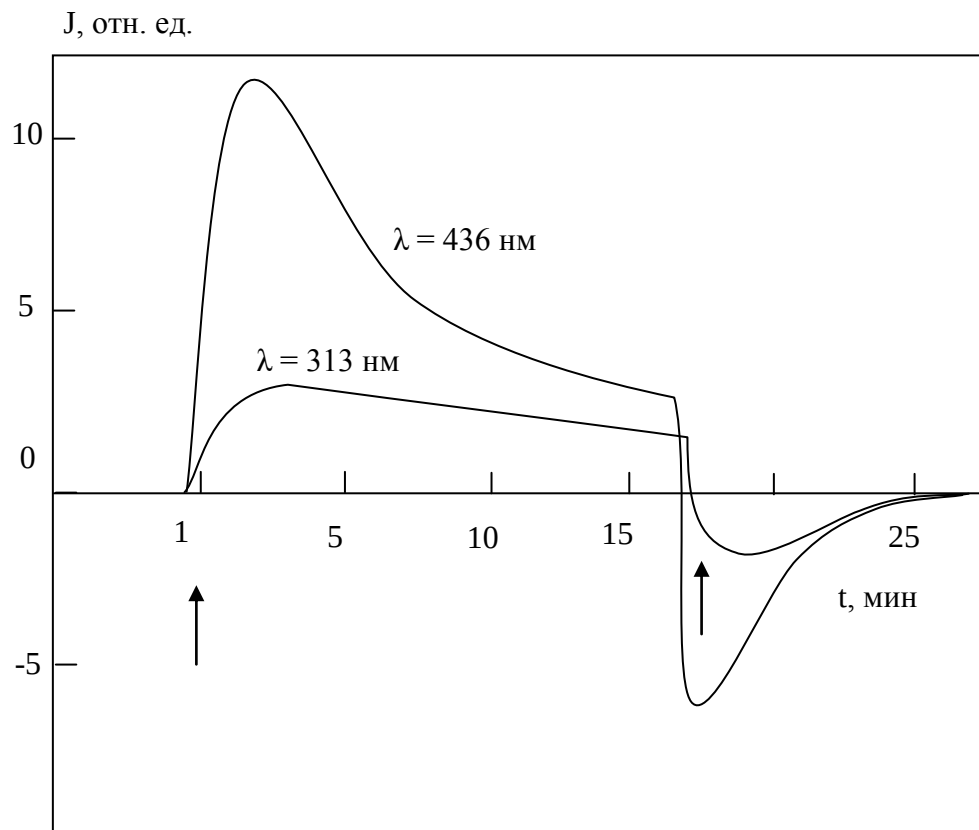


Рис 1.1.1. Кинетика фотоотклика в LiNbO_3 в режиме измерения фотовольтаического тока [114].

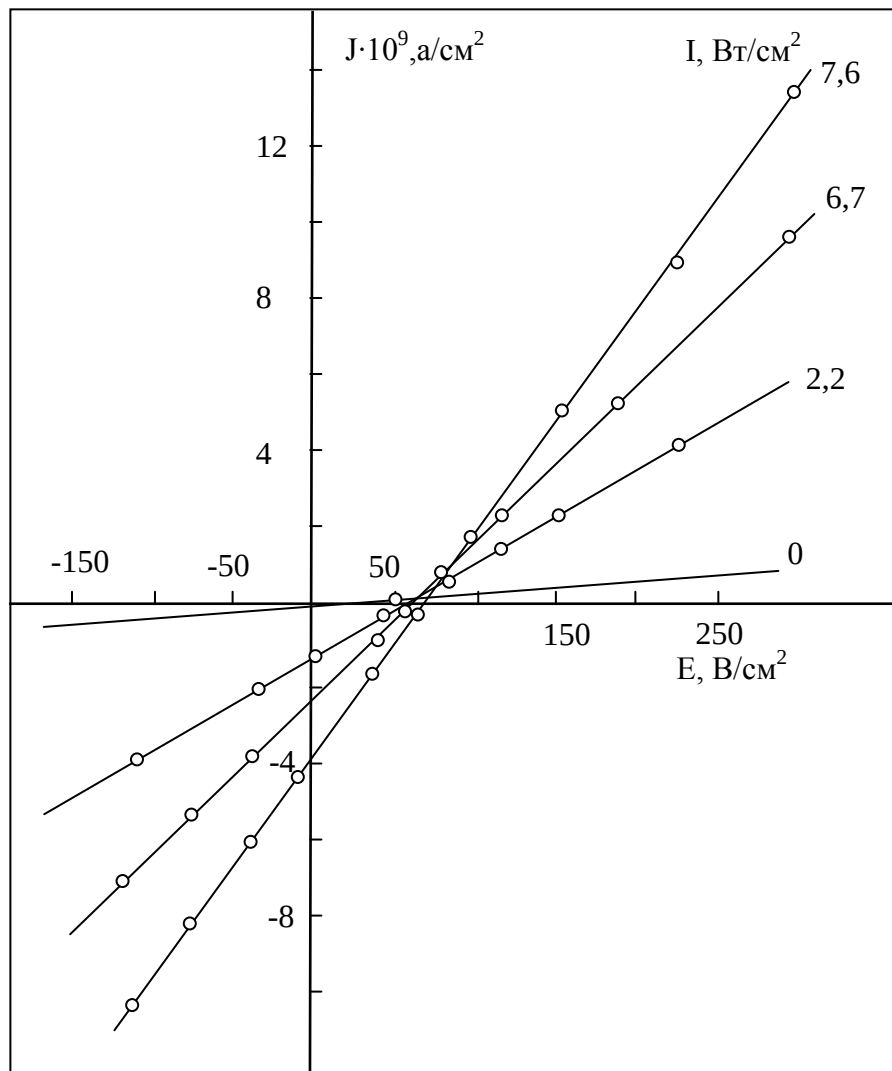


Рис.1.1.2. Вольт – амперные характеристики в KNbO_3 при различных интенсивностях света [121].

Направленные поиски привели к обнаружению линейного АФ эффекта в пьезоэлектриках InSb [155], $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ ($R = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$)[156,157], ZnS [158,159], InSb[155], SiO_2 [160,154], HgS [161].

Наиболее ярким экспериментальным результатом является обнаружение циркулярного АФ эффекта, предсказанного теорией в кристаллах Те (класс D_3), обладающего пьезоэлектрическими и гиротропными свойствами [162]. При освещении вдоль оси Z кристалла согласно (1.1.1) и (1.1.8)

$$j_z = (\beta_{33}^c P_c + \chi_{3311} q)I, \quad (1.1.10)$$

χ_{3311} описывает эффект увлечения. На рисунке (1.1.3) приведена экспериментальная зависимость продольной фото – ЭДС в Те от степени циркулярной поляризации $P_c = \sin 2\varphi$, полученная при $T = 300 \text{ K}$ и $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$. Полученная экспериментальная кривая соответствует теории. В данном кристалле вклад эффекта увлечения пренебрежимо мал и возрастает при понижении температуры [65]. Экспериментально найденное значение β_{33}^c составило величину $3 \cdot 10^{-8} \text{ В}^{-1}$.

Позднее циркулярный АФ эффект был обнаружен и в других гиротропных кристаллах. Примесный циркулярный АФ эффект наблюдался в кристаллах силленитов $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ ($R = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$), относящихся к кубическому классу T [156,157]. Собственный циркулярный АФ эффект был обнаружен в HgS[161].

Феноменологическая теория позволяет предсказать, какие новые компоненты фотовольтаического тензора возникают при однородной деформации. Кристаллы ZnS подвергались сжатию в двух направлениях[163], в направлении оси четвертого порядка[001] и в направлении [110]. В первом случае экспериментально обнаружить АФ эффект не удалось, он оказался за пределами чувствительности измерений. Во втором случае была обнаружена новая компонента пьезоэлектрического типа β_{33}^L , линейная по механической нагрузке.

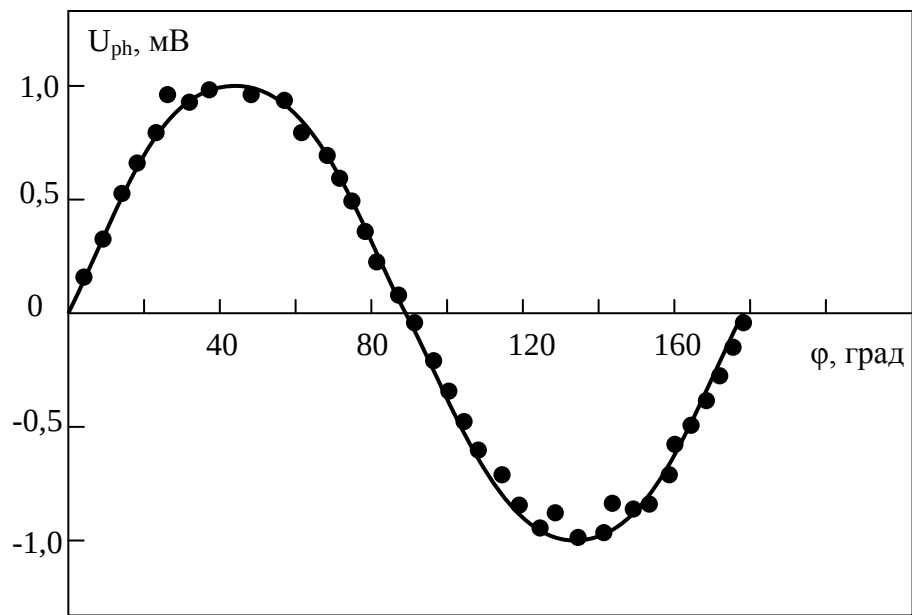


Рис.1.1.3. Зависимость фото – ЭДС в Те от степени циркулярной поляризации. Сплошная кривая отвечает соотношению $U_{ph} = U_0 \sin 2\phi$ [162].

Пространственно – осциллирующий ток, связанный с наведенным механической нагрузкой двупреломлением, наблюдался авторами работы[163].

Магнитофотовольтаический эффект дает следующий вклад в ток [65]:

$$j_i(\mathbf{B}) = I [S_{ijkl}^L B_j e_k e_l^* + Q_{ijl}^c B_j \chi], \chi = i[e e^*], \quad (1.1.11)$$

где $\mathbf{B}$ это магнитное поле. Тензор S_{ijkl}^L симметричен по двум последним индексам и описывает линейный МФЭ, а истинный тензор Q_{ijl}^c - циркулярный МФЭ. Как видно из выражения (1.1.11) магнитное поле индуцирует циркулярный ток. Надо отметить, что в кристаллах всегда имеются компоненты тензоров соответствующие холловскому вкладу в ток

$$j^H(\mathbf{B}) = \alpha_H [\mathbf{Bj}], \quad (1.1.12)$$

где j это ток в случае $B = 0$. Холловский ток удобен для наблюдения, этот ток возникает в результате действия силы Лоренца на носители заряда.

В большинстве выполненных к настоящему времени экспериментов измерялся холловский ток. Магнитное поле в этих экспериментах прикладывалось перпендикулярно основному току j и определялся коэффициент α_H , входящий в выражение (1.1.12). Такие исследования проведены в кристаллах LiNbO_3 [164], $\text{Pb}_2 \text{GeO}_{11}$ [165]; ZnS [166,167,168], $\text{Bi}_{12} \text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12} \text{GeO}_{20}$ [169,170]. Циркулярный холловски направленный ток был обнаружен в кристаллах Te [171], $\text{Bi}_{12} \text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12} \text{GeO}_{20}$ [168,169].

Индукцированный магнитным полем циркулярный ток был обнаружен в $p\text{-GaAs}$ [172]. Использовалась продольная и поперечная геометрия эксперимента (рис.1.1.4). В обоих случаях $j = 0$, а

$$j^c(\mathbf{B}) = IBQ^c P_c \quad (1.1.13)$$

Степень циркулярной поляризации изменялась по закону $P_c = \sin 2\varphi$. Экспериментальные результаты имеют хорошее согласие с феноменологической теорией. В кристалле GaP , была обнаружена холловская $j_x^L(\mathbf{B})$ и нехолловски направленная компонента $j_y^L(\mathbf{B})$ [26].

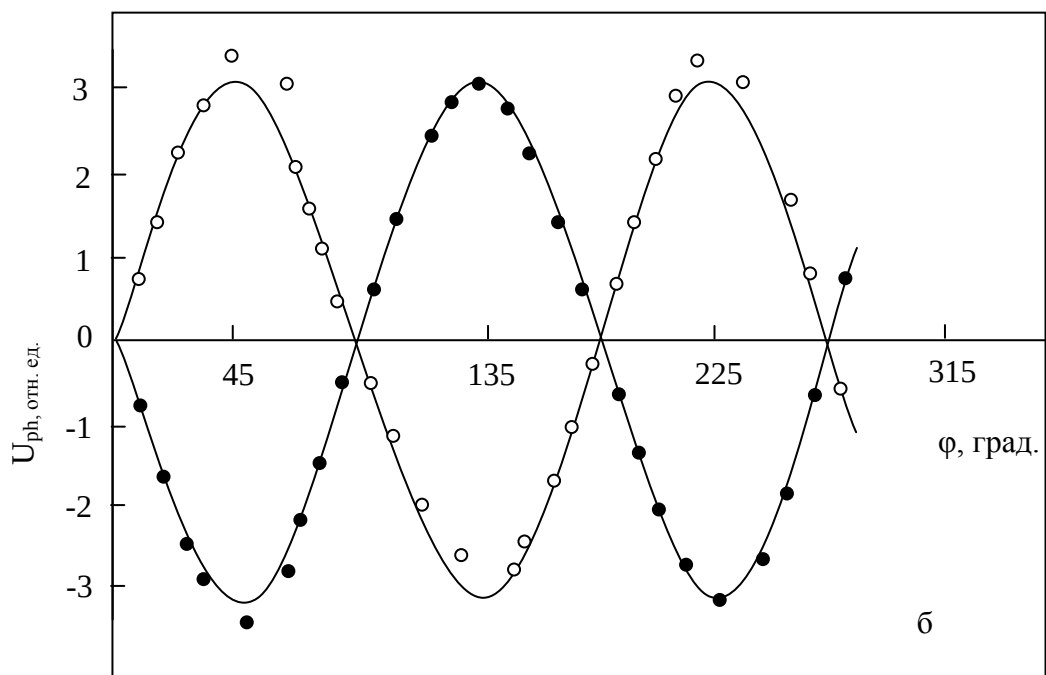
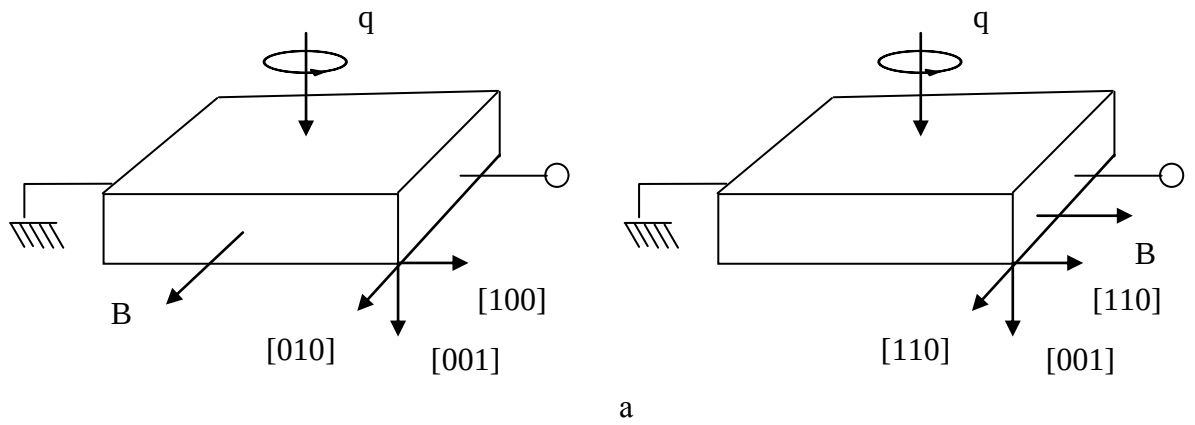


Рис.1.1.4. а – Поперечная и продольная геометрия эксперимента , б – зависимость индуцированного магнитным полем тока от степени циркулярной поляризации света; $B = \pm 6,9$ Кэ, $T = 300$ К, $\lambda = 10,6$ мкм [172].

Надо отметить, что влияние магнитного поля на фотогальванические токи оказывается намного сильнее, чем влияние на токи фотопроводимости. Это указывает на сильное различие механизмов переноса заряда в этих двух процессах.

В основе микроскопической теории АФ эффекта лежит понятие асимметрии по отношению к пространственной инверсии. Вероятности всех элементарных процессов, происходящих в асимметричных средах, не обладают свойством инвариантности по отношению к пространственным отражениям. В работах [173,174] было показано, что не только асимметрия примесных центров, ответственных за генерацию и рекомбинацию неравновесных носителей, но и асимметрия рассеяния на примесях и фононах, приводит к фотогальваническому току в сегнетоэлектриках. Оценки фотоков для модели, основанной на асимметрии рассеяния, приводят к значениям меньшим, чем полученные в модели, основанной на асимметрии процессов ионизации и рекомбинации. Для моделей, алогичных рассматриваемым моделям, получен ряд результатов в работах [175,176,177,178,179].

Результаты, полученные в [173,174], обобщены в работах [180,181,182] на случай непирозлектрических классов без центра симметрии. Как и в [173,174] микромеханизм фотогальванического тока связан с асимметрией возбуждения и рекомбинации на примесных центрах [181,182] и асимметрией рассеяния электронов в поле световой волны на примесях, фононах, электронах и дырках [181].

Выше мы рассматривали АФ эффект при переходах примесь- зона, однако АФ эффект возможен и при межзонных переходах [173,183,184]. Собственное поглощение света в кристаллах приводит к рождению электронно – дырочных пар или к переходу электронов (дырок) между двумя зонами. Функция W_{kk^*} , имеющая смысл вероятности рождения электрона с импульсом k и дырки с импульсом k^* в кристаллах без центра симметрии, обладает асимметрией $W_{kk^*} \neq W_{-k, -k^*}$. Асимметрия

W_{kk^*} означает, что вероятность рождения электрона с импульсом k , и дырки с k^* отлична от вероятности появления пары с противоположными импульсами. Поэтому при фотовозбуждении возникает перенос заряда. В работе [185] рассмотрена возможность собственного АФ эффекта в вибронном сегнетоэлектрике.

В кристаллах без центра симметрии учет спин – орбитального взаимодействия приводит к появлению в выражении для электрического тока членов, зависящих от спина электрона [186]. Учет внутризонного спин – орбитального взаимодействия показывает, что в неравновесных условиях при наличии у электрона поляризации, зависящие от спина члены дают вклад в ток [186].

Механизм АФ эффекта в теллуре, предложенный [187], связан с поляризацией электронов светом. Поляризация электронов возникает в полупроводниках при межзонных переходах, вызванных эллиптически поляризованным светом [188]. При этом в кристалле появляется циркулярный фототок, так как величина спиновой поляризации электронов пропорциональна степени циркулярной поляризации света. Циркулярный фототок в гиротропных кристаллах меняет знак при изменении знака поляризации света [187].

В работе [189] предложена теория АФ эффекта в поле сильной электромагнитной волны. В работе [190] был рассмотрен АФ эффект в полупроводниках со сложными зонами. В работах [191-193] была предложена флуктуационная модель АФ эффекта в сегнетоэлектриках для переходов примесь – зона. Суть ее заключается в том, что при ионизации примеси ее дипольный момент меняется и электрон движется в поле создавшейся флуктуации поляризации, при рекомбинации соответствующая флуктуация исчезает.

Теория сдвигового ФГЭ была рассмотрена в работах [194]. Сдвиговый вклад в фоток связан со сдвигами носителей заряда при межзонных

переходах, сдвиговый вклад в ток возможен при переходах примесь-зона при определенных условиях [65].

Актуальным в связи с развитием нанотехнологий становится исследование физических свойств наноструктур [195,196,197,198]. Особый интерес вызывает исследование АФ эффекта в наноструктурах [199].

§ 1.2. Подвижность неравновесных нетермализованных носителей заряда в средах без центра симметрии.

Влияние магнитного поля на фотогальванический ток намного сильнее, чем влияние на фототоки, хотя фотогальванические токи и очень малы, порядка $(10^{-12} - 10^{-9})$ А/см² [23,65]. Это различие обусловлено большой подвижностью неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за АФ эффект в средах без центра симметрии. Влияние магнитного поля на АФ эффект можно исследовать фотохолловским методом [200,201,203], то есть изучая холловскую составляющую фотогальванического тока:

$$j^H(\mathbf{B}) = \alpha_H [\mathbf{B} \mathbf{j}] \quad (1.2.1)$$

Если основной вклад в ток дают носители одного знака, то получаем [65]:

$$\alpha_H = \pm \mu_0 / c \quad (1.2.2)$$

где μ_0 подвижность, а знаки плюс и минус относятся к электронам и дыркам.

Надо отметить, что в μ_0 это подвижность нетермализованных носителей заряда, то есть носителей заряда не потерявших своей энергии после фотовозбуждения. Последнее обстоятельство существенно отличает действие магнитного поля на фотогальванический ток от действия на фототок, другое отличие в том, что фотогальванический ток в средах без центра симметрии не связан с внешними источниками. Меняя частоту света, падающего на кристалл, и используя выражение (1.2.1), можно определить энергетическую зависимость подвижности $\mu = \mu(\epsilon)$ (рис. № 1.2.1). Влияние магнитного поля на АФ эффект приводит к магнитоиндуцированным эффектам. Например, индуцированный магнитным полем циркулярный АФ эффект [172,203],

нехолловски направленная компонента линейного фотогальванического тока [26,204].

Надо отметить, что фотохолловский механизм является определяющим, когда основной ток j имеет баллистическую природу.

Результаты исследований влияния магнитного поля на АФ эффект показывают, что значение подвижности μ_0 неравновесных нетермализованных носителей заряда, может значительно превосходить подвижность термализованных носителей заряда μ_t . Подвижность неравновесных нетермализованных носителей заряда, используя выражения (1.2.1) и (1.2.2), можно оценить по формуле:

$$\mu_0 = c j^H(\mathbf{B}) / B j \quad (1.2.3)$$

Такие исследования выполнены в сегнетоэлектриках LiNbO_3 [205] и $\text{Pb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [165], пьезоэлектриках ZnS [166,168, 206,207] и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [169]. В этих экспериментах получены значения $\mu_0 \approx (10^2 - 10^3) \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ при $m^* = m_0$. Измерение подвижности термализованных носителей заряда для этих кристаллов дает значения: $\mu_t < 1 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ для LiNbO_3 [208]; $\mu_t < 10^{-2} \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ для $\text{Pb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ [209,210]; $\mu_t \approx 200 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ для ZnS [168].

Особый интерес представляют спектральные зависимости подвижностей нетермализованных носителей заряда $\mu_{\text{фв}}$ и термализованных носителей заряда μ полученные для кристаллов ZnS в работе [168], приведенные на рисунке № 1.2.2. Как видно из графиков, приведенных на данном рисунке, в коротковолновой области $450 \leq \lambda \leq 570 \text{ нм}$ носителями заряда, ответственными за фотопроводимость, являются электроны, подвижность которых достигает величины $\mu \approx 800 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$. В длинноволновой области $\lambda > 570 \text{ нм}$ фотопроводимость имеет дырочный характер. С повышением температуры до $T = 300\text{К}$ точка инверсии знака носителей заряда сдвигается в область коротких длин волн до $\lambda \approx 500\text{нм}$. В тоже время, как видно из рисунка № 1.2.2, АФ эффект имеет дырочный характер во всем спектральном интервале. Подвижность нетермализованных дырок $\mu_{\text{фв}} \approx 160 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ и не зависит от энергии фотонов. В области

инверсии знака фотопроводимости $\mu_{фв} \gg \mu$, а в длинноволновой области $\mu_{фв} \approx \mu$. На рисунках № 1.2.3 и № 1.2.4 представлены температурные зависимости $\mu_{фв}$ и μ для $\lambda = 600$ нм и $\lambda = 500$ нм, то есть для дырочной и электронной фотопроводимости. Температурная зависимость подвижности термализованных и нетермализованных носителей оказывается различной. Рисунок № 1.2.3 показывает, что в то время как подвижность термализованных дырок μ с понижением температуры растет по закону $\mu \sim T^{-2}$, подвижность нетермализованных дырок $\mu_{фв}$ от температуры не зависит. Из графиков, приведенных на рисунке № 1.2.4, видно, что подвижность термализованных дырок μ (при $\lambda = 500$ нм) сильно зависит от температуры, а подвижность нетермализованных дырок $\mu_{фв}$ от температуры не зависит. Незначительное уменьшение $\mu_{фв}$ в области низких температур авторы работы [168] считают побочным эффектом, связанным с образованием объемного заряда и дрейфом термализованных носителей в поле объемного заряда. Авторам работы [168] этот побочный эффект в некоторых случаях удалось уменьшить синей подсветкой.

Выбор для исследования АФ эффекта кристаллов ZnS объясняется возможностью одновременного измерения подвижности нетермализованных и термализованных носителей заряда. Таким образом результаты полученные авторами работы [168] показывают, что подвижность нетермализованных дырок ответственных за АФ эффект в ZnS, не зависит от температуры и энергии фотонов. При высоких температурах ($T \geq 300$ K) $\mu_{фв} \gg \mu$, а при азотных температурах $\mu_{фв} \approx \mu \approx 150 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ [168]. Несовпадение расчетных и экспериментальных значений подвижности нетермализованных носителей заряда для ZnS, авторы работы [168] связывают с не учетом эффекта Фарадея, влияющего на угловое распределение АФ эффекта в ZnS.

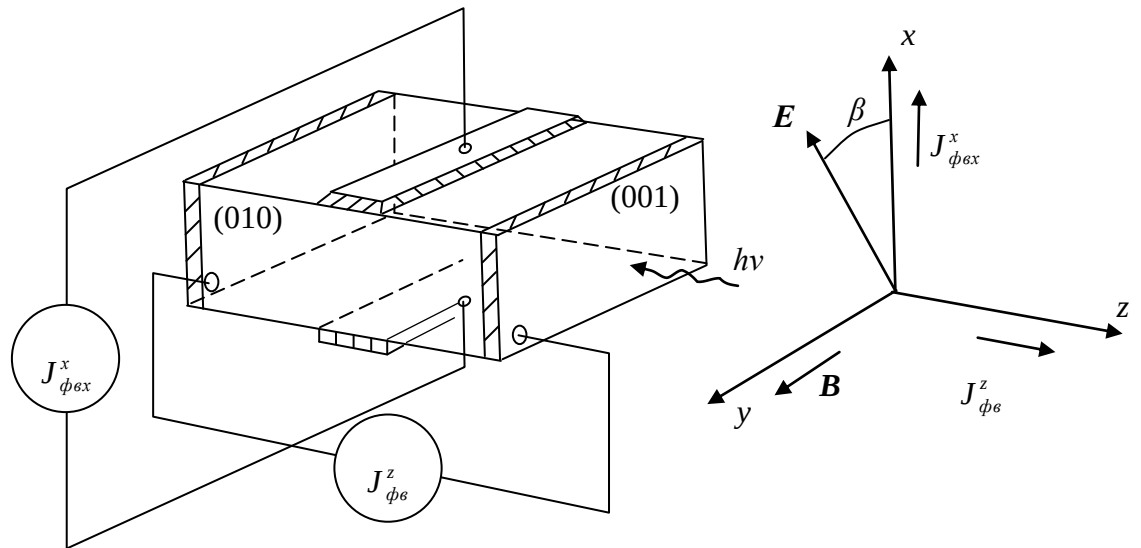


Рис.1.2.1. Схема измерений фотовольтаического тока $J_{\phi\epsilon}^z$ и холловской компоненты $J_{\phi\epsilon x}^x$. $\mathbf{B}$ – магнитное поле, $\mathbf{E}$ – вектор поляризации света [168].

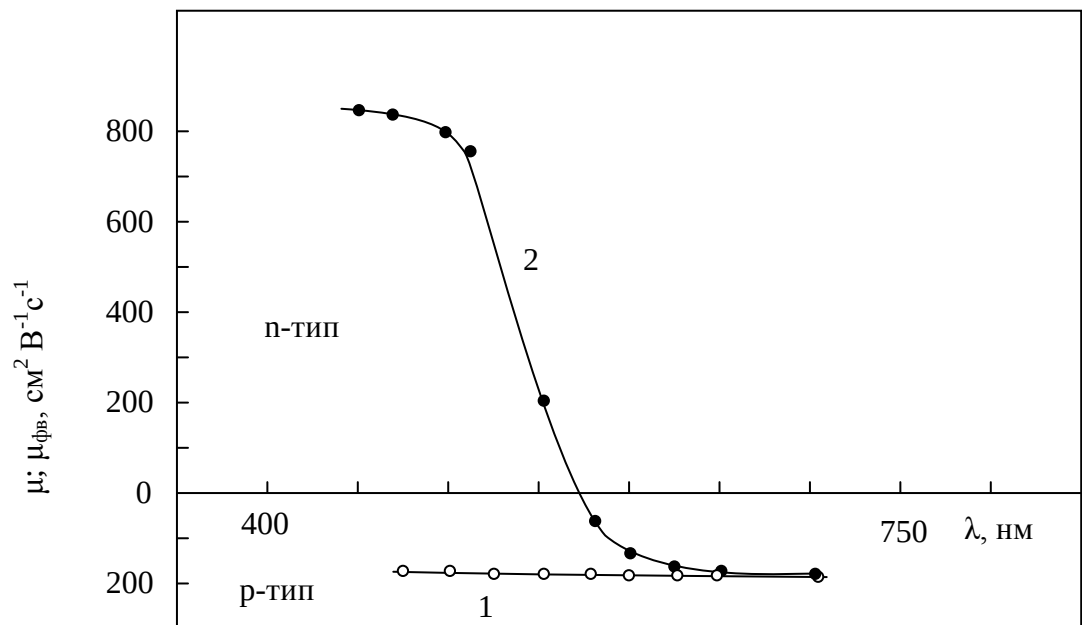


Рис.1.2.2.Спектральная зависимость подвижностей $\mu_{\text{фв}}$ (1) и μ (2) при $T = 200 \text{ K}$ [168].

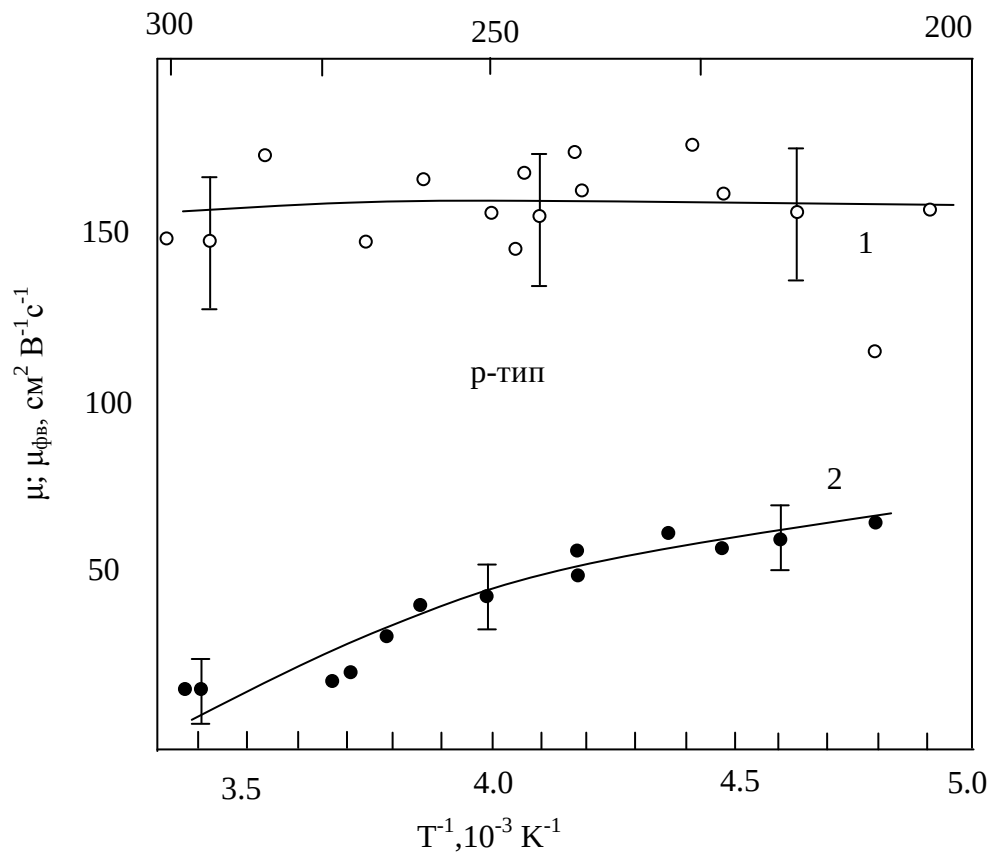


Рис.1.2.3. Температурная зависимость подвижностей $\mu_{\text{фв}}$ (1) и μ (2) для $\lambda = 600 \text{ нм}$ [168].

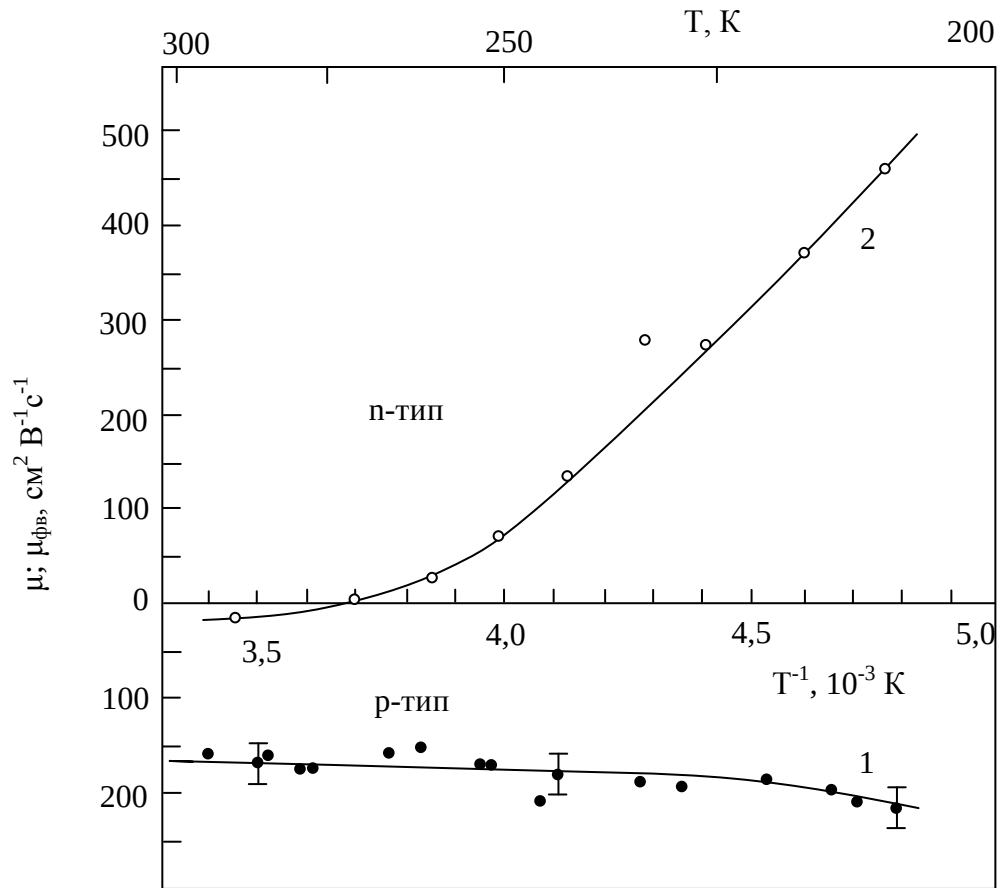


Рис.1.2.4. Температурная зависимость подвижностей $\mu_{\text{фв}}$ (1) и μ (2) для $\lambda = 500 \text{ нм}$ [168].

§ 1.3. Фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектриках и пьезоэлектриках.

К фотоэлектрическим явлениям относится также и явление фоторефракции. Для этого эффекта используют также и другие названия: оптически индуцированное изменение показателя преломления, оптическое искажение. Индуцированное светом изменение показателя преломления в сегнетоэлектрических кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 впервые наблюдал Ашкин с соавторами[211]. Вначале это рассматривалось как нежелательное изменение оптических свойств кристаллов, ограничивающих максимально пропускаемые оптические мощности. Однако впоследствии оказалось, что оно может быть использовано для голографической записи информации и, таким образом, фоторефрактивные кристаллы образовали новый класс светочувствительных сред и нашли применение в объемной голографии[212]. Достоинством этих материалов является фазовый характер записи, кроме того, благодаря высокой прозрачности кристаллов имеется возможность записывать голограммы по всей толщине образца, то есть получать объемные голограммы [212,213,63, 214-218].

Эффект фоторефракции заключается в том, что при локальном освещении кристалла сфокусированным лучом в объеме кристалла создается оптическая неоднородность, то есть обратимое изменение показателя преломления. Это неоднородность в сегнетоэлектрических кристаллах возникает в основном за счет изменения показателя преломления необыкновенного луча n_e . Величина этого изменения для LiNbO_3 и LiTaO_3 достигает $10^{-4} - 10^{-3}$. Эффект фоторефракции в сегнетоэлектриках исследуется путем оценки дифракционной эффективности[219], либо поляризационно – оптическим методом[220], позволяющим оценить $\Delta(n_e - n_0)$ с точностью до 10^{-7} . Явление фоторефракции наблюдалось во многих электрооптических материалах: BaTiO_3 [221], $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [222], $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [223], $\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ [227], ЦТСЛ – керамике [224], $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$

[121,225,226], и в сегнетоэлектриках группы KDP (KH_2PO_4 , $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})\text{PO}_4$, $x = 0,7$) [135]. Заметный фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектриках BaTiO_3 , $\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ наблюдается лишь при наложении на кристалл постоянного поля порядка нескольких киловатт на сантиметр.

Большое количество работ посвящено исследованию фоторефракции и механизма ответственного за этот эффект в чистых и легированных кристаллах LiNbO_3 . В работах [228,229] предположено, что внутренние поля ответственные за фоторефрактивный эффект в чистых кристаллах LiNbO_3 возникают за счет пьезоэлектрического эффекта при освещении, а в работе [230] предложен метод оценки внутренних электрических полей ответственных за фоторефрактивный эффект в LiNbO_3 . Исследование спектральной зависимости фоторефракции кристаллов LiNbO_3 легированных Fe, Cu или Mn (05 вес. %), показывает, что каждая из примесей дает свою характерную спектральную зависимость [231]. Спектральные зависимости процессов записи и стирания фоторефракции для восстановленных и окисленных кристаллов LiNbO_3 , легированных Fe, Cu, исследованы в работе [232]. Исследование фоторефрактивного эффекта в чистых кристаллах LiTaO_3 показывает, что эффект мал [233]. Кристаллы LiTaO_3 , легированные Fe, по своим фоторефрактивным свойствам сравнимы с LiNbO_3 [233,127]. Высокая чувствительность и исключительное большое время хранения информации делают кристалл $\text{LiTaO}_3:\text{Fe}$ перспективным материалом для записи информации [127].

Исследования влияния внешнего электрического поля на фоторефрактивный эффект в кристаллах LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, показывает, что внешним электрическим полем можно управлять процессом изменения преломления. Величина электрического поля, компенсирующего фоторефракцию, зависит от интенсивности засветки кристалла [234].

Введение примесей повышает фоторефрактивную чувствительность таких сегнетоэлектриков как: BaTiO_3 [235], LiTaO_3 [236-238,], KNbO_3 [225], $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ [223,239]. Величина эффекта фоторефракции зависит от

концентрации примеси, например в $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ от концентрации Fe [117,240]. Исследование спектров поглощения чистого и легированного LiNbO_3 [240] обнаружило, что в $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ имеют место локализованные уровни Fe^{+2} и Fe^{+3} , причем Fe^{+2} является донором, а Fe^{+3} – ловушкой. Возникновение эффекта фоторефракции в $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ связывают с фотовозбуждением электронов с уровней Fe^{+2} в зону проводимости, после чего электроны захватываются ловушками Fe^{+3} . Величина эффекта фоторефракции максимальна в кристаллах с высоким содержанием Fe^{+2} [240,241]. В работе [242] высказано предположение, что величина фоторефракции определяется не только общей концентрацией железа, но и отношением ионов Fe^{+2} и Fe^{+3} .

При локальном освещении кристалла $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, эффект фоторефракции можно устранить нагрев кристалл до определенной температуры, или же можно осуществить оптическое гашение фоторефракции путем фотоионизации центров захвата. При освещении кристаллов $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ в области длин волн (420- 480) нм происходит оптическое стирание фоторефракции, которое соответствует опустошению ловушки с энергией активации $\Delta U \sim 1, 2$ эВ [240].

Впервые качественная модель эффекта фотррефракции была предложена Ченом [243], который считал, что при освещении сегнетоэлектрика, фотовозбужденные с некоторых уровней носители заряда под действием внутреннего поля, всегда присутствующего в объеме сегнетоэлектрика, дрейфуют на периферию освещенной области, где захватываются глубокими уровнями. Объемное разделение носителей заряда приводит к формированию устойчивого поля пространственного заряда, которое и приводит к изменению двупреломления за счет линейного электрооптического эффекта. В теории Чена в сегнетоэлектрике априорно присутствует объемное поле, источник которого остается неопределенным. Джонстон предложил модель, которая не требует постулирования априорно поля в сегнетоэлектрике [244]. В этой модели предполагается, что освещение сегнетоэлектрика приводит к изменению спонтанной поляризации P_s в

освещенной области. Изменение спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, обусловленное изменением концентрации свободных носителей, впервые было рассмотрено В.М. Фридкиным [62]. Под действием поля градиента поляризации ΔP_s , образовавшегося в освещенной области, электроны диффундируют из освещенной в неосвещенную область. На границах светового пятна носители заряда захватываются глубокими уровнями с образованием поля пространственного заряда, которое и приводит к изменению двупреломления сегнетоэлектрика.

Механизм непосредственного изменения спонтанной поляризации и других сегнетоэлектрических свойств кристаллов при фотовозбуждении рассмотрен также в работах А.П. Леванюка и В.В. Осипова [245], учитывающих вклад дипольных моментов примесей в полярной решетке в макроскопическую поляризацию.

Диффузионный механизм фоторефракции, разработанный Амодеем и Стайблером [235,246], описывает случай записи голограмм в сегнетоэлектрике. В работе Амодеев [246] обсуждаются два механизма, под действием которых происходит движение электронов из освещенной области кристалла – это дрейф под действием внутреннего поля и диффузия электронов.

В работе [247] было показано, что в нелегированных кристаллах LiNbO_3 поле пространственного заряда возникает в результате дрейфа фотовозбужденных электронов в пирополе, образующемся при нагреве кристалла излучением. Вклад этого механизма в фоторефракцию нужно учитывать при освещении кристалла излучением с большой мощностью.

Несмотря на большой объем накопленной информации и выдвижение ряда механизмов фоторефрактивного эффекта, причина фоторефрактивного эффекта в наиболее важных фоторефрактивных материалах оставалась непонятной до обнаружения АФ эффекта [23,114,117,118]. Электростатическое поле, ответственное за фоторефрактивный эффект в этих кристаллах, формируется в основном за счет протекания

фотогальванического тока в освещенной области кристалла. Изучение поляризационных свойств АФ эффекта позволило обнаружить фоторефрактивный эффект в Z – срезах кристалла $\text{LiNbO}_3: \text{Fe}$ [145, 115, 65] и записать информацию в кристаллах ниобата лития Z – среза [248-250]. На рисунке 1.3.1 представлена анизотропия считывания информации в Z – срезе $\text{LiNbO}_3: \text{Fe}$ для различных волновых векторов и различных поперечных составляющих поля пространственного заряда, возникающего при освещении Z – среза пространственно неоднородным излучением [249]. Изучение поляризационных свойств АФ эффекта также позволило обнаружить фоторефрактивный эффект в пьезоэлектриках [65]. В работе [251] впервые обнаружен фоторефрактивный эффект, обусловленный АФ эффектом в фоточувствительном широкозонном пьезоэлектрике $\text{La}_3\text{GaSiO}_{14} - \text{Pr}^{3+}$. Геометрическая схема измерений представлена на рисунке 1.3.2 (1 – образец, 2- световой зонд). Световой зонд представлял собой полосу с размерами $1,8 \cdot 0,18 \text{ мм}^2$. Вектор поляризации $\mathbf{E}$ падающего излучения мог иметь три ориентации: $\mathbf{E}_1(\beta = 8,5^\circ)$, $\mathbf{E}_2(\beta = 98,5^\circ)$ и $\mathbf{E}_3(\beta = 53,5^\circ)$, которые были выбраны исходя из симметрии исследуемого явления и оптического вращения образца.

Из симметрии явления следует, что для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_1$, фотогальванический ток $J_x = \alpha_{11} I(\sin pd)/pd$, а для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_2$ $J_x = -\alpha_{11} I(\sin pd)/pd$, тогда как $J_y = 0$ в обоих случаях. Возникающее при этом в освещенной области кристалла поле должно приводить к фоторефракции вследствие линейного электрооптического эффекта. Фоторефракция должна иметь разные знаки для случаев $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_1$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_2$. При $\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_3$ явление фоторефракции не возникает и освещение кристалла, в котором была создана фоторефракция, приводит к ее стиранию вследствие деполяризации освещенной области за счет фотопроводимости. Что и наблюдалось в эксперименте (Рис.1.3.2). Таким образом, можно говорить о дрейфовом, фотогальваническом, поляризационном и диффузионном механизме фоторефракции [65, 229, 252, 253].

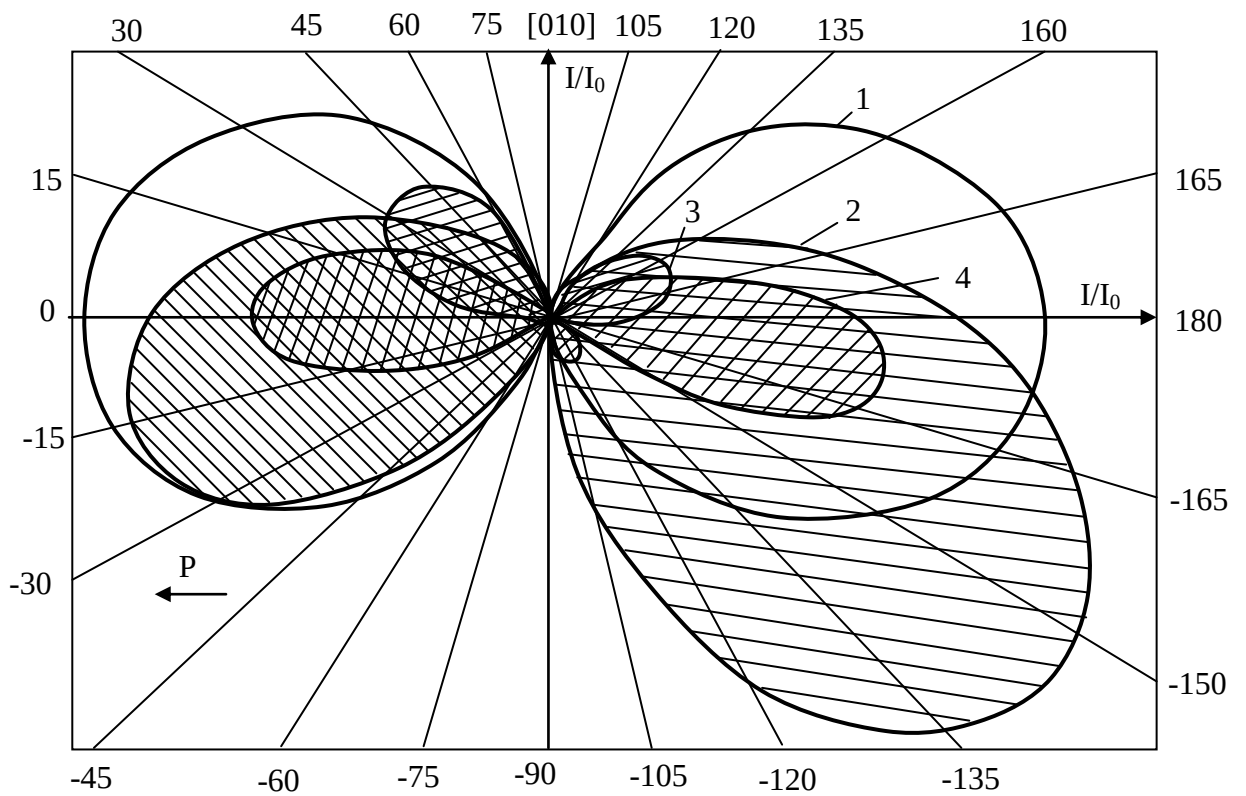


Рис.1.3.1.Зависимость относительного контраста изображения решетки при считывании линейно-поляризованным светом (плоскость поляризации параллельна оси $[100]$) от угла φ_E определяющего положение вектора $\mathbf{k}_n$ в плоскости (001) [249].

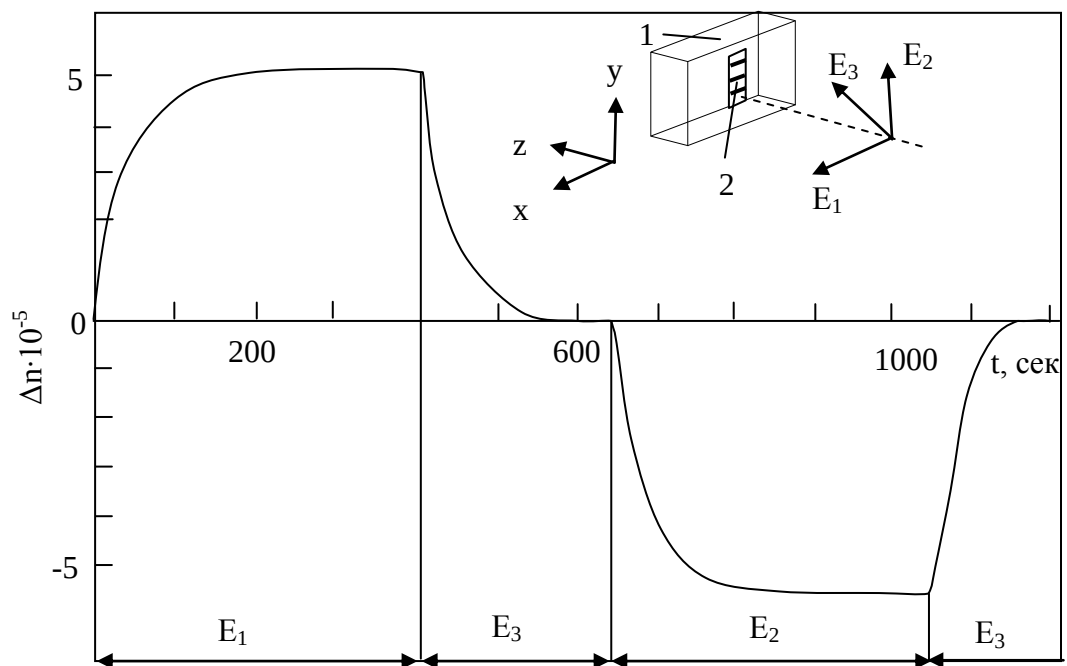


Рис.1.3.2. Кинетика записи и стирания фоторефракции в $\text{La}_3\text{GaSiO}_{14} - \text{Pr}^{3+}$ для трех ориентаций вектора поляризации. $P = 115 \text{ мВт}$, $\lambda = 514 \text{ нм}$ [251].

§ 1.4. Постановка задачи и объекты исследований.

Анализ экспериментальных работ по АФ и ФР эффектам к моменту начала данной работы показал, что спектральные, температурные, вольтамперные характеристики АФ эффекта были изучены в достаточно широком классе сегнетоэлектрических веществ [1,3]. В слабых сегнетоэлектриках АФ эффект практически не изучался. Между тем АФ эффект в поляризованном свете в сегнетоэлектриках и в неполярных кристаллах без центра симметрии оставался мало изученным. Исследование АФ эффекта в поляризованном свете в несегнетоэлектрических кристаллах ограничивалось результатами, полученными на кристаллах Te [162] и пьезоэлектрика $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [156,157]. Надо отметить также, что в основном был изучен примесный АФ эффект, а собственный практически не исследован. Открытым оставался вопрос о подвижности и энергии неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за АФ эффект, не было объяснения росту фотогальванического тока с понижением температуры. Фоторефрактивный эффект исследовался только в сегнетоэлектрических кристаллах, а в пьезоэлектриках не исследовался.

Стационарные магнитные поля влияют на асимметрию элементарных процессов в средах без центра симметрии [4,5], на такие физические свойства сегнетоэлектриков, как доменная структура, диэлектрическая проницаемость, температура фазового перехода [6-8]. Единого мнения исследователей о природе такого влияния нет. Дискуссионным является вопрос о влиянии магнитного поля на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, хотя из вибронной теории следует, что магнитное поле должно влиять на температуру фазового перехода [9]. Поэтому представляет интерес исследовать влияние магнитного поля на физические свойства сегнетоэлектриков и выяснить природу такого влияния.

Исследование новых материалов, таких как сегнетоэластики, сегнетоэластики – сегнетоэлектрики, актуально как с научной, так и с

практической точки зрения. Интерес к исследованию механооптических, фотосегнетоэластических явлений в сегнетоэластиках обусловлен тем, что эти явления имеют совершенно иную природу, чем аналогичные явления в полупроводниках или сегнетоэлектриках.

Поэтому в настоящей работе была поставлена цель, изучить влияние внешнего воздействия на физические свойства сред без центра симметрии и некоторых сегнетоэластиков. Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать Аномальный фотовольтаический эффект в поляризованном свете в широко известных сегнетоэлектриках и пьезоэлектриках ($\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, BaTiO_3 , $\text{KNbO}_3\text{: Fe (0, 1\% Fe)}$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0,25$), ZnS , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$).
2. Исследовать Аномальный фотовольтаический и фоторефрактивный эффекты в новых сегнетоэлектрических кристаллах (Rb_2ZnBr_4 , сегнетоэластик – сегнетоэлектрик $\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$) и фоторефрактивный эффект в собственном сегнетоэластике $\alpha\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$.
3. Исследовать рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на фотонах и фононах и температурную зависимость энергии неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за аномальный фотовольтаический эффект, вдали от фазового перехода из нецентросимметричной фазы в центросимметричную.
4. Исследовать характер температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда, в кубических кристаллах без центра симметрии в зависимости от концентрации ионов, нейтральных атомов примеси и микродеформаций.
5. Изучить влияние магнитного поля на физические свойства сегнетоэлектриков

Выбор объектов для исследования определялся задачами, поставленными в данной работе. Исследуемые сегнетоэлектрические кристаллы выбирались исходя из следующих требований: 1. Для исследования АФ эффекта в поляризованном свете необходимо было выбрать широко известные и практически значимые сегнетоэлектрики, в которых этот эффект наблюдался в неполяризованном свете ($\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, BaTiO_3 , $\text{KNbO}_3\text{:Fe}$ (0, 1% Fe), $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0, 25$),).

2. Для выяснения связи между величиной спонтанной поляризации и усредненной компонентой фотовольтаического тензора, нужно было исследовать АФ эффект в сегнетоэлектриках с величиной спонтанной поляризации меньшей на два, три порядка величины спонтанной поляризации исследованных сегнетоэлектриков. Таковыми оказались сегнетоэлектрики Rb_2ZnBr_4 и сегнетоэластик – сегнетоэлектрик $\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, у которых величина спонтанной поляризации оказалась на два порядка меньше чем у ранее исследованных кристаллов.

3. Для выяснения механизма ответственного за фоторефрактивный эффект, нужно было выбрать кристаллы, в которых диффузионный механизм был бы слаб, то есть высокоомные кристаллы.

4. Для обнаружения АФ эффекта в поляризованном свете выбирались ацентричные пьезоэлектрические материалы с кубической элементарной ячейкой, то есть такие у которых тензор фотовольтаического эффекта имеет только одну компоненту, и имеющие практическую значимость (ZnS , $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$).

5. Важным как с научной, так и с практической точки зрения являлось исследование фотосегнетоэластических явлений, в частности фоторефрактивного эффекта в сегнетоэластиках, который имеет совершенно другой механизм образования, чем в сегнетоэлектриках.

Таким образом, выбор кристаллов для исследования обуславливался как различием их физических свойств, а именно, различием симметрии, температуры фазового перехода, степени легирования примесями,

электропроводности и фотопроводимости, так и актуальностью их применения, в частности, как элементов для записи фазовых голограмм.

Ниже мы кратко остановимся на некоторых характеристиках исследованных кристаллов.

1. Кристаллы LiNbO_3 – одноосные, тригональные, принадлежат к классу $3m$. В литературе можно найти большое количество работ, посвященных исследованию методов выращивания и изучению их структуры [254]. В настоящей работе исследовались монокристаллы, полученные методом вытягивания из расплава в направлении оси Z. Для монокристаллизации в процессе вытягивания через кристалл пропусклся ток. В [255] оценена величина P_s , которая оказалась равной 50 мкК/см^2 . Фотопроводимость в ниобате лития впервые наблюдалась в работе [114]. В работе [256] предложена методика измерения фото- и темновой проводимости ниобата лития. По данным [256] $\sigma_\phi \approx 2,7 \cdot 10^{-14} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ для нелегированных кристаллов и для легированных железом (0,003 вес. % Fe) кристаллов $\sigma_\phi \approx 10^{-12} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

2. Кристаллы BaTiO_3 ниже точки Кюри ($t_0 = 120^\circ \text{ C}$) являются тетрагональными и принадлежат к классу $4mm$. Физические свойства кристаллов изучены достаточно полно. Электрические и фотоэлектрические свойства титаната бария подробно описаны в [62,257].

3. Кристаллы KNbO_3 имеют структуру изоморфную со структурой BaTiO_3 во всех модификациях. При комнатной температуре кристаллы KNbO_3 являются двуосными, ромбическими и принадлежат к классу $mm2$. Кристаллы, исследованные в нашей работе, были получены методом вытягивания из расплава в лаборатории физики твердого тела Швейцарского технологического института в Цюрихе и предоставлены для совместных исследований доктором П. Гюнтером.

4. Кристаллы $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0,25$) являются одноосными и тетрагональными, в сегнетофазе принадлежат к точечной группе $4mm$. Кристаллы ниобата бария стронция, исследованные в данной работе,

выращивались Ю.С. Кузьминовым (ФИАН РФ) по методу Чохральского [258] из стехиометрического состава и имели размытый фазовый переход при $t_0 = 50^\circ\text{C}$. Электрические и электрооптические свойства $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($x=0,25$) исследованы в [259], фотоэлектрические свойства в [258,260].

5. Кристаллы Rb_2ZnBr_4 могут быть выращены либо из водного раствора $\text{RbBr} : \text{ZnBr}_2 = 2:1$ или расплавным методом [261]. В кристаллах Rb_2ZnBr_4 авторами работы [261] найдены фазовые переходы при $t = -86^\circ\text{C}$ и $t = +18^\circ\text{C}$. При температуре ниже $t = -86^\circ\text{C}$ авторами [261] наблюдалась сегнетоэлектрическая петля гистерезиса при $f = 50$ Гц в а – направлении. Величина спонтанной поляризации при $t = -110^\circ\text{C}$ равна $P_s = 0,097$ мК/см², а величина коэрцитивного поля равна $E_{\text{коэр.}} = 15$ кВ/см. В работе [261] представлена температурная зависимость P_s и $E_{\text{коэр.}}$ вплоть до -86°C и температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε в области сегнетоэлектрического фазового перехода ($t_0 = -86^\circ\text{C}$).

Таким образом, кристалл Rb_2ZnBr_4 является новым сегнетоэлектриком с точкой Кюри $t_0 = -86^\circ\text{C}$, а при $t_0 < -86^\circ\text{C}$ принадлежит к классу mm2. В области температур $-86^\circ\text{C} \leq t \leq +18^\circ\text{C}$ в Rb_2ZnBr_4 реализуется несоразмерная фаза. В параэлектрической фазе кристаллы принадлежат к пространственной группе D_{2h}^{16} . Кристаллы Rb_2ZnBr_4 были выращены в институте физики твердого тела Токийского Университета и предоставлены профессором Т. Накамура для совместных исследований.

6. Кубический титанат висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ принадлежит к ацентрическому классу 23. Исследованные в настоящей работе кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ выращены гидротермальным методом [262]. Как известно, кристаллы Ti, Ge, Si – силленитов оптически активны, удельное вращение плоскости поляризации $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ минимально среди этой группы кристаллов [263] и составляет $11,25^\circ/\text{мм}$ для излучения с длиной волны 500 нм. Диэлектрическая проницаемость $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, измеренная на частоте 0,2 МГц,

равна 50, край собственного поглощения соответствует 400 нм[264]. Величина управляющего полуволнового напряжения $U_{\lambda/2}$ составляет для кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ 4,3 кВ ($\lambda = 633$ нм.).

7. Известны две модификации сульфида цинка: высокотемпературная гексагональная (минерал вюрцит) и низкотемпературная кубическая (минерал сфалерит). В настоящей работе исследованы кристаллы ZnS кубической модификации, которые относятся к ацентрическому классу 23 и могут использоваться для эффективной модуляции света, выращенные гидротермальным методом. Электрооптические свойства кубических кристаллов ZnS исследованы в [265]. Величина управляющего полуволнового напряжения $U_{\lambda/2}$ для кубических кристаллов ZnS равна (13-15) кВ ($\lambda = 633$ нм.)

8. Кристалл кварца, это широко распространенный природный минерал. Синтетические монокристаллы кварца выращиваются гидротермальным методом из раствора при щелочной реакции среды. Кристаллы кварца имеют две основные модификации, ниже $573,5^{\circ}\text{C}$ это кристаллы кварца $\alpha - \text{SiO}_2$, имеющие тригональную симметрию и относящиеся к классу 32, выше $573,5^{\circ}\text{C}$ это модификация $\beta - \text{SiO}_2$, имеющая гексагональную симметрию и относящаяся к классу 622[266]. При температуре $t = (573,5 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ кристалл кварца переходит из $\alpha -$ в $\beta -$ модификацию. Температура плавления кристалла $t = 1470^{\circ}\text{C}$.

Кварц естественный и выращенный искусственно является важнейшим пьезоэлектрическим кристаллом. Пьезокварцевые пластинки используются для стабилизации частот от 1 кГц до 200 МГц, для генерации и приема ультразвука, для резонаторов высокой добротности, для фильтров с высокой избирательностью, для измерения механического давления. В данной работе исследовались природные кристаллы кварца.

9. В работах [267,268] сообщалось о методах выращивания и физических свойствах ряда политипных модификациях кристаллов $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$. Иодид окиси сурьмы $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, существует, по крайней мере, в восьми

политипных модификациях[268]. В зависимости от принадлежности к одной из модификаций эти кристаллы являются сегнетоэластиками или сегнетоэлектриками –сегнетоэластиками. Нами исследованы α и β – модификации $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, α – модификация, согласно [268], при температуре Кюри $t_0 = + 208^\circ \text{C}$ испытывает фазовый переход с изменением симметрии $\text{P6}/\text{m} \rightarrow \text{P2}_1/\text{C}$. В centrosymmetric низкотемпературной фазе кристалл является сегнетоэластиком. Симметрия кристалла допускает в плоскости а-с три возможных направления спонтанной деформации, расположенных под углом 120° . Механическое переключение кристалла достигается путем приложения в плоскости а-с внешнего механического напряжения. В[268] оценено коэрцитивное напряжение при $t = + 20^\circ \text{C}$ ($1,5 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$) и спонтанная деформация ($8 \cdot 10^{-2}$). Таким образом, α – $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ является одним из кристаллов, обнаруживающих чисто сегнетоупругие свойства.

Модификация β ниже температуры Кюри $t_0 = + 165^\circ \text{C}$ является сегнетоэлектриком – сегнетоэластиком. Фазовый переход сопровождается изменением симметрии $\text{P}\bar{6} \rightarrow \text{Pc}$, причем симметрия низкотемпературной ацентричной фазы(Pc) допускает существование в плоскости а-с трех возможных направлений спонтанной поляризации под углом 120° . В [268] было исследовано переключение β – фазы под действием внешнего электрического поля и типы доменных структур. В[268] также оценены спонтанная поляризация кристалла β – $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ ($P_s = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Кл/м}^2$), спонтанная деформация ($2 \cdot 10^{-2}$), коэрцитивное напряжение ($1,8 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}^2$) и коэрцитивное поле (2 кВ/см).

Кристаллы $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ были выращены в Институте кристаллографии Фрайбургского университета (ФРГ) и предоставлены профессором Р.Нитше для совместных исследований.

Из приведенного выше обзора вытекает следующая формулировка задачи, которая была положена в основу настоящей работы. К началу данной работы АФ эффект был исследован во многих сегнетоэлектриках, было показано, что АФ представляет собой новое явление в физике твердого тела,

был исследован ряд его особенностей. Было также показано, что фоторефрактивный эффект в большинстве сегнетоэлектриков связан именно с АФ эффектом. Между тем АФ эффект в поляризованном свете оставался малоизученным как в пьезоэлектриках, так и в сегнетоэлектрических кристаллах. Исследование АФ эффекта в поляризованном свете в средах без центра симметрии актуально как с точки зрения поиска новых фоточувствительных сред для голографии и оптической памяти, так и для более глубокого понимания АФ эффекта как самостоятельного явления. Поэтому одной из основных задач настоящей работы явилось исследование АФ эффекта в поляризованном свете в средах без центра симметрии и определение компонент фотовольтаического тензора для широкого класса пьезо- и сегнетоэлектрических кристаллов, в том числе для слабых сегнетоэлектриков, имеющих несоразмерную фазу, сегнетоэлектрико-сегнетоэластиков.

Другой важной задачей настоящей работы явилось исследование фотосегнетоэластических явлений, таких, как фоторефрактивный эффект в сегнетоэластике, влияние неравновесных носителей на фазовый переход, доменную структуру и другие макроскопические свойства сегнетоэластического кристалла. Фотосегнетоэластические явления являются аналогом фотосегнетоэлектрических явлений[62]. Однако в отличие от фотосегнетоэлектрических явлений, механизм фотосегнетоэластических явлений не может включать в себя экранирование или фотоиндуцированное изменение поляризации или АФ эффект. Поэтому в основе этой группы новых явлений должны лежать другие физические механизмы. Наконец, фоторефрактивный эффект в сегнетоэластиках, впервые обнаруженный в настоящей работе, может, как и ФР эффект в сегнетоэлектриках найти практическое применение.

ГЛАВА II

МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

§ 2.1. Методика измерения АФ эффекта в поляризованном свете

Требования, которые предъявлялись к методике эксперимента, в первую очередь обуславливались малыми величинами измеряемых токов ($10^{-9} \div 10^{-15}$ А). В работе ток измерялся по падению напряжения на образцовом сопротивлении, включенном последовательно с кристаллом. Образцовым сопротивлением служило входное сопротивление динамического электрометра ЭД-05М (10^{10} , 10^{11} , 10^{12}), имеющего схему компенсации напряжения. При измерении токов соблюдалось условие, при котором сопротивление кристаллов было намного больше входного сопротивления электрометра.

Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис.2.1.1. Оптическая часть включала в себя: источник света (1) – ксеноновая или ртутная лампа высокого давления (ДКСШ-200, ДРШ - 1000), кварцевые линзы (2), зеркальный монохроматор ЗМР – 3 с кварцевой призмой (3) и вращающийся поляризатор (4). Электрическая часть измерительной установки включала в себя динамический электрометр ЭД - 05М с пределами измерений токов от 10^{-9} до 10^{-16} А и основной погрешностью не более 4%. Источником внешнего напряжения служил стабилизатор постоянного напряжения с регулируемым выходом У-1136. Полезный сигнал от динамического электрометра записывался электронным самопишущим потенциометром КСП-4. Исследуемый кристалл (6) крепился к слюдяной подложке (7) клеем БФ или серебряной пастой. Слюдяная подложка наклеивалась непосредственно к микронагревателю (9). Микронагреватель с закрепленным кристаллом устанавливался в металлический оптический криостат (5), экранирующий его от внешних электрических полей.

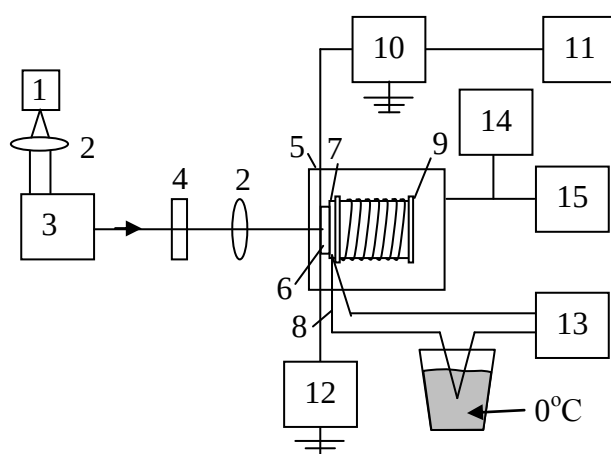


Рис. 2.1.1. Блок-схема для исследования АФ эффекта:

1 – источник света; 2 – фокусирующие линзы; 3 – монохроматор; 4 – поляризатор; 5 – криостат; 6 – образец; 7 – слюдяная подложка; 8 – термопара; 9 – микронагреватель; 10 – электромметр; 11 – самописец; 12 – стабилизатор постоянного напряжения; 13–ампервольтметр Ф-30; 14 – вакуумметр; 15 – вакуумные насосы.

Вакуум в системе создавался форвакуумным и диффузионным насосом (15) и достигал $2 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. Давление в системе измерялось вакуумметром ВИТ-1А (15). Для электрометрических вводов 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 низкотемпературных измерениях.

Для измерения температурной зависимости исследуемого эффекта использовался терморегулятор, подробно описанный в работе [25]. Терморегулятор позволял поддерживать заданную температуру с точностью выше 0,1 °С. Температура кристалла измерялась с помощью калиброванной термопары и ампервольтметра Ф-30 (13). Термопара медь – константан, один спай которой закреплялся в непосредственной близости от образца, подключалась к ампервольтметру Ф-30.

Все измерения проводились после окончания переходных процессов, связанных с изменением температуры. Сегнетоэлектрические кристаллы при работе с ними, где это было необходимо, предварительно поляризовались до моноклоновного состояния полем, превышающим коэрцитивное поле. Измерения в поляризованном свете проводились с помощью вращающегося поляризатора (4), направление плоскости поляризации света задавалось соответствующим положением поляризатора.

При измерении токов электродами служили серебряная паста, аквадаг и электроды из никеля или алюминия, напыленные методом термического вакуумного испарения.

Спектральные измерения по пропусканию и поглощению света проводились на двухлучевом спектрофотометре «Specord – UV - VIS».

§ 2.2. К методике фоторефрактивных измерений.

Как известно, воздействие электрического поля на кристалл вызывает изменение оптических свойств, т.е. показателя преломления, формы и ориентировки оптической индикатрисы. Воздействие электрического поля на электрооптические кристаллы (в линейной области) описывается уравнением

$$\Delta\alpha_{ij} = r_{ijk}E_k \quad (2.2.1)$$

где α_{ij} - поляризационные константы $\alpha_{ij} = \frac{1}{n_k^2}$, n - показатель преломления, r_{ijk} - коэффициенты электрооптического тензора третьего ранга, E_k - компоненты напряжения поля E .

Поляризационно-оптический метод измерения Δn - это один из наиболее часто используемых методов измерения в кристаллах, обладающих электрооптическим эффектом [220,243]. Другим более чувствительным методом является голографический метод [212,269,270,271]. Голографический метод основан на измерении дифракционной эффективности η . Менее чувствительным является метод голографической интерферометрии [219,272,273,274].

В настоящей работе использовался поляризационно-оптический метод измерения Δn . Суть его заключается в следующем. Рассмотрим оптическую систему, которая состоит из источника монохроматического излучения, поляризатора, исследуемой кристаллической пластинки и анализатора. Если на кристалл падает параллельный пучок света, то интенсивность прошедшего через такую систему света равна [220]:

$$I = I_0 \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} I_0 \sin 2\alpha \sin 2\beta \sin^2 \frac{\Gamma}{2} \quad (2.2.2)$$

где I_0 - интенсивность света падающего на кристалл, α - угол между направлением колебаний в поляризаторе и главной осью эллипса сечения индикатрисы, перпендикулярного направлению распространению света, β -

угол между направлением колебаний в анализаторе и той же осью эллипса, Γ – разность фаз между двумя волнами в исследуемой пластинке.

$$\Gamma = \frac{2\pi d (n_1 - n_2)}{\lambda} \quad (2.2.3)$$

где d – длина оптического пути света в образце.

В наших исследованиях фотоиндуцированного двупреломления, кристаллы устанавливались в оптической схеме так, чтобы главные оси эллипса составляли углы $\pm 45^\circ$ с направлениями колебаний в скрещенных поляризаторах, т.е. в положении максимального просветления. В этом случае формула (2.2.2) принимает вид $\beta - \alpha = 90^\circ$, $\alpha = 45^\circ$, $\beta = 135^\circ$:

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\pi d (n_1 - n_2)}{\lambda} \quad (2.2.4)$$

Если в систему ввести компенсатор, то можно скомпенсировать естественное двупреломление так, чтобы $I = 0$. Изменение двупреломления приведет к изменению разности фаз между двумя волнами.

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda} \quad (2.2.5)$$

С помощью компенсатора измерялась разность фаз Γ и рассчитывалась соответствующая величина Δn . Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис 2.2.1. При измерении Δn применялся гелий-неоновый лазер ЛГ-56, $\lambda = 632,8 \text{ нм}$. Изменение двупреломления индуцировалось ксеноновой или ртутной лампой высокого давления (ДКСШ – 200, ДРШ – 1000). Луч гелий-неонового лазера модулировался с частотой 1000 Гц и юстировался по центру луча источника света. Используемый в работе зеркальный монохроматор ЗМР – 3 с кварцевой призмой, позволил провести спектральные исследования фоторофрективного эффекта. За кристаллом помещался компенсатор и анализатор. В установке использовался компенсатор Бабиня – Солейля, позволявший при толщине образца 4мм отсчитывать изменение двупреломления $1 \cdot 10^{-7}$ на деление нониуса. Сигнал с ФЭУ подавался на селективный усилитель У2 – 6,

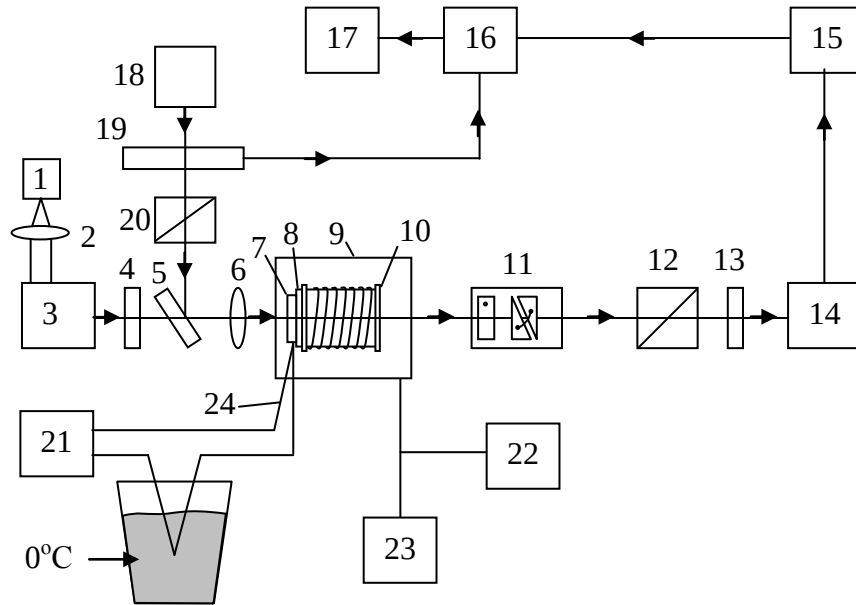


Рис. 2.2.1. Блок-схема установки для исследования фоторефрактивного эффекта:

1 – источник света; 2 – линза; 3 – монохроматор; 4 – механический затвор; 5 – зеркало; 6 – линза; 7 – кристалл; 8 – кварцевая подложка; 9 – криостат; 10 – микронагреватель; 11 – компенсатор Бабине-Солейля; 12 – поляризатор; 13 – фильтр, пропускающий $\lambda=633\text{нм}$; 14 – ФЭУ; 15 – селективный усилитель; 16 – синхронный детектор; 17 – самописец; 18 – He-Ne лазер; 19 – модулятор; 20 – поляризатор; 21 – ампервольтметр Ф-30; 22 – вакуумметр; 23 – вакуумный насос; 24 – термопара.

настроенный на частоту модуляции, а затем на один из выходов синхронного детектора ВД-2, на другой вход подавался синусоидальный опорный сигнал, снимаемый с магнитного датчика модулятора. С выхода синхронного детектора сигнал подавался на самопишущий потенциометр КСП-4.

Кристаллы устанавливались в кристаллодержатель и помещались в криостат. Для измерения энергии источника света использовался измеритель средней мощности ИМО-2. Спектральные измерения по пропусканию и поглощению света проводились на двулучевом спектрометре «Specord – UV - VIS», производство Карл-Цейс-Йена, ГДР.

Голографическая интерферометрия прозрачных объектов имеет свои особенности. Исследуемый объект вносит в световую волну амплитудные и фазовые изменения, которые проявляются в интерференционной картине. Амплитудные изменения воздействуют на контраст интерференционных полос, фазовые – на их форму и взаимное расположение. Хотя, в принципе, по виду интерференционной картины можно определить и те и другие изменения световой волны. Для исследования амплитудных изменений обычно применяются фотометрические методы, а интерференционные используются для исследования фазовых искажений. Эти искажения могут быть внесены при отражении световой волны от поверхности исследуемого объекта, либо при прохождении световой волны через прозрачный объект. В первом случае световая волна несет информацию о форме отражающей поверхности. Во втором случае – о пространственном распределении показателя преломления.

Рассмотрим узкий световой пучок AB (рис.2.2.2), который при отсутствии исследуемой неоднородности, приходит в точку B экрана. В результате прохождения оптически неоднородной среды, то есть среды толщина и показатель преломления которой зависят от координат, луч AB отклонится от первоначального направления на угол ε и попадет в точку B' , находящуюся на расстоянии Δx от точки B . Кроме того, при прохождении фазовой неоднородности произойдет временная задержка луча.

Каждую из этих величин можно определить с помощью соответствующих оптических методов[274,275].

В интерференционном методе, как в обычном, так и в голографическом, измеряется фазовый сдвиг между предметной волной и волной сравнения, обусловленный временной задержкой луча при прохождении исследуемой неоднородности. На рисунке 2.2.3 изображен ход одного из лучей через исследуемую неоднородность и в отсутствии ее. Объектив L проецирует сечение объекта $M_1 M_2$ на экран P. В точке O экрана наблюдается интерференционная картина, образованная лучами $ABC'O$ (луч, прошедший через систему в отсутствии исследуемой неоднородности) и $ABCD O$ (луч, прошедший через исследуемую неоднородность). В обычной интерферометрии эти лучи одновременно проходят по разным ветвям интерферометра, в то время как голографическая интерферометрия разносит их не в пространстве, а во времени. Соответствующий фазовый сдвиг, вычисленный с учетом таутохронизма объектива L, равен:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{AB}^{CO} n(x, y, z) dl - (AB + BC) n_0 \quad (2.2.6)$$

где криволинейный интеграл берется по траектории луча S (рис.2.2.3) от A до C, а n_0 – показатель преломления в отсутствии исследуемой неоднородности.

В подавляющем большинстве исследований по интерферометрии прозрачных неоднородностей реализуются условия, в которых угловые отклонения и смещение луча незначительны, что позволяет заменить интегрирование по точной траектории лучей интегрированием по линии наблюдения, совпадающей с направлением луча, прошедшего в отсутствии исследуемой неоднородности. В этом случае мы имеем:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_{z_1}^{z_2} [n(x, y, z) - n_0] dz \quad (2.2.7)$$

Целью оптического исследования фазовой неоднородности является изучение пространственного распределения показателя преломления (или

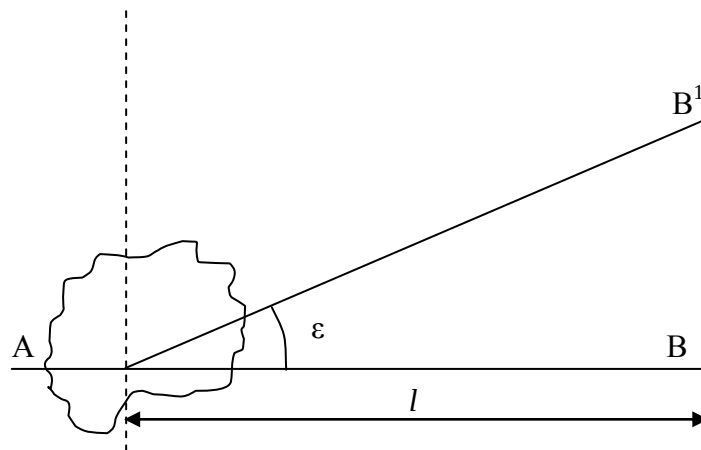


Рис. 2.2.2. Прохождение света через прозрачный фазовый объект.

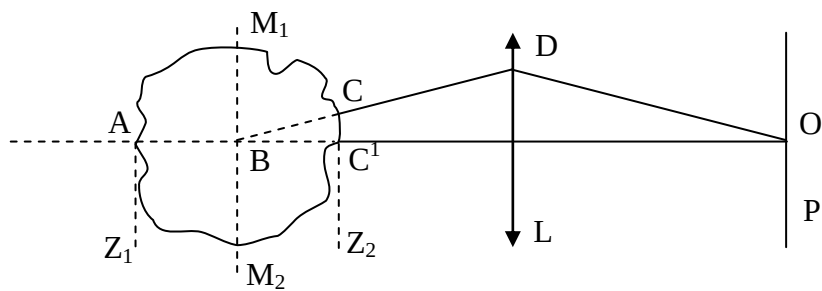


Рис. 2.2.3. К расчету фазового сдвига, вносимого в световую волну фазовым объектом.

его производной), непосредственно связанного с такими характеристиками объекта, как пространственное распределение плотности газа, концентрации атомов, электронов, температуры и так далее.

Наиболее проста связь сдвигов интерференционных полос с показателем преломления, когда объект однороден по линии наблюдения, то есть показатель преломления зависит только от координат x и y и не зависит от z , тогда:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi l}{\lambda} [n(x, y) - n_0] \quad (2.2.8)$$

где $l = z_2 - z_1$ – толщина исследуемого слоя.

Переходя от набегу фазы $\Delta\varphi$ к числу полос K , на которое сместилась интерференционная картина при введении неоднородности

$$K(x, y) = \frac{\Delta\varphi}{2\pi} = \frac{l}{\lambda} [n(x, y) - n_0] \quad (2.2.9)$$

Получаем

$$n(x, y) = \frac{K(x, y) \lambda}{l} + n_0 \quad (2.2.10)$$

Задача таким образом, сводится к измерению по интерференционной картине величины K как функции координат x и y .

Типичный вид интерференционной картины в случае полос конечной ширины изображен на рис. 2.2.4. При измерениях K для такой картины следует для каждой точки поля определить номер полосы, пришедшей в эту точку и сравнить его с номером полосы, которая проходила бы через эту точку в отсутствии неоднородности.

Экспериментальные исследования проводились на голографическом столе СИН-1. Исходя из требований, выполнение которых необходимо для получения высококачественных голограмм, интерферометрический стол выполнен в виде массивной плиты, опирающейся на амортизирующее устройство.

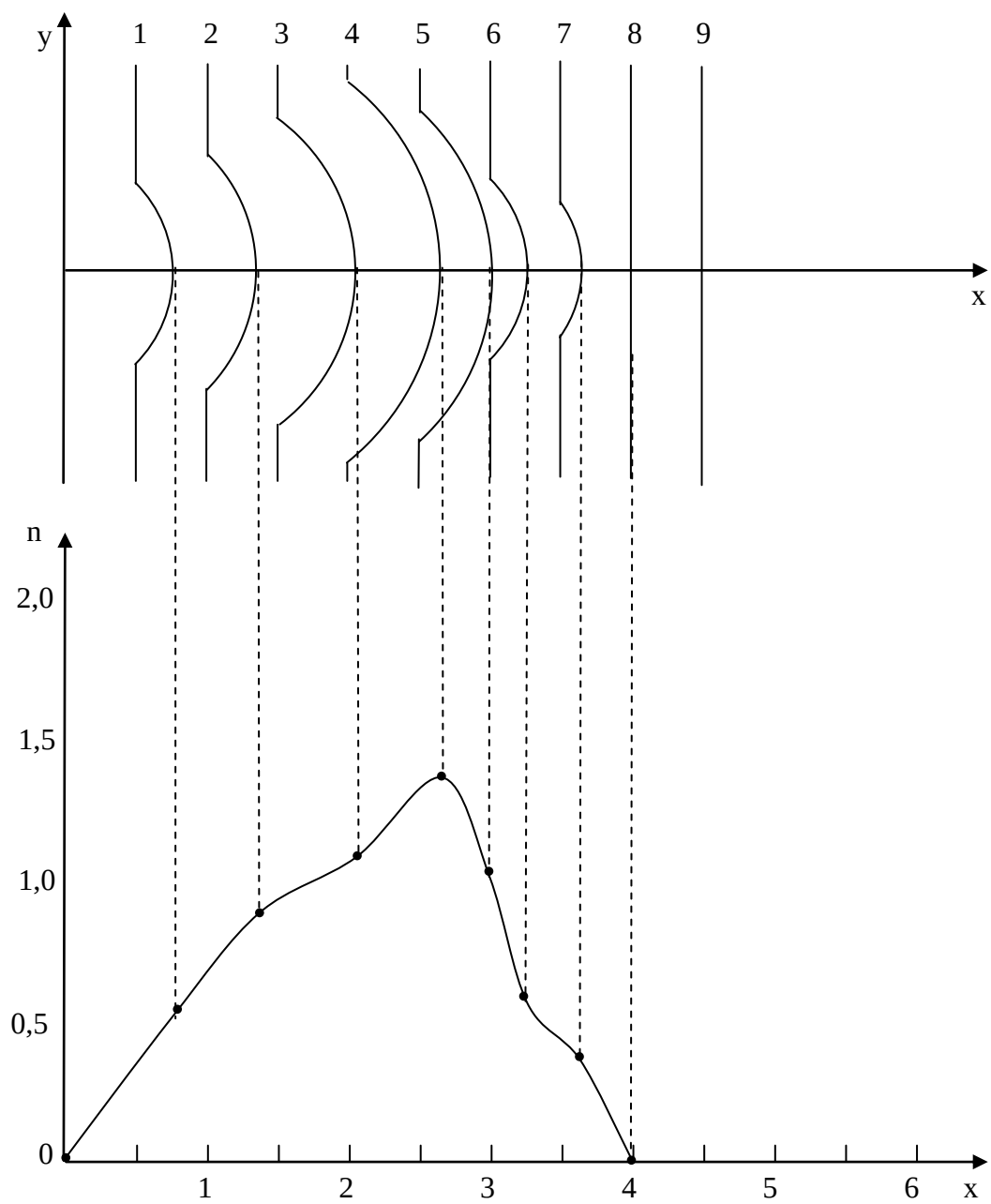


Рис. 2.2.4 Интерферограмма с полосами конечной ширины и распределение полос $K(x,y)$. К расчету неоднородности показателя преломления вдоль произвольной оси x .

На рабочей поверхности плиты сделана система пазов, по которым перемещаются и жестко крепятся к плите рейтеры с оптическими элементами стола. Конструкция рейтера обеспечивает простое перемещение, несложное снятие и установку оптического узла в любой точке плиты. Для защиты элементов оптической схемы от вибраций применяются виброопоры и система сообщающих воздушных подушек, на которых лежит плита с оптическими элементами схемы. Наполнение подушек воздухом до давления 0,1- 0,2 атмосфер производится от магистрали, либо обычным насосом. В нерабочем состоянии воздух из подушек выпускается, и опоры в нижней части плиты ложатся в конусы основания, опирающиеся на виброопоры. СИН-1 с используемой системой амортизации позволяет получить высококачественные голограммы с экспозицией до одного часа в обычных лабораторных помещениях, лишенных направленных воздушных потоков и разных температурных изменений.

Прибор СИН-1 укомплектован оптическим квантовым генератором ЛГ-38 и большим количеством деталей и узлов: зеркалами, разнообразными плоскими пластинами, мирами, кассетами, микроскопом, зрительной трубой и т.д. Интерферометрический стол позволяет собирать самые разнообразные схемы записи голограмм и восстановления изображений объектов, исследуемых как в проходящем свете, так и в отраженном свете. Кроме того, прибор может быть использован для оптической обработки информации и проведения экспериментов в области интерферометрии.

При проведении экспериментов в области интерферометрии, использован метод деления амплитуд по голографической схеме при симметричном ходе лучей [219]. Для оптической обработки информации была использована схема интерферометра для получения голограмм в проходящем свете (рис.2.2.5). В этой схеме луч ОКГ-1,отразившись от зеркала 2,проходит через ирисовую диафрагму затвора 3,отражается от зеркала 4, проходит микрообъектов с диафрагмой 5,6 и попадает на светоделитель 7.

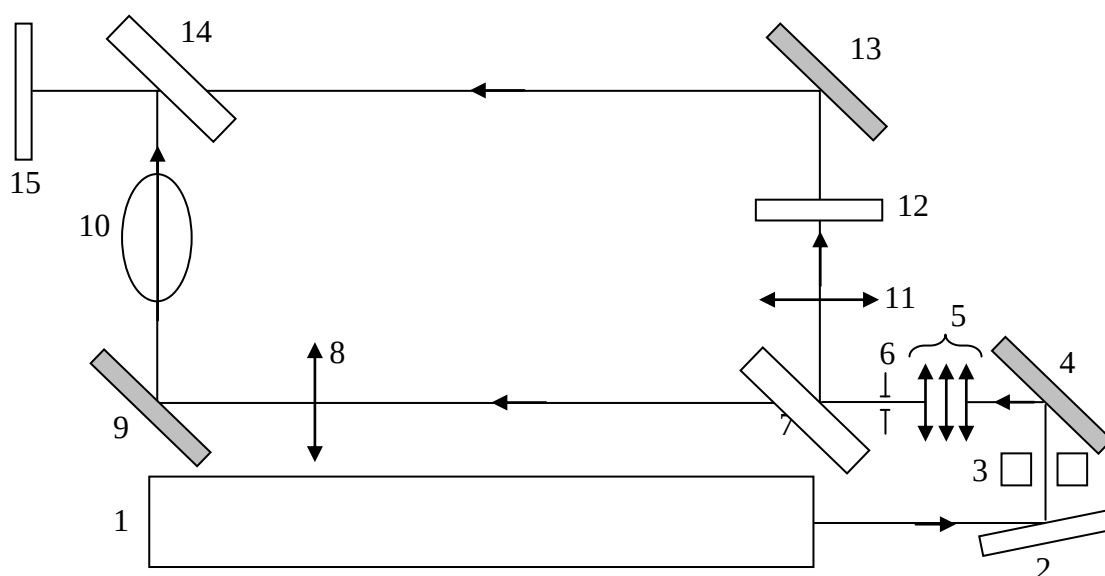


Рис.2.2.5. Схема интерферометра для получения голограмм в проходящем свете:

1 – луч ОКГ; 2,4 – зеркала; 3 – диафрагма; 5,6 – микрообъектив; 7 – светоделитель; 8 – объектив; 9 – зеркало; 10 – предметный столик; 11 – ирисовая диафрагма затвора; 12 – нейтральный светофильтр; 13 – зеркало, 14 – светоделитель, 15 – фотокассета.

Часть света после светоделителя 7 проходит через объектив 8, отражается от зеркала 9 и освещает объект на предметном столике 10. Другая часть света, отразившись от светоделителя 7, проходит объектив 11 и нейтральный светофильтр 12, отражается от зеркала 13 и проходит светоделитель 14 и попадает в область расположения фотокассеты 15. Свет, рассеянный объектом, отражаясь от светоделителя 14, интерферирует с опорным пучком света прошедшим через светоделитель 14. В область возникновения интерференционной картины помещается фотокассета с фотопластинкой. Микрообъектив 5 с диафрагмой 6 используются в качестве коллиматора и для устранения интерференционной зернистости. Светоделители делят свет по амплитуде, причем $I_1 = I_2$ и приводят к суммарной потере интенсивности на 20%. Нейтральный светофильтр предназначен для выравнивания интенсивностей предметного и опорного лучей.

При изучении эффекта фоторефракции исследования проводились методом голографической интерферометрии по схеме с локальным пучком [10]. Для этого в схеме записи голограмм в проходящем свете (рис.2.2.5) предметный столик ставился непосредственно перед микроскопом (рис.2.2.6). Под углом 90° к направлению зондирующего луча ставился оптический рельс, система кварцевых линз, установленная на нем, фокусирует излучение ртутной лампы ($\lambda=300 - 500$ нм) на кристалле. Предметный столик имеет винт с микрометрической шкалой, что позволяет поворачивать кристалл то к лучу засветки, то к зондирующему лучу с точностью до минут. Для того, чтобы не вносить искажения в изучаемый эффект фоторефракции, зондирующий луч выбирается малой мощности и с длиной волны нележащей в области фоточувствительности исследуемого кристалла. Для зондирования исследуемых кристаллов использовался лазер ЛГ-209 с длиной волны $\lambda=632,8$ нм и мощностью 2 мВт.

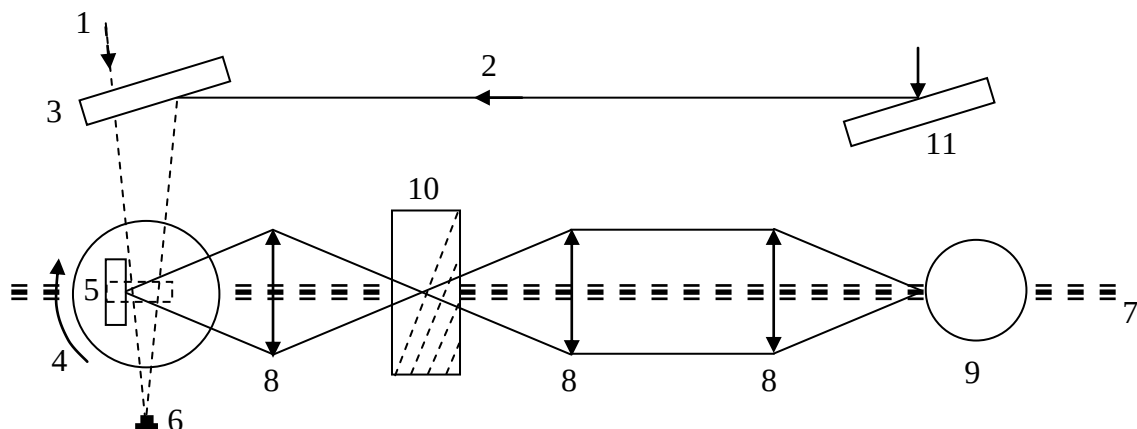


Рис.2.2.6. Схема экспериментальной установки для оптической записи и изучения фоторефрактивного эффекта в кристаллах:

1 – предметный луч; 2 – опорный луч (локальный); 3 – светоделитель;
 4 – предметный столик с микрометрическим винтом; 5 – исследуемый кристалл;
 6 – микроскоп с фотоаппаратом «Зенит-Е»; 7 – оптический рельс;
 8 – система кварцевых линз; 9 – ртутная лампа; 10 – поляризатор.

§ 2.3. Методика изучения фоторефрактивного эффекта в сходящемся поляризованном свете.

Исследование кристаллов в сходящемся поляризованном свете позволяет определить ориентировку кристалла, его оптическую индикатрису, измерить угол оптических осей, оптический знак, дисперсию оптических осей, вращения плоскости поляризации света, коэффициент электрооптического эффекта [276].

Оптическая схема для метода наблюдения в сходящемся поляризованном свете или коноскопического метода, дана на рис.2.3.1. Эта оптическая система реализована в поляризационном микроскопе. Для ориентировки кристаллов и наблюдения коноскопических картин использовался поляризационный микроскоп МИН-4.

Для облучения исследуемых кристаллов использовался гелий-неоновый лазер. Мощность излучения данного лазера 50 мВт., диаметр пучка $2,5 \cdot 10^{-3}$ м. При исследовании влияния интенсивности излучения на величину эффекта фоторефракции в кристалле при постоянном времени засветки коноскопические картины изучались с помощью поляризационного микроскопа МИН-4. Для изучения влияния времени засветки кристалла на величину эффекта фоторефракции при постоянной интенсивности излучения, была собрана экспериментальная установка, блок - схема которой дана на рис.2.3.2. Модель поляризационного микроскопа была собрана на оптической скамье. Для предотвращения смещения деталей микроскопа относительно друг друга все детали были жестко закреплены на оптической скамье. Коноскопическая картина кристалла фотографировалась на высокочувствительной пленке зеркальным фотоаппаратом «Зенит-Е». Кристаллодержатель специальной конструкции (рис.2.3.3) позволял вращать кристалл в горизонтальной и вертикальной плоскости. Вращая кристалл вокруг оптической оси можно было менять угол между плоскостью поляризации излучения, падающего на кристалл, и осью X или Y кристалла,

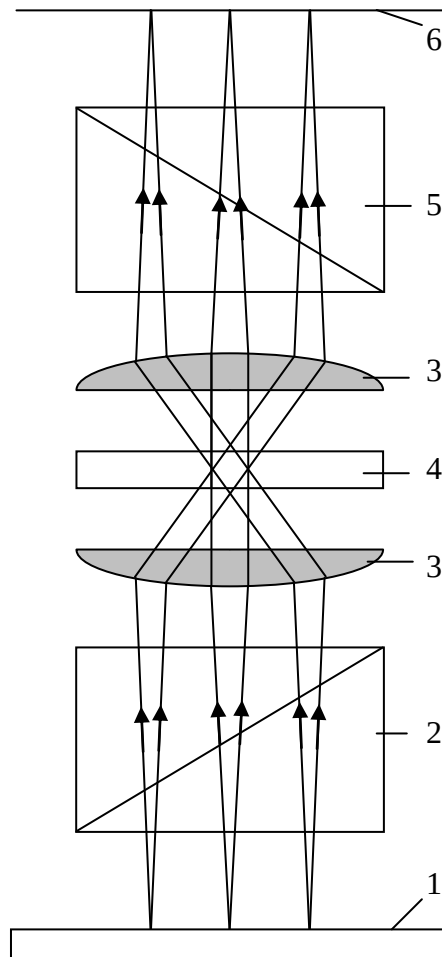


Рис.2.3.1. Схема наблюдения кристалла в сходящемся свете: 1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – плоско выпуклые линзы; 4 – кристалл; 5 – анализатор; 6 – плоскость изображения.

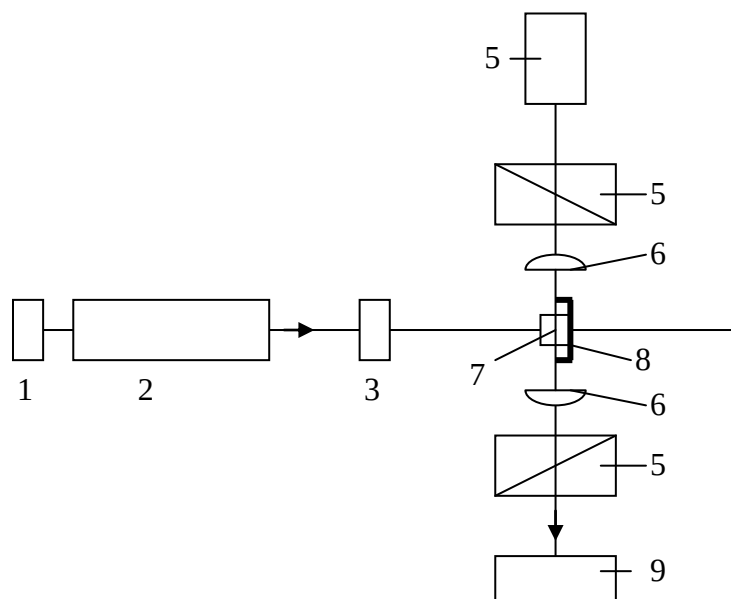


Рис.2.3.2. Блок схема экспериментальной установки для исследования эффекта фоторефракции в сходящемся поляризованном свете: 1 – источник питания лазера; 2 – He-Ne – лазер ЛГ-38; 3 – поляроид; 4 – источник света; 5 – поляроид; 6 – плосковыпуклые линзы; 7 – кристалл; 8 – кристаллодержатель; 9 – фотоаппарат.

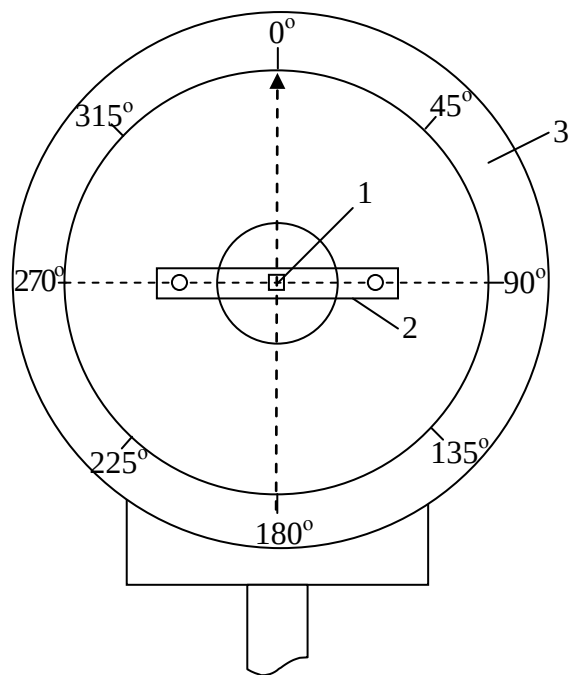


Рис.2.3.3. Кристаллодержатель позволяющий поворачивать исследуемый кристалл в вертикальной и горизонтальной плоскости: 1 – кристалл; 2 – кристаллодержатель; 3 – шкала, проградуированная в градусах.

при повороте вокруг оси кристалла, лежащей в вертикальной плоскости на 90^0 , кристалл попадал в поле зрения поляризационного микроскопа (рис.2.3.2). Фотографируя коноскопические картины кристалла при различных временах засветки кристалла, исследовалось влияние времени засветки кристалла на эффект фоторефракции в кристалле.

Для проведения температурных исследований была собрана печка и терморегулятор, позволяющие проводить температурное исследование эффекта фоторефракции, как в динамическом, так и в статистическом режиме. Угол между оптическими осями двуосных кристаллов определяется, измеряя расстояние между оптическими осями в поляризационном микроскопе МИН-4. Для определения оптического знака двуосного кристалла, исследуемый кристалл ставят на столике микроскопа в положение наибольшей освещенности, затем в поле зрения вводят кварцевую пластинку так, чтобы ветви гиперболы коноскопической картины пересекались длинной ее стороной. Кристалл будет оптически положительным, если пространство между ветвями гиперболы окрасится в синий цвет[277], в случае оптически отрицательного кристалла будет наблюдаться красная окраска.

§ 2.4. Методика исследования фотолюминесценции и рэлеевского рассеяния в кристаллах.

Исследование спектров фотолюминесценции, рэлеевского рассеяния кристаллов проводилось на спектрометре ДФС-24, который также позволяет проводить физико-химические исследования жидкостей и порошков. Большой выбор постоянных времени и скоростей сканирования обеспечивает выбор оптимальных условий для регистрации линий значительно отличающихся друг от друга по интенсивности, полуширине и форме контура. Прибор позволяет регистрировать излучение или рассеянный кристаллом свет в диапазоне длин волн от 400 до 850 нм. Прибор состоит из монохроматора и регистрирующей части. Принцип действия прибора

заключается в следующем: исследуемый образец помещается в осветительную систему и освещается источником излучения (лазером). Излучение образца или рассеянный образцом свет направляется на входную щель монохроматора и разлагается в спектр, который фокусируется в плоскости выходной щели монохроматора. При сканировании выходная щель последовательно выделяет монохроматические световые потоки, интенсивность которых характеризует интенсивность излучения или рассеяния образца. Приемником света служит фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, для согласования высокоомной нагрузки ФЭУ-79 с входным сопротивлением записывающего устройства используется усилитель постоянного тока с 100% обратной связью.

В спектрометре используется двойной монохроматор со сложением дисперсии. Диспергирующими элементами служат две одинаковые дифракционные решетки с числом штрихов 1200 на 1мм., вращающихся с одинаковой угловой скоростью относительно общего центра. Центральный луч падает на обе решетки под одним и тем же углом, вследствие двойного разложения повышается частота и вдвое увеличивается линейная дисперсия. Оптико-кинематическая схема монохроматора приведена на рис.2.4.1. Входная щель 1 расположена в фокальной плоскости параболического объектива, свет на который направляется от щели плоским поворотным зеркалом 2. Параболический объектив 3 направляет параллельный пучок света на дифракционную решетку 4. Диспергированный свет собирается параболическим объективом 5, в фокальной плоскости которого помещается средняя щель 6. Монохроматический свет, пройдя среднюю щель 6, направляется зеркальным объективом 7 на дифракционную решетку 8 и после вторичной дифракции направляется параболическим объективом 9 и поворотным зеркалом 10 на выходную щель 11. Проектирующая система 12 направляет световой поток на катод фотоумножителя 13, для наблюдения

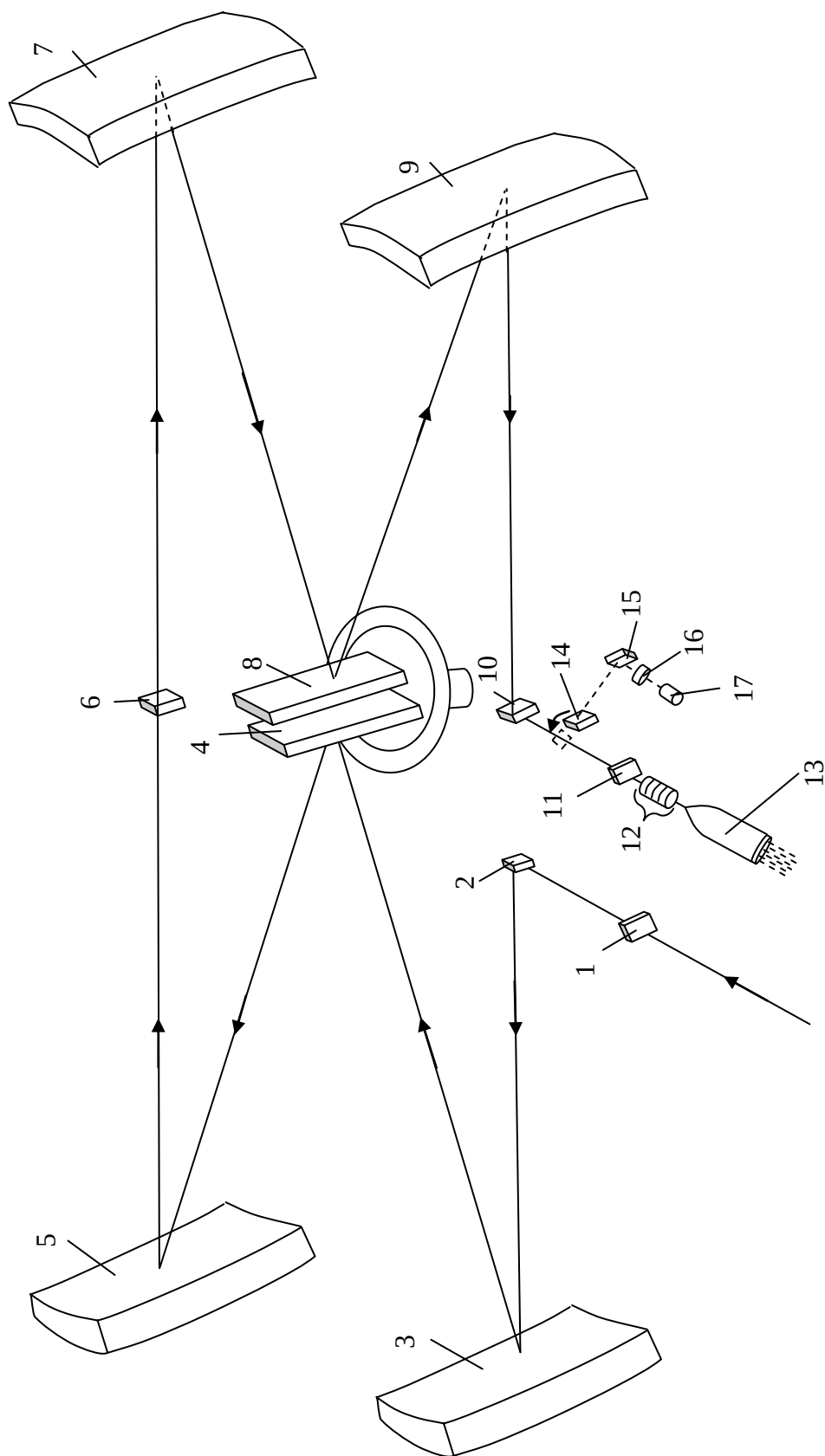


Рис.2.4.1.1. Оптико – кинематическая схема монохроматора.

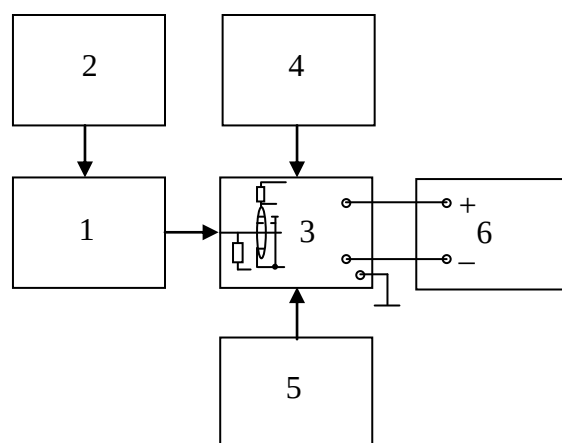


Рис. 2.4.2. Структурная схема спектрометра: 1 – приемник излучения ФЭУ-79; 2 – стабилизатор напряжения - 2000В $\pm 0,5\%$; 3 – усилитель $K=I$; 4 – стабилизатор напряжения - 40В $\pm 0,1\%$; 5 – стабилизатор напряжения +40В $\pm 0,1\%$; 6 – самопишущий потенциометр КСП-4.

заполнения зрачка монохроматора (дифракционных решеток) в выходной пучок вводится зеркало 14, при этом система, состоящая из зеркал 14, 15, объектива 16 и окуляра 17, позволяет рассматривать изображение зрачка. Кинематическая схема монохроматора позволяет осуществить сканирование дифракционных решеток. Структурная схема регистрирующего устройства представлена на рис.2.4.2. Схема состоит из приемника излучения, усилителя постоянного тока, источника питания и регистрирующего прибора (самопишущего потенциометра КСП-4). В качестве приемника излучения слабых световых потоков используется фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79 с рабочим диапазоном (300-830) нм. Усилитель постоянного тока охвачен 100% обратной связью. Коэффициент передачи напряжения усилителя $K=1$. Нелинейность характеристики в диапазоне входных сигналов от -5 мВ до 30 мВ, не более 10%. Дрейф нуля усилителя не превышает 3 мВ/ч после часового прогрева. Полоса пропускания усилителя 200 Гц. Усилитель пропускает только сигналы отрицательной полярности, преобразуя их на входе в сигналы положительной полярности.

В комплект прибора входят кристаллодержатель, поляроиды, четверть-волновые пластинки. Специальное приспособление позволяет измерять как интенсивность рассеянного света в направлении перпендикулярном к падающему свету, так и интенсивность света прошедшего через кристалл. Для изменения температуры кристалла была создана печка специальной конструкции.

§ 2.5. Методика изучения электрон - фотонного и электрон - фононного взаимодействия в кристаллах без центра симметрии.

Неравновесные нетермализованные носители заряда ответственные за АФ эффект имеют высокую энергию, однако, оценить энергию этих носителей заряда невозможно, так как в высокоомных материалах обычные методы не применимы, а в низкоомных материалах этот эффект вуалируется

другими эффектами. В работах [278] предложен новый метод оценки средней энергии этих электронов из электрон-фононного взаимодействия в сегнетоэлектриках, а в кристаллах в которых АФ эффект наблюдается только в линейно поляризованном свете, эту энергию можно оценить из электрон-фотонного взаимодействия [279,280]. Суть этих методов заключается в следующем:

а) Методика оценки энергии неравновесных нетермализованных носителей заряда из электрон-фотонного взаимодействия.

Фотовольтаический ток, наблюдаемый только в линейно поляризованном свете, в зависимости от геометрии засветки кристалла знакопеременен. При распространении света так, что импульс фотона параллелен импульсу электрона или антипараллелен, интенсивность рэлеевского рассеяния должна быть различной из-за рассеяния фотонов на неравновесных нетермализованных электронах при антипараллельных импульсах. Концентрация неравновесных нетермализованных электронов мала, поэтому при рассеянии фотонов на электронах реализуется случай одночастичного рассеяния [281]. Рассеяние фотонов на электронах возможно только в том случае, когда энергия электрона больше или равна энергии фотона $\hbar\nu_{\phi}$. Это обстоятельство позволяет оценить энергию неравновесных нетермализованных электронов. Блок схема экспериментальной установки приведена на рис.2.5.1. В качестве источника излучения использовались $He - Cd$ $\lambda = 441,44 \text{ нм}$ и $He - Ne$ $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ лазеры. Кристаллодержатель позволял вращать кристалл вокруг оси распространения света, то есть менять угол φ между плоскостью поляризации света и кристаллографическими осями кристалла в плоскости, перпендикулярной направлению распространения света в кристалле. Интенсивность рэлеевского рассеяния измерялось с помощью ФЭУ-79 и регистрировалась самописцем КСП-4. Данная экспериментальная установка реализовывалась на базе спектрометра ДФС-24..

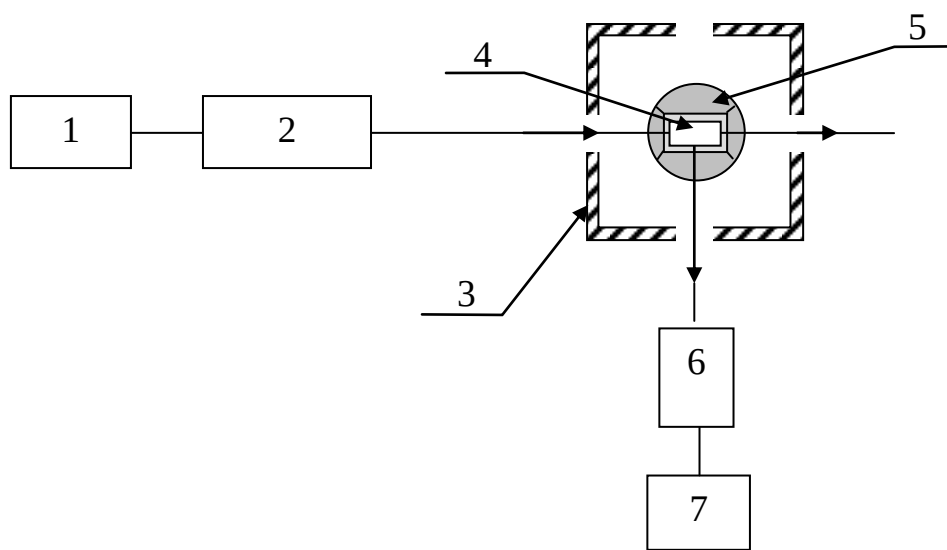


Рис.2.5.1. Блок схема экспериментальной установки для исследования электрон-фотонного взаимодействия: 1 – источник питания лазера; 2 – лазер; 3 – камера для образцов; 4 – кристалл; 5 – столик для крепления кристалла; 6 – ФЭУ-79; 7 – самописец КСП-4.

б) Оценка энергии неравновесных нетермализованных носителей заряда из электрон-фононного взаимодействия.

Этот метод реализуется на базе калориметрического метода измерения теплопроводности кристаллов (рис.2.5.2). Применим он для оценки энергии неравновесных нетермализованных электронов ответственных за АФ эффект, наблюдаемый как в линейно-поляризованном, так и в неполяризованном свете в сегнетоэлектриках. Фотовольтаический ток, наблюдаемый в неполяризованном свете параллелен оси спонтанной поляризации кристалла, поэтому теплопроводность сегнетоэлектрика должна быть различной в случаях, когда градиент температуры параллелен $\nabla T \uparrow \vec{P}_s$ и антипараллелен $\nabla T \downarrow \vec{P}_s$ спонтанной поляризации, если происходит увлечение фононов неравновесными нетермализованными электронами. Зная разницу коэффициентов теплопроводности кристаллов в этих двух случаях можно вычислить разницу энергий тепловых потоков и вычислив концентрацию неравновесных нетермализованных электронов рассчитать среднюю энергию одного электрона.

Суть калориметрического метода определения коэффициента теплопроводности заключается в передаче тепла от нагревателя калориметру посредством исследуемого кристалла (рис.2.5.2).

Для оценки энергии электронов необходимо определить энергию переносимую N неравновесными нетермализованными электронами. Исходя из определения коэффициента теплопроводности κ [282,283,284], можно найти количество теплоты которое переносится за единицу времени через единицу площади сечения кристалла перпендикулярного тепловому потоку и оно равно:

$$\frac{Q}{S \cdot t} = \frac{\kappa \cdot \Delta T}{h} \quad (2.5.1)$$

где κ – коэффициент теплопроводности кристалла, ΔT - разность температур на гранях кристалла, перпендикулярных тепловому потоку, h - толщина

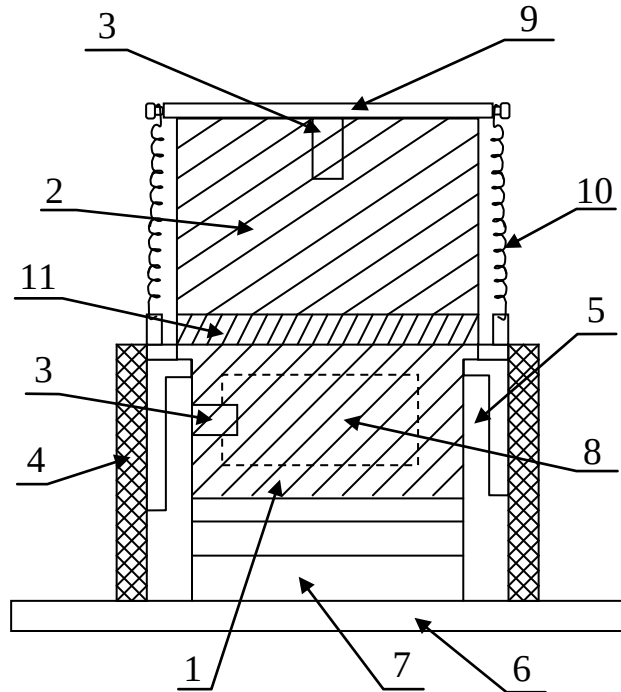


Рис.2.5.2. Калориметрический метод измерения коэффициента теплопроводности: 1 – печь; 2 – калориметр; 3 – термодатчики; 4 – теплоизолирующий кожух печи; 5 – ножки, на которых крепится печь к основанию; 7 – вентилятор, охлаждающий печь; 8 – тепловыделяющий элемент; 9 – прижимающий стержень; 10 – прижимающие пружины; 11 – исследуемый образец

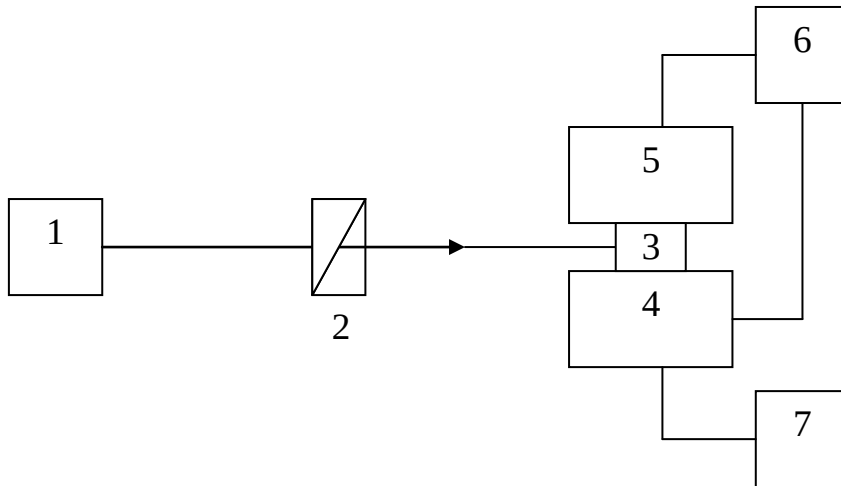


Рис.2.5.3. Блок схема экспериментальной установки для исследования электрон-фононного взаимодействия: 1 – источник света; 2 – поляризатор; 3 – кристалл; 4 – нагреватель; 5 – калориметр; 6 – система измерения температуры; 7 – система регулирования температуры нагревателя.

кристалла в направлении теплового потока. Суммарный коэффициент теплопроводности кристалла, когда импульсы электрона и фонона параллельны равен сумме коэффициента теплопроводности α кристалла при отсутствии фотовольтаического тока и $\alpha_{\text{нет}}$ - вклада неравновесных нетермализованных электронов в теплопроводность кристалла:

$$\alpha_1 = \alpha + \alpha_{\text{нет}} \quad (2.5.2)$$

В случае, когда импульсы электрона и фонона антипараллельны:

$$\alpha_2 = \alpha - \alpha_{\text{нет}} \quad (2.5.3)$$

Используя формулы (2.5.2) и (2.5.3) можно найти вклад неравновесных нетермализованных электронов в теплопроводность:

$$\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2 = 2\alpha_{\text{нет}} \quad \text{или} \quad \alpha_{\text{нет}} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \quad (2.5.4)$$

Зная $\alpha_{\text{нет}}$, можно рассчитать количество энергии переносимой неравновесными нетермализованными электронами за единицу времени через единицу поперечного сечения кристалла по формуле (2.5.1):

$$\frac{Q}{S \cdot t} = \frac{\alpha_{\text{нет}} \Delta T}{h} \quad (2.5.5)$$

Зная плотность j фотовольтаического тока в образце можно вычислить число электронов N пересекающих единицу поперечного сечения кристалла за единицу времени:

$$N = \frac{j}{e} \quad (2.5.6)$$

где e – заряд электрона.

Тогда энергия одного электрона равна:

$$E_e = \frac{Q \cdot e}{j \cdot S \cdot t} \quad (2.5.7)$$

Блок схема для исследования электрон-фононного взаимодействия приведена на рис.2.5.3. Она состоит из оптической системы для освещения кристалла как поляризованным, так и неполяризованным светом и комплекса для измерения коэффициента теплопроводности ЛКТ-8.

Комплекс ЛКТ-8 состоит из нагревателя, калориметра и измерительной системы. Измерительная система состоит из системы термостатирования и системы измерения температуры. Система термостатирования позволяет термостатировать температуру нагревателя в диапазоне от 213 до 393 К.

Система измерения температуры позволяет измерить температуру калориметра и нагревателя с разрешением 0,1 К.

§ 2.6. Методика изучения влияния магнитных полей на физические свойства сегнетоэлектриков.

Стационарные магнитные поля влияют на физические свойства сегнетоэлектриков. Существуют различные методы изучения этого влияния:

а) Влияние магнитного поля на диэлектрическую проницаемость и температуру фазового перехода можно изучать, изучая температурную зависимость диэлектрической проницаемости в магнитном поле и без магнитного поля. По положению максимума диэлектрической проницаемости определяют температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, смещение максимума диэлектрической проницаемости в магнитном поле показывает влияние магнитного поля на температуру фазового перехода.

Для измерения диэлектрической проницаемости вдоль определенной оси кристалла, на грани кристалла, перпендикулярные данному направлению, наносились контакты из серебряной пасты или аквадага. В эксперименте измерялась емкость образца C , а диэлектрическая проницаемость рассчитывалась по формуле[277,285]:

$$E = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 S} \quad (2.6.1)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная, S – площадь грани, на которую нанесен контакт, d – расстояние между контактами, C – емкость образца. На рис. 9 приведена блок схема экспериментальной установки для исследования

влияния магнитного поля на диэлектрическую проницаемость, температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, тепловое расширение и для измерения гальваномагнитного эффекта. Используемый в установке электромагнит в зазоре $2 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ позволяет создавать магнитное поле с $H = 12 \text{ кЭ}$. Емкость исследуемого кристалла измерялась с помощью измерителя индуктивности и емкости ИИЕВ-1, с точностью $2 \cdot 10^{-2} \Phi$.

Кристалл помещается в установку из немагнитного материала (рис.2.6.1), в которой при необходимости можно было создавать вакуум форвакуумным насосом. Установка состоит из переходной втулки 1, позволяющей крепить установку на магните, крышки 2 с электрическими выводами. Электрические выводы выводились через цоколевку 3 вакуумной лампы, впаянной в крышку 2. В верхней части переходной втулки вмонтирована прокладка из вакуумной резины 4, которая прижимается к основанию втулки 1 крышкой 2 с помощью болтов 5. На крышке 2 также крепится шток 6. На шток насажен эбонитовый патрон 7, в который вставлена кварцевая пластина 8. К кварцевой пластине крепится образец 9 и рабочий кварц 10 с тензодатчиком при измерении магнитострикции. Наклейка образца и рабочего кварца производится клеем БФ-2. На кварцевую пластину также наклеен фольгированный гетинакс 11, который предназначен для вывода контактов с образца и тензодатчика. На нижнюю часть штока насажен латунный цилиндр 12, по наружной стороне которого бифилярно намотано сопротивление 13 печки. Бифилярная намотка гарантирует равенства нулю магнитного поля печки при пропускании тока через ее обмотку. Латунный цилиндр служит для создания в области расположения образца однородного теплового поля с малым градиентом. Печь крепится на штоке с помощью шпильки 14, которая просовывается в сквозные отверстия в латунном цилиндре и штоке. Питание к печке подается через контакты 15. Откачка воздуха из установки производится форвакуумным насосом через отверстие 16. Вакуум контролируется вакуумметром ВИТ-1А.

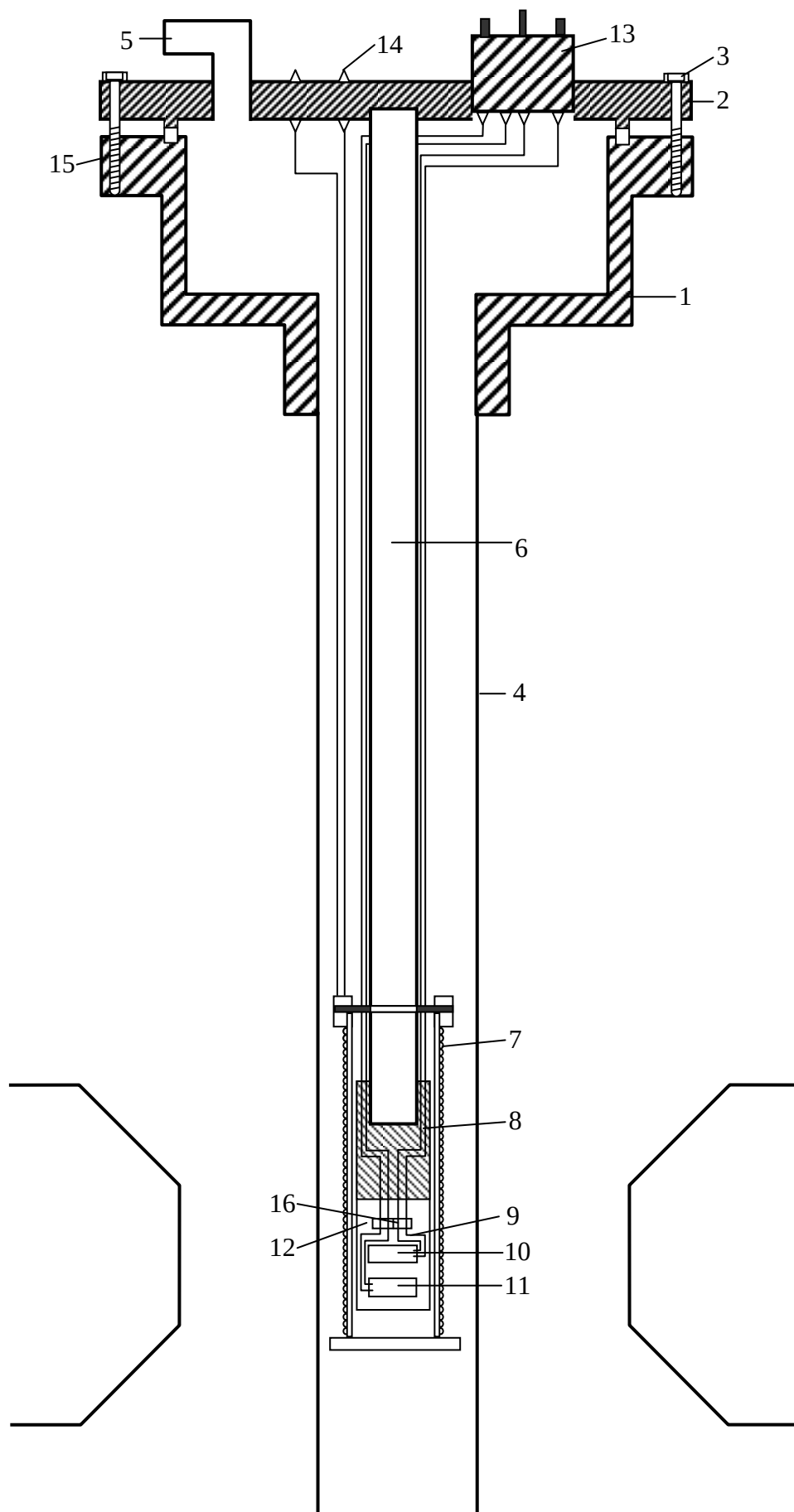


Рис. 2.6.1. Установка для измерения магнитострикции

Установка с исследуемым образцом располагалась между полюсами магнита. Кристалл крепится на кварцевой пластинке таким образом, чтобы напряженность магнитного поля $\vec{H}$ была параллельно кристаллографической оси кристалла, вдоль которой измеряется диэлектрическая проницаемость. Температура образца изменялась в пределах от 300 К до 400 К с помощью печки, обмотка которой была намотана бифилярно для исключения влияния внешнего магнитного поля на сопротивление печки и равенства нулю напряженности магнитного поля обмотки при пропускании тока через нее.

б) При исследовании влияния магнитного поля на линейные размеры образцов одним из простых и надежных методов является метод проволочных тензометров. Тензодатчики, изготавливаемые из нихромовой проволоки, при низких температурах обладают значительным гальваномагнитным эффектом. При высоких температурах их еще можно применять, но при магнитных полях $>5\text{кЭ}$, отношение $\Delta R/R$ для нихрома является значительной величиной. Такими же недостатками обладают тензодатчики изготовленные из константановой проволоки. Нами использовались тензодатчики типа I П изготовленные в ЦАГИ с базой 5 мм и сопротивлением 80 Ом. Измерения показали, что эти тензодатчики по сравнению с тензодатчиками из нихромовой и константовой проволоки обладают гальваномагнитным эффектом почти на 3 порядка меньше.

В методе проволочных тензодатчиков используются два тензодатчика. Один тензодатчик приклеивается к кристаллу, а другой к кварцевой пластине и располагается в установке (рис.10) рядом с образцом. Образец и рабочий кварц с наклеенными тензодатчиками располагаются так, что длинная сторона тензодатчиков расположена вдоль силовых линий магнитного поля. Тензодатчик, наклеенный на рабочий кварц, предназначен для компенсации влияния температуры и магнитного поля на сопротивление тензодатчика, приклеенного к образцу. Для лучшего сцепления с тензодатчиком поверхность образца делается шероховатой, затем производится очистка

ацетоном или спиртом и на чистую поверхность образца и тензодатчика наносится тонкий слой клея БФ-2, образец и тензодатчик сушатся на воздухе, затем наносится еще один тонкий слой клея, после чего тензодатчик прикладывается к образцу и прижимается для удаления излишка клея. Тензодатчик с образцом после сушки на воздухе в течение часа помещается в сушильный шкаф, и температура медленно повышается до 60⁰С и при этой температуре образец находится более двух часов. Быстрое повышение температуры ведет к образованию в клее воздушных пузырьков, что нежелательно. После сушки при 60⁰С температуру можно поднять до 120⁰С и просушить в течение 2 часов, что дает полную полимеризацию клея. Оба тензодатчика включаются в разные плечи моста Уитстона (рис.2.6.2). Если при включении магнитного поля изменяются линейные размеры образца, то меняется сопротивление тензодатчика прикрепленного к образцу и наблюдается разбаланс моста, который фиксируется зеркальным гальванометром М-21. Относительное изменение линейных размеров образца рассчитывается по формуле [286,287]:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{R_{\text{ЭТ}}}{\kappa R_0 \alpha_{\text{ЭТ}}} \cdot \alpha \quad (2.5.9)$$

где κ коэффициент чувствительности тензодатчика, связывающий относительное изменение линейных размеров образца $\frac{\Delta l}{l}$ с относительным изменением сопротивления тензодатчика $\frac{\Delta R}{R}$, $R_{\text{ЭТ}} = 0,1$ Ом – эталонное сопротивление, $\alpha_{\text{ЭТ}}$ – отклонение по шкале зеркального гальванометра при включении $R_{\text{ЭТ}}$. $R_{\text{ЭТ}}$ включено последовательно сопротивлению тензодатчика, приклеенного к образцу, α – отклонение по шкале зеркального гальванометра при включении магнитного поля, R_0 – сопротивление тензодатчика приклеенного к рабочему кварцу. Блок схема экспериментальной установки для измерения относительных изменений линейных размеров образцов под влиянием внешних воздействий приведена на рис.2.6.3.

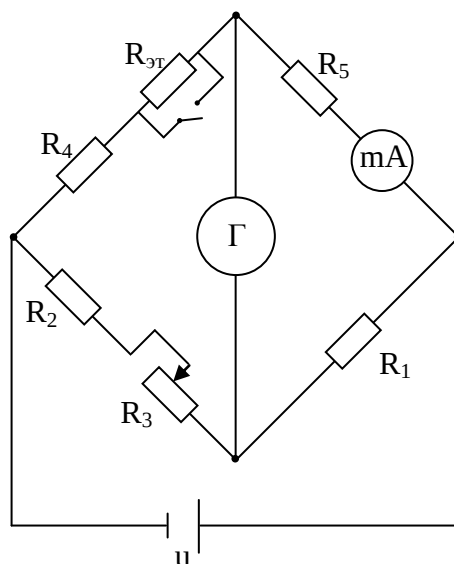


Рис.2.6.2. Электрическая схема установки для измерения относительных деформаций кристаллов: R_1 и R_2 – сопротивления плеч моста; R_3 – переменное сопротивление; R_4 – сопротивление тензодатчика закрепленного на образце; R_5 – сопротивление тензодатчика закрепленного на рабочем кварце; Γ – зеркальный гальванометр; u – стабилизированный источник питания моста. $R_{\text{тенз. обр.}} = 82,17 \text{ Ом}$, $R_{\text{тенз. кв.}} = 83,71 \text{ Ом}$, $R_1 = 300 \text{ Ом}$, $R_2 = 311,3 \text{ Ом}$, $R_{\text{эт.}} = 0,1 \text{ Ом}$, $I = 6 \text{ mA}$.

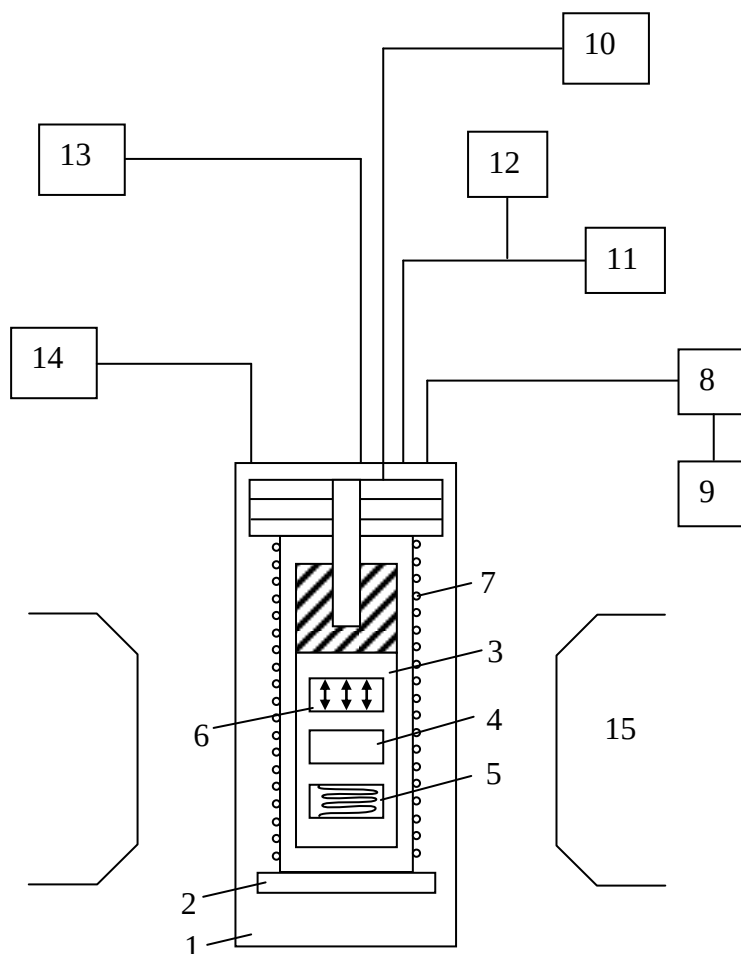


Рис.2.6.3. Блок схема установки для исследования влияния магнитного поля на физические свойства кристаллов: 1 – камера; 2 – печь; 3 – кварцевая пластина; 4 – кристалл; 5 – рабочий кварц с тензодатчиком; 6 – гетинакс с электрическими выводами; 7 – печь; 8 – терморегулятор ВРТ – 3; 9 – программное обеспечение к терморегулятору; 10 – зеркальный гальванометр М-21; 11 – источник напряжения подаваемого на диагональ моста Уинстона; 12 – магазин сопротивления МСР-63; 13 – вакуумметр; 14 – форвакуумный насос; 15 – электромагнит.

Температура печи в этой установке регулируется с помощью блока состоящего из терморегулятора ВРТ-3 и программного устройства к терморегуляторам. Программного устройства к терморегуляторам позволяло регулировать скорость нагрева и охлаждения образца [291]. Температура образца контролировалась калиброванной медь-константановой термопарой, э.д.с. термопары измерялась цифровым вольтметром В7-21А с разрешением 0,001мВ. Точность измерения относительной деформации $0,87 \cdot 10^{-5}$, ошибка измерения относительных изменений линейных размеров кристалла не превышала 2%, причем наибольшая ошибка вносилась температурой.

§ 2.7. Методика изучения влияния механических полей на физические свойства кристаллов.

Методы, выбираемые для исследования влияния механических полей, зависят от исследуемых свойств кристаллов. При исследовании влияния одноосных механических напряжений на диэлектрическую проницаемость, доменную структуру и температуру сегнетоэлектрического или сегнетоэластического фазового перехода используют:

- а) поляризационно-оптический метод для наблюдения доменной структуры кристалла и контроля ее изменения [288,289,290].
- б) метод плоского конденсатора для измерения емкости кристалла и расчета значения диэлектрической проницаемости [277,285].

Для проведения этих исследований была создана установка, устройство которой приведено на рис.2.7.1. Как видно из рис.2.7.1 в печь вмонтировано устройство состоящее из микрометрического винта (рис.2.7.1 №3), штока (рис.2.7.1 №4), основной пружины, создающей давление на кристалл (рис.2.7.1 №6) с коэффициентом жесткости $K=2,1$ кН/м и возвратной пружины (рис.2.7.1 №7).

Данная установка позволяла изменять внешнее механическое напряжение в интервале $(0 \div 10^7)$ Н/м². Влияние внешнего механического напряжения на

температуру сегнетоэлектрического, сегнетоэластического фазового перехода, доменную структуру изучалось с помощью поляризационного - оптического метода (рис.2.7.2.) или методом плоского конденсатора. Исследуемый кристалл помещался на специально сконструированную площадку в печи и слегка прижимался штоком. В поляризационно-оптическом методе температура фазового перехода фиксируется по прохождению фазовой границы через середину кристалла, фотографируя фазовую границу с интервалом $\Delta T = 0,2$ К. Фазовая граница фотографировалась с помощью фотоаппарата Зенит-Е. Массивная печка из латуни создавала однородное тепловое поле в рабочем объеме, а терморегулятор позволял проводить измерения, как в динамическом режиме, так и в статистическом режиме. При динамическом режиме, скорость нагрева кристалла в области фазового перехода была 0,5 К/мин.

При изучении влияния одноосных напряжений на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода методом плоского конденсатора, для измерения емкости образца измерителем индуктивности и емкости ИИЕВ-1, использовались прижимные медные контакты.

Температура исследуемых образцов контролировалась калиброванной медь-константановой термопарой, э.д.с. термопары измерялась вольтметром В7-21.А с разрешением 0,001 мВ.

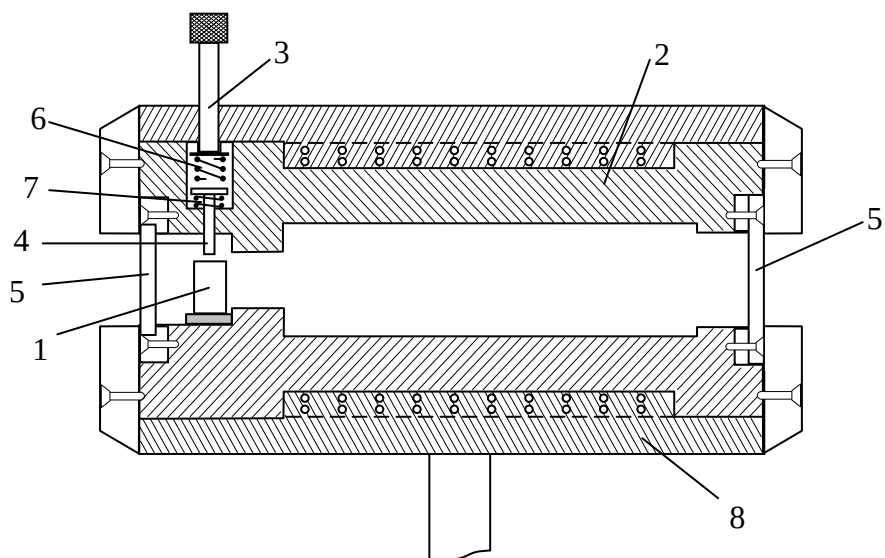


Рис.2.7.1. Установка для создания механического давления на кристалл:
 1-кристалл; 2-печь; 3-микрометр; 4-шток; 5-окна из плавленного кварца;
 6- пружина, создающая давление на кристалл; 7-возвратная пружина штока;
 8-теплоизолирующий кожух печки.

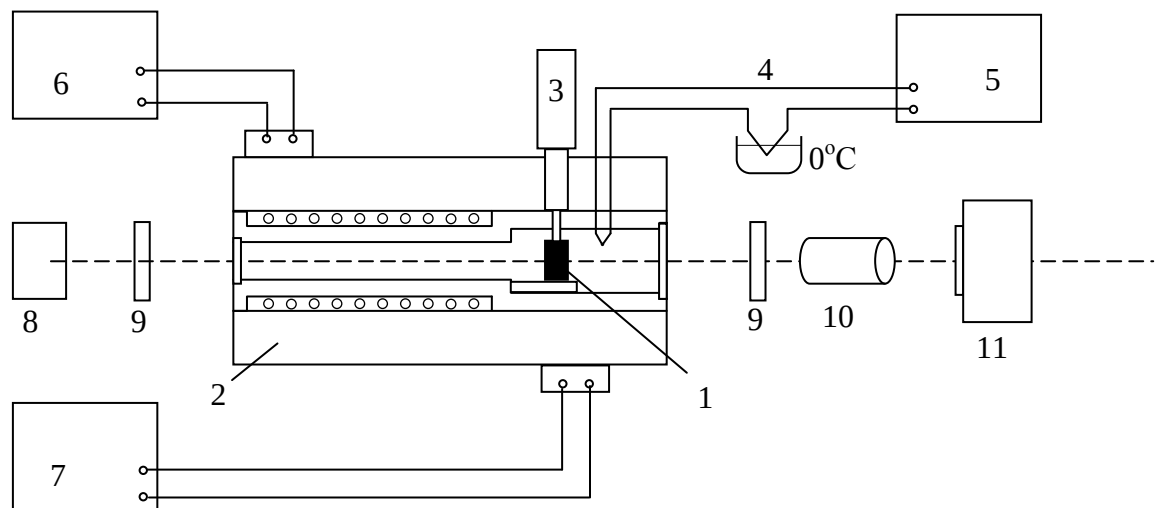


Рис.2.7.2. Блок схема экспериментальной установки для изучения влияния одноосного механического давления на физические свойства кристаллов:
 1-кристалл; 2-печь; 3-микрометр; 4-термопара; 5-вольтметр В7-21А; 6-блок регулирующий температуру печи; 7-измеритель емкости и индуктивности ИИЕВ-1; 8-источник света; 9-поляроиды; 10 –микроскоп; 11- фотоаппарат Зенит-Е.

ГЛАВА III

ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО ПОЛЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ

§ 3.1. Фотовольтаический эффект в Rb_2ZnBr_4

При освещении сегнетоэлектрического кристалла неполяризованным светом в собственной или примесной области поглощения выражение для фотовольтаического тока J в направлении спонтанной поляризации P_s имеет вид

$$J = \alpha k I \quad (3.1.1)$$

где α - коэффициент поглощения, I - интенсивность света, k - соответствующая усредненная компонента фотовольтаического тензора $k_{i\ell n}$.

Механизм АФ эффекта, основанный на асимметрии электрон-фононного взаимодействия [181], а так же другие предложенные механизмы [49], приводят к выводу о том, что компонента k прямо пропорциональна спонтанной поляризации

$$k = \beta P_s \quad (3.1.2)$$

Согласно [129] для кислородно - октаэдрических сегнетоэлектриков $\beta \approx 10^{-5} - 10^{-4} (\text{Дж})^{-1} \text{см}^3$, для сегнетоэлектриков группы КДР $\beta \approx 10^{-3} (\text{Дж})^{-1} \text{см}^3$ [59].

Особый интерес представляет измерение β для слабых сегнетоэлектриков с очень низкими значениями спонтанной поляризации P_s . Согласно [261], сегнетоэлектрик Rb_2ZnBr_4 ниже точки Кюри $T_0 = 187 \text{ K}$ обнаруживает спонтанную поляризацию $P_s = 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{см}^{-2}$, которая на 2-3 порядка ниже, чем у всех исследованных до сих пор сегнетоэлектриков. При комнатной температуре кристаллы тетрабромцинката рубидия принадлежат к пространственной группе D_{2h}^{16} . Нами исследовались кристаллы Rb_2ZnBr_4 , выращенные из водных растворов [261].

На рис.3.1.1 представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны E_g , определенная из собственного оптического поглощения в неполяризованном свете в c – направлении. Стрелками обозначены фазовые переходы: сегнетоэлектрический при $T_1 = 187\text{ K}$ и переход из несоразмерной фазы в параэлектрическую фазу при $T_2 = 291\text{ K}$, ранее обнаруженный методом ДТА [261]. Для обоих фазовых переходов имеет место скачок $\Delta\left(\frac{dE_g}{dT}\right)$, свидетельствующий о наличии фазовых переходов второго рода [62]. Оба фазовых перехода проявляются в скачках температурной зависимости темновой и фотопроводимости, измеренной в направлении спонтанной поляризации P_s (ось d) и представленной на рис. 3.1.2 (стрелкой отмечен сегнетоэлектрический фазовый переход). Фотопроводимость измерялась при освещении кристалла ртутной линией $\lambda = 313\text{ нм}$. На рис.3.1.3 представлено спектральное распределение фотовольтаического тока J (1) и фотопроводимости σ_ϕ (2) в d – направлении. Спектральное распределение J и σ_ϕ указывает на то, что фотопроводимость, как и фотовольтаический ток, имеет собственный характер и обусловлена межзонными переходами.

В эксперименте измерялись стационарные фотовольтаические токи (рис.3.1.4).

АФ эффект исследовался путем снятия вольт-амперных характеристик фототока в d - направлении монокристалла. На рис.3.1.5 представлены вольт-амперные характеристики, снятые в сегнетоэлектрической области $\langle T = 131\text{ K} \rangle$ для разных интенсивностей освещения ($\lambda = 313\text{ нм}$, коэффициент поглощения $\alpha = 5\text{ см}^{-1}$). Отрезки, отсекаемые на оси ординат, дают значения фотовольтаического тока J , отрезки, отсекаемые на оси абсцисс – соответственно поля $E = \frac{J}{\sigma}$ или фотонапряжения $V = \tilde{E}\ell$ ($\ell = 0,1\text{ см}$).

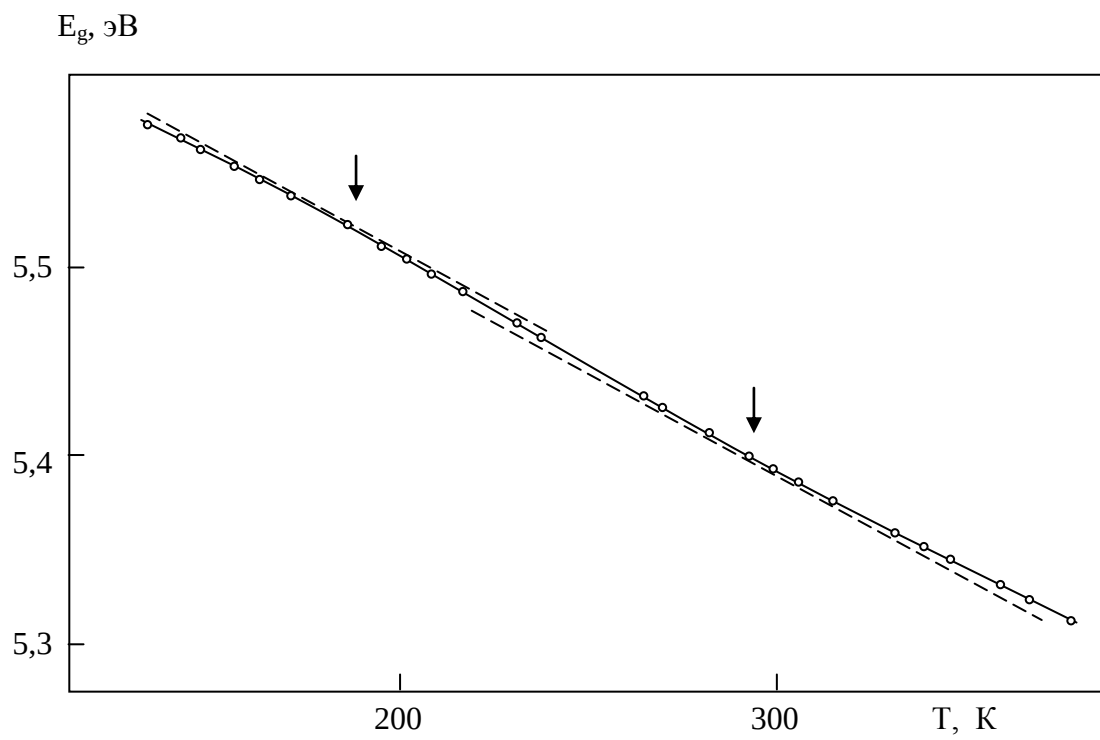


Рис.3.1.1. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g = E_g(T)$.

Стрелками обозначены фазовые переходы в сегнетоэлектрике Rb_2ZnBr_4 .

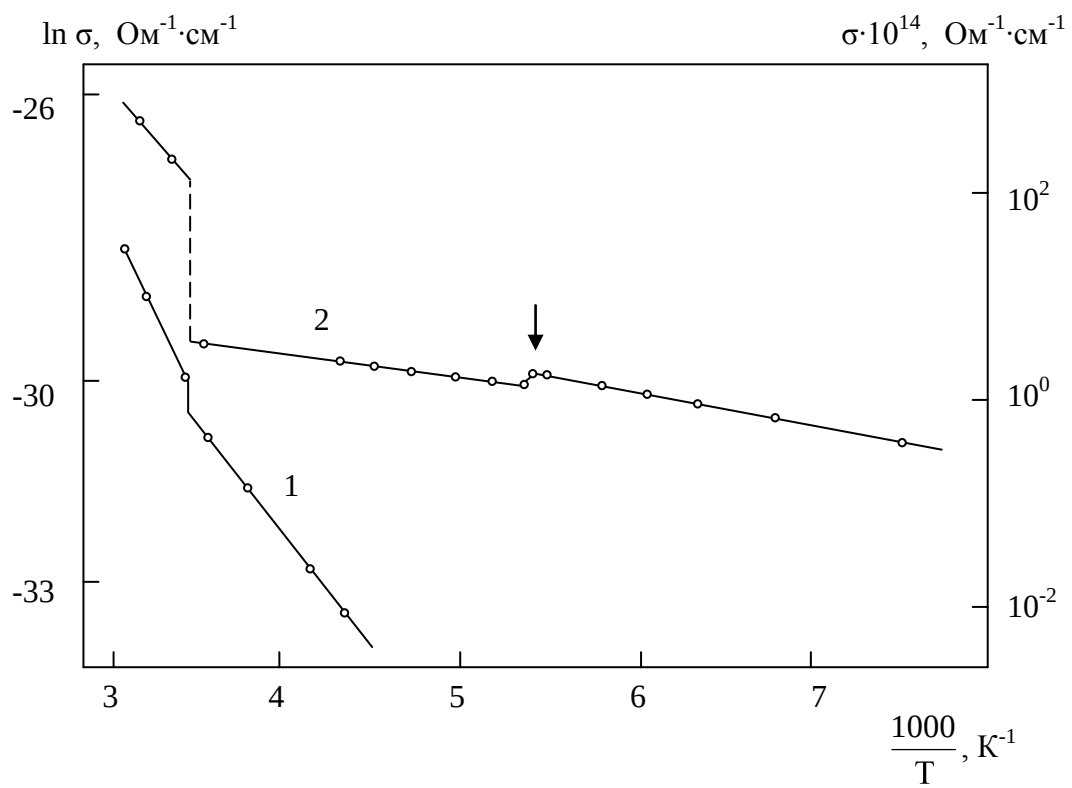


Рис. 3.1.2. Температурная зависимость темновой (1) и фотопроводимости (2). Стрелкой обозначено положение сегнетоэлектрического фазового перехода.

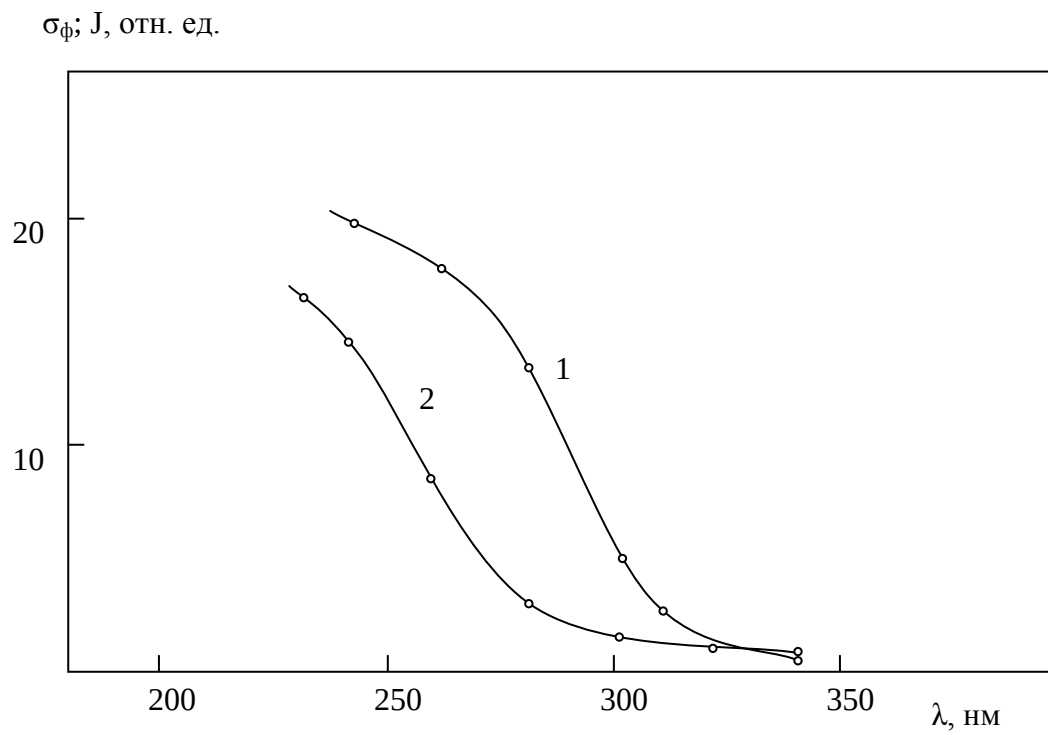


Рис.3.1.3. Спектральное распределение фотovoltaического тока J (1) ($T = 131K$) и фотопроводимости σ_ϕ (2) ($T = 300K$).

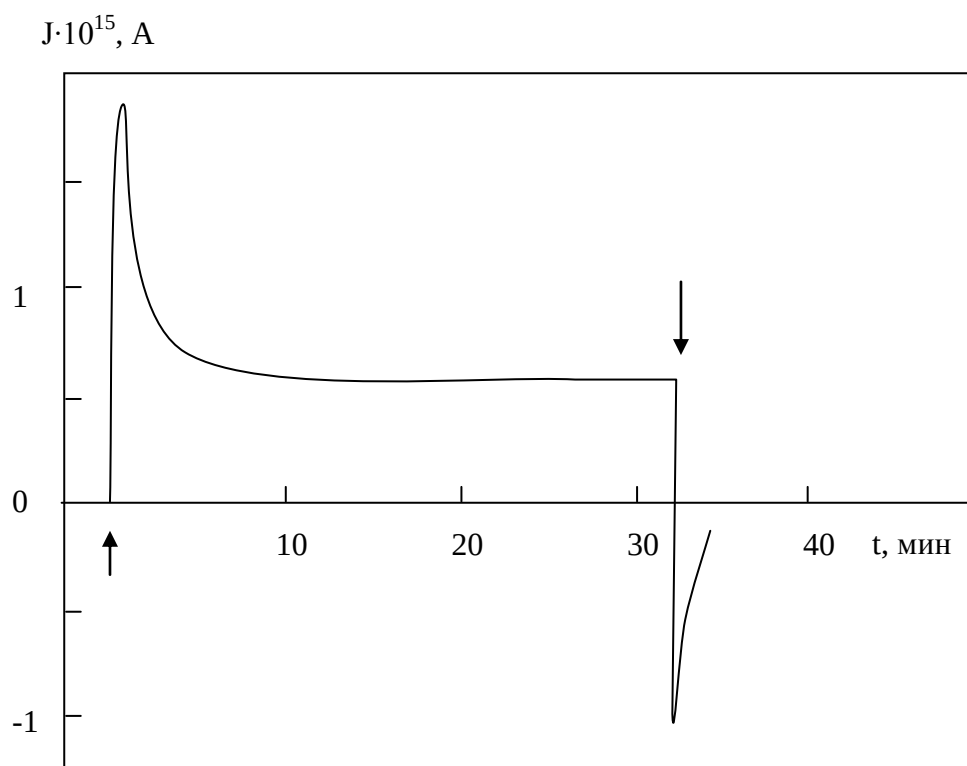


Рис.3.1.4. Кинетика фотовольтаического тока J в Rb_2ZnBr_4 при включении и выключении света при температуре $T = 131K$.

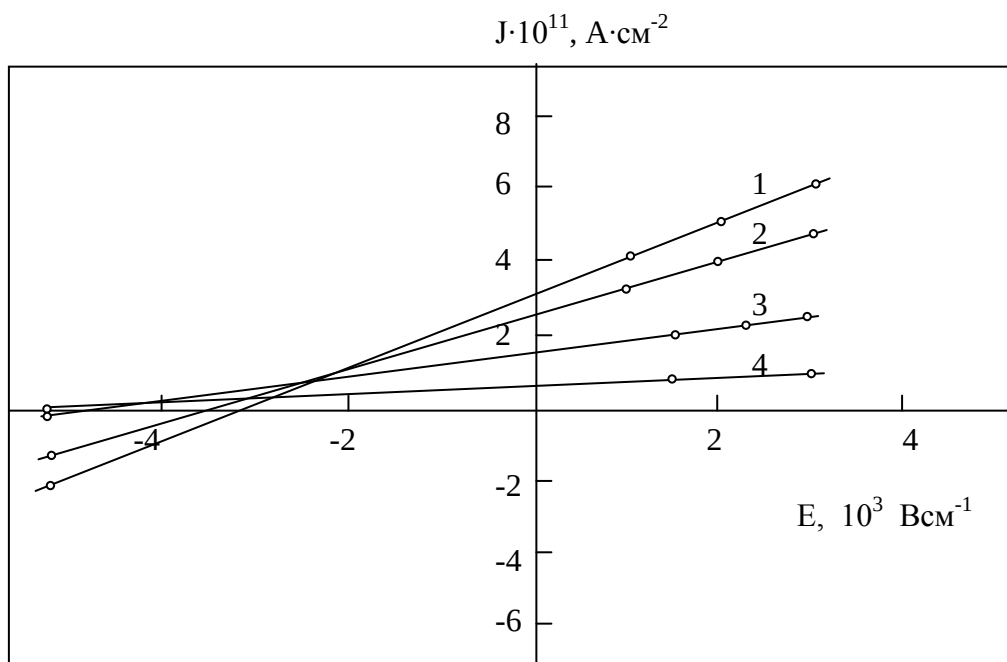


Рис.3.1.5. Вольт-амперные характеристики фотовольтаического тока для разных интенсивностей освещения ($\lambda = 313 \text{ нм}$, $\alpha \approx 5 \text{ см}^{-1}$): 1) - $4,6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$; 2) - $3,7 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$; 3) - $2,6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$; 4) - $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

В соответствии с (3.1.1) люкс – амперная характеристика фотовольтаического тока линейна и аппроксимируется выражением:

$$J \text{ [A} \cdot \text{см}^{-2}] = -10^{-8} I \text{ [Вт} \cdot \text{см}^{-2}] \quad (3.1.3)$$

Компоненты фотовольтаического тензора $k_{31} = k_{33} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ и близки к значению k_{31} у LiNbO_3 и других кислородно – октаэдрических сегнетоэлектриков [129,117]. В то же время параметр $\beta = \frac{k}{P_s} \approx 10^{-2} (\text{Дж})^{-1} \text{см}^3$ на

два-три порядка выше, чем у сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрической группы. Как видно из рис. 3.1.5, при изменении интенсивности света в пределах $0 \div 5 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, генерируемое на кристалле фотонапряжение изменяется в пределах $0 \div 4,5 \cdot 10^3 \text{ В}$. Нелинейная зависимость фотонапряжения $V = \frac{J}{\sigma} \ell$ от интенсивности света связана с вкладом темновой проводимости, так как $\sigma = \sigma_\phi + \sigma_T$.

На рис.3.1.6 представлены температурные зависимости фотовольтаического тока J (1), константы k (2) и спонтанной поляризации P_s (3) в области сегнетоэлектрического фазового перехода (температурная зависимость P_s заимствована из [261]). В параэлектрической области, а также в несоразмерной фазе АФ эффект отсутствует. Примечательно, что в области, где $P_s = \text{const}$ J и k обнаруживают рост с понижением температуры, по-видимому, обусловленный температурной зависимостью подвижности электронов (и, соответственно, времени релаксации) в области фазового перехода [23].

Большое значение параметра β для тетрабромцинка рубидия при низких значениях спонтанной поляризации, возможно, указывает на роль атомной структуры кристалла в механизме, ответственном за асимметрию возбуждения или рассеяния неравновесных электронов. Например, одной из возможных моделей может быть модель двух подрешеток (по аналогии с антисегнетоэлектриком).

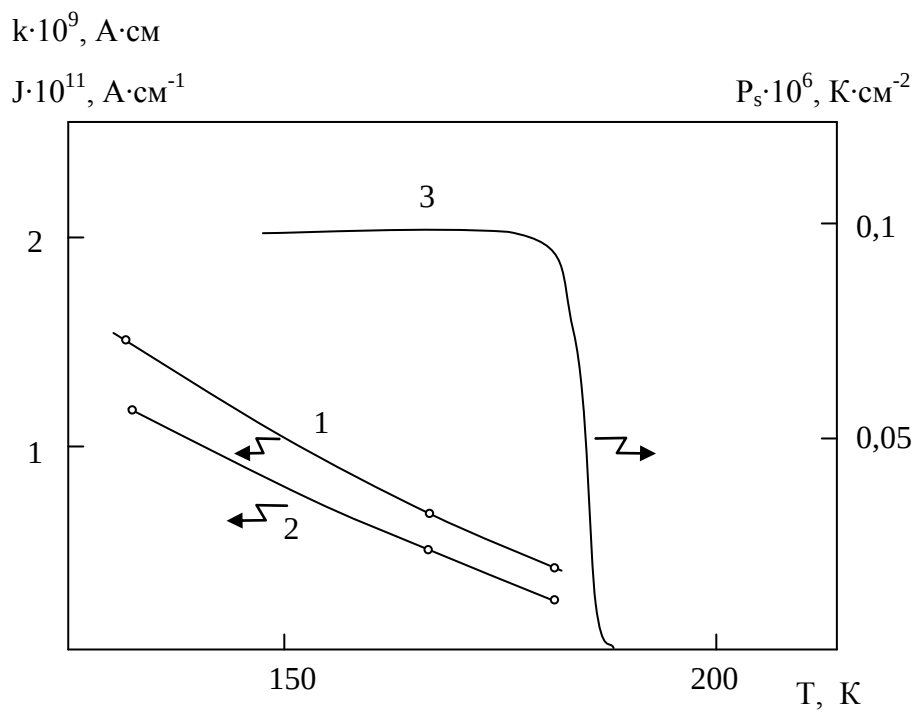


Рис. 3.1.6. Температурная зависимость фотовольтаического тока J (1), константы k (2) и спонтанной поляризации P_s (3). $\lambda = 313 \text{ нм}$, $I = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, $\alpha \approx 5 \text{ см}^{-1}$.

Их относительный сдвиг может обуславливать низкое значение спонтанной поляризации. Если при этом в асимметричный выброс дают вклад атомы только одной из подрешеток, то это объясняет высокое значение k и β . Впрочем, полученных результатов далеко не достаточно для вывода в отношении микроскопической модели фотовольтаического эффекта в таком слабом сегнетоэлектрике, как Rb_2ZnBr_4 .

§ 3.2. Фотовольтаический эффект в сегнетоэлектрике - сегнетоэластике $\beta - Sb_5O_7I$.

Иодид окиси сурьмы, Sb_5O_7I , существует, по крайней мере, в восьми полипных модификациях [268]. В зависимости от принадлежности к одной из модификаций эти кристаллы являются сегнетоэластиками или сегнетоэлектриками-сегнетоэластиками. Модификация $\beta - Sb_5O_7I$ ниже точки Кюри $T_0 = 165^\circ C$ является сегнетоэлектриком – сегнетоэластиком. Спонтанная поляризации кристаллов $\beta - Sb_5O_7I$ равна $P_s = 5 \cdot 10^{-3} K / м^2$ спонтанная деформация $\eta = 2 \cdot 10^{-2}$, коэрцитивное напряжение, $\sigma_k = 1,8 \cdot 10^6 H / м^2$ а коэрцитивное поле $E_k = 2 \cdot 10^3 B / см$ [268]. Для сегнетоэлектрика – сегнетоэластика $\beta - Sb_5O_7I$ был обнаружен и исследован фотовольтаический эффект в сегнетофазе ($T_0 = 165^\circ C$). Температурная зависимость темновой и фотопроводимости для сегнетоэлектрика - сегнетоэластика $\beta - Sb_5O_7I$ представлена на рис. 6.3.2. При комнатной температуре исследована кинетика фотовольтаического тока (рис. 3.2.1) при включении и выключении света. Из спектрального распределения фотовольтаического тока J в сегнетоэлектрике - сегнетоэластике $\beta - Sb_5O_7I$ при температуре $T = 300 K$ (рис. 3.2.2) видно, что ток является собственным. В отличие от результатов, полученных ранее для сегнетоэлектриков [191], а также для пьезоэлектрика ZnS (рис. 3.3.2) фотовольтаический ток J в $\beta - Sb_5O_7I$ с понижением температуры падает по экспоненциальному закону, а генерируемое током J поле $\tilde{E}$, измеряемое методом компенсации, растет (рис. 3.2.3).

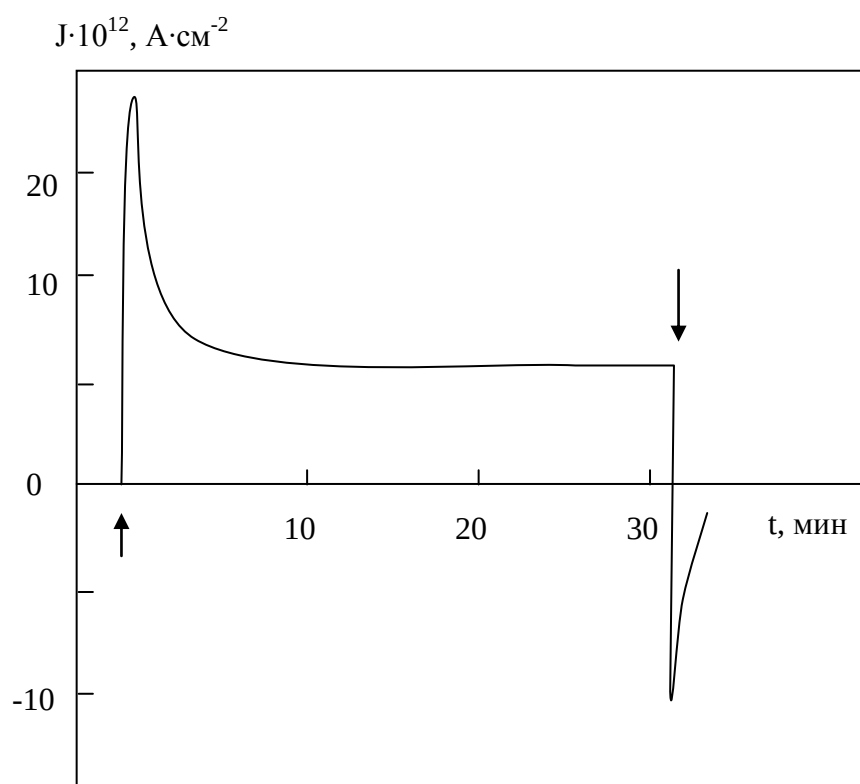


Рис. 3.2.1. Кинетика фотовольтаического эффекта в $\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ при включении и выключении света.

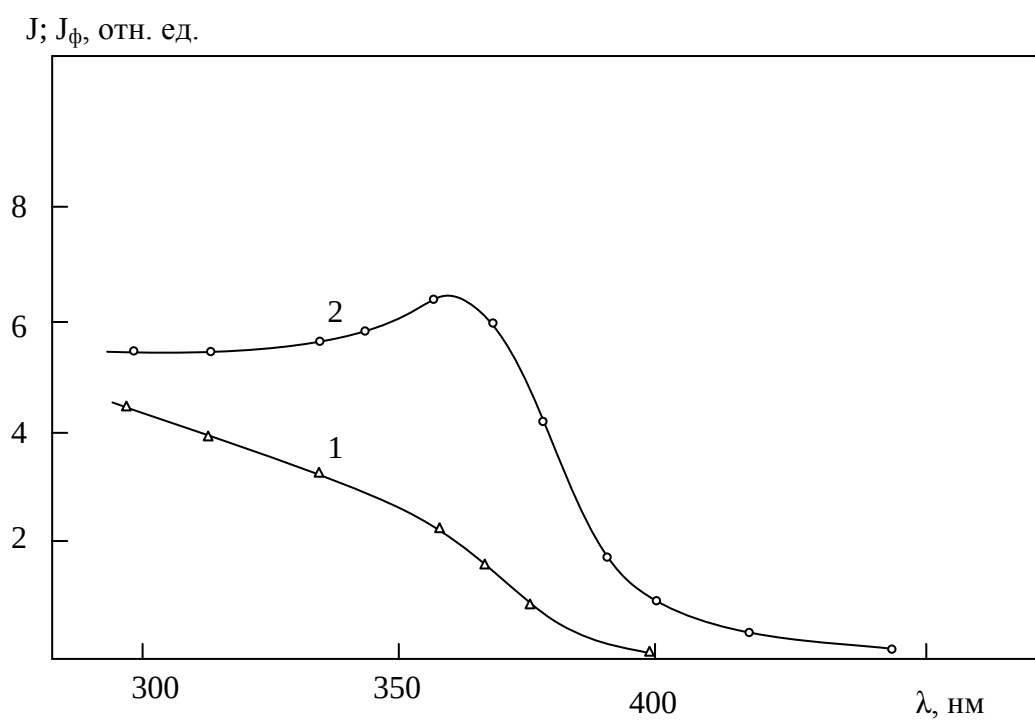


Рис. 3.2.2. Спектральное распределение фотовольтаического тока J (1) и фототока J_{ϕ} (2) в направлении спонтанной поляризации в $\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$.

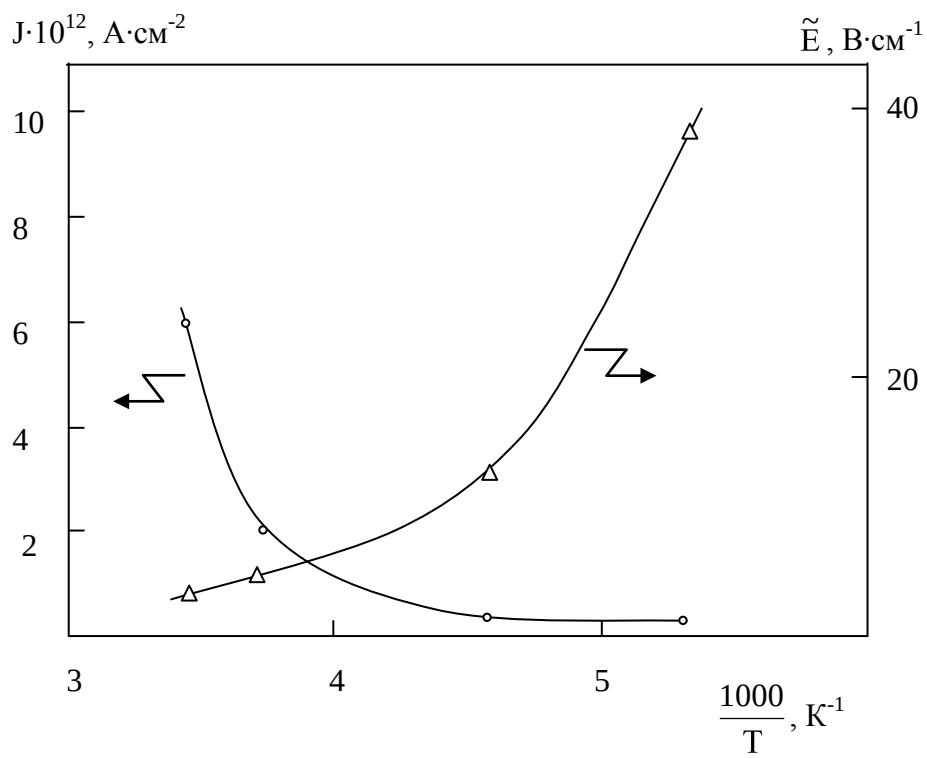


Рис.3.2.3. Температурная зависимость J и $\tilde{E}$ в сегнетоэлектрике - сегнетоэластике $\beta - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$.

Такое поведение АФ эффекта в кристаллах $\beta - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, возможно, связано с особенностями микромеханизмов собственного и примесного АФ эффектов. Исследования в линейно поляризованном свете позволили определить компоненты: $k_{11} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$ и $k_{12} = 0,3 \cdot 10^{-10} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вт})^{-1}$. Измерения в линейно поляризованном свете проводились для постоянной интенсивности света $I = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ $\lambda = 370 \text{ нм}$.

§ 3.3. Фотовольтаический эффект в кубических пьезоэлектриках ZnS и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

Нами обнаружен и исследован объемный фотовольтаический эффект в пьезоэлектрических кристаллах ZnS и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, принадлежащих к кубической точечной группе 23. В отличие от сегнетоэлектриков [62,270], фотовольтаический эффект в пьезоэлектриках можно наблюдать только в поляризованном свете [182]. Как уже указывалось в гл. I, АФ эффект в ацентрических кристаллах описывается фотовольтаическим тензором $\beta_{i\ell n}$ [49], который по своим симметричным свойствам аналогичен пьезотензору. Таким образом, фотовольтаический тензор для кубической точечной группы 23 имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{14} \end{vmatrix}, \quad \beta_{14} = \beta_{123} \quad (3.3.1)$$

Как видно, для точечной группы 23 фотовольтаический тензор $\beta_{i\ell n}$ имеет только одну отличную от нуля компоненту β_{14} . Если фотовольтаический тензор записать в виде $\beta_{i\ell n} = \alpha \delta_{i\ell n}$ то выражение для фотовольтаического тока имеет вид:

$$J_i = \alpha \sum_{\ell, n} k_{i\ell n} \vec{E}_\ell \vec{E}_n^* \quad (3.3.2)$$

где J_i - компонента фотовольтаического тока, E_ℓ и E_n - проекции вектора поляризации линейно поляризованного света, α - коэффициент поглощения. Как следует из вида фотовольтаического тензора для ZnS и $Bi_{12}TiO_{20}$, $k_{i\ell n} \neq 0$ только для $i \neq \ell \neq n$. Следовательно, в использованной геометрии опыта (свет распространялся вдоль оси [001]) величина и знак фотовольтаического тока в направлении оси Z будут зависеть от ориентации плоскости поляризации света относительно осей [100] и [010]:

$$J_z = \alpha k_{zxy} \vec{E}_x \vec{E}_y^* = \alpha k_{zxy} E^2 \cos \varphi \cdot \sin \varphi = \frac{1}{2} \alpha k_{14} I \sin 2\varphi \quad (3.3.3)$$

где φ - угол между плоскостью поляризации света и осью x (или y).

Нами исследовались кубические кристаллы ZnS , выращенные гидротермальным методом в растворах H_3PO_4 ($\epsilon_T \approx 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и KOH ($\epsilon_T \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Из кристаллов вырезались параллелепипеды размером $5 \times 5 \times 1$ и $3 \times 3 \times 4 \text{ мм}^3$. На рис. 3.3.1 представлена ориентационная зависимость $J_z = J_z(\varphi)$ для ZnS , снятая при $T = 143 \text{ K}$ при освещении кристалла светом с длиной волны $\lambda = 500 \text{ нм}$ ($\epsilon \approx 5 \text{ см}^{-1}$) и интенсивностью $I = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$. Сравнение этой угловой зависимости с (3.3.3) дает $k_{14} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Таким образом, значение модуля k_{14} в исследованных нами кристаллах ZnS существенно выше, чем у известных сегнетоэлектриков [191,62,156].

На рис. 3.3.2 приведена временная зависимость фотовольтаического тока в ZnS при $\varphi = 45^\circ$ ($T = 300 \text{ K}$, $\lambda = 500 \text{ нм}$). В отличие от сегнетоэлектриков [62,191], кинетика фотовольтаического тока в кристаллах ZnS не содержит переходного максимума, который в сегнетоэлектриках может быть связан с пироэффектом [292]. С понижением температуры фотовольтаический ток в кристаллах ZnS линейно возрастал (рис. 3.3.3). Поле, генерируемое в направлении оси Z кристалла ZnS фотовольтаическим током, изменялось в пределах от $1 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ($T = 300 \text{ K}$) до $40 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ($T = 143 \text{ K}$).

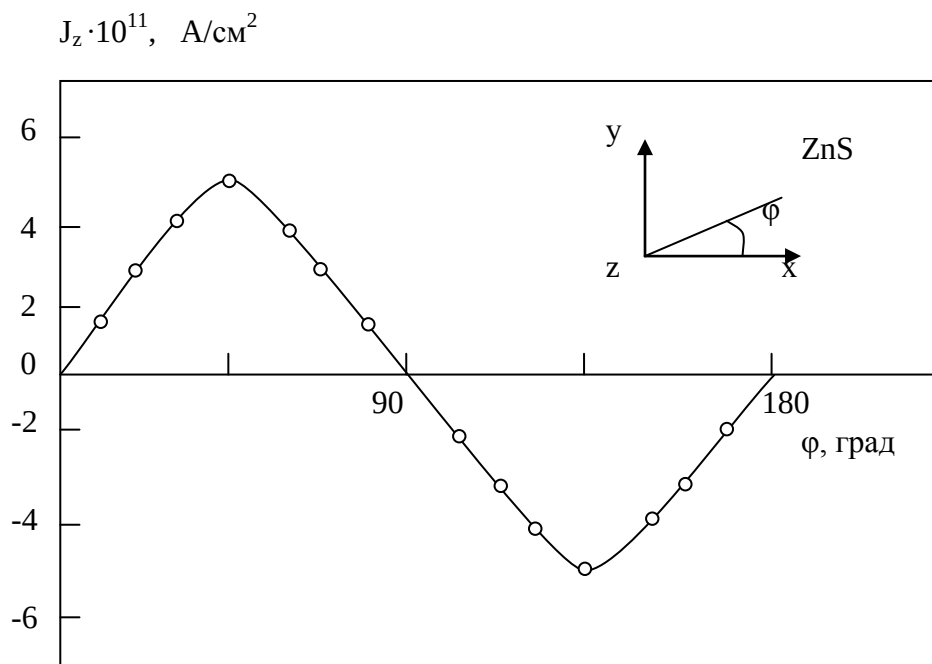


Рис.3.3.1. Ориентационная зависимость плотности фотовольтаического тока J_z в направлении $[001]$ кристалла ZnS . Кристалл освещается плоско-поляризованным светом в направлении $[001]$ ($T=143 \text{ K}$, $I=2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, $\lambda = 500 \text{ нм.}$).

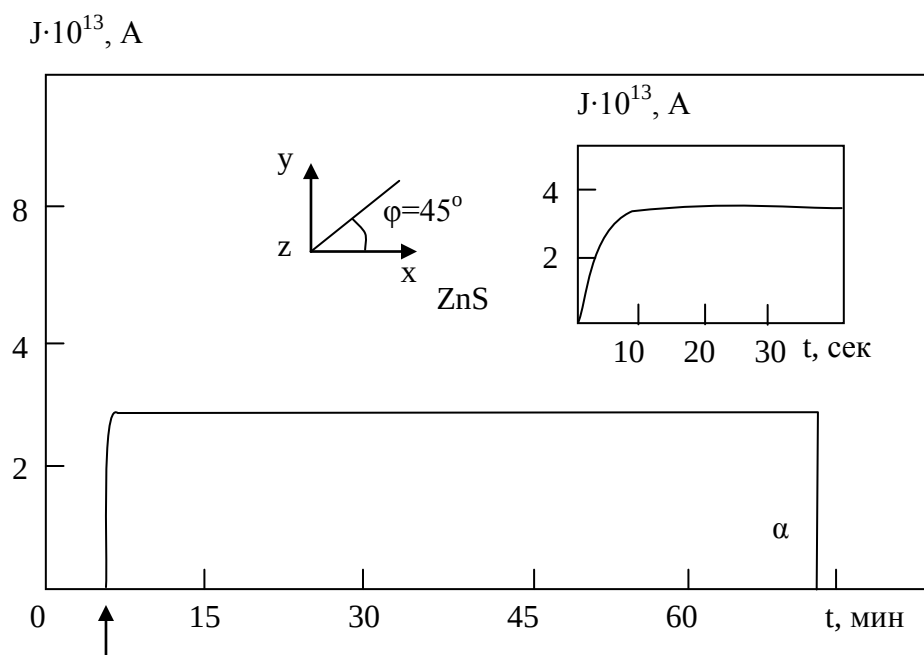


Рис.3.3.2. Кинетика фотовольтаического тока в кристалле ZnS .

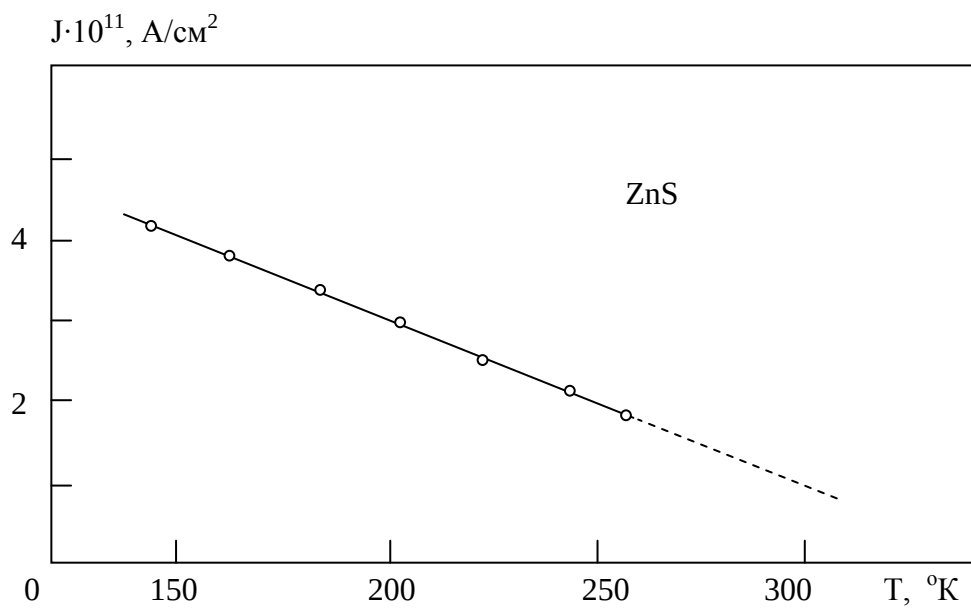


Рис.3.3.3. Температурная зависимость фотовольтаического тока J_z в направлении [001] кристалла ZnS ($\varphi = 45^\circ$, $\lambda = 500 \text{ нм}$, $I = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт см}^{-2}$).

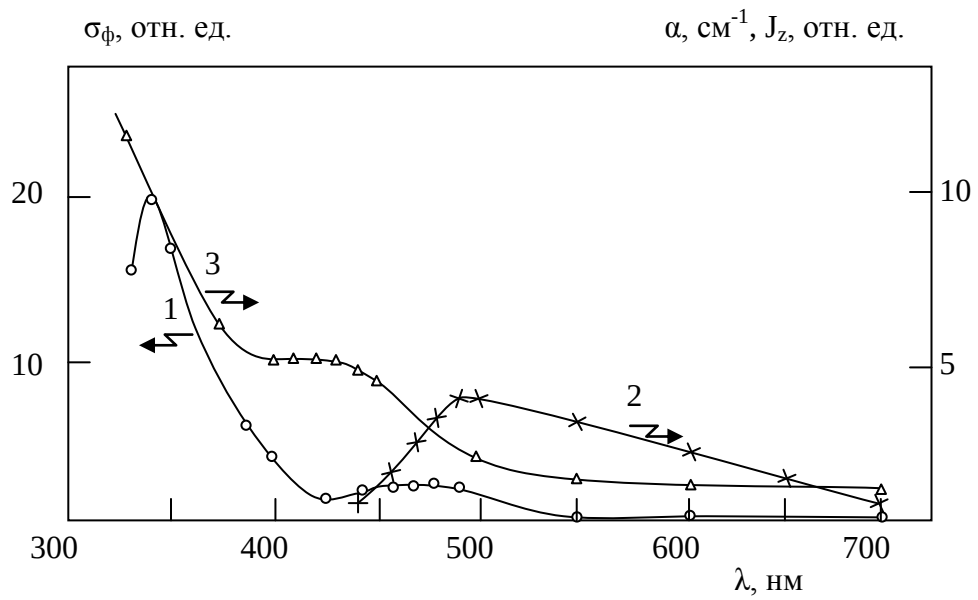


Рис.3.3.4. Спектральное распределение фотовольтаического тока J_z для $\varphi=45^\circ$ (2), фотопроводимости σ_ϕ (1) и оптического поглощения α (3) в кристалле ZnS при $T=143\text{ K}$.

В кристаллах ZnS фотовольтаический эффект имеет в основном примесный характер. Это видно из рисунка 3.3.4, где представлены спектральные распределения фотопроводимости σ_{ϕ} (1), фотовольтаического тока J_z (2), отнесенные к единице падающей энергии и оптического поглощения α (3). Примесная полоса в спектральном распределении J_z расположена вблизи $\lambda = 500 \text{ нм}$, там же расположен примесный максимум фотопроводимости. Для кристаллов, выращенных в кислотной или щелочной среде, примесный максимум имеет разное положение и сдвигается в пределах 450-500 нм.

Природа примесных центров в кристаллах ZnS , ответственных за фотовольтаический эффект, пока неизвестна. Данные спектрального анализа (табл.1), проведенного в Институте геологии и минералогии АН СССР, показывают, что в кристаллах ZnS содержится большое количество примесей. Образцы ZnS под номером 1 выращены гидротермальным методом в растворе H_3PO_4 , а под номером 2 – в растворе KOH .

Таблица № 1.

Номер образца	Содержание примесей в вес. %										
	<i>Su</i>	<i>Bi</i>	<i>Cu</i>	<i>Ti</i>	<i>Ni</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cd</i>	<i>Ag</i>
1	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$			
2	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

В [156] наблюдался фотовольтаический эффект в кубическом пьезоэлектрике $Bi_{12}SiO_{20}$, для которого была измерена единственная, отличная от нуля, компонента фотовольтаического тензора $k_{14} = 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вм})^{-1}$ при комнатной температуре. Нами были проведены аналогичные измерения для пьезоэлектрика $Bi_{12}TiO_{20}$. Измерения проводились для кристаллов титана

висмута, имеющих форму пластинки, параллельной грани (100). Поверхность пластинки освещалась линейно поляризованным светом на длине волны $\lambda = 500 \text{ нм}$ ($\mathcal{E} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вм} \cdot \text{см}^{-2}$), которая соответствует краю полосы собственной фотопроводимости (рис. 3.3.5). Все измерения проводились при температуре 133 К. Фотовольтаический ток, измерялся в направлении [100], то есть при распространении света в направлении [100] кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. На рис. 3.3.6 представлена экспериментальная зависимость фотовольтаического тока J_x от угла между плоскостью поляризации света и осью [010].

Для точечной группы 23, к которой принадлежит $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ выражения для фотовольтаических токов J_x , J_y и J_z имеют одинаковый вид (формула 3.3.2).

Как видно из рисунка 3.3.6, экспериментальная ориентационная зависимость фотовольтаического тока согласуется с (3.3.3), причем $k_{14} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot (\text{Вм})^{-1}$ для коэффициента поглощения света кристаллом $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ $\alpha \approx 8,5 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 500 \text{ нм}$).

Максимуму фотовольтаического тока соответствовало поле $\tilde{E} = 10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. При комнатной температуре эти измерения для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ($\mathcal{G}_m \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и для ZnS , выращенного в растворах H_3PO_4 ($\mathcal{G}_m \approx 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) не дали результатов, так как фотовольтаический эффект вуалировался приконтактной фото-эдс или эффектом Дембера. Ошибка в измерении токов не превышала $\Delta J = 3 \cdot 10^{-15} \text{ А}$.

В заключении отметим, что АФ эффект в исследованных кристаллах имеет в основном примесный характер, АФ эффект, обусловленный переходам зона-зона, мал. В неполяризованном свете АФ эффект не наблюдается. Компонента фотовольтаического тензора для исследованных кристаллов оказалась различной, будучи связанна с природой примесных центров, ответственных за асимметричный выброс.

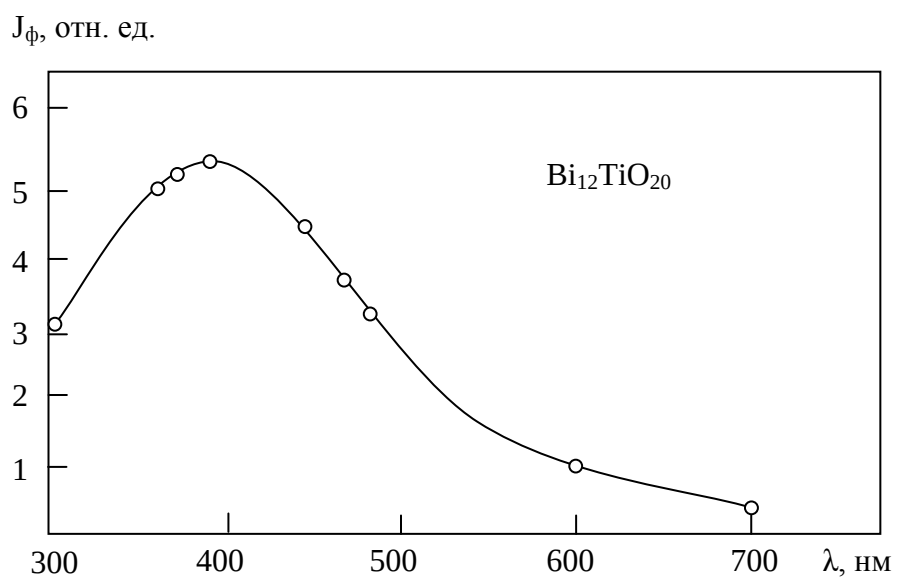


Рис.3.3.5. Спектральное распределение фотопроводимости в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.
Значение тока отнесены к единице падающей энергии.

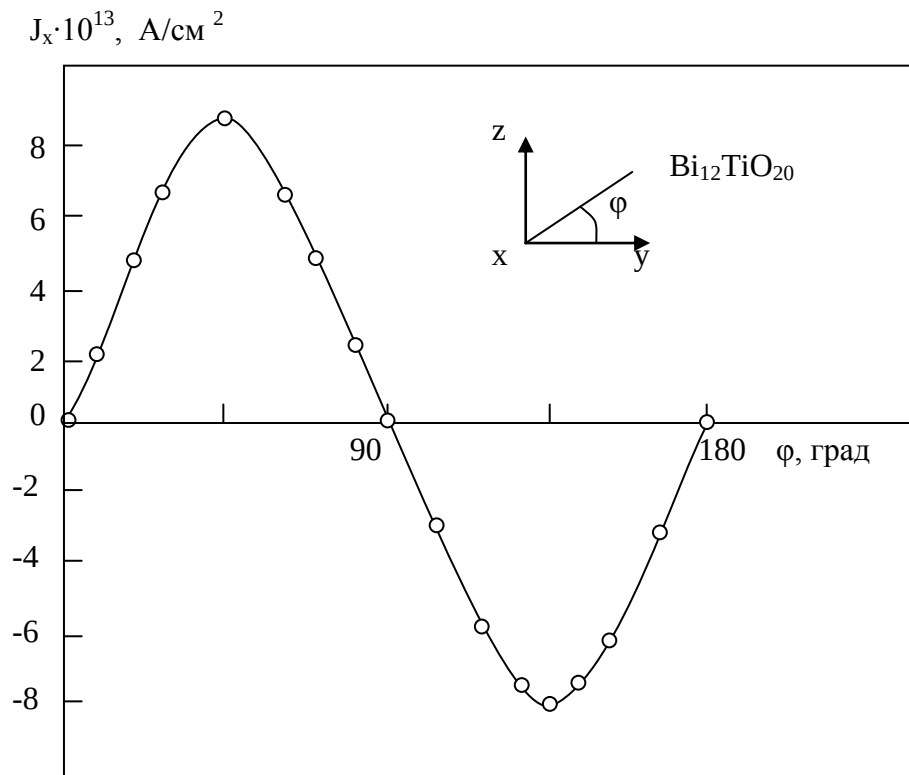


Рис.3.3.6. Ориентационная зависимость фотовольтаического тока J_x в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Свет распространяется в направлении $[100]$.

§ 3.4. Фотовольтаический эффект в $LiNbO_3:Fe$ в поляризованном свете.

Для сегнетоэлектриков как в [116,117] так и в последующих работах [191], не было обнаружено зависимости J_z от поляризации света (z – направление спонтанной поляризации), а так же сообщалось, что $J_x = J_y = 0$. В настоящей работе для кристаллов $LiNbO_3:Fe$ впервые обнаружена зависимость фотовольтаического тока от поляризации света и определены компоненты фотовольтаического тензора.

Измерения проводились для монокристалла ниобата лития с примесью железа (0,05 вес.% Fe), имевшего форму параллелепипеда с гранями (001), (010) и (100) и, соответственно, линейными размерами $0,5 \times 0,35 \times 0,1 \text{ см}^3$. Освещение кристалла производилось линейно поляризованным светом на длине волны $\lambda = 500 \text{ нм}$, что соответствует краю полосы поглощения Fe^{2+} в $LiNbO_3:Fe$ [23]. В качестве источника света использовались ксеноновая лампа и монохроматор ЗМР. Поле $\tilde{E} = \frac{J}{\sigma}$, генерируемое фотовольтаическим током J , измерялось методом компенсации. Все измерения проводились для постоянной интенсивности света $I = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ при комнатной температуре.

Фотовольтаический ток измерялся как в направлении спонтанной поляризации (ось z), так и в направлениях x и y для всех возможных ориентаций плоскости поляризации света. На рис.3.4.1 а,б,в представлены экспериментальные зависимости фотовольтаических токов J_z , J_y и J_x от угла φ между плоскостью поляризации света и соответствующей осью кристалла.

Для точечной группы $3m$, к которой принадлежит ниобат лития, фотовольтаический тензор $k_{i\ell n}$ имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & k_{15} & -2k_{22} \\ -k_{22} & k_{22} & 0 & k_{15} & 0 & 0 \\ k_{31} & k_{31} & k_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (3.4.1)$$

Принимая во внимание отличные от нуля компоненты тензора $k_{i\ell n}$ запишем, в соответствии с (3.4.1), выражения для фотовольтаических токов J_z , J_y и J_x (направление распространения линейно поляризованного света указанного, соответственно, на рис.3.4.1а,б,в)

$$J_z = \alpha [k_{31} I + (k_{31} + k_{33}) I \cos^2 \varphi] \quad (3.4.2)$$

$$J_y = \alpha k_{22} I (1 - 2 \sin^2 \varphi) \quad (3.4.3)$$

$$J_x = -\alpha k_{22} I \sin^2 2\varphi \quad (3.4.4)$$

где α - коэффициент поглощения, I - интенсивность света. Сравнение экспериментальных ориентационных зависимостей на рис.3.4.1 а, б и в, соответственно, с (3.4.2), (3.4.3) и (3.4.4) указывает на их хорошее согласие.

В то время как токи J_y и J_x отличны от нуля только для линейно поляризованного света и дважды меняют знак при повороте плоскости поляризации на 360° , ток J_z в направлении спонтанной поляризации имеет составляющую, не зависящую от направления поляризации света. Возможно, это объясняет, почему ранее в [117, 116, 191] не наблюдалось влияние поляризации света на фотовольтаический ток J_z . интересны два случая, не представленные на рис. 3.4.1. Если свет распространяется вдоль оси x то $J_x = 0$ при любом значении φ . При распространении света вдоль оси z ток $J_z = \alpha k_{31} I$ и не зависит от направления поляризации света. При распространении света вдоль осей x или y и измерении, соответственно, токов J_y и J_x , токи эти являются пространственно осциллирующими, так как полная поляризация света при этом осциллирует в кристалле с периодом, определяемым разностью скоростей собственных мод [49]:

$$E \sim \exp \left[i(\mathbf{q}_e - n_0 \vec{q} \vec{r}) \right], \quad |\vec{q}| = \omega / c \quad (3.4.5)$$

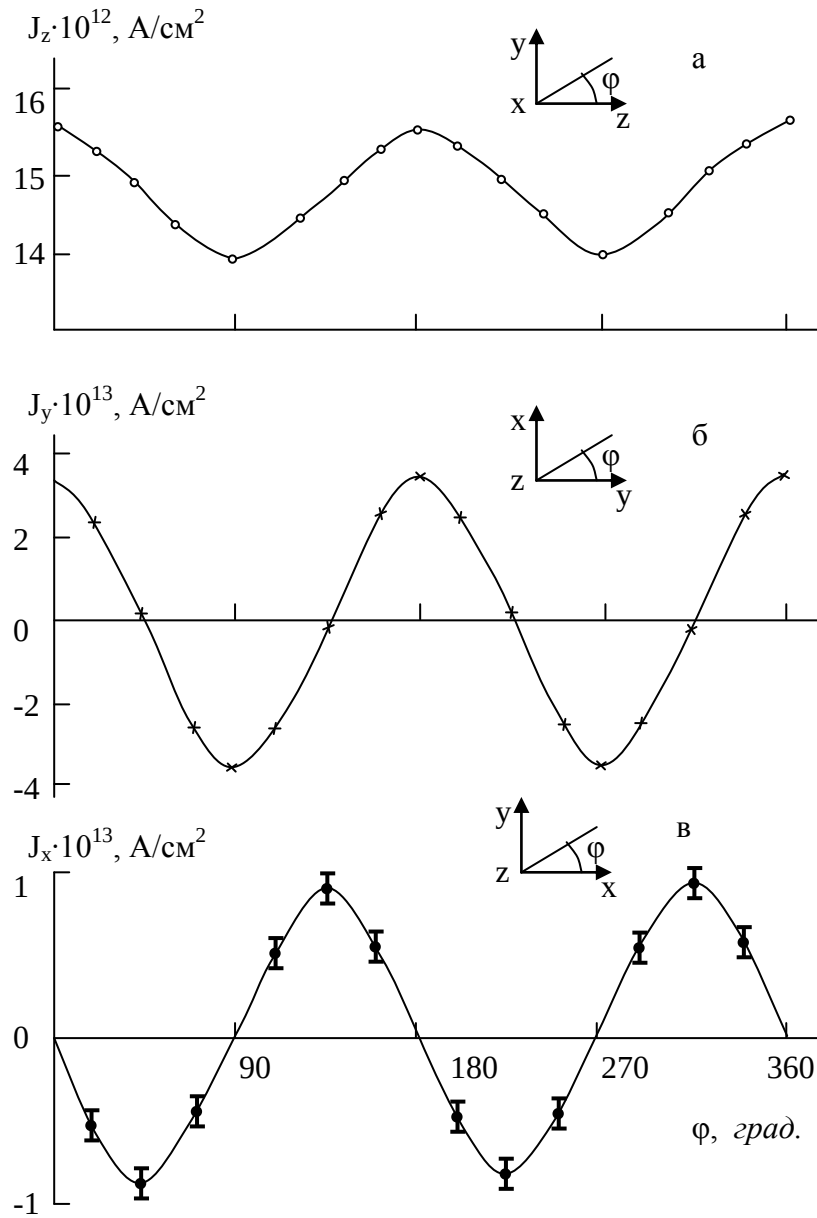


Рис. 3.4.1. Зависимость фотовольтаического тока J_z (а), J_y (б) и J_x (в) от ориентации плоскости поляризации света в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. Направление распространения света указано на рис. а, б и в.

Заметим, что амплитуда токов J_y и J_x (рис.3.4.1) более чем на порядок ниже J_z , соответственно и генерируемое поле $\tilde{E}_x$ и $\tilde{E}_y$ оказалось более, чем на порядок ниже $\tilde{E}_z$ и не превышало $200 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$. Однако, и этих полей было достаточно, чтобы наблюдать фоторефрактивный эффект в направлении оси z , $\delta n \approx 10^{-6}$, который при указанной выше интенсивности света был более, чем на порядок ниже известного ранее [62] поперечного фоторефрактивного эффекта (в направлении оси y).

Из сравнения кривых на рис. 3.4.1 а, б и в с выражениями (3.4.2) – (3.4.3) были определены компоненты фотовольтаического тензора k_{iln} в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ при освещении светом с $\lambda = 500 \text{ нм}$ ($\alpha = 4,5 \cdot \text{см}^{-1}$). В результате были получены следующие значения:

$$k_{31} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ А}\cdot\text{см} / \text{Вм}; \quad k_{33} = 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ А}\cdot\text{см} / \text{Вм}; \quad k_{22} = (0,3 \div 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ А}\cdot\text{см} / \text{Вм}.$$

Значения k_{31} и k_{33} близки к определенному ранее значению фотовольтаического коэффициента для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в неполяризованном свете [118].

Разброс значений токов J_x и J_y при измерении, обусловленный помехами, наводимыми АФ эффектом вдоль оси z , не превышал $\Delta J = 3 \cdot 10^{-15} \text{ А}$.

Проведенные исследования показывают, что исходя из симметрии кристалла, можно предсказать, в каком направлении и при какой геометрии опыта фотовольтаический ток отличен от нуля, и определить зависимость фотовольтаического тока от ориентации плоскости поляризации света в кристалле. Полученные результаты указывают на то, что при использовании кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в качестве среды для записи голограмм следует учитывать все компоненты фотовольтаического тензора и что пренебрежением ими может привести к неправильным выводам в отношении природы фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$.

§ 3.5. Влияние поляризации света на фотовольтаический эффект в кристаллах $BaTiO_3$, $KNbO_3:Fe$, $Ba_xSr_{1-x}Nb_2O_6$.

В работе [192] исследовалось влияние поляризации света на АФ эффект в $BaTiO_3$. Оказалось, что фотовольтаический ток J_z в $BaTiO_3$ для $\vec{E} \parallel c$ и $\vec{E} \perp c$ меняется знак (с это ось поляризации монокристалла, фотовольтаический ток измерялся в c – направлении). Спектральное распределение тока показывает, что фотовольтаический ток является собственным и его максимум соответствует E_g для кристалла $BaTiO_3$ при $\vec{E} \parallel c$ и $\vec{E} \perp c$.

Для точечной группы 4m, к которой принадлежит $BaTiO_3$ фотовольтаический тензор $k_{i\ell n}$ имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & k_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_{15} & 0 & 0 \\ k_{31} & k_{31} & k_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (3.5.1)$$

При распространении линейно поляризованного света вдоль осей x или y выражения для фотовольтаического тока J_z , записанные в соответствии с формулой (3.4.1), имеют одинаковый вид :

$$J_z = \alpha \left[k_{31} I + (k_{33} - k_{31}) \cos^2 \varphi \right] \quad (3.5.2)$$

где α - коэффициент поглощения, I – интенсивность света. Как видно из (3.5.2) J_z не меняет знака для $\vec{E} \parallel z$ и $\vec{E} \perp z$ (z – направление спонтанной поляризации) и имеет составляющую, не зависящую от направления поляризации света, как и для $LiNbO_3:Fe$. При распространении света вдоль осей x или y выражения для токов J_y и J_x имеют одинаковый вид:

$$J(\vec{r}) = \alpha k_{15} \vec{E}_e \vec{E}_0 \exp \left[i(\vec{k}_e - n_0 \vec{q}) \vec{r} \right] \quad (3.5.3)$$

Здесь E_e , E_0 – проекции электрического поля световой волны на оптические оси кристалла в точке $\vec{r} = 0$ (т.е., соответственно, x или $y = 0$), $\vec{q}$ – волновой вектор света, n_e , n_0 – показатели преломления необыкновенной и обыкновенной волн. При распространении света вдоль оси z , $J_x = J_y = 0$, а $J_z = \alpha k_{31} I$, т.е. фотовольтаический ток J_z при заданной геометрии опыта не зависит от ориентации плоскости поляризации света в кристалле.

Экспериментальные исследования влияния поляризации света на АФ эффект в $BaTiO_3$ показали, что фотовольтаический ток J_z действительно имеет составляющую, не зависящую от направления плоскости поляризации света, как и следует из вида фотовольтаического тензора для $BaTiO_3$ (формула 3.5.3). Токи J_x и J_y в эксперименте не наблюдались, так как они являлись пространственно-осциллирующими (формула 3.5.4) и поэтому определить значение компоненты k_{15} не удалось. Для остальных компонентов фотовольтаического тензора $k_{i/n}$ получены значения:
 $k_{33} \approx k_{31} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см} / \text{Вм}$ ($\lambda = 410 \text{ нм}$, $I = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ Вм} \cdot \text{см}^{-2}$, $\alpha_{\parallel} = 8,4 \text{ см}^{-1}$,
 $\alpha_{\perp} = 10,2 \text{ см}^{-1}$).

Все измерения проводились при комнатной температуре.

Аналогичные измерения были проведены при комнатной температуре для кристаллов $Ba_{0,25}Sr_{0,75}Nb_2O_6$, которые в сегнетофазе принадлежат к той же точечной группе $4mm$, что и $BaTiO_3$. В результате получены следующие значения: $k_{33} = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см} / \text{Вм}$; $k_{31} = 3,9 \cdot 10^{-8} \text{ А} \cdot \text{см} / \text{Вм}$. Кристалл освещался линейно поляризованным светом на длине волны $\lambda = 500 \text{ нм}$ ($I = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Вм} \cdot \text{см}^{-2}$; $\alpha_{\parallel} = 3,8 \text{ см}^{-1}$; $\alpha_{\perp} = 3,1 \text{ см}^{-1}$). В случае, когда плоскость поляризации света параллельна оси z ($\varphi = 0^\circ$), фотовольтаический ток $J_z = 25 \cdot 10^{-11} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, для $\varphi = 90^\circ$, $J_z = 28 \cdot 10^{-11} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Значения k_{33} и k_{31} , полученные для $Ba_{0,25}Sr_{0,75}Nb_2O_6$ на порядок больше значений k_{33} и k_{31} для $LiNbO_3 : Fe$ и $BaTiO_3$.

Исследованные нами кристаллы $KNbO_3:Fe$ (0,1%Fe) при комнатной температуре принадлежит к точечной группе $mm2$. Из вида фотовольтаического тензора для этой точечной группы вытекает, что при распространении линейно поляризованного света вдоль осей x и y , соответственно, токи J_y и J_x отличны от нуля и осциллируют в кристалле в соответствии с (3.5.3). Поэтому компоненты k_{15} и k_{24} определить не удалось. Остальные компоненты фотовольтаического тензора $k_{i\ell n}$ для $KNbO_3:F_e$ оказались приблизительно равными: $k_{31} \approx k_{32} \approx k_{33} = 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{см} / \text{Вт}$.

Выводы.

В заключение отметим, что проведенные исследования АФ эффекта в сегнетоэлектриках показывает, что особенности АФ эффекта в сегнетоэлектриках определяются симметрией фотовольтаического тензора $k_{i\ell n}$. Одной из таких особенностей является наличие составляющей фотовольтаического тока в направлении спонтанной поляризации, не зависящей от направления поляризации света, т.е. возможность наблюдения АФ эффекта в неполяризованном свете. В пределах каждого класса сегнетоэлектриков между спонтанной поляризацией P_0 и компонентами фотовольтаического тензора k_{31} , k_{32} и k_{33} существует линейная связь $k = \beta P_0$. Однако, для разных структурных классов значение β может отличаться на несколько порядков. При этом параметр β является функцией температуры, причем температурная зависимость β определяется не только температурной зависимостью спонтанной поляризации P_0 , но и температурной зависимостью времени релаксации неравновесных носителей, определяющей $k = k(T)$.

Исследование АФ эффекта в слабых сегнетоэлектриках, таких как Rb_2ZnBr_4 и $\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7$, показывает, что параметр β в этих сегнетоэлектриках на

два порядка больше чем у исследованных сегнетоэлектриков (таблица №2), в то время как спонтанная поляризация их на три (Rb_2ZnBr_4) и два порядка ($\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7$) меньше. Таким образом, величина АФ эффекта не зависит от величины спонтанной поляризации, то есть АФ эффект имеет не макроскопическую природу а микроскопическую. Из этих исследований вытекает, что асимметрия электронных процессов в сегнетоэлектриках определяется величиной кристаллического поля действующего на атомы основного вещества или на атомы примеси.

Исследование температурной зависимости собственного и примесного АФ эффекта показывает, что характер этих зависимостей разный и это указывает на различие микромеханизмов примесного и собственного АФ эффекта.

Таблица № 2.

№	Сегнетоэ- лектрики.	P_s Кл /см ² .	$\beta = k/P_s$ см ³ ·(Дж) ⁻¹	k_{31} А·см·(ВТ) ⁻¹	k_{32} А·см·(ВТ) ⁻¹	k_{33} А·см· (ВТ) ⁻¹
1.	LiNbO ₃ :Fe 3m	$5 \cdot 10^{-5}$ T=300K	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
2.	KNbO ₃ :Fe mm2	$2,6 \cdot 10^{-5}$ T<708K	$3 \cdot 10^{-5}$	10^{-9}	10^{-9}	10^{-9}
3.	BaTiO ₃ 4mm	$2,5 \cdot 10^{-5}$ T<293K	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$
4.	Ba _{0,25} Sr _{0,75} Nb ₂ O ₆ 4mm	$1,4 \cdot 10^{-5}$ T<323K	$2 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
5.	β - Sb ₅ O ₇ m	$5 \cdot 10^{-7}$ T<438K	$2 \cdot 10^{-3}$	$k_{11}=10^{-10}$	$k_{11}=3 \cdot 10^{-11}$	
6.	Rb ₂ ZnBr ₄ mm2	$9,7 \cdot 10^{-8}$ T<187K	10^{-2}	$1,2 \cdot 10^{-9}$		$1,22 \cdot 10^{-9}$
Пьезоэлектрики. k_{14}						
1.	ZnS 23	-	-	$5 \cdot 10^{-9}$	-	-
2.	Bi ₁₂ TiO ₂₀ 23	-	-	10^{-9}	-	-

§ 3.6 Эффект оптического повреждения в кристаллах $LiNb_3 : Fe$ в поляризованном свете.

Объемный фотовольтаический эффект (ОФЭ) в средах без центра симметрии для линейно поляризованного света описывается тензором третьего ранга β_{ijk} [174]

$$J_i = \beta_{ijk} \vec{E}_j \vec{E}_k, \quad (3.6.1)$$

где J_i - стационарный фотовольтаический ток, $\vec{E}_j$, $\vec{E}_k$ - проекция вектора поляризации света.

Принимая во внимание отличные от нуля компоненты тензора β_{ijk} для точечной группы $3m$, к которой принадлежит ниобат лития, запишем в соответствии с (3.6.1) выражения для компонент тока J_y и J_x при освещении линейно поляризованным светом вдоль полярной оси

$$J_y = \alpha k_{22} I (1 - 2 \sin^2 \varphi), \quad (3.6.2)$$

$$J_x = -\alpha k_{22} I \sin 2\varphi, \quad (3.6.3)$$

где α - коэффициент поглощения, I - интенсивность света, φ - угол между направлением поляризации света и осями x или y кристалла.

В [145] нами были обнаружены J_x и J_y - компоненты фотовольтаического тока в $LiNbO_3 - Fe$.

Если эффект оптического повреждения в сегнетоэлектрических кристаллах связан с фотовольтаическим эффектом, то поля E_x и E_y , генерируемые этими компонентами, должны вызывать «искажение» оптической индикатрисы кристалла. Так как величина и знак J_x и J_y -компонент зависят от ориентации плоскости поляризации падающего света, то и возникшее «искажение» оптической индикатрисы должно зависеть от поляризации света. Такое влияние было обнаружено нами в работе [293].

Исследования проводились для монокристаллов ниобата лития с примесью железа (0.03%), вырезанных из одной були и имевших форму параллелепипеда с гранями (100), (010), (001) с соответствующими линейными размерами кристаллов: №1- 1.5x2x3 мм, №2 – 1.5x3x2 мм, №3 – 2x3x4 мм, №4 – 4x5x6 мм. Освещение кристалла производилось излучением He-Ne – лазера $\lambda = 630\text{ нм}$. Коноскопическая картина z-среза кристалла исследовалась с помощью поляризационно-оптического микроскопа МИН-4. Изменение величины показателя преломления, определялось на голографической установке СИН.

Кристалл ниобата лития одноосный, поэтому для необлученного кристалла в направлении [001] в сходящемся поляризованном свете при скрещенных николях наблюдается черный крест изогир. На рис.3.6.1 приведена коноскопическая картина z – среза кристалла №1 до освещения.

При освещении излучением He-Ne – лазера (диаметр лазерного пучка приблизительно равен 4 мм) в направлении [001] (ось Z) так, чтобы направление плоскости поляризации света составляло угол $\varphi \approx 45^\circ$ с осью X, из уравнений (3.6.2) и (3.6.3) следует, что $J_y = 0$, а $J_x \neq 0$ и максимален. Поле E_x , генерируемое J_x - компонентой фотовольтаического тока, в этом случае искажает оптическую индикатрису кристалла, и кристалл становится оптически двуосным (рис.3.6.2). Таким образом, в результате освещения линейно поляризованным светом вдоль направления [001], кристалл $\text{LiNb}_3 : \text{Fe}$ из оптически одноосного превращается в двуосный. Исследования в поляризационном микроскопе коноскопической картины кристалла с помощью кварцевого клина, показало, что кристалл оптически положительный. Угол между оптическими осями $2V$ можно вычислить, если известен угол между оптическими осями $2E$ (рис.3.6.3), измеренный в воздухе. Пусть лучи в кристалле, идущие по направлениям OA и OB совпадают с направлением оптических осей (рис.3.6.3). Тогда угол AOB равный $2V$ и есть угол между оптическими осями. В воздухе лучи OB и OA

пойдут по направлениям BF и AF' и угол $2E$ будет видимым в воздухе углом оптических осей. Половины этих углов связаны между собой законом преломления:

$$\sin V = \frac{\sin E}{n_m} \quad (3.6.4)$$

где n_m - средний показатель преломления в направлении острой биссектрисы.

Измерение видимого угла оптических осей $2E$ приближенно можно осуществить, измеряя окулярным микрометром, расстояние между вершинами гиперболы на интерференционной картине, характерной для разреза перпендикулярного острой биссектрисе, то есть расстояния AB . Половине этого расстояния может быть принята равной синусу E , при малых углах V . Для исследуемого кристалла $|AB| = 0,15 \text{ мм}$, а $n_m = 2,8645$.

Тогда угол V равен

$$V \approx \arcsin \frac{0,15}{2,8645} \approx \arcsin 0,052 = 2,98^\circ \quad (3.6.5)$$

Таким образом, угол между оптическими осями равен приблизительно 3° .

Возникшее оптическое искажение зависит от интенсивности излучения и времени экспозиции. На рис.3.6.4 приведены коноскопические картины z-среза кристаллов № 1 при одинаковом времени экспозиции ($t = 1$ час.) и различных интенсивностях. Рис.3.6.4 а - соответствует интенсивности засветки $I = 0,7 \text{ Вт/см}^2$, а рис.3.6.4 б - интенсивности $1,2 \text{ Вт/см}^2$. Как видно из рисунка 3.6.4 а и б при меньшей интенсивности лазерного излучения оптическое искажение меньше, это обусловлено тем, что в этом случае фотовольтаический ток меньше соответственно меньше и скорость формирования электрического поля E_x вдоль оси x кристалла, чем в случае большей интенсивности. При интенсивности $He-Ne$ – лазера $I \approx 1 \text{ Вт/см}^2$ оптическое искажение достигает максимального значения за время экспозиции 1 ч и сохраняет в течение 7-8 месяцев.

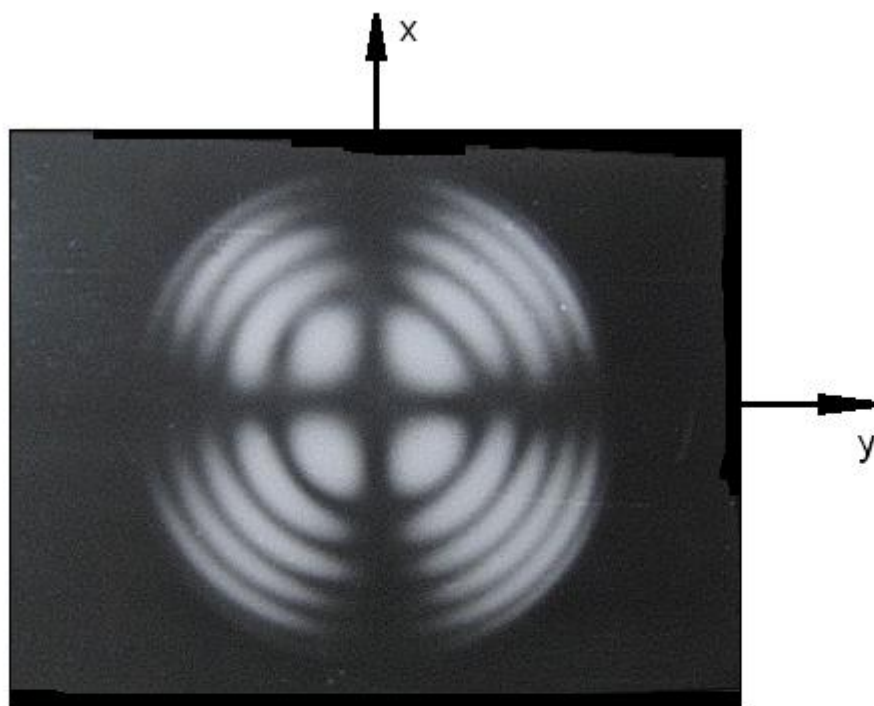


Рис.3.6.1 Коноскопическая картина кристалла $\text{LiNbO}_3 - \text{Fe}$ до освещения.

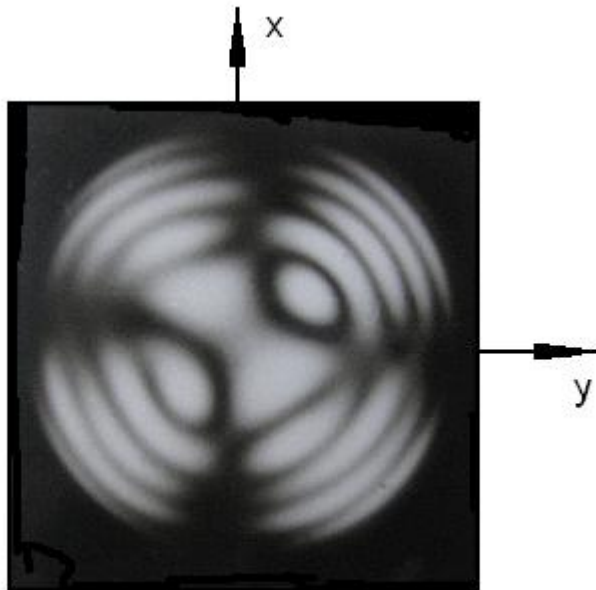


Рис.3.6.2 Коноскопическая картина кристалла $LiNbO_3 - Fe$ после освещения линейно-поляризованным светом (кристалл №1, $\phi = 45^\circ$, $\vec{E}$ перпендикулярно оси Y, $I \approx 1 \text{ Вт/см}^2$, время экспозиции 1 час).

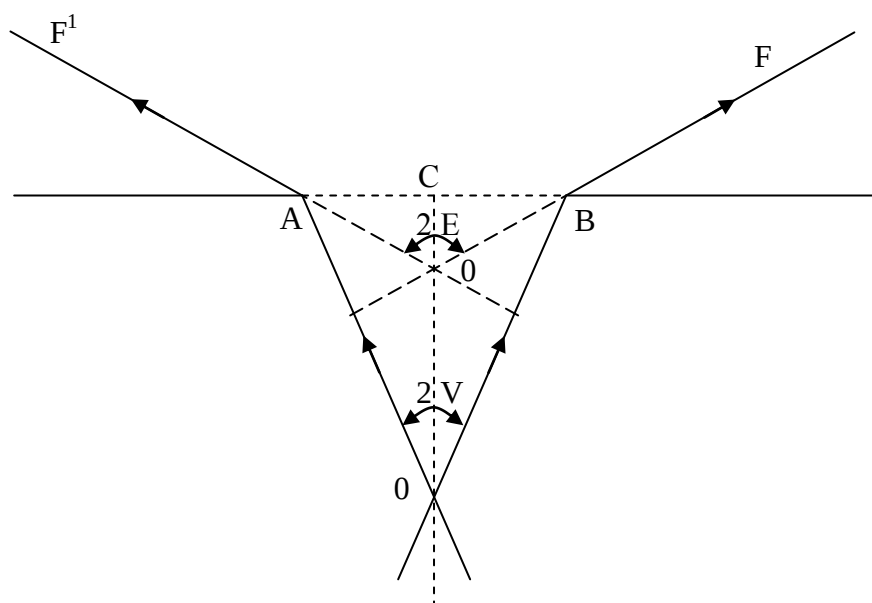


Рис.3.6.3. Ход лучей в оптически двуосном кристалле.

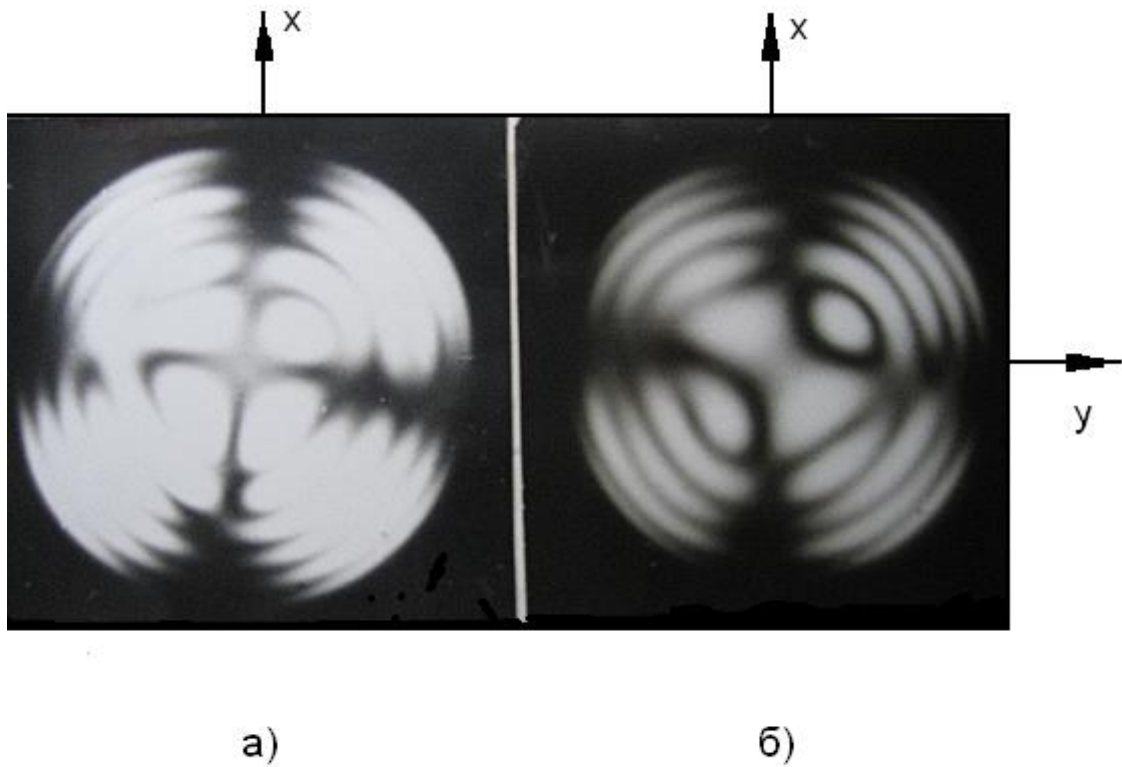


Рис.3.6.4. Зависимость продольного фоторефрактивного эффекта в $LiNbO_3 - Fe$ (кристалл №1, $\vec{E}$ перпендикулярно оси Y) от интенсивности света при длительности освещения 1 час:

- а) интенсивность линейно-поляризованного света равна $0,7 \text{ Вт/см}^2$;
- б) интенсивность линейно-поляризованного света равна $1,2 \text{ Вт/см}^2$.

На рис.3.6.5 а приведена коноскопическая картина z-среза второго кристалла до освещения. Если направление плоскости поляризации излучения *He-Ne* – лазера, в рассматриваемой геометрии опыта составляет угол $\varphi = 0^\circ$ с осью *X* кристалла, то в соответствии с (3.6.2) и (3.6.3) $J_y \neq 0$ и генерирует поле E_y . В этом случае картина двуосности должна повернуться на 90° . В эксперименте наблюдается поворот картины двуосности на 90° (рис.3.6.5б), как и предполагалось. Проведенные исследования показали, что вид коноскопической картины z-среза кристалла зависит от времени экспозиции (рис.3.6.6). При времени экспозиции порядка трех часов картина двуосности поворачивается на 90° (рис.3.6.6, в), а при дальнейшем увеличении времени экспозиции ($t = 4$ ч) вид картины (рис.3.6.6, г) близок к коноскопической картине z-среза неосвещенного кристалла (рис.3.6.5а). Изменение вида коноскопической картины можно объяснить тем, что за счет малых погрешностей при ориентировке кристалла $\varphi \approx 0^\circ$ и вдоль оси *X* кристалла течет ток, малый по величине, поэтому результирующее объемное поле в кристалле с течением времени меняется, что и приводит к изменению вида коноскопической картины. На рис.3.6.7 приведены коноскопические картины в различных точках зондирования вокруг центра засветки, после 4-х часовой экспозиции кристалла №2. Эти исследования показывают, что эффект оптического повреждения зависит от соотношения полей E_x и E_y , генерируемых компонентами фотогальванического тока J_x и J_y . Как видно из рисунка 3.6.7 эти поля приблизительно одинаковы только в центре засветки (рис.3.6.7, точка зондирования №7).

Наблюдаемый экспериментально поворот картины двуосности в кристалле на 90° при повороте плоскости поляризации на 45° обусловлен результирующим объемным полем, генерируемым токами J_x и J_y .

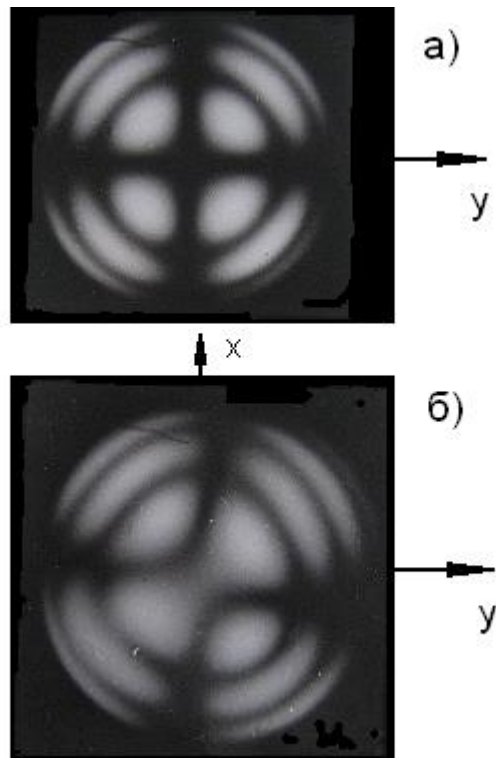


Рис.3.6.5. Коноскопическая картина кристалла $LiNbO_3 - Fe$ (кристалл №2):

а) до освещения; б) после освещения линейно-поляризованным светом ($I=1\text{Вт/см}^2$, время экспозиции 1 час). Плоскость поляризации света составляла угол $\varphi = 0^\circ$ с осью X кристалла.

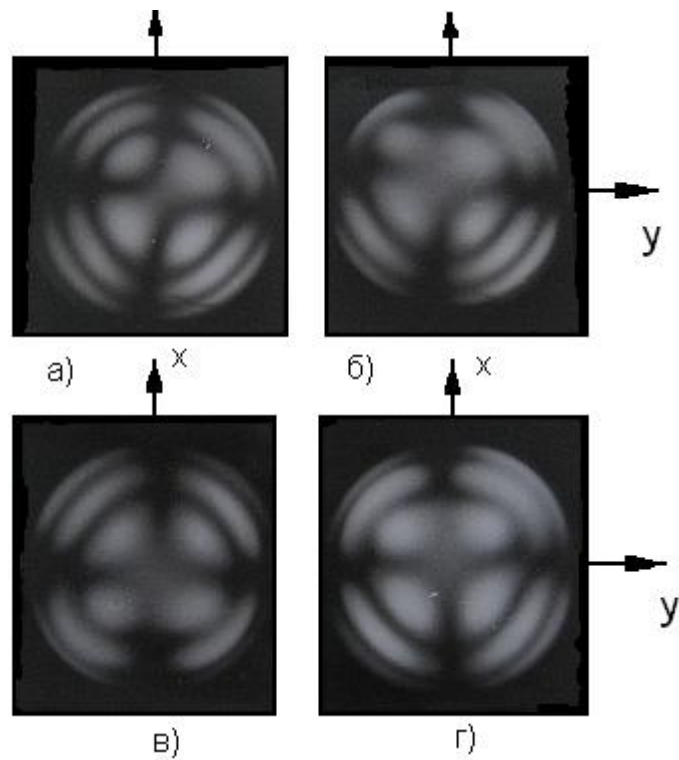


Рис.3.6.6. Зависимость продольного фоторефрактивного эффекта в $LiNbO_3 - Fe$ (кристалл №2) от времени экспозиции при освещении линейно-поляризованным светом ($I=1 \text{ Вт/см}^2$, $\varphi = 0^0$): а) $t = 1$ час; б) $t = 2$ часа; в) $t = 3$ часа; г) $t = 4$ часа;

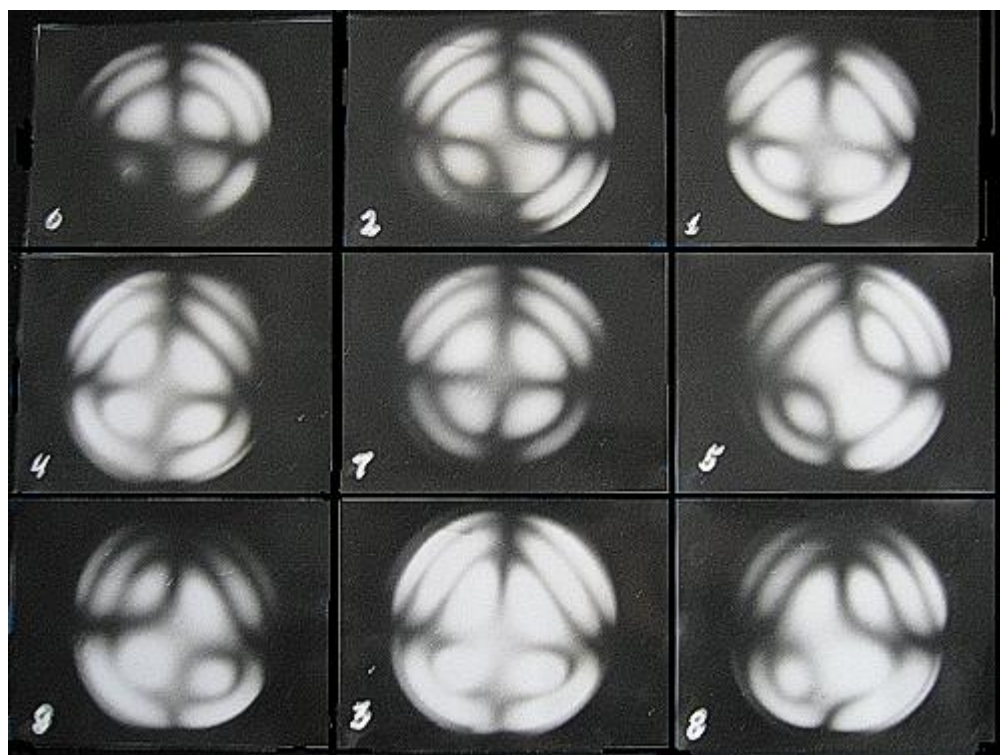


Рис.3.6.7 Коноскопические картины в различных точках зондирования вокруг центра засветки кристаллов $LiNbO_3 - Fe$ (кристалл №2, $I=1 \text{ Вт/см}^2$, $\varphi = 0^\circ$, $t = 4 \text{ часа}$)

Поля E_x и E_y , генерируемые компонентами J_x и J_y , более чем на порядок ниже E_z и приблизительно равны 800 В/см. Изменение показателя преломления для луча, поляризованного параллельно y , вызванного полем E , согласно уравнению линейного электрооптического эффекта, равно

$$|\Delta n| = \frac{1}{2} n_0^3 r_{61} E_x \quad (3.6.6)$$

где n_0 - показатель преломления обыкновенного луча; r_{61} - электрооптический коэффициент; E_x - поле, генерируемое J_x - компонентой фотовольтаического тока. Для кристалла $LiNbO_3 - Fe$ $n_0 = 2.29$ и $r_{22} = 7 \cdot 10^{-12} \text{ м/В} \left[\lambda = 633 \text{ нм} \right]$ [294]. Расчетное значение $\Delta n_p \approx 1,45 \cdot 10^{-6}$ хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной $\Delta n_y \approx 4 \cdot 10^{-6}$, которая на два порядка меньше, чем в случае распространения излучения перпендикулярно полярной оси.

Таким образом, наблюдаемое оптическое искажение есть следствие линейного электрооптического эффекта за счет поля E , генерируемого компонентами J_x и J_y . Надо также отметить, что рассматриваемая геометрия эксперимента исключает влияние пирополя и диффузионный механизм. Экспериментальные результаты показывают, что наблюдаемое значительное различие Δn_{cm} в зависимости от направления излучения в кристалле, которое не удастся объяснить в рамках модели, учитывающей изменение спонтанной поляризации при фотовозбуждении [245], хорошо объясняется в рамках модели фотовольтаического эффекта. Авторами [248] поперечный фотовольтаический эффект использован для записи голограмм в Z-срезе кристалла $LiNbO_3 - Fe$. Возможность записи двумерных оптических сигналов в Z-срезе кристалла ниобата лития [249], также обусловлена поперечным фотовольтаическим эффектом.

Некоторое различие между экспериментальными и расчетными значениями [23,295] при освещении перпендикулярно полярной оси, возможно, связано с тем, что в величину оптического повреждения дают

вклад пирополе и изменение спонтанной поляризации при фотовозбуждении [247,296].

§ 3.7 Фоторефрактивный эффект в кристаллах Rb_2ZnBr_4 .

Фоторефрактивный эффект в кристаллах Rb_2ZnBr_4 исследовался методом компенсации [62]. Кристалл равномерно освещался ртутной линией $\lambda = 313 \text{ нм}$. Для регистрации Δn в направлении b – оси, кристалл освещался гелий – неоновым лазером ($\lambda = 633 \text{ нм}$). Исследование кинетики фоторефрактивного эффекта в Rb_2ZnBr_4 при $T = 136^\circ \text{ K}$ показало, что Δn достигает стационарного значения $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ за 3 минуты при данной интенсивности света ($\Phi = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$). При выключении света наблюдается остаточный эффект порядка $\sim 5 \cdot 10^{-5}$. При наблюдении в течение 2 часов остаточный фоторефрактивный эффект спадал незначительно, время релаксации остаточного эффекта $\tau = 10$ часов ($T = 136^\circ \text{ K}$). При $T = 136^\circ \text{ K}$ измерить темновую проводимость не удастся, она очень мала (рис. 3.1.2). Темновая проводимость была оценена из хода температурной зависимости $\sigma_T(T)$ (рис. 3.1.2). Рассчитанное значение максвелловского времени релаксации для $\sigma_T = 2 \cdot 10^{-17} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\varepsilon = 12$ [261], $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$, равно $\tau \approx 12$ часам и близко к экспериментально полученному значению τ . С повышением температуры τ уменьшается, т.к. темновая проводимость кристалла растет.

При освещении кристалла Rb_2ZnBr_4 в длинноволновой области, где заметная фотопроводимость отсутствует, остаточный эффект не наблюдается.

На рис. 3.7.1 представлена температурная зависимость экспериментальных значений $\Delta n_{\text{эксп}}$ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода (кривая 1). В параэлектрической области, а так же в несоизмерной фазе фоторефрактивный эффект отсутствует.

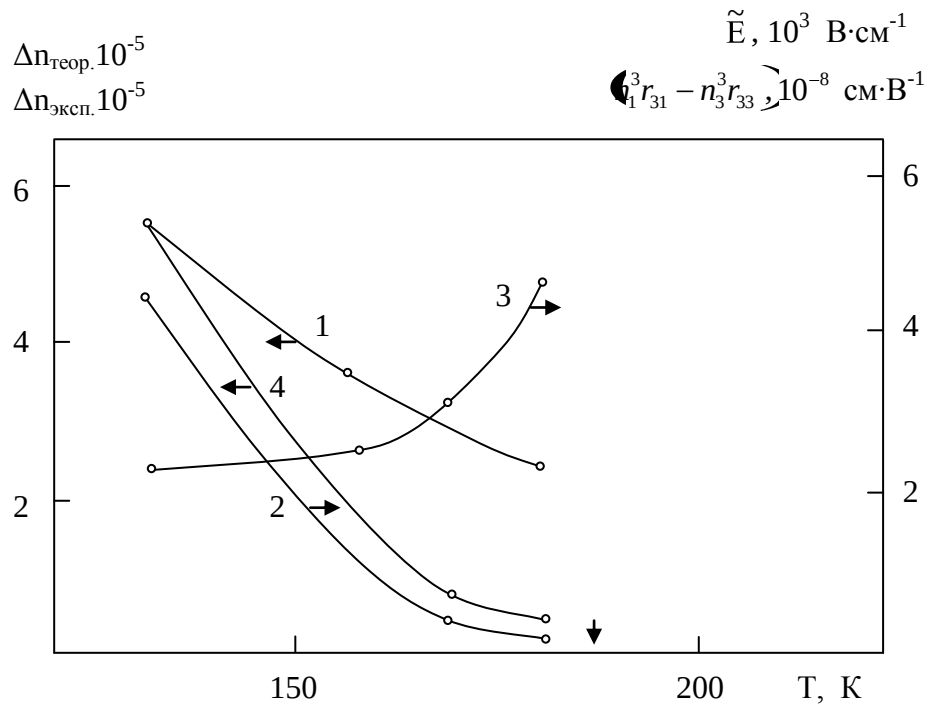


Рис. 3.7.1. Температурная зависимость фоторефрактивного эффекта $\Delta n_{\text{эксп}}$ (1), фотовольтаического поля $\tilde{E}$ (2), электрооптического параметра $(n_1^3 r_{31} - n_3^3 r_{33})$ (3) и $\Delta n_{\text{теор}}$ (4) вблизи точки Кюри, положение которой указано стрелкой.

Кривая 2 на рис. 3.7.1 передает температурную зависимость фотовольтаического поля $E = \frac{J}{\sigma}$. Одновременно путем измерения электрооптического эффекта в b – направлении (внешнее поле приложено в d - направлении) определялась температурная зависимость параметра $\epsilon_1^3 r_{31} - n_3^3 r_{33}^3$, где r_{31} , r_{33} и n_1 , n_3 - соответственно электрооптические коэффициенты и коэффициенты преломления. Эта температурная зависимость представлена кривой 3, наконец с помощью кривой 2 и 3 была построена температурная зависимость $\Delta n_{теор} = \epsilon_1^3 r_{31} - n_3^3 r_{33}^3 \tilde{E}$, которая представлена кривой 4, таким образом, значения $\Delta n_{теор}$ представляют собой линейный электрооптический эффект под действием внутреннего поля $\tilde{E}$, обусловленного АФ эффектом.

Сравнение экспериментальных и вычисленных значений Δn (соответственно, кривая 1 и 4 на рис. 3.7.1) показывает их близость при низких температурах и сильное расхождение вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Близость значений $\Delta n_{эксп}$ и $\Delta n_{теор}$ вдали от точки Кюри показывает, что фоторефрактивный эффект в Rb_2ZnBr_4 обусловлен АФ эффектом и следовательно, вдали от фазового перехода температурная зависимость фоторефрактивного эффекта должна определяться температурной зависимостью $\tilde{E}$ и электрооптических констант. Связь между фоторефрактивным и АФ эффектами подтверждается исследованием кинетики изменения Δn при включении и выключении света, которая определяется максвелловским временем. Расхождение экспериментальных и вычисленных значений фоторефрактивного эффекта Δn вблизи фазового перехода из сегнетоэлектрической в несоразмерную фазу естественно связан с переходом кристалла в полидоменное состояние.

§ 3.8 Фоторефрактивный эффект в природных кристаллах кварца(SiO_2)

Для исследования эффекта фоторефракции в природных кристаллах кварца был использован метод голографической интерферометрии по схеме с локальным пучком. Преимущества голографической интерферометрии перед классическими методами интерферометрии описаны в литературе по голографии[219,273]. Этот метод предполагает использование кристаллов, неоднородностями которых можно пренебречь. В нашем случае вследствие малых размеров кристаллов ℓ (не больше 0,5 см) мы пренебрегаем неоднородностями показателя преломления, изменение которых не больше 10^{-5} , что и составляет точность измерения метода. В соответствии с этим, для изучения эффекта оптической записи из имеющихся кристаллов природного кварца были отобраны кристаллы с изменениями показателя преломления не более 10^{-5} . Для исследования фоторефракции собиралась установка по схеме, приведенной на рис.2.2.5. Изучение оптических неоднородностей кристаллов производилось методами обычной интерферометрии, т.е. голограмма рассматривается как интерферограмма. На рис.3.8.1 и на рис.3.8.2 представлены голограммы кристаллов с неоднородностями показателя преломления и без, рис.3.8.2 соответственно.

При рассмотрении голограммы природного кристалла кварца, приведенной на рис.3.8.2 на микрофотометре, изменений показателя преломления не было обнаружено, следовательно, $\Delta n < 10^{-5}$. Именно такие кристаллы отбирались для изучения эффекта фоторефракции. Исследование эффекта производилось следующим образом: сначала кристалл освещался излучением $\lambda = 300 \div 500 \text{ нм}$ ртутной лампы, время засветки от 1 часа до 8. Затем кристалл разворачивался вдоль направления распространения лазерного луча, который одновременно являлся зондирующим и предметным лучом. Второй, локальный луч проходит в кристалле вне области засветки, что позволяло рассчитывать эффект непосредственно с голограммы. Экспериментальная установка приведена на рис.2.2.6.

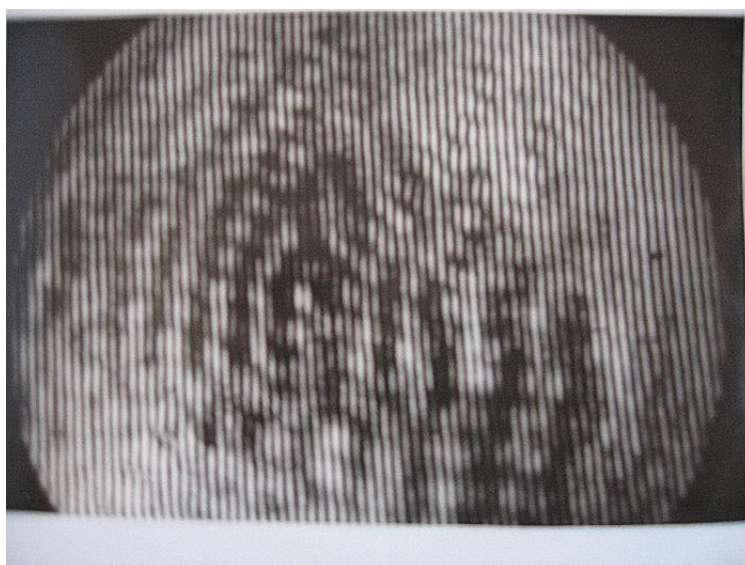


Рис.3.8.1 Голограмма кристалла кварца с неоднородностями показателя преломления.

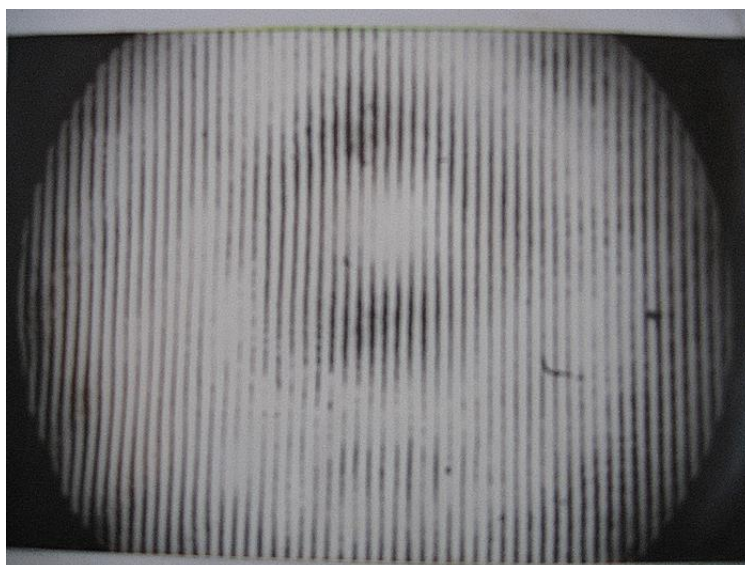


Рис.3.8.2. Голограмма кристалла кварца с отсутствием неоднородностей показателя преломления.

При разработке методики использовались кристаллы кварца (природно окрашенные), распиленные из одного кристалла и отличающиеся размерами вдоль осей x, y, z соответственно. Выяснилось, что размеры кристалла вдоль зондирующего луча влияют только на точность измерений.

Для точечной группы 32, к которой принадлежит кварц, тензор третьего ранга β_{ijk} имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} \beta_{111} & \beta_{123} & 0 & \beta_{123} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{231} & \beta_{221} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.8.1)$$

В этом тензоре компоненты:

$$\beta_{111} = -\beta_{123} = -\frac{1}{2}\beta_{212} = \beta_{11} \quad (3.8.2)$$

$$\beta_{123} = -\beta_{213} = \beta_{14} \quad (3.8.3)$$

Тогда выражение для фотовольтаических токов J_x и J_y записывается следующим образом:

$$J_x = \alpha[k_{111}\vec{E}_1 \cdot \vec{E}^* + k_{122}\vec{E}_2 \cdot \vec{E}_2^* + \epsilon_{123} + k_{123}\vec{E}_2\vec{E}_3^*]. \quad (3.8.4)$$

$$J_y = \alpha[\epsilon_{231} + k_{213}\vec{E}_2\vec{E}_3^* + \epsilon_{212} + k_{221}\vec{E}_1\vec{E}_2^*]. \quad (3.8.5)$$

$$J_z = 0, \quad (3.8.6)$$

где α - коэффициент поглощения света кристаллом.

В зависимости от геометрии эксперимента выражения (3.8.4) и (3.8.5) принимают следующий вид:

а) при освещении вдоль оси Z линейно-поляризованным светом для тока J_x получаем выражение

$$J_x = \alpha k_{111} E_1^2 [\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi] = \alpha k_{11} I [-2 \sin^2 \varphi] \quad (3.8.7)$$

а для J_y имеем

$$J_y = -2\alpha k_{11} I \sin 2\varphi \quad (3.8.8)$$

б) при освещении вдоль оси Y линейно-поляризованным светом получаем

$$J_x = \alpha k_{11} I \cos^2 \varphi \quad (3.8.9)$$

$$J_y = -\alpha k_{14} I \sin 2\varphi \quad (3.8.10)$$

в) при освещении вдоль оси X линейно-поляризованным светом получаем

$$J_x = \alpha k_{14} I \sin 2\varphi - \alpha k_{11} I \cos^2 \varphi. \quad (3.8.11)$$

$$J_y = 0, \quad (3.8.12)$$

где I -интенсивность линейно-поляризованного света, φ - угол между плоскостью поляризации света и соответствующей осью кристалла.

Из рассмотренного видно, что наиболее оптимальным является вариант засветки кристалла вдоль оси «У» линейно-поляризованным светом.

Линейный АФ эффект был обнаружен в природно-окрашенных однородных монокристаллах кварца В.М. Фридкиным с соавторами[160]. В работе [160] показано, что максимум примесного поглощения для природных кристаллов кварца приходится на интервал длин волн $(300 \div 500)$ Нм. Исследуемый кристалл кварца освещался излучением ртутной лампы интенсивностью $I = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$ именно в этом диапазоне длин волн.

Если плоскость поляризации облучающего света составляет угол $\varphi = 45^\circ$ с осью «Х», то в соответствии с (3.8.9) и (3.8.10) ток J_y -максимален, а $J_x = 0$. Поле генерируемое компонентами J_x и J_y в режиме разомкнутых электродов вдоль осей «Х» или «У» должно изменить двулучепреломление кристалла вследствие линейного электрооптического эффекта[49,23,62]. Если $\varphi = 0$ то, $J_y = 0$ а ток $J_x = \alpha k_{11} I$ и максимален. Надо отметить, что ток, - Осоответствующий компоненте k_{11} при рассматриваемой геометрии засветки кристалла кварца, пространственно - постоянен (рис.3.8.4) [160].

Исследуемый кристалл имел по осям X , Y , Z , соответствующие размеры 5,3,7мм. Кристалл кварца освещался вдоль Y -оси полоской линейно-поляризованного излучения ртутной лампы, ориентированной параллельно оси Z кристалла (рис.3.8.3) . Плоскость поляризации света была параллельна оси X то есть $J_y = 0$, а J_x - максимален. Поле, создаваемое вдоль оси X компонентой J_x , должно изменить двулучепреломление кристалла кварца. Кристалл освещался в течение 4 часов.

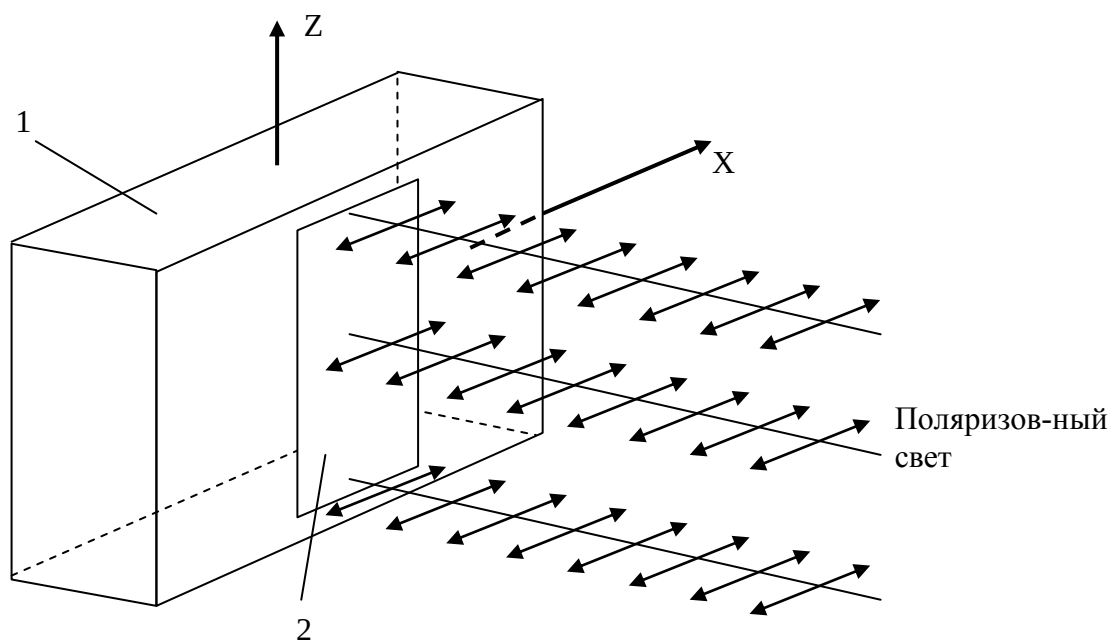


Рис.3.8.3. Геометрическая схема засветки кристаллов кварца: 1- кристалл; 2- полоска линейно-поляризованного света падающего на кристалл.

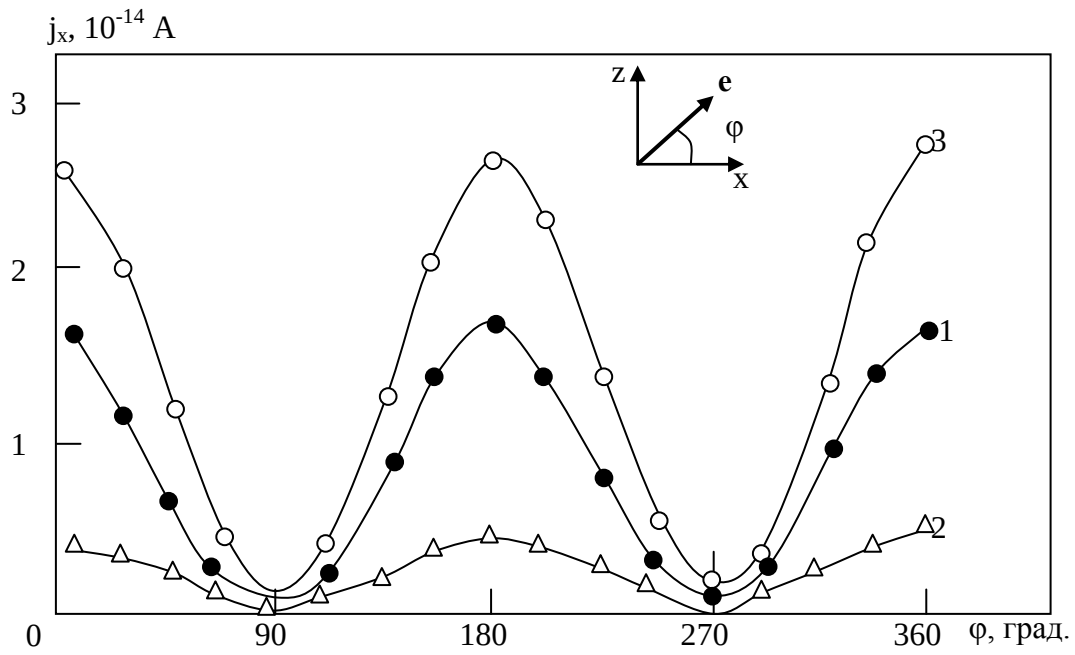


Рис. 3.8.4. Поляризационная зависимость j_x в кварце при освещении вдоль y – оси: 1-исходный кристалл, 2-отожженный образец, 3-кристалл, облученный электронами. Сплошные кривые отвечают феноменологическому соотношению $j_x = \beta_{11}^L J \cos^2 \varphi$ [160].

Зондирование искаженной области производилось *He–Ne* лазером ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$). В случае, когда плоскость поляризации зондирующего луча параллельно оси *Z*, в кристалле распространяется только необыкновенная волна, зондирование не дало изменений фазы (рис.3.8.5), т.е. изменение Δn_e меньше точности методики измерения (10^{-5}).

Если плоскость поляризации зондирующего луча параллельна оси *X*, в кристалле распространяется обыкновенная волна. Зондирование в этом случае показало, что фаза обыкновенной волны изменяется (рис.3.8.6).

Расчет интерферограмм производится следующим образом: в проявленной голограмме вдоль произвольной оси *x* считывается величина смещения интерференционных полос $k(x, y)$ и строится график распределения неоднородности показателя преломления – вдоль оси *x* перпендикулярной линиям конечной ширины [274, 275]. Отсчет, на сколько интерференционных полос сместилась голограмма в данной точке *A* интерференционной картины, ведется от такой точки *B*, для которой это смещение $k(xy) = 0$, то есть $\Delta n = 0$. Зная величину $k(x, y)$ и длину волны предметного луча, можно определить показатель преломления $n(x, y)$ для данной точки *A* по следующей формуле:

$$n(x, y) = \frac{k(x, y)\lambda}{\ell} + n_0 \quad (3.8.13)$$

а поскольку ось *x* выбирается произвольно, то мы можем измерить показатель преломления для любой точки.

По голограмме, приведенной на рис.3.8.6, находились значения «*k*» с помощью микрофотометра и рассчитывались соответствующие значения Δn_0 по следующей формуле:

$$\Delta n_0 = \frac{k \cdot \lambda}{\ell} \quad (3.8.14)$$

Максимальное значение $k = 0,3$ и для $\ell = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ и $\lambda = 632,8 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, соответствующее максимальное изменение $\Delta n_0 = 6,3 \cdot 10^{-5}$.

Как показал эксперимент, изменение Δn_0 зависит от времени облучения кристалла. Насыщение наступает за время облучения $t = 4$ часа.

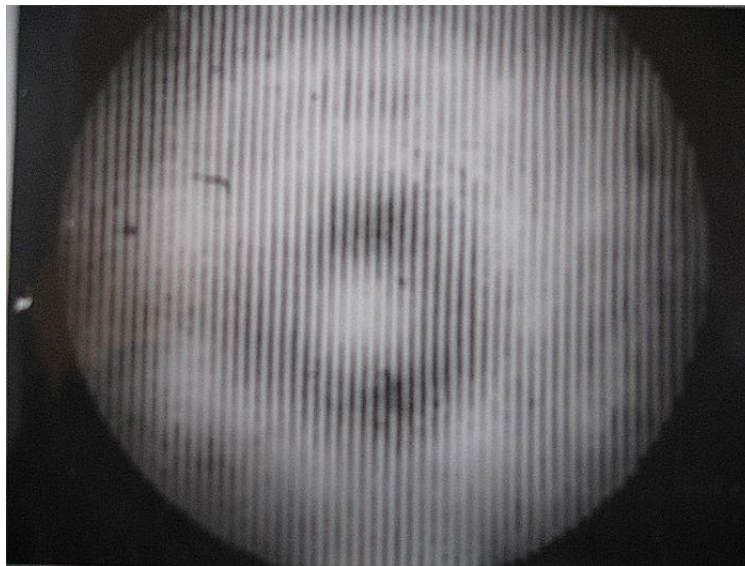


Рис.3.8.5. Голограмма кристаллов кварца после засветки линейно-поляризованным излучением ртутной лампы ($I=3,8 \cdot 10^{-3}$ Вт/см², $t_{\text{экс}} = 4$ часа), при распространении в кристалле необыкновенной волны.

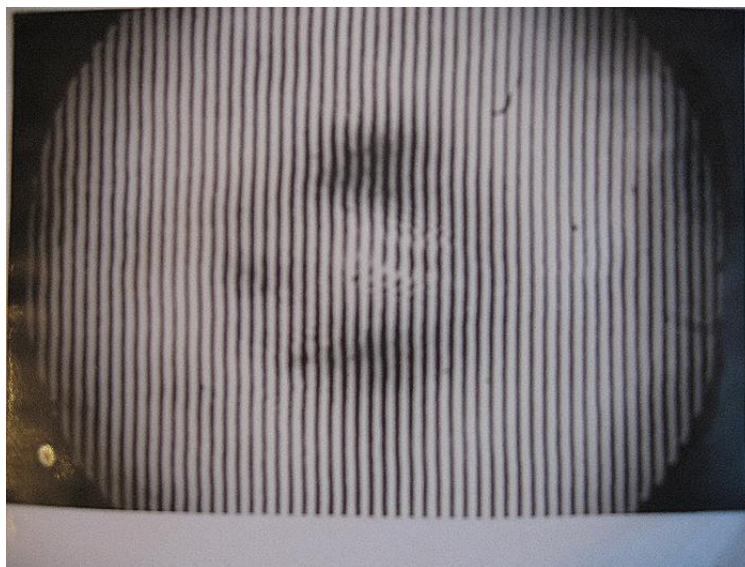


Рис.3.8.6. Голограмма кристаллов кварца после засветки линейно-поляризованным излучением ртутной лампы($I=3,8 \cdot 10^{-3}$ Вт/см², $t_{\text{эксп}} = 4$ часа), при распространении в кристалле обыкновенной волны.

Для Z- среза кристалла кварца, когда поле приложено вдоль X – оси, изменение показателя преломления обыкновенного луча определяется из выражения [297,276]:

$$|\Delta n_0| = \frac{1}{2} n_0^3 r_{11} E_1, \quad (3.8.15)$$

где r_{11} - электрооптический коэффициент, E_1 - поле, приложенное вдоль оси X ., используя выражение 3.8.15 можно оценить поле E_1 по измеренному значению Δn_0 . В рассматриваемой нами геометрии засветки кристалла кварца $\Delta n_0 = 6,3 \cdot 10^{-5}$, электрооптический коэффициент $r_{11} = 3,91 \cdot 10^{-8} \text{ см/В}$, $n_0 = 1,542$ $\lambda = 632,8 \text{ нм}$. Подставляя эти данные в выражение (3.8.15) получаем $E_1 = 4,5 \cdot 10^2 \text{ В/см}$. Поле, генерируемое линейным АФ эффектом в природно-окрашенных кристаллах кварца, достигает значений приблизительно $2 \cdot 10^3 \text{ В/см}$. [160]. Таким образом, в Z – срезах природных кристаллов кварца, с поглощением в примесной области, наблюдается эффект фоторефракции при определенной геометрии засветки. Поля ответственные за эффект фоторефракции формируются вследствие разделения зарядов, обусловленного АФ – эффектом и захвата их на глубокие уровни на границе свет – темнота. Часть примесных уровней в запрещенной зоне кристаллов кварца создается, скорее всего, вакансиями кислорода, так как отжиг этих кристаллов уменьшает АФ – эффект (рис.3.8.4). Длительная кинетика формирования эффекта фоторефракции в природных кристаллах кварца обусловлена, скорее всего, кинетикой формирования объемного поля. Время памяти природных кристаллов кварца будет определяться глубиной залегания примесных уровней и проводимостью кристалла. В заключение надо отметить, что обнаружен интересный эффект, который еще более расширить возможности практического применения природных (окрашенных) кристаллов кварца.

Выводы.

1. Исследование ФР эффекта в Z-срезе кристалла $LiNbO_3 - Fe$ в поляризованном свете показало, что кристалл $LiNbO_3 - Fe$ из одноосного превращается в двуосный под действием полей, формируемых J_x или J_y компонентой АФ эффекта. Надо также отметить, что рассматриваемая геометрия эксперимента исключает влияние пирополя и диффузионный механизм. Расчетное значение $\Delta n_p \approx 1,45 \cdot 10^{-6}$ хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной $\Delta n_o \approx 4 \cdot 10^{-6}$, которая на два порядка меньше, чем в случае распространения излучения перпендикулярно полярной оси кристалла. Таким образом, наблюдаемое оптическое искажение есть следствие линейного электрооптического эффекта за счет поля E , генерируемого компонентами J_x и J_y . Экспериментально наблюдаемое значительное различие Δn_{cm} в зависимости от направления излучения в кристалле, которое не удастся объяснить в рамках модели, учитывающей изменение спонтанной поляризации при фотовозбуждении, хорошо объясняется в рамках модели фотовольтаического эффекта. Проведенные исследования также объясняют эффект перекачки энергии из обыкновенного луча в необыкновенный при поперечном ФР эффекте в $LiNbO_3 - Fe$. Впервые обнаруженный продольный ФР эффект показывает, что поперечный фотовольтаический эффект может быть использован для записи голограмм в Z-срезе кристалла $LiNbO_3 - Fe$.

2. Сравнение экспериментальных и вычисленных значений Δn в сегнетоэлектрике Rb_2ZnBr_4 показывает их близость при низких температурах и сильное расхождение вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Близость значений $\Delta n_{эксп}$ и $\Delta n_{теор}$ вдали от точки Кюри показывает, что фоторефрактивный эффект в Rb_2ZnBr_4 обусловлен АФ эффектом и, следовательно, вдали от фазового перехода температурная зависимость фоторефрактивного эффекта должна определяться температурной

зависимостью $\tilde{E}$ и электрооптических констант. Связь между фоторефрактивным и АФ эффектами подтверждается исследованием кинетики изменения Δn при включении и выключении света, которая определяется максвелловским временем. Расхождение экспериментальных и вычисленных значений фоторефрактивного эффекта Δn вблизи фазового перехода из сегнетоэлектрической в несоразмерную фазу естественно связан с переходом кристалла в полидоменное состояние.

3. Исследование ФР эффекта в природно-окрашенных кристаллах показывает, что в Z – срезах природных кристаллов кварца, с поглощением в примесной области, наблюдается эффект фоторефракции при определенной геометрии засветки. Поля ответственные за эффект фоторефракции формируются вследствие разделения зарядов, обусловленного АФ эффектом и захвата их на глубокие уровни на границе свет – темнота. Часть примесных уровней в запрещенной зоне кристаллов кварца создаются, скорее всего, вакансиями кислорода, так как отжиг этих кристаллов уменьшает АФ – эффект. Длительная кинетика формирования эффекта фоторефракции в природных кристаллах кварца обусловлена, скорее всего, кинетикой формирования объемного поля. Впервые обнаруженный ФР эффект в природных (окрашенных) кристаллах кварца еще более расширяет возможности практического применения этих кристаллов.

Из полученных экспериментальных результатов по исследованию фоторефрактивного эффекта в сегнетоэлектриках и пьезоэлектриках следует, что за фоторефрактивный эффект в средах без центра симметрии в основном ответственен Аномальный фотовольтаический эффект.

ГЛАВА IV

**СВЕТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕТЕРМАЛИЗОВАННЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ
НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА С ФОТОНАМИ И ФОНОНАМИ В
КРИСТАЛЛАХ ZnS и $LiNbO_3: Fe$** **§ 4.1. Влияние длительности освещения на интенсивность
фотолюминесценции монокристаллов ZnS**

Спектр фотолюминесценции монокристаллов ZnS достаточно хорошо изучен. В работе [298] показано, что в чистых нелегированных монокристаллах ZnS стехиометричных или со сверхстехиометрией по металлоиду, в зависимости от состава собственных дефектов в области (440-600) нм есть только две основные полосы голубая 445 нм и зеленая 520 нм. Эти полосы связаны с переходом электронов на глубокие акцепторные уровни, образованные вакансиями цинка или серы. Интенсивность этих полос уменьшается при изменении λ возб. от 410 нм до 460 нм. Нами исследовались нелегированные монокристаллы ZnS , размерами $(2,8 \cdot 3 \cdot 3,5) \text{ мм}^3$ выращенные гидротермальным методом и принадлежащие к кубической модификации.

Изучение спектра фотолюминесценции монокристаллов ZnS проводилось на спектрометре ДФС-24. Данный спектрометр позволяет получать и регистрировать спектры комбинационного, рэлеевского рассеяния и фотолюминесценции в диапазоне от 400 нм до 850 нм. Большой набор постоянных времени и скорости сканирования обеспечивает оптимальные условия для исследования спектров. Принцип действия заключается в следующем: исследуемый образец помещается в осветительную систему и освещается источником возбуждения. Исследуемое излучение или рассеянный свет направляется на входную щель монохроматора и разлагается в спектр, который фокусируется в плоскости выходной щели

монохроматора. Приемником излучения служит ФЭУ-79, с рабочим диапазоном (300÷850)нм. Спектр регистрируется с помощью самописца КСП-4.

Исследуемые монокристаллы ZnS устанавливались в кристаллодержатель и помещались в осветительную систему. В качестве источника возбуждения использовался гелий- кадмиевый лазер ($\lambda=441,4$ нм). Монокристаллы ZnS освещались линейно-поляризованным излучением гелий- кадмиевого лазера в направлении [001], спектр регистрировался в направлении [100] кристалла.

Изучение спектра фотолюминесценции проводилось при изменении длительности освещения кристалла от 18 минут до 217 минут при $T=293K$. Как видно из рисунка 4.1.1, с увеличением длительности освещения кристалла интенсивность фотолюминесценции растет. Интенсивность фотолюминесценции сильно возрастает в течение первых 54 минут, а далее возрастает более медленно. Смещение коротковолнового края спектра фотолюминесценции в сторону более коротких длин волн указывает на то, что при освещении кристаллов ZnS возникают глубокие рекомбинационные уровни, природу возникновения которых предстоит исследовать.

Захват электронов акцепторными уровнями, создаваемыми в запрещенной зоне вакансиями цинка, серы и примесями кислорода, ионизация атомов основного вещества при освещении должно приводить к возникновению микродеформаций в кристалле, так как ZnS обладает пьезоэлектрическими свойствами. Возникновение микродеформаций, скорее всего, связано с локальным влиянием на физические свойства кристалла полей заряженных дефектов и ионизованных атомов основного вещества. Для подтверждения этого предположения нами было проведено зондирования объема кристалла ZnS лазерным излучением. Изучение влияния времени освещения кристалла на интенсивность рэлеевского рассеяния, позволило бы ответить на вопрос, возникают ли при освещении микродеформации в кристаллах ZnS и какова их кинетика образования.

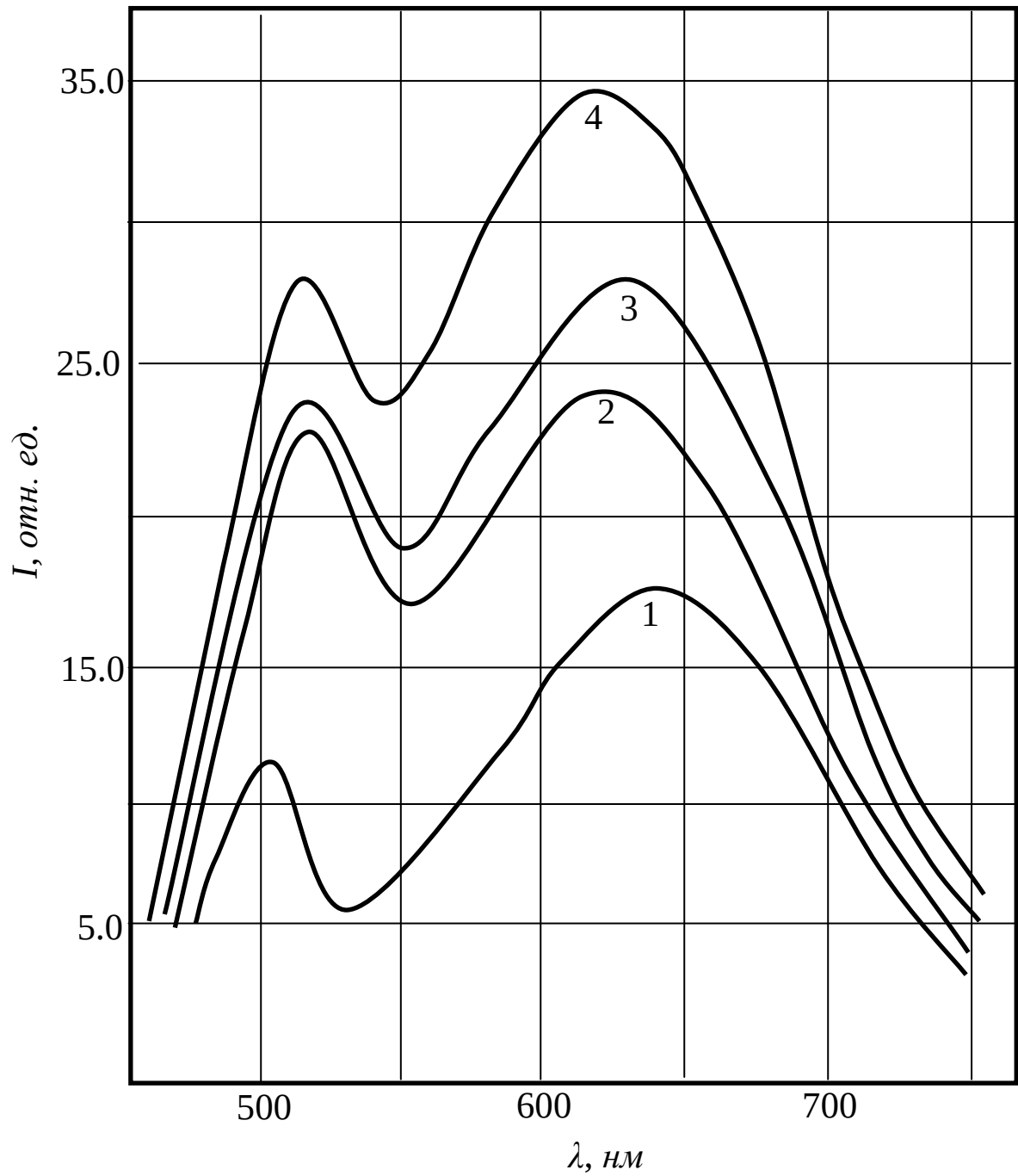


Рис.4.1.1. Спектр фотолюминесценции монокристалла ZnS ($\lambda_{возб} = 441,44 \text{ нм}$) в зависимости от времени освещения (1. $t_1 = 18$ мин.; 2. $t_2 = 72$ мин.; 3. $t_3 = 169$ мин.; 4. $t_4 = 217$ мин.) при $T = 293 \text{ К}$.

§ 4.2. Светоиндуцированное рассеяние света в монокристаллах ZnS .

Нами исследовалось рэлеевское рассеяние света в монокристаллах ZnS кубической модификации. Монокристаллы ZnS , выращенные гидротермальным методом, имели размеры $(2,8 \cdot 3 \cdot 3,5) \text{ мм}^3$. Кристаллы ZnS освещались линейно-поляризованным излучением гелий - кадмиевого лазера ($\lambda = 441,4 \text{ нм}$, $I = 5 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/см}^2$) вдоль оси $[001]$, а интенсивность рассеянного света измерялась вдоль оси $[100]$ т.е. в направлении перпендикулярном оси Z . Плоскость поляризации света, падающего на кристалл, составляла угол $\varphi = 45^\circ$ с осью X кристалла. При такой геометрии опыта направление распространения света и направление фотогальванического тока параллельны в ZnS , то есть квазиимпульс дырки параллелен импульсу фотона [299,24].

Исследование показало, что рассеянный свет состоит из стационарной части, обусловленной рэлеевским рассеянием и переменной, светоиндуцированной части (рис.4.2.1). Интенсивность светоиндуцированного рассеяния зависит от времени освещения кристалла и достигает насыщения за время порядка 60 минут (рис.4.2.1). Из графика, приведенного на рис.4.2.1 видно, что интенсивность рэлеевского рассеяния возрастает почти в четыре раза. Такой значительный рост интенсивности рэлеевского рассеяния указывает на большую концентрацию возникших микродеформаций с размерами сравнимыми с длиной волны облучения ($\lambda = 441,4 \text{ нм}$) кристалла ZnS . Кинетика светоиндуцированного рассеяния света позволяет предположить, что это явление обусловлено возникновением микродеформаций в кристалле ZnS , так как процесс формирования длительный. При неоднородном освещении кубических кристаллов ZnS макроскопические оптические неоднородности, обусловленные полями, генерируемыми фотогальваническим током, не обнаружены. [299].

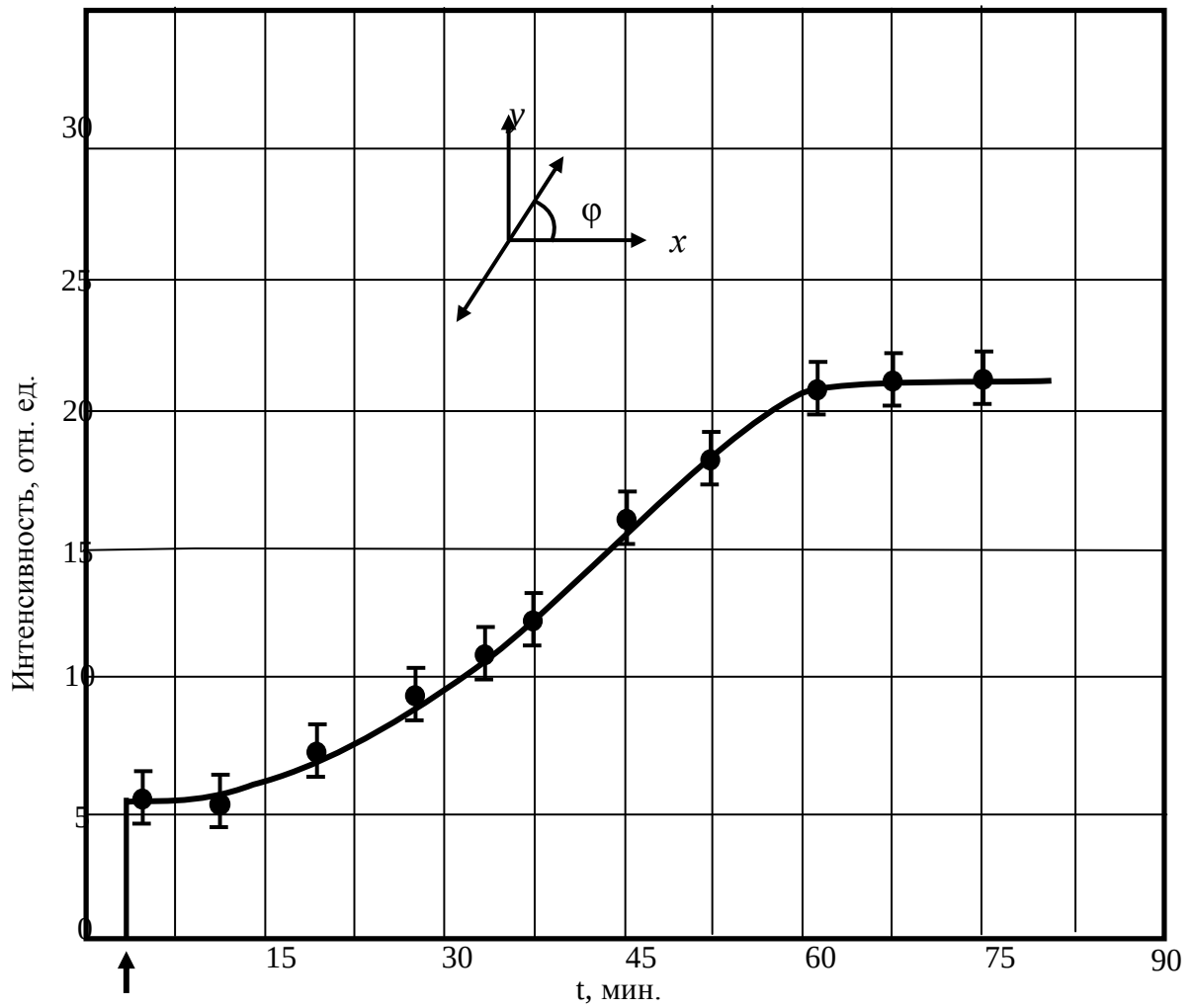


Рис.4.2.1. Кинетика светоиндуцированного рассеяния света

в монокристалле ZnS при освещении его линейно – поляризованным светом ($\lambda = 441,4$ нм, $\varphi = 45^\circ$) в направлении $[001]$.

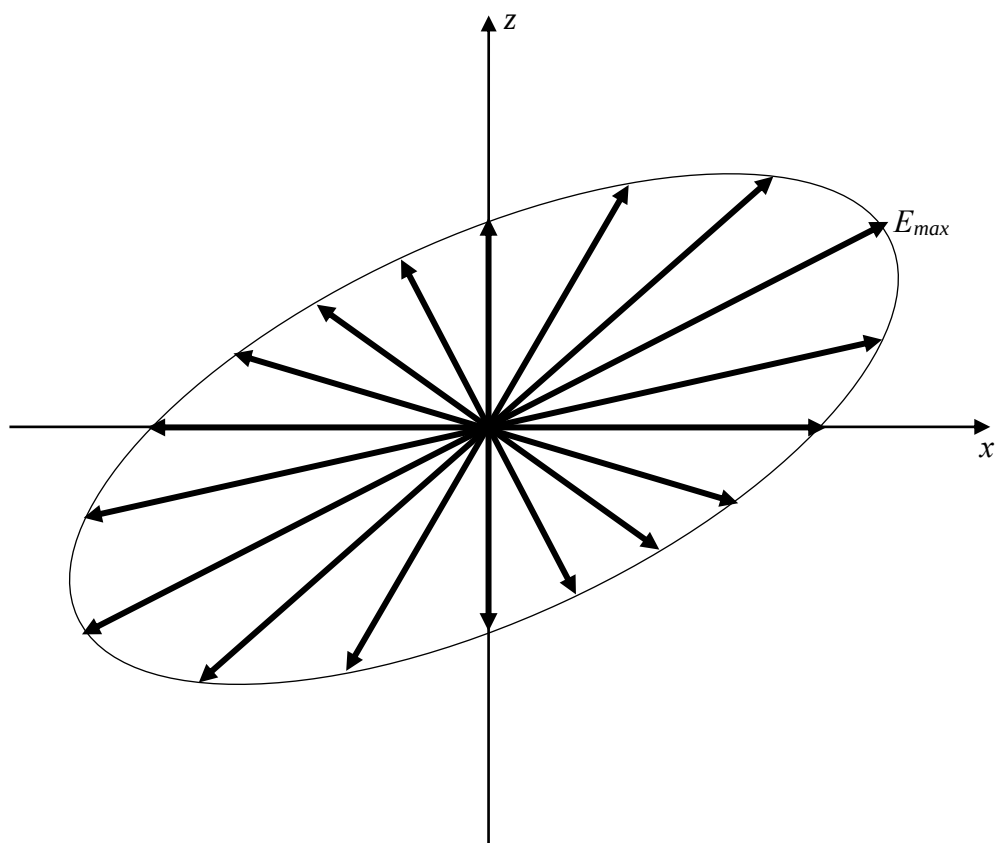


Рис.4.2.2. Поляризация света рассеянного в монокристалле ZnS

Рассеянный свет деполаризован, направление преимущественной поляризации составляет угол $\varphi=67^\circ$ с кристаллографической осью Z кристалла (рис.4.2.2), а степень поляризации $P=38\%$. Деполаризация рассеянного света указывает на то, что форма возникающих микродеформаций несимметрична. Возможно, на формирование формы микродеформаций сказывается то, что в кубических кристаллах ZnS в линейно-поляризованном свете наблюдается фотогальванический эффект [158,24].

Исследуемые кристаллы не были специально легированы, но спектральное распределение коэффициента поглощения указывает на наличие в запрещенной зоне примесных уровней [158]. Поэтому можно предположить, что микродеформации при освещении кристаллов ZnS образуются вследствие ионизации атомов основного вещества, неконтролируемых примесей (Таблица № 1) и в результате изменения заряда вакансий цинка и серы.

Надо так же отметить, что интенсивность рэлеевского рассеяния зависит от взаимной ориентации распространения света и направления фотогальванического тока. Когда импульс фотона и неравновесных нетермализованных носителей антипараллельны, это приводит к росту интенсивности рэлеевского рассеяния [300]. Этот рост интенсивности рэлеевского рассеяния связан с рассеянием фотонов на неравновесных нетермализованных носителях, ответственных за фотогальванический ток.

Из сравнения кинетики роста интенсивности спектра фотолюминесценции (рис.4.1.1) и кинетики светоиндуцированного рассеяния (рис.4.2.1) видно, что они коррелируют. Длительная кинетика роста этих эффектов обусловлена инерционностью процесса формирования микродеформаций в кристаллах.

§ 4.3. Энергия уровней ответственных за линейный фотогальванический эффект в кубических кристаллах ZnS.

В кубическом кристалле ZnS наблюдается линейный фотогальванический эффект зависящий от поляризации света, падающего на кристалл. Изучение спектра фотопроводимости, фотогальванического тока и коэффициента поглощения света нелегированного ZnS показало, что их максимумы не совпадают [301]. Из спектра фотогальванического эффекта следует, что фотогальванический эффект в ZnS носит примесный характер, поэтому представляло интерес определить уровни энергии в запрещенной зоне, ответственные за фотогальванический эффект. Кристаллы ZnS имеют прямую зонную структуру и переходы в этих кристаллах прямые и поэтому коэффициент поглощения в этих кристаллах выражается формулой [59]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^2 \quad (4.3.1)$$

Как видно из (4.3.1) α^2 линейно зависит от энергии кванта света $h\nu$. На рис.4.3.1 приведена зависимость $\alpha^2(h\nu)$. Ширина запрещенной зоны ZnS, определенная из этого графика (рис.4.3.1), равна $E_g=3.59$ эВ ($E_g=3.54$ эВ при $T=300\text{K}$ [266]). Кроме этого из этой зависимости следует, что в зоне проводимости существуют два уровня с энергией $E_1=E_v+(E_g-2.20 \text{ эВ})= E_v+1.39 \pm 0,05$ эВ и уровень $E_2=E_v+(E_g-2.65 \text{ эВ})=E_v+(0,94 \pm 0,05) \text{ эВ}$. Если учесть, что ошибка порядка 0,05 эВ и то, что спектр поглощения снимался при $T=143 \text{ K}$, то уровень E_1 обусловлен присутствием кислорода в кристалле $E_O = (E_v+1,42 \text{ эВ})$, а уровень E_2 соответствует двукратно положительно заряженной вакансии серы в кристалле $E_S = E_v+(1,05 \pm 0,03) \text{ эВ}$ [298]. Уровень $E_{Zn}= E_v+(0,58 \pm 0,03) \text{ эВ}$ созданный однократно заряженной вакансией цинка, который проявляется в спектре фотолюминесценции [298], в спектре поглощения тоже проявляется (рис.4.3.1). В спектре поглощения не проявляются уровни, создаваемые двукратно отрицательно заряженной вакансией цинка и положительной вакансией серы с одним захваченным электроном [298,302].

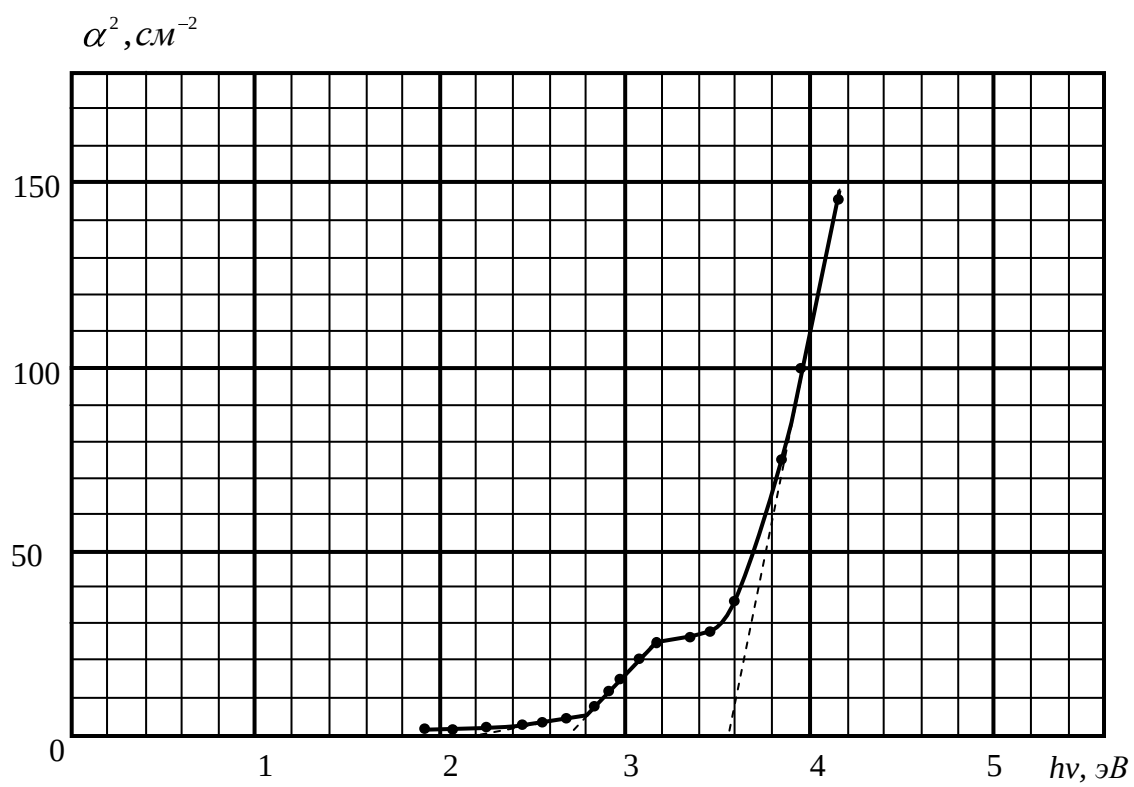


Рис.4.3.1.Спектральная зависимость α^2 для кристалла ZnS при T=143 К

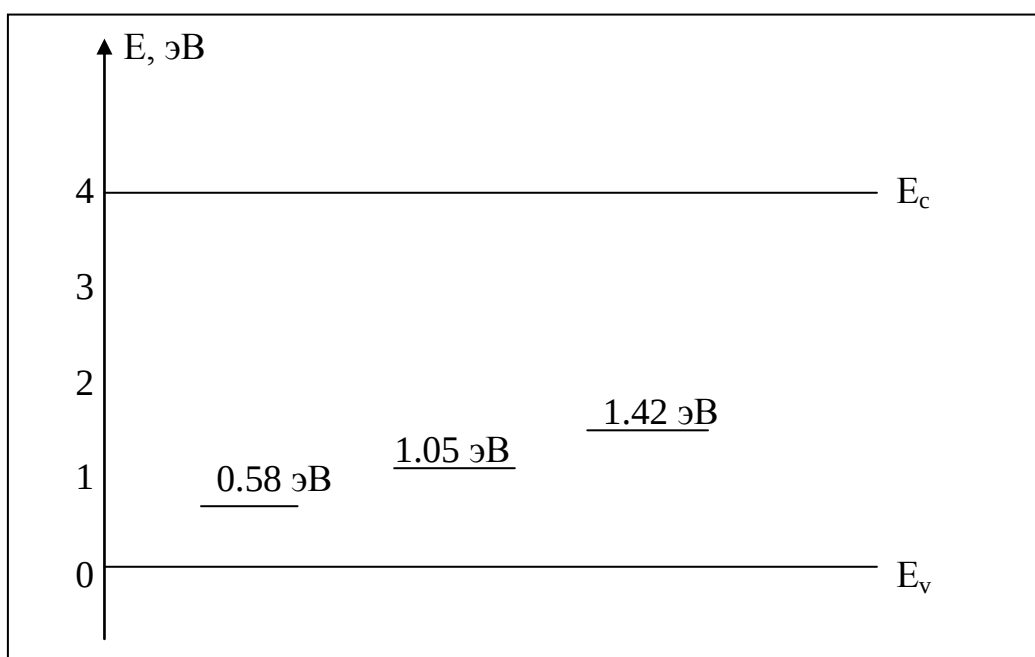


Рис.4.3.2. Энергетическая диаграмма кубического кристалла ZnS p – типа.

Таким образом, спектр фотогальванического эффекта в кристаллах ZnS определяется уровнями, созданными в запрещенной зоне двукратно положительно заряженной вакансией серы, однократно заряженной вакансией цинка и кислородным включением в ZnS.

Экспериментальные результаты показывают, что в запрещенной зоне кубического кристалла ZnS есть три уровня (рис.4.3.2): уровень, связанный с однозарядной вакансией цинка, уровень, связанный с двухзарядной вакансией серы и уровень, связанный с присутствием кислорода в кристалле. Как видно из энергетической диаграммы кристалла ZnS, в кристалле должен изменяться тип носителей заряда, ответственных за фотоэффект в зависимости от длины возбуждающего света. При энергии кванта света $h\nu < 1,0$ эВ ($\lambda > 640$ нм) за фотоэффект будут ответственны неравновесные дырки, а при $h\nu > 2,0$ эВ ($\lambda < 450$ нм) будет преобладать электронный вклад.

§ 4.4. Энергия уровней создаваемых освещением в кубических кристаллах ZnS .

Анализ спектров фотолюминесценции, полученных при различной длительности освещения, позволяет определить энергии уровней создаваемых микродеформациями в запрещенной зоне кубического ZnS. Задача эта усложняется тем, что спектр наблюдаемой фотолюминесценции лежит в области примесного поглощения кубического ZnS [158] и поэтому происходит поглощение излучения в объеме кристалла. Надо отметить, что это поглощение не сильно искажает форму кривой, но, тем не менее, это поглощение надо учитывать.

Разложение на составляющие кривой фотолюминесценции полученной при длительности освещения $t = 18$ минут показывает, что в этот момент в спектре проявляется слабая зеленая полоса и широкая полоса фотолюминесценции, связанная с присутствием в кубическом кристалле ZnS

кислорода. Зеленая полоса с максимумом интенсивности, приходящим на длину волны $\lambda=520$ нм (рис 4.4.1а, кривая 2) соответствует уровню с энергией $E_1=(E_v+0,95 \pm 0,01)\text{эВ}$, создаваемому вакансией серы в ZnS . Максимум интенсивности широкой полосы приходится на длину волны $\lambda=635$ нм (рис 4.4.1 а, кривая 1) и соответствует уровню с энергией $E_2=(E_v+1,42\pm0,01)\text{эВ}$, создаваемому кислородом. Уровень соответствующей вакансии цинка $E_0=(E_v+0,56\pm0,01)\text{эВ}$ в спектре кубического ZnS не проявляется так как $\lambda_{\text{возб}}=441,4$ нм [299,158]. Если мы вычитываем из интенсивностей каждой последующей кривой (рис. 4.1.1) интенсивности предыдущей кривой и построим кривую по этим значениям разности интенсивностей, то мы получим изменение спектра фотолюминесценции за период Δt , не зависящий от поглощения излучения в объеме кристалла. На рис.4.4.1 приведены полученные аналогичным образом спектры излучательной рекомбинации на уровни, создаваемые микродеформациями в запрещенной зоне ZnS , в различные моменты времени засветки кристалла. Разложив, эту разностную кривую на составляющие мы можем по длинам волн, соответствующим максимумам этих составляющих, определить энергию уровней, созданных микродеформациями за этот период. Например, кривую (2-1) на рис 4.4.1 б, равную разности спектральных кривых 1 и 2, полученных соответственно в моменты времени $t = 18$ мин и $t = 72$ мин и характеризующую изменение спектра фотолюминесценции за период $\Delta t = (72-18)$ мин = 54 мин.

Анализ каждого спектра, полученного в последующее время засветки кристалла, таким образом, позволил определить энергии уровней создаваемых микродеформациями в запрещенной зоне кубического ZnS . На рис.4.4.2 представлено распределение уровней, возникших в запрещенной зоне кубического ZnS при длительном его освещении. Как видно из рисунка 4.4.2 за время $\Delta t = 217$ минут микродеформации создают около 10 дополнительных уровней в запрещенной зоне ZnS , максимальная энергия ионизации которых равна $2,74 \text{ эВ}$.

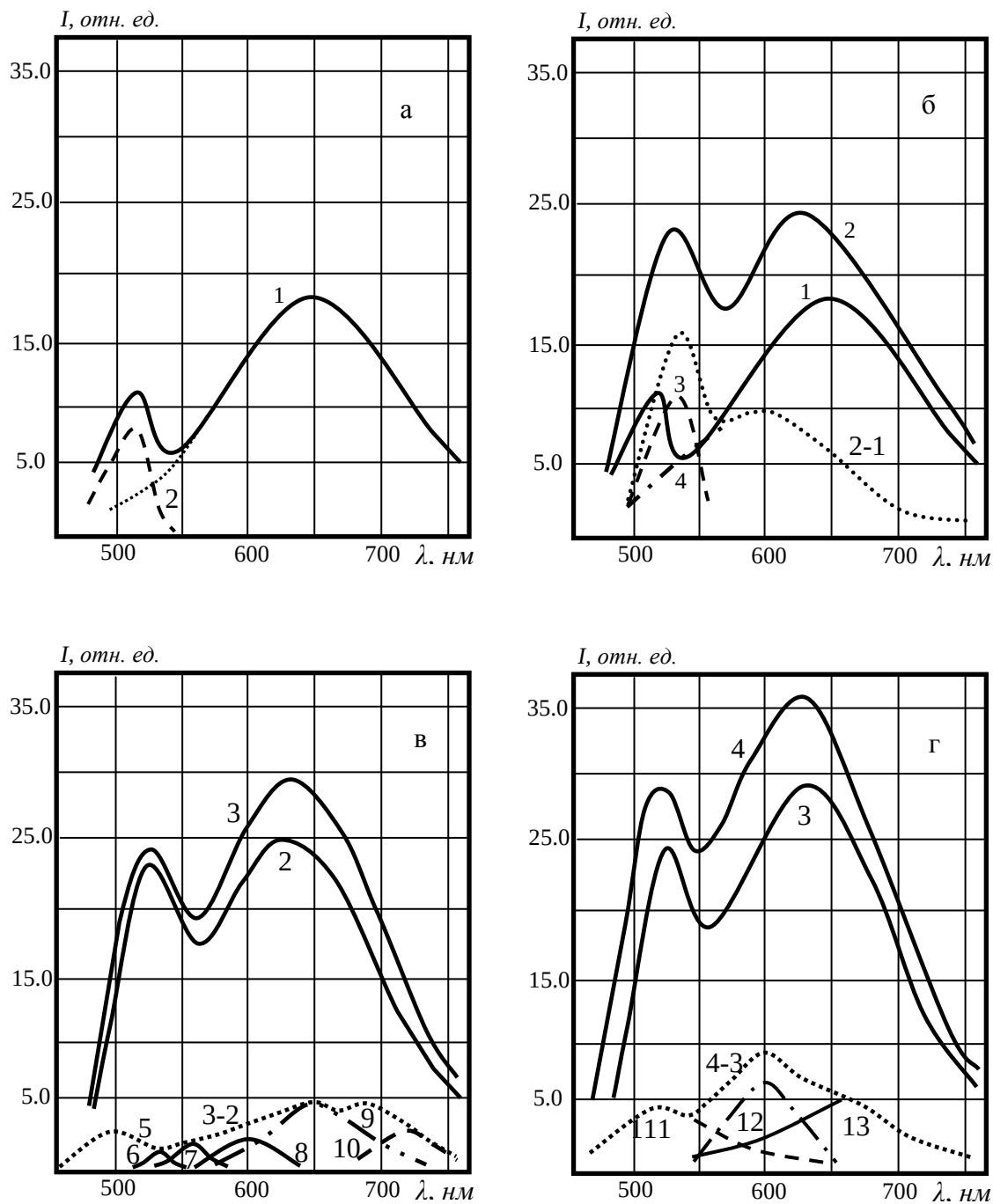


Рис.4.4.1.Спектр фотолюминесценции монокристалла ZnS ($\lambda_{возб} = 441,44$ нм) в зависимости от времени освещения (1. $t_1 = 18$ мин.; 2. $t_2 = 72$ мин.; 3. $t_3 = 169$ мин.; 4. $t_4 = 217$ мин.) при $T = 293$ К.

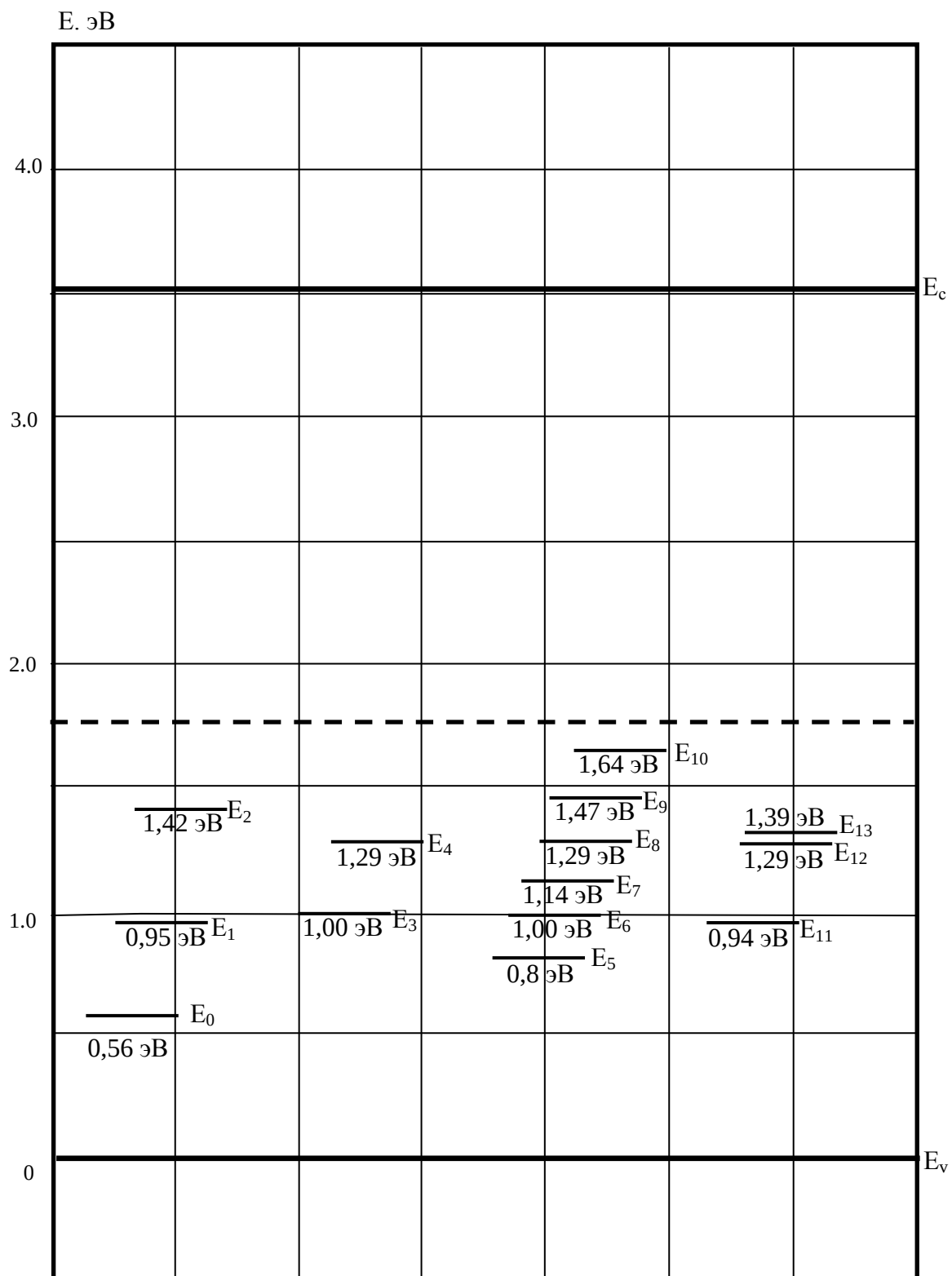


Рис.4.4.2. Уровни, образующиеся в ZnS при длительном освещении ($T = 293$ К, $\lambda_{\text{возб}} = 441,4$ нм., $\Delta t = 217$ мин.)

Самое большое количество уровней возникает в процессе формирования микродеформаций длительностью $\Delta t = 97$ минут, это уровни $E_5 \div E_{10}$ (рис 4.4.2). В начале и в конце процесса формирования микродеформаций число возникших уровней мало. В начале процесса длительностью $\Delta t = 54$ минут - это E_3 и E_4 (рис.4.4.2). В конце процесса длительностью $\Delta t = 48$ минут, когда формирование микродеформаций в основном прекращается, т.е. интенсивность фотолюминесценции (рис. 4.1. 1) и рэлеевского рассеяния (рис.4.2.1) достигает насыщения, число возникших уровней уменьшается – это $E_{11} \div E_{13}$ (рис. 4.4.2). Из кинетики возникновения этих уровней (рис. 4.4.2) видно, что есть уровни например $E_3 = E_6 = 1,00$ эВ, $E_4 = E_8 = E_{12} = 1,00$ эВ с длительной кинетикой формирования, что обусловлено длительностью процесса формирования микродеформаций, ответственных за эти уровни. Например, у уровней E_3 и E_4 период формирования $\Delta t = 97$ мин, а у уровней E_4 , E_8 и E_{12} , $\Delta t = 145$ мин. Механизм обуславливающий такую кинетику формирования этих микродеформаций, не ясен и требует дополнительных исследований.

Интенсивность фотолюминесценции при рекомбинации через ловушки пропорциональна скорости рекомбинации R_n , то есть:

$$I \sim R_n = \gamma_n N_t (1 - f_t)$$

(4.4.1)

где γ - коэффициент рекомбинации, n – концентрация электронов в зоне проводимости, N_t -концентрация ловушек, $f_t = f \ll 1$ – вероятность заполнения ловушек, $(1 - f_t)$ – вероятность того, что рекомбинационная ловушка свободна.

Проведенные исследования показывают, что концентрация рекомбинационных ловушек N_t растет при увеличении длительности освещения кристалла ZnS , вследствие возникновения микродеформаций в кристалле. Рост рекомбинационных ловушек приводит к росту скорости

рекомбинации, соответственно и скорости генерации, что и приводит к росту интенсивности фотолюминесценции в кристаллах ZnS .

§ 4.5. Взаимодействие фотонов с нетермализованными неравновесными носителями заряда в кубическом ZnS .

В высокоомном полупроводнике ZnS , кубической модификации, при температуре жидкого азота обнаружен фотогальванический ток, величина которого линейно убывает с ростом температуры[166]. Авторы работы [167] утверждают, что неравновесные нетермализованные носители заряда, ответственные за фотогальванический эффект в ZnS имеют высокую холловскую подвижность и ее величина не зависит от температуры кристалла. Фотогальванический эффект в ZnS носит примесный характер и исследовался в температурном интервале $(140 \div 300)$ К, а в этом температурном интервале коэффициент поглощения в примесной области практически не меняется[304]. Если учесть, что интенсивность света, падающего на кристалл $I = const.$, коэффициент поглощения света в примесной области $\alpha^* = const$, тогда концентрация неравновесных нетермализованных носителей заряда не зависит от температуры. Исходя из вышеизложенного следует, что физические процессы, обуславливающие уменьшение фотогальванического тока с повышением температуры пока не ясны. Фотогальванический ток наблюдается при освещении монокристалла ZnS линейно-поляризованным светом, причем направление тока зависит от ориентации плоскости поляризации света относительно кристаллографических осей кристалла [158]. При освещении вдоль оси Z кристалла, выражение для фотогальванического тока вдоль оси Z имеет вид:

$$J_z = \frac{1}{2} \alpha^* k_{14} I \sin 2\varphi \quad (4.5.1)$$

где Z - кристаллографическая ось $[001]$, J_z - компонента фотогальванического тока вдоль оси Z , α^* - коэффициент поглощения, I -

интенсивность света, φ - угол между плоскостью поляризации света и осью X .

Выражение (4.5.1) дает возможность, не меняя геометрию эксперимента, менять направление квазиимпульса электрона. Обнаружение взаимодействия фотонов с нетермализованными неравновесными носителями позволило бы оценить энергию последних.

Исследуемый кристалл освещался линейно-поляризованным излучением *He-Cd* лазера ($\lambda = 441,4 \text{ нм}$, $I = 5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$), вдоль оси Z , а интенсивность рэлеевского рассеяния измерялась в направлении оси X , т.е. перпендикулярно оси Z .

На рис.4.5.1,а приведена кинетика рассеянного света, когда фотогальванический ток максимален ($\varphi = 45^\circ$) и его направление совпадает с направлением распространения света в кристалле *ZnS*. Как видно из рис.4.5.1, рассеянный свет состоит из статистической части, обусловленной несмещенным рэлеевским рассеянием и переменной светоиндуцированной части, которая достигает насыщения за время порядка 60 минут.

Когда угол φ между осью X и плоскостью поляризации света, падающего на кристалл, равен 135° , то фотогальванический ток максимален, а его направление, как следует из выражения (4.5.1), не параллельно направлению распространения света. Кинетика рассеянного света, когда $\varphi = 135^\circ$ приведена на рис.4.5.1б. Из графика видно, что несмещенное рэлеевское рассеяние выросло примерно в 6 раз, а светоиндуцированная часть рассеяния практически не меняется.

При освещении кристалла *ZnS* светом с длиной волны $\lambda = 441 \text{ нм}$, ($\alpha^* = 4,1 \text{ см}^{-1}$) и интенсивностью $I = 10^{-2} \text{ Вт/см}^2$ фотопроводимость $\sigma_\phi = 2 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ($T = 300 \text{ K}$) [158].

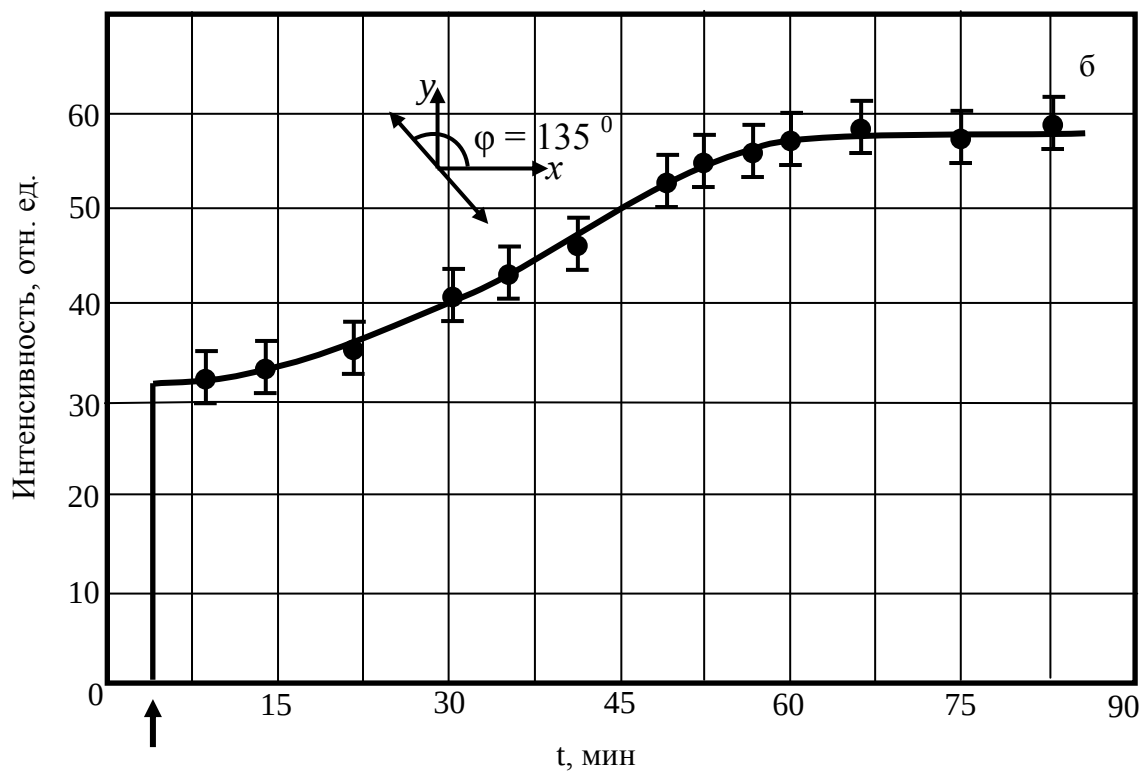
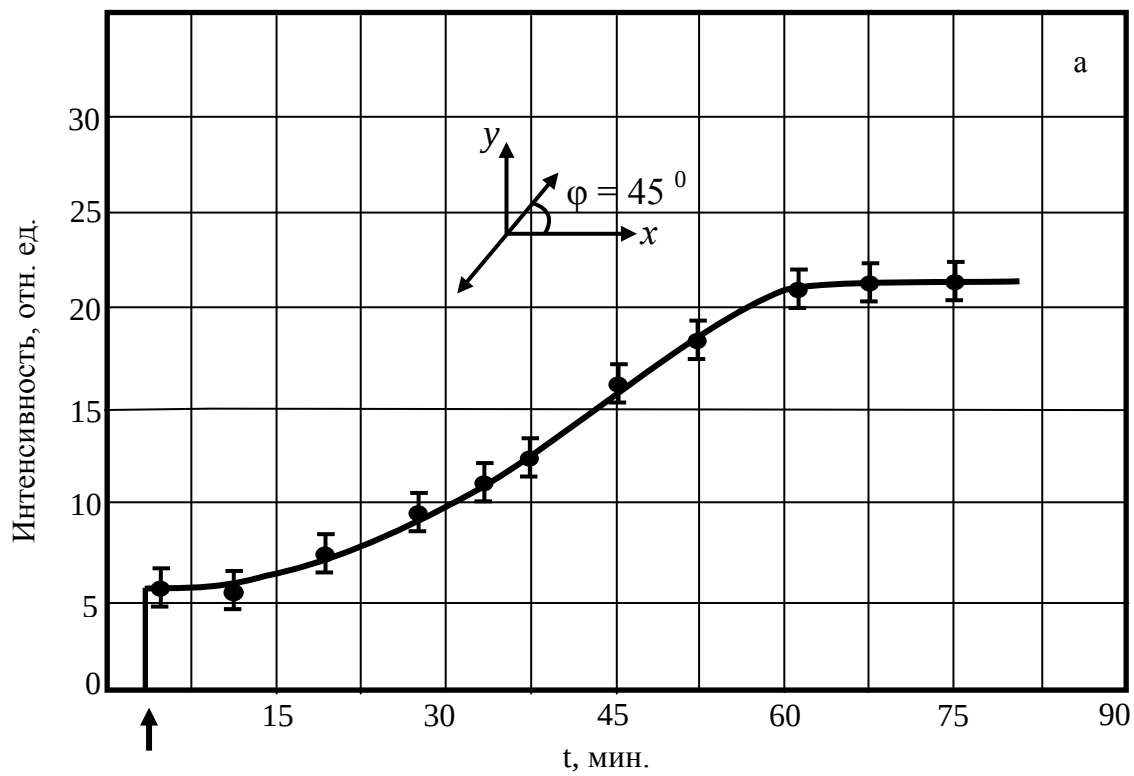


Рис. 4.5.1. Кинетика рассеянного света в направлении $[100]$ ZnS при различном угле φ между плоскостью поляризации света ($\lambda = 441,4$ нм) падающего на кристалл и направлением $[100]$: а) $\varphi = 45^\circ$; б) $\varphi = 135^\circ$.

Подвижность нетермализованных неравновесных носителей заряда, то есть дырок в ZnS равна $\mu = 10^2 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$ [167], а их концентрация настолько мала, что не дает заметного вклада в фотопроводимость [207].

При такой малой концентрации процесс рассеяния фотонов на свободных носителях заряда должен носить одночастичный характер [281]. Таким образом, когда импульс фотона и квазиимпульс неравновесного нетермализованного носителя заряда антипараллельны, мы наблюдаем упругое рассеяние фотонов на нетермализованных неравновесных носителях заряда, перемещающихся с высокой скоростью [167]. Упругое одночастичное рассеяние света на неравновесных нетермализованных носителях заряда возможно в том случае, когда энергия последних $E_n \geq E_\phi$, где E_ϕ - энергия фотона. В нашем случае энергия фотона $E_\phi = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Если предположить, что энергия $E_n = E_\phi = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, то в температурном интервале от 100K до 600K, температурным вкладом в энергию неравновесных нетермализованных носителей заряда можно пренебречь, так как при $\Delta T = 500K$, $k\Delta T = 6,8 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ и значительно меньше E_n . Надо отметить, что рассматриваемый интервал температур значительно больше температурного интервала, в котором исследовалась температурная зависимость фотогальванического тока в ZnS [301].

Полученные результаты позволяют предположить, что энергия нетермализованных неравновесных носителей заряда, ответственных за фотогальванический эффект в кубическом ZnS , не зависит от температуры кристалла в достаточно широком температурном интервале.

§ 4.6. Эффект увлечения фононов нетермализованными неравновесными носителями заряда в $\text{LiNbO}_3: \text{Fe}$.

При однородном освещении кристаллов без центра симметрии, как в примесной, так и в собственной области поглощения, наблюдается фотогальванический эффект[23]. В короткозамкнутых кристаллах это приводит к возникновению стационарного тока, в разомкнутых кристаллах этот эффект приводит к возникновению фотонапряжений, намного превышающих ширину запрещенной зоны кристалла. Фотонапряжения, возникающие в разомкнутых кристаллах, не ограничиваются шириной запрещенной зоны кристалла и растут с ростом освещаемой области кристалла из-за объемного характера фотогальванического эффекта. Направление обычных токов обусловлено либо внешним воздействием, либо пространственной неоднородностью (градиент концентрации, температуры, интенсивности). Фотогальванический ток отличается тем, что направление тока задается не внешним воздействием, а внутренними свойствами симметрии среды. Таким образом, фотогальванический эффект представляет собой генерацию постоянного тока в однородной среде. Фотогальванический эффект возможен не только в полярных средах, но и во всех средах без центра симметрии. В пьезоэлектриках и гиротропных кристаллах он обладает поляризационными свойствами.

В отличие от большинства фотоэлектрических явлений фотогальванический ток создается небольшой концентрацией носителей заряда, неравновесными нетермализованными электронами или дырками. Надо отметить, что ток этот может создаваться и одним типом носителей заряда. За дрейф неравновесных нетермализованных носителей заряда ответственны внутрикристаллические поля и поэтому их энергия должна быть значительно больше энергии равновесных носителей заряда. Оценка энергии этих носителей заряда представляет научный интерес, и поэтому нами была поставлена задача, оценить энергию неравновесных

нетермализованных носителей заряда, изучая их взаимодействие с фононами. Наиболее удобным объектом для этих исследований являются полярные диэлектрики так как, во первых концентрация равновесных носителей заряда в них практически равна нулю, а во вторых внутрикристаллические поля, ответственные за дрейф неравновесных нетермализованных носителей заряда большие и, следовательно, энергия этих носителей заряда должна быть достаточно большой. В качестве такого объекта был выбран ниобат лития с примесью железа. В пирозлектрике $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ наблюдается линейный фотогальванический эффект как в естественном [23], так и в поляризованном свете [145]. При освещении однородным естественным светом в направлении [001] кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ течет фотогальванический ток, противоположный направлению спонтанной поляризации кристалла $\vec{P}_s$. Вклад неравновесных электронов и дырок в фотогальванический эффект зависит от длины волны света. Максимум плотности фотогальванического тока наблюдается при $\lambda=420$ нм[23]. Исследуемый кристалл освещался естественным светом, и мы предполагаем, что основной вклад в ток ФГЭ дают неравновесные нетермализованные электроны. Токами, возникающими из-за наличия градиента температуры кристалла, можно пренебречь, так как концентрация равновесных электронов в таком высокоомном кристалле как LiNbO_3 ($T=400$ К, $\rho=5 \cdot 10^8$ Ом / см [254]) практически равна нулю.

Перенос тепловой энергии в твердом теле осуществляется свободными носителями заряда и фононами. Если обозначить через κ_e – теплопроводность, обусловленную движением равновесных электронов или дырок, а через κ_L – теплопроводность, обусловленную колебанием кристаллической решетки твердого тела, то полный коэффициент теплопроводности κ твердого тела равен:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e \quad (4.6.1)$$

Еще одним преимуществом выбора в качестве объекта исследования кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ является то, что это диэлектрик, а в диэлектриках $\kappa_L \gg \kappa_e$ и поэтому в этих кристаллах преобладает фононный механизм

электропроводности. Коэффициент теплопроводности κ исследуемых кристаллов измерялся вдоль кристаллографической оси кристалла [001] калориметрическим методом [282] (рис.2.5.2). Температура нагревателя термостатировалась с помощью блока электроники с разрешением 0,1К и изменялась в пределах (0÷493)К. Датчиком температуры служит диод, принцип работы которого основан на пропорциональности напряжения на диоде температуре диода., при протекании через него фиксированного тока I. Коэффициент пропорциональности используемых диодов равен:

$$\beta = \frac{dU}{dT} = -2 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1} \quad (4.6.2)$$

Ошибка при измерении температуры датчиком не более 2К, при измерении приращении температуры по разности показаний от одного из датчиков не более 2% измеряемого приращения. Секундомер, предназначенный для измерения интервалов времени имеет разрешение 0,01с.

Исследуемый кристалл $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, устанавливается на плите и прижимался к ней калориметром с помощью стержня и двух пружин (рис.2.5.2).

Расчет коэффициента теплопроводности проводился по формуле [8]

$$\kappa = C \frac{dT/dt}{S(T_1 - T_2)} h, \quad (4.6.3)$$

где C – теплоемкость калориметра ($C=125$ Дж/К), dT/dt – скорость изменения температуры калориметра, h – толщина кристалла в направлении оси [001], S – площадь соприкосновения кристалла с калориметром, T_1 – температура печи, T_2 – температура калориметра. Если измерить коэффициент теплопроводности κ освещаемого кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ в направлении [001] при градиенте температуры $\text{grad } T \uparrow \uparrow \vec{P}_s$ и $\text{grad } T \downarrow \uparrow \vec{P}_s$, то его величина может оказаться разной, так как импульс неравновесных нетермализованных электронов, ответственных за фотогальванический эффект, всегда направлен вдоль спонтанной поляризации $\vec{P}_s$ (рис.4.6.1.) и при $\text{grad } T \uparrow \uparrow \vec{P}_s$ импульс фононов параллелен импульсу электрона (рис.4.6.2 а), а

при $grad\ T \downarrow \uparrow \vec{P}_s$ импульс фонона антипараллелен импульсу электрона (рис. 4.6.2,б). Нами измерены значения коэффициента теплопроводности α кристалла $LiNbO_3$ чистых и легированных железом (0,03 масс.%) в интервале температур от 298 К до 373 К при $grad\ T \uparrow \uparrow \vec{P}_s$ и $grad\ T \downarrow \uparrow \vec{P}_s$ при освещении кристаллов естественным светом с интенсивностью $I=2.3 \cdot 10^{-3}$ Вт/см². В нелегированных кристаллах численное значение α не зависит от взаимной ориентации $grad\ T$ и $\vec{P}_s$. С ростом концентрации Fe в $LiNbO_3$ α растет за счет примесного вклада в теплопроводность и его значение при освещении зависит от взаимной ориентации $grad\ T$ и $\vec{P}_s$. Исследуемые образцы имели концентрацию Fe – 0,03 масс.% и Fe – 0,06 масс.%. Наибольший вклад в теплопроводность дает концентрация Fe – 0,06 масс.%. Графики температурной зависимости коэффициента теплопроводности α полученные для $LiNbO_3: Fe$ (0,03 масс.%) для рассматриваемых двух случаев приведены на рис.6.4. Как видно из графиков величина коэффициента теплопроводности α при $grad\ T \downarrow \uparrow \vec{P}_s$ то есть когда импульс фонона и электрона антипараллельны (рис.4.6.3, график №2) меньше, чем в случае, когда их импульсы параллельны (рис. 4.6.3, график №1). Разница величин α в этих двух случаях растет с ростом температуры кристалла, то есть с уменьшением потока фононов от горячего конца кристалла к холодному и начиная с 323 К эта разница не меняется (рис. 6.2.3). Наблюдаемое в эксперименте изменение разницы величин α с ростом температуры кристалла, скорее всего, связана с тем, что концентрация неравновесных нетермализованных электронов мала и поэтому их влияние проявляется только при уменьшении потока фононов.

Для выяснения природы влияния неравновесных нетермализованных электронов на величину коэффициента теплопроводности кристалла $LiNbO_3: Fe$, прежде всего надо оценить их энергию. Рассчитаем число электронов проходящих через единицу площади S , перпендикулярной спонтанной поляризации кристалла $\vec{P}_s$, за единицу времени.

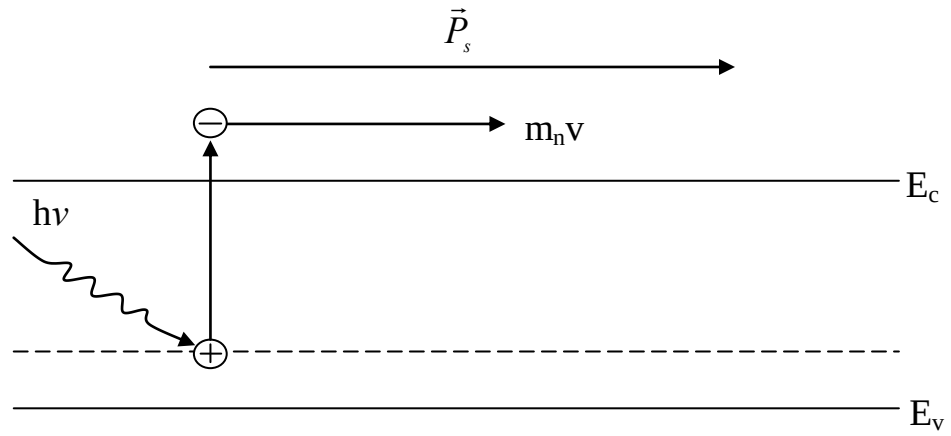


Рис.4.6.1. Схема возбуждения электронов с примесного уровня.

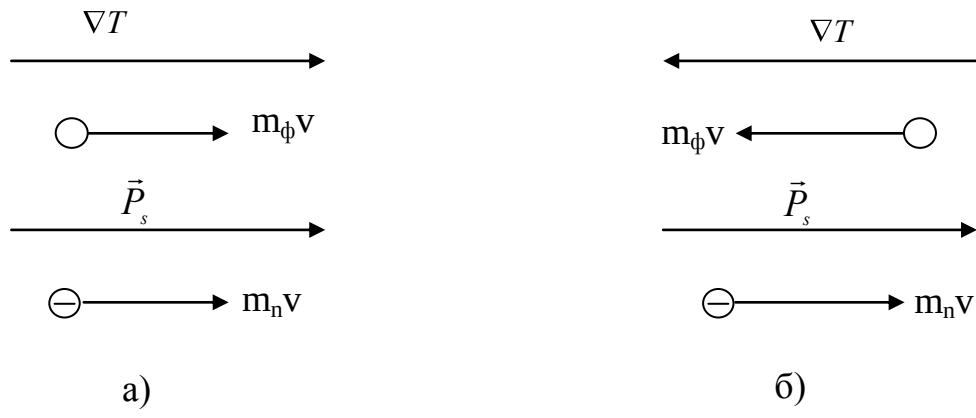


Рис.4.6.2. Схема ориентации импульсов фонона и неравновесных нетермализованных электронов: а – $\text{grad } T \uparrow \uparrow \vec{P}_s$, б – $\text{grad } T \downarrow \uparrow \vec{P}_s$

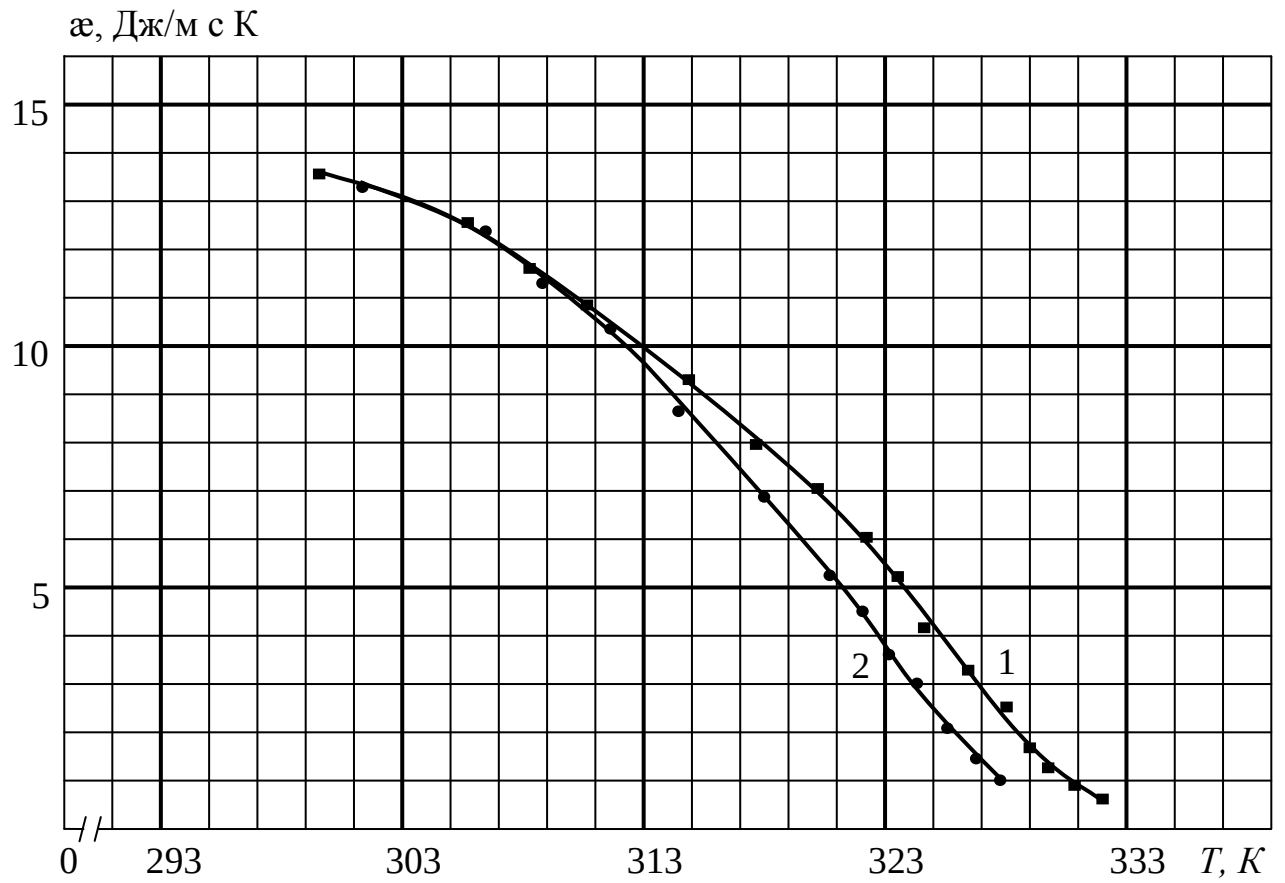


Рис. 4.6.3. Зависимость коэффициента теплопроводности κ от температуры кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ для двух случаев: ■ – импульсы фононов и электронов параллельны, ● – импульсы фононов и электронов антипараллельны.

Исходя из определения плотности электрического тока, для числа неравновесных нетермализованных электронов N , проходящих через единицу площади S , перпендикулярной спонтанной поляризации кристалла $\vec{P}_s$ (рис.4.6.4), за единицу времени t можно записать:

$$N = \frac{n}{S \cdot t} = \frac{j}{e}, \quad (4.6.4)$$

где j – плотность фотогальванического тока при данной интенсивности освещения кристалла, e – заряд электрона. В нашем случае интенсивность света освещающего исследуемый кристалл равна $I=2,4$ Вт/см², а для этой интенсивности плотность фотогальванического тока в исследуемых кристаллах равна $j= 16,1 \cdot 10^{-9}$ А/см². Тогда для числа электронов N получаем:

$$N = \frac{j}{e} = \frac{16,1 \cdot 10^{-9} \text{ А/см}^2}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ К}} = 1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \quad (4.6.5)$$

Для оценки энергии электронов необходимо определить энергию, переносимую N неравновесными нетермализованными электронами. Исходя из определения коэффициента теплопроводности α , можно найти количество теплоты, которое переносится за единицу времени через единицу поперечного сечения в направлении $[001]$ и оно равно:

$$Q/S \cdot t = \alpha \Delta T/h, \quad (4.6.6)$$

где ΔT – разность температур на гранях кристалла, h – толщина кристалла в направлении в котором измеряется коэффициент теплопроводности.

Суммарный коэффициент теплопроводности кристалла, когда импульсы электрона и фонона параллельны, равен сумме решеточного и электронного вклада в теплопроводность:

$$\alpha_1 = \alpha_L + \alpha_{\text{нет}} \quad (4.6.7)$$

В случае, когда импульсы электрона и фонона антипараллельны:

$$\alpha_2 = \alpha_L - \alpha_{\text{нет}} \quad (4.6.8)$$

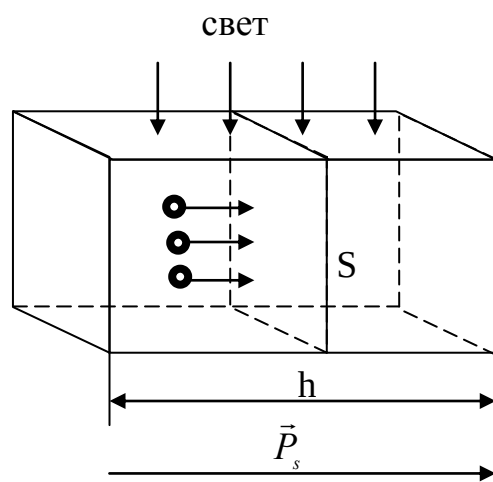


Рис.4.6.4. Схема геометрии эксперимента по изучению электрон –
фононного взаимодействия в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$.

Используя формулы (4.6.7) и (4.6.8) можно найти вклад неравновесных нетермализованных электронов в теплопроводность:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 2\alpha_{\text{нет}}, \quad \text{или} \quad \alpha_{\text{нет}} = (\alpha_1 - \alpha_2)/2. \quad (4.6.9)$$

Разница величин коэффициентов теплопроводности в этих двух случаях как видно из рис. 4.6.3 становится максимальным при 323 К и она равна $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ Вт/см·К, тогда $\alpha_{\text{нет}} = 0,8 \cdot 10^{-2}$ Вт/см·К при $T = 323$ К и $\Delta T = 57$ К. Зная $\Delta\alpha$ можно рассчитать количество энергии, переносимое неравновесными нетермализованными электронами за единицу времени через единицу поперечного сечения кристалла:

$$\frac{Q}{S \cdot t} = \frac{\alpha \cdot \Delta T}{h} = \frac{0,8 \cdot 10^{-2} \cdot 57}{5 \cdot 10^{-1}} = 91,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Дж}}{\text{с} \cdot \text{см}^2} \quad (4.6.10)$$

Полученное значение энергии позволяет найти энергию одного неравновесного нетермализованного электрона, и она равна:

$$E_e = \frac{Q}{NS \cdot t} = \frac{91,2 \cdot 10^{-2}}{3,75 \cdot 10^{11}} = 2,43 \cdot 10^{-12} \text{ Дж} \quad (4.6.11)$$

Если оценить тепловой вклад в энергию неравновесных нетермализованных электронов в интервале температур (273÷1273) К (температура плавления кристалла $T_{\text{пл}} = 1387$ К), он равен $\Delta T = 1000$ К, $k\Delta T = 1,38 \cdot 10^{-20}$ Дж. Расчет теплового вклада в энергию неравновесных нетермализованных электронов в интервале температур (273÷1273) К, который значительно больше интервала температур, в котором мы провели исследования (273÷373) К показывает, что тепловой вклад в энергию неравновесных нетермализованных электронов значительно меньше их энергии.

$$k\Delta T = 1,38 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \ll E_e = 2,43 \cdot 10^{-12} \text{ Дж} \quad (4.6.12)$$

Таким образом, тепловым вкладом в энергию неравновесных нетермализованных электронов в исследуемом интервале температур можно пренебречь, так как их энергия не зависит от температуры кристалла.

Исходя из выше изложенного, можно сделать следующий вывод: наблюдаемая разница в величине коэффициента теплопроводности α , когда импульс фонона и электрона параллельны и в случае, когда их импульсы

антипараллельны, не связана с тепловым вкладом неравновесных нетермализованных электронов в теплопроводность, а обусловлена эффектом увлечения фононов электронами, когда их импульсы антипараллельны.

Выводы к главе IV.

1. Таким образом, проведенные исследования показывают, что фотоиндуцированное рассеяние в кубических кристаллах ZnS обусловлено возникновением микродеформаций при освещении кристалла, вследствие изменения заряда вакансий цинка и серы, ионизации атомов основного вещества, атомов кислорода и возможно атомов неконтролируемых примесей. Рост же интенсивности фотолюминесценции при увеличении длительности освещения кубических кристаллов ZnS , обусловлен ростом концентрации рекомбинационных уровней, создаваемых микродеформациями в запрещенной зоне кристалла.
2. Из полученных экспериментальных результатов по взаимодействию неравновесных нетермализованных носителей заряда с фотонами и фононами следует, что неравновесные нетермализованные носители заряда имеют энергию, значительно превышающую энергию равновесных термализованных носителей заряда и тепловой вклад в энергию носителей заряда в исследуемом интервале температур. Энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда не зависит от температуры исследуемых кристаллов вплоть до температуры фазового перехода из асимметричной фазы в centrosymmetric, так как она значительно больше теплового вклада.

ГЛАВА V

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ РАССЕЯНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НЕТЕРМАЛИЗОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ С КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

§ 5.1. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на акустических колебаниях в кристаллах без центра симметрии с кубической структурой

Взаимодействие, как электрона, так и дырки с колебаниями решетки кристалла может происходить двояким образом [59]:

а) носитель заряда передает часть своей энергии решетке, а колебание с частотой ω_q увеличивает свое число на единицу. В результате рассеяния носителя заряда на колебаниях решетки образуется фонон с энергией ω_q и квазиимпульсом $Q = \hbar q$, где Q есть импульс, приобретенный решеткой, и число фононов возрастает на единицу.

б) энергия носителя заряда при взаимодействии с решеткой кристалла увеличивается, квантовое число определенного нормального колебания с частотой ω_q уменьшается на единицу. При таком процессе исчезает фонон с энергией ω_q и квазиимпульсом $Q = \hbar q$ и число фононов уменьшается на единицу. В любом из этих процессов электрон сталкивается с фононом и обменивается с ним энергией и квазиимпульсом. Такие процессы рассеяния носителей заряда в кристаллах называются однофононными. В кристаллах возможны процессы рассеяния носителей заряда, в которых происходит поглощение или испускание более одного фонона, но их вероятность мала.

Рассмотрим процесс рассеяния электронов на колебаниях решетки. Предположим, что электрон до столкновения с фононом имел волновой вектор k и энергию $E(k)$, а после столкновения его волновой вектор стал k' и

энергия E' . Энергия фонона, который испускается или поглощается, в этом процессе пусть равна $\hbar\omega_q$, а волновой вектор q . При взаимодействии электрона с фононом должен выполняться закон сохранения энергии и квазиимпульса.

При поглощении фонона электроном они запишутся следующим образом:

$$E' = E + \hbar\omega_q; \quad (5.1.1)$$

$$k' = k + q, \quad (5.1.2)$$

и число фононов при этом уменьшается на единицу.

При испускании фонона электроном:

$$E' = E - \hbar\omega_q \quad (5.1.3)$$

$$k' = k - q \quad (5.1.4)$$

и число фононов увеличивается на единицу.

Рассеяние носителей заряда может быть упругим и неупругим. Вид рассеяния определяется значением относительного изменения энергии δ электрона за одно столкновение

$$\delta = \frac{E' - E}{E} = \frac{\Delta E}{E} \quad (5.1.5)$$

или за единицу времени.

$$A = \frac{\Delta E}{\tau} = \frac{E \cdot \delta}{\tau} \quad (5.1.6)$$

В случае изотропного и упругого рассеяния $\delta \ll 1$ и в этом случае среднее время рассеяния τ имеет смысл времени релаксации системы по импульсу, а $\tau_E = \tau / \delta$ - времени релаксации по энергии.

Наиболее простой для проведения расчетов процесс рассеяния электронов – это рассеяние электронов в атомном полупроводнике кубической структуры. Энергетическая схема атомного полупроводника кубической структуры изображена на рис.5.1.1, где a - постоянная решетки в отсутствии деформации. Предположим, что зона проводимости

рассматриваемого кристалла простая и энергия электрона в зоне проводимости равна:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (5.1.7)$$

В кубических кристаллах изменение объема кристалла происходит только при прохождении продольных волн, которые являются волнами сжатия и растяжения, так как поперечные волны в твердом теле представляют собой волны деформации сдвига. Сжатие кристалла, сопровождающееся уменьшением постоянной решетки a , приводит к смещению нижнего края зоны проводимости вверх, а верхнего края валентной зоны – вниз, что следует из рисунка 5.1.1. В результате ширина запрещенной зоны увеличивается. При растяжении, приводящем к увеличению постоянной решетки a , ширина запрещенной зоны уменьшается. Таким образом, в атомном полупроводнике кубической структуры локальная деформация, создаваемая продольной акустической волной, приводит к волнообразному изменению дна зоны проводимости и потолка валентной зоны (рис.5.1.2) [59]. Поэтому движущийся в зоне проводимости электрон или дырка в валентной зоне, сталкиваясь с волной смещения, обусловленной тепловыми колебаниями решетки, будут рассеиваться на продольных колебаниях.

Можно показать, что это рассеяние упругое и происходит на длинноволновых колебаниях. Закон сохранения энергии с учетом выражений (5.1.1)-(5.1.4) и (5.1.7) запишется в виде:

$$\frac{\hbar^2 \cdot k'^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 (\vec{k} + \vec{q})^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \pm \hbar \omega_q \quad (5.1.8)$$

Из выражения (5.1.8) получаем:

$$q^2 \pm 2kq \mp \frac{2m^*}{\hbar} \omega_q = 0 \quad (5.1.9)$$

где θ – угол между направлениями векторов $\vec{k}$ и $\vec{q}$ (рис.5.1.3) при рассеянии на тепловых колебаниях решетки.

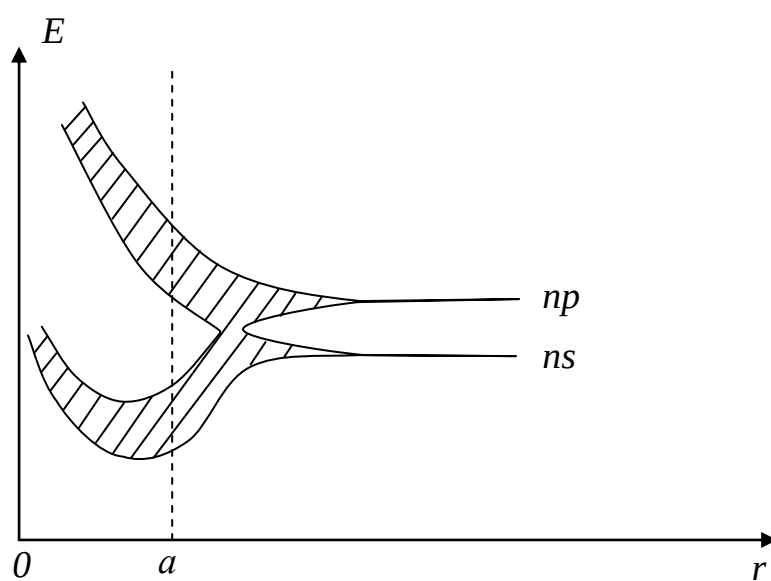


Рис. 5.1.1. Энергетическая схема атомного полупроводника кубической структуры [59].

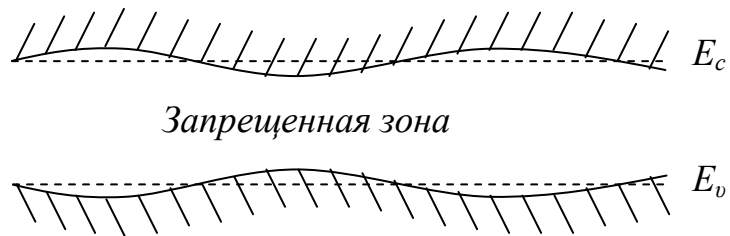


Рис.5.1.2 Изменение энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны атомного полупроводника кубической структуры под воздействием продольных акустических колебаний решетки [59].

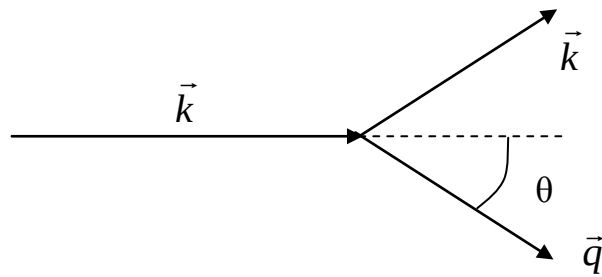


Рис. 5.1.3. Изменение вектора $\vec{k}$ электрона при рассеянии на тепловых колебаниях решетки.

В выражении (5.1.9) знак плюс относится к поглощению, а минус – к случаю испускания фонона. Предположим, что носители заряда взаимодействует только с длинноволновыми акустическими фононами, тогда $\omega_q = v_{\text{зв}} \cdot q$, где $v_{\text{зв}}$ - скорость распространения продольной звуковой волны. Учитывая это и решая уравнение (5.1.9) получим:

$$q = \mp 2k \cos \theta \pm \frac{2m^* v_{\text{зв}}}{\hbar}. \quad (5.1.10)$$

Средняя энергия $\langle E \rangle$ равновесных электронов равна:

$$\langle E \rangle = kT = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (5.1.11)$$

из выражения (5.1.11) найдем:

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^* kT} \quad (5.1.12)$$

Оценим второе слагаемое по сравнению с первым в выражении (5.1.10), разделив его на выражение (5.1.12).

$$\frac{m^* v_{\text{зв}}}{\hbar k} = \sqrt{\frac{m^* v_{\text{зв}}^2}{2kT}} = \sqrt{\frac{T_{\text{кр}}}{T}} \quad (5.1.13)$$

где $T_{\text{кр}} = \frac{m^* v_{\text{зв}}^2}{2k}$. Если принять $v_{\text{зв}} = 3 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $m^* = 10^{-30} \text{ кг}$, а $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, то

получаем $T_{\text{кр}} = 1 \text{ К}$. При температурах намного превышающих 1 К вторым слагаемым в выражении (5.1.10) можно пренебречь по сравнению с первым и записать для волнового вектора q фонона[59]:

$$q = \mp 2k \cos \theta \quad (5.1.14)$$

Как видно значение волнового вектора q зависит от θ и может принимать значения от $q_{\text{min}} = 0$, до $q_{\text{max}} = 2k$, то есть в среднем меняться на k . При температуре кристалла $T = 300 \text{ К}$ значение волнового вектора электрона $k = 10^9 \text{ м}^{-1}$ и волновой вектор q может принимать значения от 0 до $2 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}$, что соответствует изменению энергии фонона от 0 до $\hbar \omega_q = \hbar v_{\text{зв}} \cdot q = \hbar v_{\text{зв}} \cdot k = 3,16 \cdot 10^{-22} \text{ Дж} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$. При комнатной температуре

энергия электронов $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = 5,5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$, тогда отношение энергии фонона к энергии равновесного электрона равно:

$$\frac{\hbar \omega_q}{E} = 6 \cdot 10^{-2} \ll 1. \quad (5.1.15)$$

Так как энергия фононов значительно меньше энергия электронов в выражении (5.1.8) можно не учитывать энергию фонона и законы сохранения энергии и квазиимпульса принимают вид:

$$E' = E, k' = k \quad (5.1.16)$$

Из (5.1.15) следует, что рассеяние равновесных электронов на длинноволновых акустических фононах упругое.

Значение волнового вектора q_0 соответствующего самым коротким акустическим фононам по теории Дебая равно: $q_0 = \left(\frac{6\pi^2}{a^3} \right)^{1/2} \approx 10^{11} \text{ м}^{-1}$ [59].

Максимальное значение $q_{\text{max}} = 10^9 \text{ м}^{-1}$ волнового вектора фонона возникающего или исчезающего при рассеянии равновесных электронов на акустических фононах значительно меньше q_0 , следовательно, рассеяние происходит на длинноволновых фононах с поглощением или излучением фонона с $q = k$.

Таким образом, рассеяние равновесных электронов в атомных кристаллах кубической структуры происходит на длинноволновых продольных акустических колебаниях решетки и это упругое рассеяние. При низких температурах, то есть при температурах близких к $T_{\text{кр.}} = 1 \text{ К}$, когда энергия равновесных электронов E сравнима с энергией продольных акустических колебаний, энергией фонона в выражении (7.1.8) нельзя пренебречь. В этом случае столкновение электрона с фононом будет неупругим.

При энергии электрона $E \gg \hbar \omega_q$ то есть $T \gg T_{\text{кр.}}$ выражение для расчета среднего времени рассеяния равновесных электронов, рассеянных на длинноволновых продольных акустических колебаниях имеет вид[59,305]:

$$\langle \tau_A \rangle = \frac{3\hbar^4 C_{II}}{4\sqrt{2\pi} m_n^* C^2 N a^3 (\kappa T) E^{1/2}}, \quad (5.1.17)$$

где C_{II} – модуль упругости кристалла, m_n^* – эффективная масса равновесных электронов, N – концентрация атомов основного вещества, a – параметр решетки, C – постоянная имеющая размерность энергии и характеризующая интенсивность взаимодействия электронов с акустическими колебаниями решетки, E – энергия равновесных электронов и ее можно для равновесных электронов считать равной κT .

Тогда подвижность равновесных электронов можно рассчитать по формуле:

$$(\mu_n)_A = \frac{e}{m_n^*} \langle \tau_A \rangle, \quad (5.1.18)$$

где e – заряд электрона.

С учетом констант и величин, характеризующих кристалл выражение (5.1.18) можно переписать в следующем виде:

$$(\mu_n)_A = \frac{A}{C^2} C_{II} T^{-3/2}, \quad (5.1.19)$$

где A – постоянная зависящая от характеристик кристалла и эффективной массы носителей заряда.

При изучении рассеяния на акустических колебаниях неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за фотогальванический эффект в средах без центра симметрии нужно учесть, что их энергия значительно больше энергии равновесных носителей заряда κT при данной температуре [24], поэтому их называют нетермализованными. Энергия неравновесных нетермализованных носителей $E_n \neq f(T)$ и $E_n \gg \kappa T$ при низких и при высоких температурах, тогда E_n заведомо больше энергии $\hbar \omega_q$ продольных акустических колебаний и их столкновение с фононами будет упругим. Если учесть, что в кристаллах тензор эффективной массы определяется симметрией структуры кристалла и величиной кристаллического поля, то можно предположить, что в данном кристалле без

центра симметрии эффективная масса равновесных и неравновесных нетермализованных носителей заряда одинаковы. Из этого следует, что среднее время релаксации неравновесных нетермализованных электронов можно рассчитать по формуле (5.1.15) заменив в ней энергию равновесных электронов E на E_n , C на C_n :

$$\langle \tau_{n\phi} \rangle_A = \frac{3\hbar^4 C_{II}}{4\sqrt{2\pi} n_n^* \frac{3}{2} C_n^2 N a^3 (kT) E_n^{1/2}} \quad (5.1.20)$$

С учетом констант характеризующих кристалл и учитывая, что $E_n = \text{const}$, выражение для расчета подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда в кубических кристаллах примет вид:

$$(\mu_{n\phi})_A = \frac{B}{C_n^2} C_{II} T^{-1}, \quad (5.1.21)$$

где B – постоянная величина зависящая от характеристик кристалла, эффективной массы и энергии неравновесных нетермализованных носителей заряда E_n , C_{II} – модуль упругости кристалла, C_n – константа характеризующая интенсивность взаимодействия неравновесных нетермализованных носителей заряда с фононами.

Из сравнения выражения (5.1.19) и (5.1.21) видно, что температурная зависимость подвижностей равновесных и неравновесных нетермализованных электронов при рассеянии на продольных акустических колебаниях кубической решетки разная. Расчет значений подвижностей равновесных и неравновесных нетермализованных электронов при рассеянии на продольных акустических колебаниях проведен для кубического кристалла ZnS n -типа. Для кубического ZnS , $m_n^* = 0,39m_0$, $a = 5,41 \cdot 10^{-10}$ м [266]. Концентрация атомов основного вещества $N = \frac{n}{a^3}$, где n – число атомов приходящихся на элементарную ячейку кубического кристалла, для ZnS $n = 8$ [266], a – параметр элементарной ячейки ZnS , следовательно $(N \cdot a^3) = n = 8$,

тогда $A = 19,176 \cdot 10^{-47} \frac{h \cdot m^6 C^{3/2}}{B \cdot c}$. Расчет для равновесных электронов постоянной C дает $C = 6,3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, а $C^2 = 39,66 \cdot 10^{-38} \text{ Дж} \cdot C$ учетом этого выражение (5.1.19) для кубического ZnS принимает вид:

$$(\mu_n)_A = 4,84 \cdot 10^{-10} C_{11} T^{-3/2} \quad (5.1.22)$$

Изучение рассеяния фотонов с энергией $h\nu = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ на неравновесных нетермализованных носителях заряда в кубическом ZnS, показало, что это рассеяние упругое и их энергия, по крайней мере, порядка $4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. [303,300]. Если предположить, что энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда $E_H = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ в кубическом ZnS, то при изменении температуры кристалла от 100 до 600 К тепловым вкладом в энергию E_H можно пренебречь, так как даже при $T = 600 \text{ К}$ $E_H = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \gg kT = 7,28 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$. Надо отметить, что рассматриваемый интервал температур значительно больше интервала в котором исследовалась температурная зависимость фотогальванического тока в ZnS [301]. С учетом сказанного, энергию $E_H = 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ неравновесных нетермализованных носителей заряда можно считать постоянной величиной в кристаллах ZnS без центра симметрии с кубической структурой. Если предположить, что $C_H = C = 6,3 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, а эффективная масса равна эффективной массе равновесных электронов, то выражение (5.1.21) для подвижности неравновесных нетермализованных электронов в кубическом кристалле ZnS примет вид:

$$\mu_{n\phi} = 2,66 \cdot 10^{-11} C_{11} T^{-1} \quad (5.1.23)$$

Предполагая, что эффективные массы равновесных и неравновесных нетермализованных электронов одинаковы, а температурной зависимостью эффективной массы электронов можно пренебречь в рассматриваемом интервале температур, были рассчитаны величины подвижностей равновесных и неравновесных нетермализованных электронов при различных температурах для кубического кристалла ZnS.

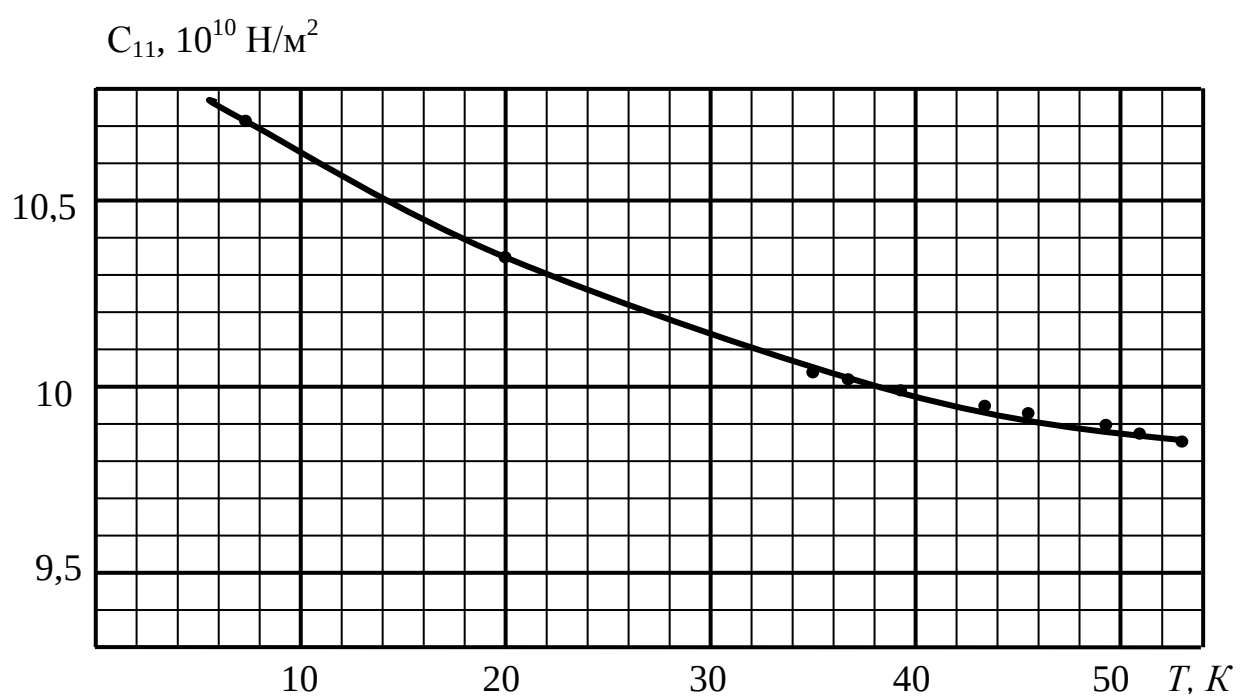


Рис.5.1. 4. Температурная зависимость модуля упругости C_{11} кубического ZnS [266].

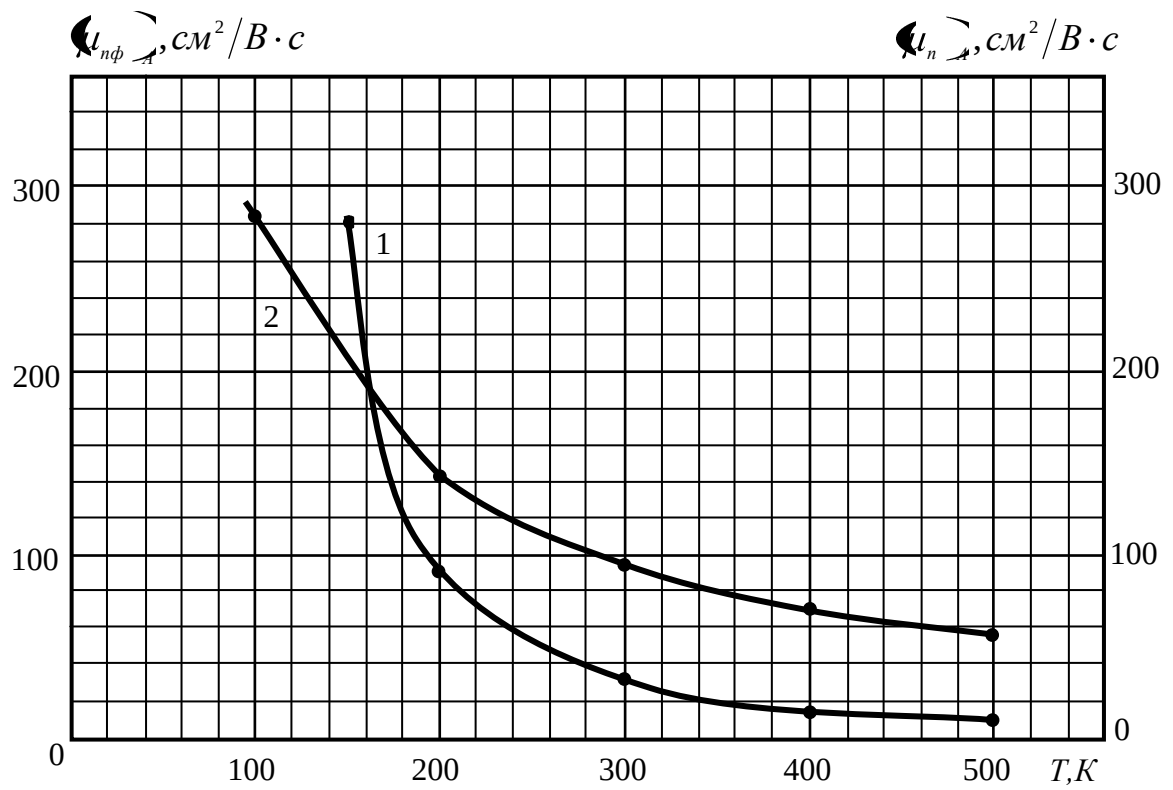


Рис. 5.1.5. Температурная зависимость подвижности равновесных (1) и неравновесных нетермализованных электронов (2) при рассеянии на продольных акустических колебаниях в кубическом кристалле ZnS n-типа.

При проведении расчетов учитывалась температурная зависимость модуля упругости кристалла C_{11} , в нашем случае модуля упругости C_{11} (рис.5.1.4) [266]. При расчете величины подвижности для неравновесных нетермализованных носителей заряда предполагалось, что постоянная C_n , характеризующая интенсивность взаимодействия носителей заряда с продольными акустическими колебаниями такая же, как и у равновесных носителей заряда. Это предположение сделано из-за невозможности оценки этой величины для неравновесных нетермализованных носителей заряда, надо отметить, что это допущение не влияет на температурную зависимость подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда, но влияет на величину подвижности. Графики температурной зависимости подвижности равновесных и неравновесных нетермализованных электронов рассеянных на акустических фононах в кубическом кристалле ZnS , построенные по расчетным значениям приведены на рис.5.1.5. Из графиков видно, что величина подвижности и характер их температурной зависимости разные в кубическом ZnS для равновесных (рис.5.1.5, график №1) и неравновесных нетермализованных электронов (рис.5.1.5, график №2). Различный характер температурной зависимости подвижностей этих носителей обусловлен тем, что энергия равновесных электронов определяется температурой кристалла, а энергия неравновесных нетермализованных электронов определяется константой характеризующей асимметрию кристалла и не зависит от температуры кристалла вдали от фазового перехода кристалла из асимметричного состояния в симметричное состояние.

§ 5.2. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на оптических колебаниях в кристаллах без центра симметрии с кубической структурой.

Процессы рассеяния неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за фотогальванический эффект в средах без центра

симметрии, теоретически и экспериментально мало изучены. Экспериментальные трудности связаны с тем, что фотогальванические токи текут в короткозамкнутых средах без центра симметрии при их освещении в примесной, а в некоторых случаях и в собственной области поглощения [24]. В рассматриваемом случае нет внешнего электрического поля приложенного к кристаллу, и поэтому классический холловский метод изучения подвижности не применим. В простейшем случае, т.е. в случае сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков за дрейф неравновесных нетермализованных носителей заряда ответственны внутрикристаллические поля, которые невозможно оценить. В случае фотогальванического эффекта, наблюдаемого при освещении линейно или циркулярно поляризованном светом, микромеханизм, ответственный за дрейф неравновесных нетермализованных носителей заряда, достаточно сложен [24]. Исключением является работа [167] в которой изучена температурная зависимость э.д.с. Холла в интервале температур (150 – 300)К, создаваемой неравновесными нетермализованными носителями заряда и температурная зависимость подвижности равновесных носителей заряда в кубическом кристалле ZnS [167]. На основании полученных результатов авторы работы [167] делают вывод, что подвижность неравновесных нетермализованных носителей заряда не зависит от температуры, в то время как подвижность равновесных носителей заряда с ростом температуры растет. С точки зрения результата, полученного авторами работы [167], не ясен механизм ответственный за температурную зависимость фотогальванического тока в кубических кристаллах ZnS, который уменьшается по линейному закону с повышением температуры от азотной температуры до комнатной температуры [301].

Механизмы рассеяния равновесных и неравновесных нетермализованных носителей заряда в полупроводниковых кристаллах одинаковы и поэтому теоретические результаты, полученные при изучении рассеяния равновесных носителей заряда на оптических колебаниях можно

использовать и при изучении рассеяния неравновесных нетермализованных носителей заряда на оптических колебаниях, учитывая, что их энергия значительно больше энергии равновесных носителей заряда [24,303,300].

В полярных полупроводниках, а также в полупроводниковых соединениях, в которых связь между атомами носит частично ионный характер, электроны проводимости гораздо сильнее взаимодействуют с оптическими колебаниями решетки, чем с акустическими [59]. Поскольку при оптических колебаниях смещение в ячейке кристалла ионов происходит в противоположенных направлениях, то разноименные заряды создают электрические поля, перемещающиеся по кристаллу в виде плоских волн. Длинноволновые оптические колебания получили название поляризационных волн. Взаимодействие носителей заряда с поляризационными волнами приводит к их рассеянию. При этом продольные колебания значительно сильнее рассеивают, чем поперечные колебания. Каждое взаимодействие электронов с оптическими фононами приводит к возникновению или исчезновению фонона с энергией $\hbar\omega_{onm}$. Частота оптического фонона слабо зависит от квазиимпульса q , поэтому энергия электрона увеличивается или уменьшается на одну и ту же величину, равную:

$$\pm \hbar\omega_{onm} = \pm \hbar(\omega_0)_{\max}, \quad (5.2.1)$$

где $(\omega_0)_{\max}$ – максимальная частота оптической ветви колебаний. Предположим, что в результате рассеяния на оптических фононах носитель заряда из состояния с волновым вектором k переходит в состояние с волновым вектором k' . Если вероятность испускания фонона обозначить $W^+(k, k')$, а вероятность поглощения $W^-(k, k')$, то энергия, передаваемая носителем заряда решетке за одно столкновение, равна произведению энергии электрона на отношение разности вероятностей испускания и поглощения к сумме этих вероятностей [59]. Вероятность поглощения пропорциональна концентрации фононов N_q , а вероятность испускания

фонона пропорциональна $N_q + 1$. Тогда энергия, передаваемая электроном фонону равна [59]:

$$\Delta E = \hbar \omega_0 \cdot \frac{W^-(k, k') - W^+(k, k')}{W^-(k, k') + W^+(k, k')} = \hbar \omega_0 \cdot \frac{(N_q + 1) - N_q}{(N_q + 1) + N_q} = \hbar \omega_0 \cdot \frac{1}{2N_q + 1}. \quad (5.2.2)$$

Из формулы (2), следует, что на одно столкновение с передачей энергии фонону приходится $2N_q + 1$ столкновений.

Задача рассеяния равновесных носителей заряда на продольных оптических колебаниях в кубических кристаллах имеет простое решение в двух случаях [59], это когда температура кристалла $T \ll \theta_0$ (θ_0 – температура Дебая) или тепловая энергия электронов, $kT \ll \hbar \omega_{\text{opt max}}$ т.е. при низких температурах и при высоких температурах, когда $T \gg \theta_0$ или $kT \gg \hbar \omega_{\text{opt max}}$ т.е. когда максимальная энергия продольных оптических фононов значительно меньше тепловой энергии равновесных электронов. При низких температурах носители заряда могут поглощать оптические фононы, в результате чего их энергия сильно увеличивается. Поскольку при низких температурах вероятность испускания фонона превышает вероятность поглощения фонона, то электрон в состоянии с большей энергией будет находиться недолго. Можно предположить, что электрон сразу после поглощения фонона излучает фонон с той же энергией. Поэтому рассеяние на фононах при низких температурах можно рассматривать как процесс обмена фононами, при котором энергия равновесных электронов не меняется, но меняется направление квазиимпульса. Это позволяет предположить, что при низких температурах значительно меньших характеристической температуры кристалла θ_0 , равновесные электроны рассеиваются на оптических колебаниях решетки упруго. В случае низких температур среднее время релаксации равновесных электронов можно рассчитать по формуле [59]:

$$\langle \tau_0 \rangle = \frac{6\sqrt{2}Mb(\hbar\omega_{0L})^{3/2}}{\pi^2 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^2 (m_n^*)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{(\hbar\omega_{0L})}{kT}}, \quad (5.2.3)$$

где $M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ - приведенная масса ионов, Ze - заряд иона, m_n^* - эффективная масса равновесных электронов, e - заряд электрона, b - расстояние между ближайшими разноименными ионами, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная, ϵ - диэлектрическая проницаемость кристалла, $(\hbar\omega_{0L})$ - энергия продольных оптических колебаний.

В случае, когда тепловая энергия равновесных электронов $kT \gg \hbar\omega_{0L}$ среднее время рассеяния носителей заряда на продольных оптических колебаниях можно рассчитать по формуле [59]:

$$\langle \tau_0 \rangle = \frac{2\sqrt{2}M \cdot b^3 \hbar\omega_{0L} E^{1/2}}{3 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^2 (m_n^*)^{1/2} \cdot kT} \quad (5.3.4)$$

где $M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ - приведенная масса ионов, b - расстояние между разноименными ионами, E - энергия электронов, Ze - заряд иона, ϵ - диэлектрическая проницаемость кристалла.

Тогда величину подвижности равновесных электронов в кристаллах с кубической структурой можно рассчитать по формуле:

$$\mu_n = \frac{e}{m_n^*} \langle \tau_0 \rangle \quad (5.2.5)$$

С учетом констант и величин, характеризующих кристалл, подставляя вместо E тепловую энергию kT равновесных электронов, вместо выражения (5.2.5) получим:

$$\mu_n = D \cdot T^{-1/2}. \quad (5.2.6)$$

где

$$D = \frac{2\sqrt{2}M \cdot b^3 \langle \omega_{0l} \rangle}{3 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{3/2} n_n^* \cdot k}, \quad (5.2.7)$$

есть постоянная величина, зависящая от констант и характеристик кристалла.

Энергия E_n неравновесных нетермализованных носителей заряда ответственных за фотогальванический эффект в средах без центра симметрии практически не зависит от температуры вдали от фазового перехода и значительно больше максимальной энергии продольных оптических колебаний решетки [24,303]. Если учесть, что величина эффективной массы определяется симметрией и величиной кристаллического поля, то можно предположить, что в одном и том же кристалле без центра симметрии компоненты тензора эффективной массы равновесных и неравновесных нетермализованных электронов одинаковы. На основании данного утверждения считая, что эффективная масса равновесных и неравновесных электронов одинаковы и учитывая, что энергия неравновесных нетермализованных электронов $E_n \gg (\hbar\omega_{0L})_{\max}$, среднее время рассеяния неравновесных нетермализованных носителей заряда на продольных оптических колебаниях кубической решетки без центра симметрии можно рассчитать по формуле (5.2.4), подставив вместо энергии равновесных носителей заряда E энергию E_n :

$$\langle \tau_{n\phi} \rangle_0 = \frac{2\sqrt{2}M \cdot b^3 \langle \omega_{0l} \rangle E_n^{1/2}}{3 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{3/2} n_n^* \cdot kT} \quad (5.2.8)$$

Тогда для расчета величины подвижности неравновесных нетермализованных электронов при их рассеянии на продольных оптических колебаниях кубической решетки получим выражение:

$$\mu_{n\phi} = B \cdot T^{-1}, \quad (5.2.9)$$

$$B = \frac{2\sqrt{2}M \cdot b^3 \langle \omega_{0l} \rangle E_n^{1/2}}{3 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{3/2} n_n^* \cdot k} \quad \text{где} \quad (5.2.10)$$

есть постоянная величина,

численное значение которой зависит от констант, характеристик кристалла, эффективной массы носителей заряда, энергии неравновесных нетермализованных носителей заряда E_n и энергии продольных оптических колебаний ($\hbar\omega_{0L}$).

Удобным объектом для расчета значений подвижностей равновесных и неравновесных нетермализованных электронов является кубический кристалл ZnS . В кристалле ZnS тип химической связи частично ионной, частично ковалентный. Степень ионности химической связи в кристаллах ZnS составляет 62% [283]. Поэтому можно предположить, что в кубическом кристалле ZnS существует рассеяние носителей заряда на продольных оптических колебаниях. На рис.5.2.1 приведена элементарная ячейка кубического кристалла ZnS [276].

Структуру кубического кристалла ZnS можно описать как две гранецентрированные кубические решетки серы и цинка смещенные друг относительно друга на $[[a/4, a/4, a/4.]]$, где a - параметр ячейки кристалла.

Для кубического кристалла ZnS приведенная масса

$$M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = 15,71 \cdot 10^{-27} \text{ кг}, \quad b = \frac{1}{4} OC = \frac{1}{4} \sqrt{OF^2 + FC^2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a \text{ (рис.1), параметр } a =$$

$5,41 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, тогда $b = 2,33 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Диэлектрическая проницаемость

кубического кристалла ZnS в интервале от 78 К до 400 К меняется от 8,1 до

8,32. Для наших расчетов можно считать $\epsilon = 8,32$. Эффективная масса

равновесных электронов в кубическом ZnS $m_n^* = 0,39 m_0$ [304], где m_0 масса

свободного электрона равная $9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$. Так как энергия продольных

оптических колебаний слабо зависит от температуры можно положить

$\hbar\omega_{0L} \approx \hbar\omega_{0L \text{ max}} = 7 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ [304]. В кубическом кристалле ZnS ион цинка,

двукратно положительно заряженный катион Zn^{+2} , а ион серы двукратно

отрицательно заряженный анион S^{-2} , поэтому $Z=2$. Используя эти данные

для кубического кристалла ZnS получаем: $D = 25,87 \cdot 10^{-2} \frac{m^2 K^{1/2}}{B \cdot c}$.

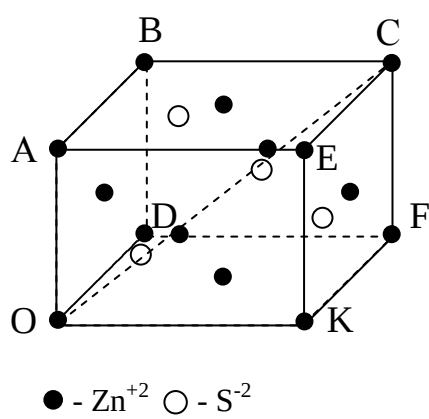


Рис. 5.2.1. Элементарная ячейка структуры кубического кристалла ZnS (сфалерит)

Тогда выражение (5.2.6) для расчета подвижности равновесных электронов при рассеянии на продольных оптических колебаниях кубического кристалла ZnS примет вид:

$$\mu_{n\varnothing} = 25,87 \cdot 10^{-2} \frac{m^2 \cdot K^{1/2}}{B \cdot c} T^{-1/2}. \quad (5.2.11)$$

Учитывая, что энергия неравновесных нетермализованных электронов в кубическом ZnS равна $E_n \approx 4,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, для кубического кристалла ZnS получаем: $B = 131,3 \frac{m^2 K}{B \cdot c}$. В этом случае выражение (5.2.9) для расчета подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда в кубических кристаллах примет вид:

$$\mu_{n\varnothing} = 131,3 \frac{m^2 \cdot K}{B \cdot c} \cdot T^{-1} \quad (5.2.12)$$

На рис.5.2.2 приведены графики температурной зависимости величины подвижности равновесных (рис.5.2.2 график №1) и неравновесных нетермализованных электронов (рис.5.2.2 график №2), построенные по значениям, рассчитанным по формулам (5.2.8) и (5.2.9) для кубического кристалла ZnS . Из графиков видно, что характер температурной зависимости подвижностей разный. Таким образом, выражения (5.2.4) и (5.2.8) и графики, построенные с использованием этих выражений для кубического ZnS показывают, что характер температурной зависимости подвижности равновесных и неравновесных нетермализованных электронов при рассеянии на оптических фононах в кубических кристаллах без центра симметрии разный. Различный характер этих зависимостей обусловлен тем, что энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за фотогальванический эффект, не зависит от температуры кристалла вдали от температуры превращения структуры кристалла из асимметричной в centrosymmetric.

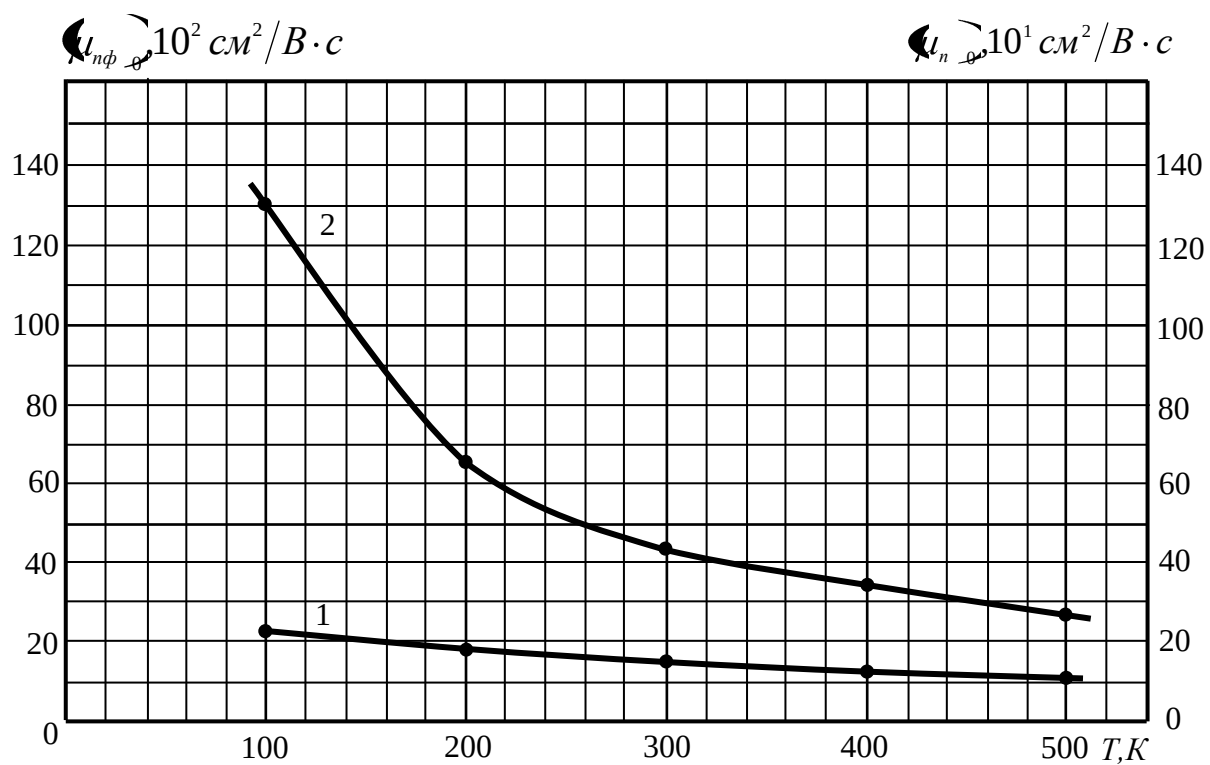


Рис.5.2.2. Температурная зависимость подвижности равновесных (№1) и неравновесных нетермализованных электронов (№2) при рассеянии на продольных оптических колебаниях в кубическом кристалле ZnS n-типа.

§ 5.3. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на ионах примеси в кристаллах без центра симметрии.

Современная технология очистки полупроводниковых материалов, несмотря на очень высокий уровень разработки, даже для такого хорошо освоенного полупроводника, как германий, позволяет снизить концентрацию остаточных примесей до $(10^{10} - 10^9) \text{ см}^{-3}$, но не устранить их вовсе [60]. Поэтому можно предположить, что в исследуемых полупроводниках без центра симметрии, которые не были специально легированы, остаточная концентрация примеси не меньше 10^9 см^{-3} . Например, спектральное распределение фотопроводимости (рис.3.3.4) и коэффициента поглощения (рис.3.3.4) показывает, что в ZnS есть примеси и фотовольтаический эффект (рис.3.3.4) носит примесный характер.

Нас интересует подвижность неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за фотовольтаический эффект, то есть в полупроводнике освещаемом. Фотовольтаический эффект в кристаллах ZnS, наблюдается при освещении вблизи края собственного поглощения, то есть в примесной области поглощения полупроводника, а это означает, что часть примесей ионизована и оказывает влияние на характер температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда

Поэтому, при расчете величины подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда, ответственных за фотовольтаический эффект, нужно учитывать рассеяние на ионах примеси. Время релаксации при рассеянии на ионах примеси в полупроводниках, согласно [59,305] равно:

$$\tau_i = \frac{(2m^*)^{1/2} \varepsilon^2 E^{3/2}}{\pi \left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) N_i \ln \left[1 + \frac{\varepsilon E}{\left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) N_i^{1/3}} \right]^2}, \quad (5.3.1)$$

Где m^* – эффективная масса носителей заряда, ε – диэлектрическая проницаемость кристалла, E – энергия носителей заряда, N_i – концентрация ионов примеси, Ze – заряд иона примеси.

При усреднении выражения (5.3.1) для равновесных носителей заряда среднее время релаксации носителей заряда при рассеянии на ионах примеси равно [59]:

$$\langle \tau_i \rangle = \frac{8\sqrt{2} (m^*)^{1/2} \varepsilon^2 k^{3/2} T^{3/2}}{\pi \left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) N_i \ln \left[1 + \frac{\varepsilon 3kT}{\left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) N_i^{1/3}} \right]^2}, \quad (5.3.2)$$

С учетом формулы (5.3.2) выражение для подвижности равновесных электронов имеет вид:

$$(\mu_n)_i = \frac{e}{m^*} \langle \tau_i \rangle = \frac{e 8\sqrt{2} \varepsilon^2 k^{3/2} T^{3/2}}{(m^*)^{1/2} \pi \left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) N_i \ln \left[1 + \frac{\varepsilon 3kT}{\left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) N_i^{1/3}} \right]^2} \quad (5.3.3)$$

При выделении констант, зависящих от постоянных кристалла выражение (5.3.3) примет вид:

$$(\mu_n)_i = \frac{e}{m^*} \langle \tau_i \rangle = \frac{K T^{3/2}}{N_i \ln \left[1 + \frac{G T}{N_i^{1/3}} \right]^2} \quad (5.3.4)$$

Где N_i – концентрация ионов примеси, а K и G – константы, зависящие от постоянных кристалла.

Вклад нейтральных примесей и микродеформаций не зависит от температуры. Концентрация примесей ионизированных светом не зависит от температуры, при постоянной интенсивности освещения, и значительно больше концентрации примесей ионизированных тепловым возбуждением, тогда можно считать: вклад в температурную зависимость времени релаксации дает только рассеяние на ионах примеси, полученных тепловым возбуждением, и его можно не учитывать при освещении кристалла.

Экспериментальное наблюдение взаимодействия неравновесных нетермализованных носителей заряда с фотонами и фононами позволяет сделать вывод, что их энергия E_n не зависит от температуры вдали от фазового перехода кристалла [300,278].

Учитывая сказанное, и считая, что подвижности равновесных и неравновесных нетермализованных носителей заряда одинаковы, выражение (5.4.1) можно применить и для неравновесных нетермализованных носителей заряда, возбуждаемых светом, с той лишь разницей что их энергия $E_n = \text{const.}$ и не зависит от температуры. Выражение для подвижности неравновесных нетермализованных электронов в этом случае имеет вид:

$$(\mu_{nf})_i = \frac{e}{m^*} \langle \tau_{nf} \rangle_i = \frac{e 8\sqrt{2} \varepsilon^2 E_n^{3/2}}{(m^*)^{1/2} \pi \left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) N_i \ln \left[1 + \frac{\varepsilon E_n}{\left(\frac{Z e^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) N_i^{1/3}} \right]^2}, \quad (5.3.5)$$

Анализ выражения (5.3.5) показывает, что вклад в величину подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда, обусловленный рассеянием их на ионах примеси не зависит от температуры так как $E_n = \text{const.}$, вдали от фазового перехода.

Экспериментальное наблюдение фотон – электронного рассеяния показывает, что энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда, по крайней мере, не меньше энергии квантов света[303]. Оценка энергии неравновесных нетермализованных электронов E_n для кристалла ZnS показывает, что при освещении полупроводника светом с $\lambda = 414$ нм при $T=300$ К, $E_n \geq h \nu = 4,5 \cdot 10^{-19}$ Дж., и значительно больше энергии $kT=4,14 \cdot 10^{-21}$ Дж. равновесных носителей заряда при данной температуре [303,300].

Если пренебречь зависимостью E_n и m^* от температуры кристалла, обусловленную изменением симметрии кристалла ZnS с температурой, то можно считать, что в интервале температур(100 - 600) К для данного кристалла они постоянны, так как температура плавления кристалла ZnS равна $T_{пл} = 1293$ К [266]. Учитывая сказанное, и считая, что эффективные массы равновесных и неравновесных нетермализованных носителей заряда одинаковы, выражение (5.3.5) можно применить для расчета величины

подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда, возбуждаемых светом в кристаллах ZnS, предположив, что их энергия $E_n = 4,5 \cdot 10^{-19}$ Дж и не зависит от температуры [300,303]. На рис.5.3.1 приведена температурная зависимость подвижностей равновесных (рис.5.3.1, график №1) и неравновесных нетермализованных носителей заряда (рис. 5.3.1, график №2) при рассеянии на ионах примеси ($N_i = 1,9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$), рассчитанных по формулам (5.3.4) и (5.3.5) для кубических кристаллов ZnS. Из графиков приведенных на рис.5.3.1 видно, что в отличие от равновесных носителей, подвижность неравновесных нетермализованных носителей заряда не зависит от температуры.

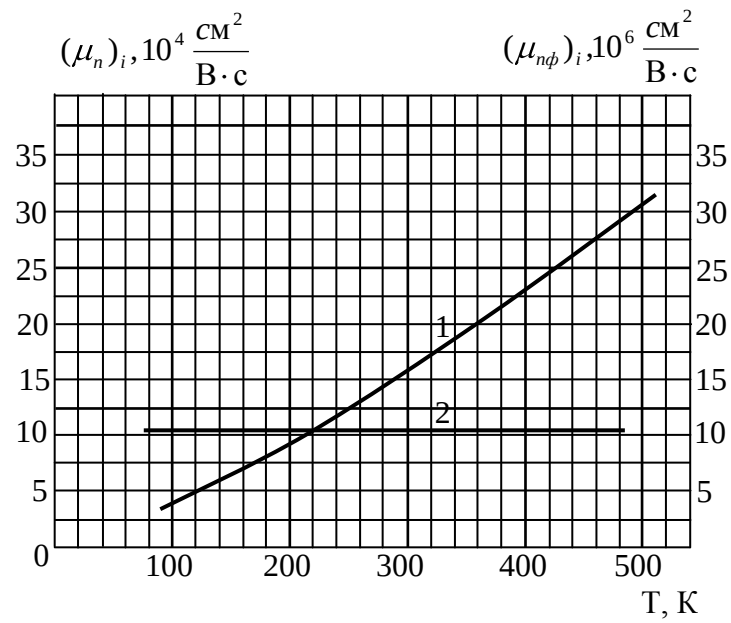


Рис.5.3.1. Температурная зависимость подвижности равновесных электронов $(\mu_n)_i$ (график №1) и неравновесных нетермализованных электронов $(\mu_{n\phi})_i$ (график №2) при рассеянии на ионах примеси для кубического ZnS n-типа.

§ 5.4. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на атомах примеси и дислокациях в кристаллах без центра симметрии.

Рассеяние носителей заряда на нейтральных атомах примеси проявляется слабее, чем рассеяние на ионах примеси. Если концентрация ионизованных атомов примеси меньше концентрации нейтральных примесей, то рассеяние на нейтральных атомах примеси играет существенную роль при низких температурах. При таком рассеянии возможны два механизма: во - первых, это упругое соударение, во – вторых, обмен падающего электрона с электроном примесного атома. В обоих случаях, определение времени релаксации $\tau_{пр}$ - достаточно сложная задача. Надо отметить, что время релаксации при рассеянии на нейтральных атомах примеси, как равновесных, так и неравновесных нетермализованных носителей заряда, не зависит ни от их энергии, ни от температуры кристалла, но зависит от концентрации атомов примеси. Этот механизм рассеяния важен при очень низких температурах, когда примесь не ионизована[59].

Рассеяние носителей заряда может происходить и на нарушениях кристаллической решетки. Нарушения кристаллической решетки могут играть роль акцепторов, которые захватывают свободные электроны, вокруг нарушений кристаллической решетки существует область, в которой кристалл деформирован, все это приводит к рассеянию свободных носителей заряда. Время релаксации τ_d при рассеянии на нарушениях кристаллической решетки не зависит от температуры кристалла, а зависит от плотности дислокаций N_d и скорости рассеиваемого электрона[59]. Аналогичной, скорее всего, будет и зависимость времени релаксации $\langle \tau_{nf} \rangle_d$ неравновесных нетермализованных носителей заряда.

§ 5.5. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда в кристаллах без центра симметрии при сложном механизме рассеяния.

В реальных кристаллах строгая периодичность кристаллического поля решетки нарушена в результате наличия в кристаллической решетке различных дефектов. Поэтому механизм рассеяния носителей заряда в кристаллах носит сложный характер. Если считать, что все механизмы рассеяния независимы, то полная вероятность рассеяния равна сумме вероятностей рассеяния носителей заряда на каждом из рассеивающих центров. В этом случае полное время рассеяния $\langle \tau_p \rangle$ для равновесных носителей заряда равно[59]:

$$\langle \tau_p \rangle = \left(\sum_i \langle \tau_i \rangle^{-1} \right)^{-1} \quad (5.5.1)$$

Аналогичным будет выражение и для полного времени рассеяния $\langle \tau_{нф} \rangle$ неравновесных нетермализованных носителей заряда в случае сложного механизма рассеяния:

$$\langle \tau_{нф} \rangle = \frac{1}{\langle \tau_{нф} \rangle_A^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_O^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_i^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_{np}^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_D^{-1}}, \quad (5.5.2)$$

где $\langle \tau_{нф} \rangle_A$ и $\langle \tau_{нф} \rangle_O$ - средние времена релаксации при рассеянии соответственно на акустических и оптических колебаниях, а $\langle \tau_{нф} \rangle_i$, $\langle \tau_{нф} \rangle_{np}$ и $\langle \tau_{нф} \rangle_D$ - это средние времена релаксации соответственно при рассеянии на ионах примеси, на нейтральных атомах примеси и дислокациях. Средние времена релаксации при рассеянии на ионах примеси, нейтральных атомах примеси и дислокациях не зависят от температуры и зависят только от их концентрации, поэтому можно рассматривать их суммарный вклад $\langle \tau_c \rangle$ в полное среднее время релаксации неравновесных нетермализованных носителей заряда, который будет равен:

$$\langle \tau_{нф} \rangle_C^{-1} = \langle \tau_{нф} \rangle_i^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_{np}^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_D^{-1}. \quad (5.5.3)$$

С учетом (5.5.2) выражение (5.5.3) примет вид:

$$\langle \tau_{nf} \rangle = \frac{1}{\langle \tau_{nf} \rangle_A^{-1} + \langle \tau_{nf} \rangle_O^{-1} + \langle \tau_{nf} \rangle_C^{-1}}. \quad (5.5.4)$$

Вычислив значение $\langle \tau_{nf} \rangle$ при различных температурах и различных концентрациях ионов примеси, нейтральных атомов примеси и дислокациях, подвижность неравновесных нетермализованных носителей можно рассчитать по формуле:

$$\mu_{nf} = \frac{e}{m_n^*} \langle \tau_{nf} \rangle, \quad (5.5.5)$$

Где m_n^* - это эффективная масса неравновесных нетермализованных электронов.

Графики температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных электронов, построенные по значениям, рассчитанным по формуле (5.5.5), различны в зависимости от вклада в полное время релаксации механизмов рассеяния на ионах примеси, нейтральных атомах примеси и микродеформациях. На рисунке 5.5.1 приведены графики температурной зависимости значений подвижности, рассчитанные по формуле (5.5.5) для кубического кристалла ZnS n-типа. Анализ построенных графиков показывает, что в зависимости от вклада механизмов рассеяния на ионах примеси, нейтральных атомах примеси и микродеформациях в полное время релаксации, характер температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных электронов в кристалле ZnS меняется от нелинейного характера (рис.5.5.1 графики № 1,2,3,4.) до линейного характера (рис.5.5.1 графики № 5,6,7.). При значениях суммарного среднего времени релаксации этих механизмов $\langle \tau_{nf} \rangle_C$ большего некоторой величины приблизительно равной $\langle \tau_{nf} \rangle_C = 0,5 \cdot 10^{-14}$ с, подвижность неравновесных нетермализованных электронов не зависит от температуры (рис.5.5.1 графики № 8,9.), что и наблюдалось авторами работы [167] для неравновесных нетермализованных дырок.

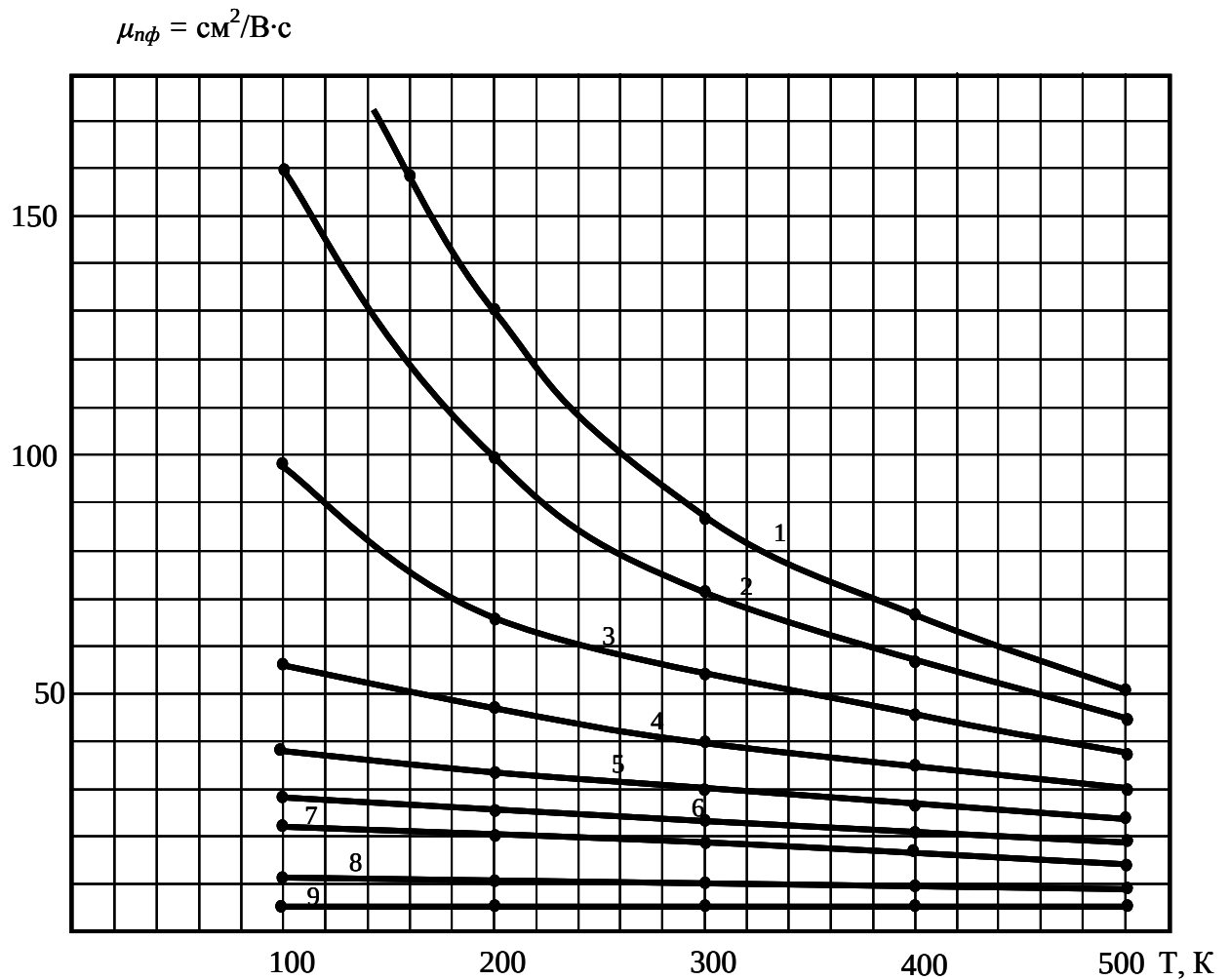


Рис. №5.5.1. Температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных электронов в зависимости от суммарного вклада $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C$ ионов, нейтральных примесей и дислокаций во время их релаксации для кубического кристалла ZnS n-типа:

1- $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ c}$; 2- $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 8,3 \cdot 10^{-14} \text{ c}$; 3- $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 3,3 \cdot 10^{-14} \text{ c}$; 4- $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 2,6 \cdot 10^{-14} \text{ c}$;

5 - $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 1,6 \cdot 10^{-14} \text{ c}$; 6 - $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 1 \cdot 10^{-14} \text{ c}$; 7 - $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 0,5 \cdot 10^{-14} \text{ c}$;

8 - $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 0,25 \cdot 10^{-14} \text{ c}$; 9 - $\langle \tau_{n\phi} \rangle_C = 0,18 \cdot 10^{-14} \text{ c}$;

Выводы к главе V.

Исследование влияния различных механизмов рассеяния на величину и температурную зависимость подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда позволяет сделать следующие выводы:

1. Температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда и равновесных носителей заряда различна.
2. Характер температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда зависит от того, какой механизм рассеяния преобладает.
3. Температурная зависимость фотогальванического тока в средах без центра симметрии определяется температурной зависимостью подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда и компонент тензора АФ эффекта. Этим, скорее всего, объясняется рост фотогальванического тока в кристаллах ZnS с понижением температуры хотя подвижность неравновесных нетермализованных дырок ответственных за АФ эффект от температуры не зависит.

ГЛАВА VI. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ, СВЕТОВЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ

§ 6.1. Влияние магнитного поля на тепловую деформацию кристаллов BaTiO_3

Стационарные магнитные поля влияют на такие физические свойства, как величина спонтанной деформации, доменная структура, диэлектрическая проницаемость, температура фазового перехода [28-30]. Единого мнения у исследователей о природе такого влияния нет. Дискуссионным является вопрос о влиянии магнитного поля на температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, хотя из вибронной теории следует, что магнитное поле должно влиять на температуру фазового перехода [31].

Нами исследовано влияние стационарного магнитного поля приложенного в направлении [100] кристаллов BaTiO_3 на относительную тепловую деформацию в этом же направлении. Исследуемые кристаллы BaTiO_3 имели размеры соответственно $8 \cdot 6 \cdot 1,5 \text{ мм}^3$. Для измерения относительного изменения линейных размеров кристаллов BaTiO_3 под действием магнитного поля использовались два тензодатчика. Один тензодатчик приклеивался клеем БФ-2 к кристаллу, поверхность которого для лучшего сцепления делалась шероховатой. Второй тензодатчик приклеивался к кварцевой пластине и располагался рядом с кристаллом, он предназначен для компенсации влияния температуры и магнитного поля на сопротивление тензодатчика прикрепленного к кристаллу (рис. 2.6.3). Оба тензодатчика включаются в разные плечи моста Уитстона (рис. 2.6.2). Если при включении магнитного поля происходит изменение линейных размеров кристалла, то меняется сопротивление тензодатчика, прикрепленного к

кристаллу, и наблюдается разбаланс моста, который фиксируется зеркальным гальванометром. М-21 (рис. 2.6.2).

Относительное изменение линейных размеров кристалла рассчитывается по формуле

$$\frac{\Delta \ell}{\ell} = \frac{R_{\text{эт}}}{k \cdot R_0 \cdot \alpha_{\text{эт}}} \cdot \alpha \quad (6.1.1)$$

где k – коэффициент чувствительности тензодатчика, связывающий относительное изменение линейных размеров кристалла $\Delta \ell / \ell$ с относительным изменением сопротивления тензодатчика $\Delta R / R$.

$R_{\text{эт}} = 0,10 \text{ м}$ – эталонное сопротивление.

$\alpha_{\text{эт}}$ – отклонение по шкале зеркального гальванометра при включении $R_{\text{эт}}$ включенного последовательно сопротивлению тензодатчика закрепленного на кристалле, α – отклонение по шкале зеркального гальванометра при включении магнитного поля. R_0 – сопротивление тензодатчика закрепленного на образце. Точность измерения относительной деформации $0,87 \cdot 10^{-5}$, ошибка измерения относительных изменений линейных размеров кристалла не превышала 4%, причем наибольшая ошибка вносилась температурой.

Исследование влияние магнитного поля на относительную тепловую деформацию в направлении [100] кристаллов BaTiO_3 проводилось в температурном интервале от 370 до 400К. Терморегулятор обеспечивал линейный нагрев кристалла с контролируемой скоростью нагрева. Для исключения влияния тепловой инерционности термодатчика и образца, измерения проводились в квазистатическом режиме изменения температуры. Линейная скорость нагрева исследуемых кристаллов в области фазового перехода была 0,5 град/мин.

На рис.6.1.1 приведена температурная зависимость относительного теплового расширения в направлении [100] BaTiO_3 без магнитного поля (рис.6.1.1 график №1) и в магнитном поле напряженностью 9 кЭ (рис.6.1.1 график № 2). Как видно из рис.6.1.1 при нагреве кристалла из сегнетофазы в

магнитном поле относительное тепловое расширение меньше на величину $(\Delta\ell/\ell)_H - (\Delta\ell/\ell)_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ по сравнению с тепловым расширением при отсутствии магнитного поля, а также меняется характер спонтанной деформации. Влияние стационарного магнитного поля на относительное тепловое расширение растет с приближением к фазовому переходу из сегнетофазы и максимально вблизи фазового перехода, а в парафазе меньше и уменьшается с ростом температуры.

При охлаждении кристалла BaTiO_3 из парафазы тепловое сжатие в магнитном больше чем при отсутствии магнитного поля, в парафазе $(\Delta\ell/\ell)_H - (\Delta\ell/\ell)_0 = (10-15) \cdot 10^{-5}$ (рис.6.1.2, график № 2), а в сегнетофазе $(\Delta\ell/\ell)_H - (\Delta\ell/\ell)_0 = 10 \cdot 10^{-5}$ (рис.6.1.2, график № 1).

Разница относительной деформации, вызываемой магнитным полем при нагреве и охлаждении, обусловлена тем, что при нагреве кристалла тепловое расширение и деформация сжатия, вызванная магнитным полем, имеют разные знаки, а при охлаждении тепловое сжатие и деформация сжатия в магнитном поле имеют одинаковые знаки. Таким образом, в магнитном поле происходит деформация сжатия кристалла BaTiO_3 , и она наиболее четко проявляется вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода, так как кристалл в этой области сильно подвержен внешнему воздействию. Надо также отметить, что при охлаждении кристалла BaTiO_3 из парафазы в магнитном поле кристалл запоминает внешнее воздействие. Это отмечено и авторами работы [29].

Исследование влияния магнитного поля на величину диэлектрической проницаемости BaTiO_3 при $T=373$ К показало, что диэлектрическая проницаемость начиная с значения $H = 2$ кЭ начинает расти, а при $7 \text{ кЭ} < H < 8 \text{ кЭ}$ изменяется скачком, а при $H > 9 \text{ кЭ}$ наступает насыщение (рис.6.1.3). Надо отметить, что аналогичный характер имеет действие одноосного механического напряжения на диэлектрическую проницаемость. Из зависимости $\epsilon(H)$ приведенной на рис.6.1.3 видно, что максимальный

отклик кристаллов BaTiO_3 на деформацию сжатия в магнитном поле наступает при $H = 9$ кЭ и при дальнейшем повышении величины магнитного поля он меняется незначительно.

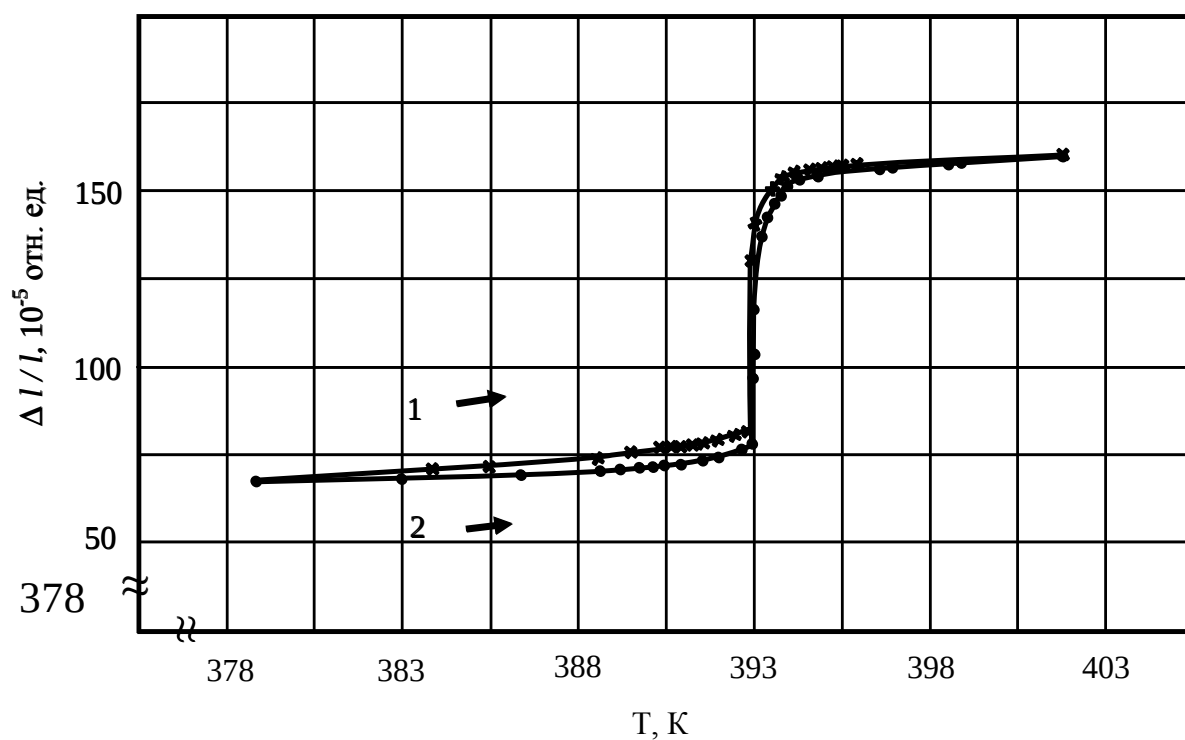


Рис.6.1.1.Изменение относительной линейной деформации кристаллов BaTiO_3 в направлении $[100]$ с ростом температуры: 1-магнитное поле отсутствует; 2-при наличии постоянного магнитного поля ($H = 9$ Кэ.)

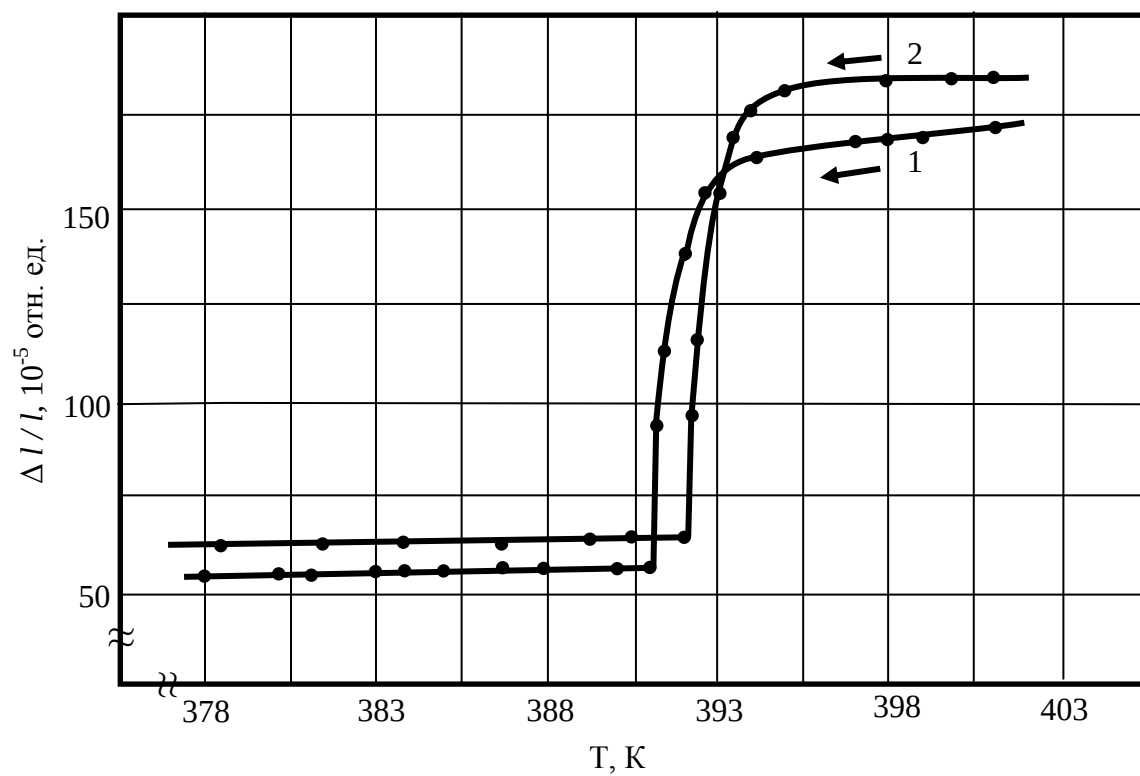


Рис.6.1.2.Изменение относительной линейной деформации кристаллов BaTiO₃ в направлении [100] с понижением температуры: 1-магнитное поле отсутствует; 2-при наличии постоянного магнитного поля ($H = 9$ Кэ.)

На рис.6.1.4 приведена кинетика релаксации диэлектрической проницаемости после выключения магнитного поля. Из графика, приведенного рис. 6.1.4 видно, что монокристалл BaTiO_3 запоминает воздействие магнитного поля и диэлектрическая релаксация содержит динамическую и статическую составляющие. Динамическая составляющая, скорее всего, обусловлена влиянием магнитного поля на доменные стенки исследуемого монокристалла, так как кристалл полидоменный. Стационарная часть связана с влиянием магнитного поля на магнитные дипольные моменты атомов монокристалла BaTiO_3 .

Проведенные исследования позволяют предположить, что магнитные дипольные моменты атомов кристалла BaTiO_3 , только начиная с некоторого значения напряженности магнитного поля, ориентируются по магнитному полю. Взаимодействие ориентированных по магнитному полю дипольных моментов атомов приводит к деформации сжатия кристалла, и наибольший вклад в этот эффект скорее всего дают атомы Ti, так как титан это парамагнетик.

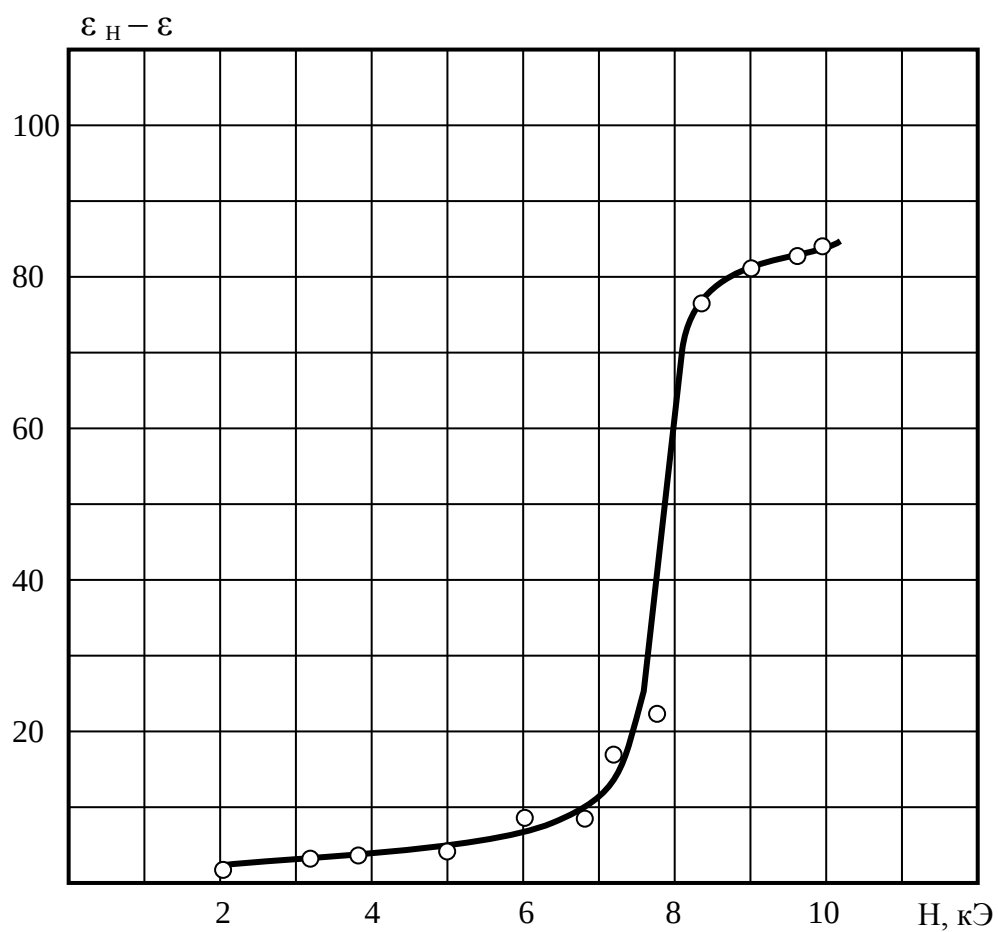


Рис. 6.1.3. Зависимость диэлектрической проницаемости BaTiO_3 от напряженности внешнего магнитного поля ($T = 373 \text{ K}$.)

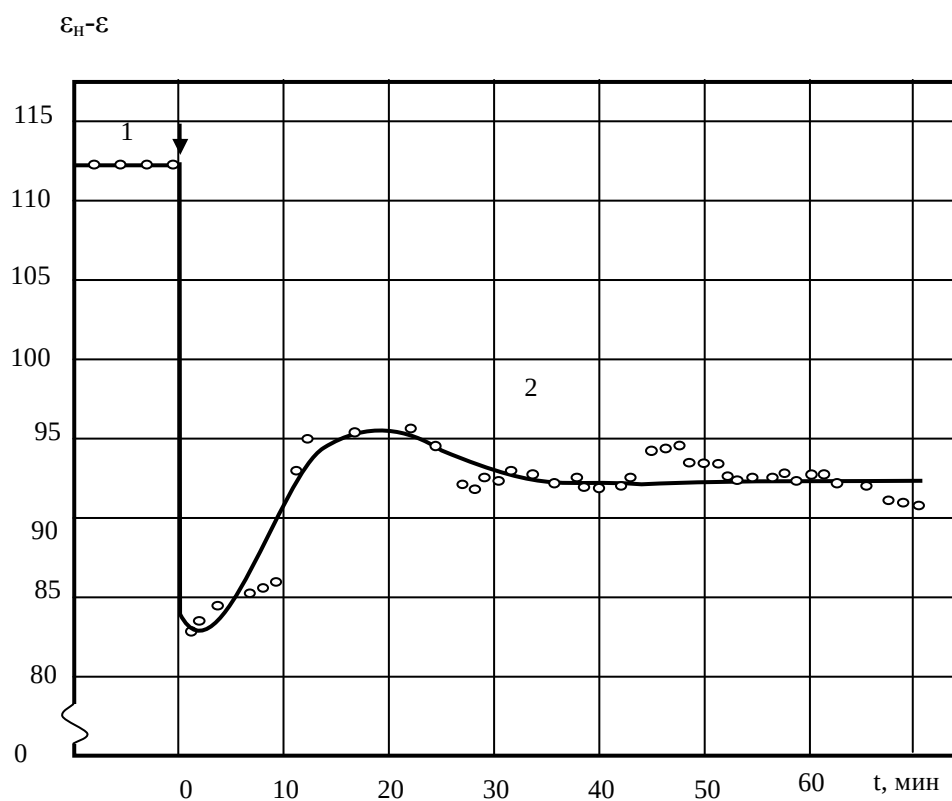


Рис.6.1.4. Кинетика изменения диэлектрической проницаемости BaTiO_3 после выключения магнитного поля ($T = 273 \text{ K}$).

§ 6.2. Влияние магнитного поля на удельную теплоемкость в области сегнетоэлектрического фазового перехода первого и второго рода.

Исследование свойств сегнетоэлектриков в стационарных магнитных полях показывает, что магнитное поле влияет на физические свойства сегнетоэлектриков [28,29]. Исследования, проведенные авторами работы [306], показали, что магнитное поле влияет на линейные размеры и величину спонтанной деформации $BaTiO_3$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Из результатов, полученных в работе [306] следует, что стационарное магнитное поле должно влиять на удельную теплоемкость сегнетоэлектриков.

В феноменологической теории сегнетоэлектриков термодинамический потенциал можно представить в виде полинома по отклонениям от исходного состояния, в котором электрическая индукция $D_i = 0$ и деформация $x_i = 0$. Простейшая теоретическая ситуация реализуется в том случае, когда индукция $D_i = D$ и направлена вдоль оси, вдоль которой направлена спонтанная поляризация, и вдоль этой же оси направлено электрическое поле. Механические напряжения равны нулю и неполярная фаза centrosymmetric. Эти ограничения не существенны, но они позволяют свободную энергию Гиббса записать в виде [290]:

$$G = \frac{\alpha}{2} D^2 + \frac{\gamma}{4} D^4 + \frac{\delta}{6} D^6, \quad (6.2.1)$$

где энергия отсчитывается от того значения, которое соответствует неполярной фазе. Коэффициенты α , γ и δ зависят от температуры, но переходы первого и второго рода можно описать, считая γ и δ независимыми от температуры. При таком предположении порядок перехода зависит от знака γ . Коэффициенты α и δ в выражении (6.2.1) должны быть положительными, чтобы обеспечить устойчивость состояния относительно бесконечного увеличения D .

Когда коэффициент α - проходит через нуль, происходит непрерывный фазовый переход второго рода. В феноменологической теории считают, что вблизи температуры Кюри T_c параметр α линейно зависит от температуры.

$$\alpha = \beta (T - T_c) \quad (6.2.2)$$

где β - положительная постоянная.

При нулевом внешнем поле $\left(\frac{\partial G}{\partial D}\right)_T$ с учетом выражения (6.2.1) принимает

вид

$$\beta (T - T_c) P_s^2 + \delta P_s^4 = 0 \quad (6.2.3)$$

Нетрудно вычислить спонтанную поляризацию при $T < T_c$:

$$P_s^2 = \beta (T_c - T) / \gamma, \quad P_s \rightarrow 0 \quad (6.2.4)$$

Если коэффициенты γ и δ не зависят от температуры, а $\alpha = \beta (T - T_c)$ то энтропия при нулевом поле равна

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{D,X} = -\frac{1}{2} \beta P_s^2 \quad (6.2.5)$$

Спонтанная поляризация при $T < T_c$ определяется выражением (6.2.4), а при $T > T_c$ $P_s = 0$. Вклад в теплоемкость, обусловленный спонтанной поляризацией кристалла P_s , при постоянном внутреннем напряжении X и нулевом поле при $T < T_c$ равен:

$$C_{X,P_s} = T \frac{dS}{dT} = \frac{\beta^2}{2\gamma} (T_c - T) \quad (6.2.6)$$

где T – температура кристалла, S – энтропия, β и γ - коэффициенты в разложении свободной энергии Гиббса кристалла.

При $T > T_c$ т.е. в парафазе

$$C_{X,0} = 0 \quad (6.2.7)$$

Из (6.2.6) и (6.2.7) следует, что теплоемкость испытывает скачок в точке фазового перехода второго рода, т.е. при $T = T_c$, равный:

$$\Delta C = \frac{\beta^2}{2\gamma} T_c \quad (6.2.8)$$

Из выражения (6.2.8) следует, что если в магнитном поле меняется температура фазового перехода второго рода, то должен меняться скачок теплоемкости при фазовом переходе, а, следовательно, и теплоемкость кристалла при фазовом переходе.

Если коэффициент γ отрицателен, а δ положительно и не зависят от температуры, то потенциал G описывает фазовый переход первого рода. Параметр α в этом случае можно записать в соответствии с законом Кюри-Вейса:

$$\alpha = \beta (T - T_0) \quad (6.2.9)$$

где T_0 – температура Кюри-Вейса не равная температуре перехода T_c .

Выражение для T_c при фазовом переходе первого рода имеет вид [290]:

$$T_c = T_0 + \frac{3}{16} \frac{\gamma'^2}{\beta \delta} \quad (6.2.10)$$

Спонтанная поляризация при T_c равна

$$P_s^2 = P_c^2 = \frac{3\gamma'}{4\delta}, \quad T = T_c \quad (6.2.11)$$

Скачкообразное изменение поляризации при T_c вызывает скачкообразное изменение энтропии, что означает существование скрытой теплоты перехода.

Для упорядоченной фазы при $T = T_c$ энтропия равна:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{D,X} = - \frac{1}{2} \beta P_c^2. \quad (6.2.12)$$

Учитывая, что энтропия в неполярной фазе равна нулю, получаем для скачка энтропии при T_c :

$$\Delta S = \frac{1}{2} \beta P_c^2, \quad (6.2.13)$$

где P_c определяется выражением (8.2.11). В результате скрытая теплота перехода равна:

$$\Delta Q = T_c \Delta S = \frac{1}{2} T_c \beta P_c^2 = \frac{\beta}{2} \frac{3\gamma'}{4\delta} T_c. \quad (6.2.14)$$

Как видно из выражений (6.2.8) и (6.2.14) скачок теплоемкости при фазовом переходе второго рода и скрытая теплота перехода при фазовом переходе

первого рода зависят от величины температуры фазового перехода T_c , постоянной β и коэффициентов γ и δ в разложении свободной энергии Гиббса.

Сегнетоэлектрический переход при $T=293\text{K}$ в BaTiO_3 первого рода [304], то есть при фазовом переходе существует скрытая теплота перехода ΔQ , которая дает вклад в теплоемкость кристалла [307], поэтому изменение скрытой теплоты фазового перехода должно привести к изменению теплоемкости кристалла при $T=T_c$.

Если к кристаллу BaTiO_3 приложить постоянное магнитное поле, то возникает деформация кристалла [29,306], следовательно внутреннее напряжение в кристалле измениться и будет равно $(X+\Delta X)$, что вызовет изменение температуры фазового перехода T_c . Как показывают, исследования при одноосном механическом давлении температура фазового перехода из сегнетофазы в парафазу и обратно – повышается [308]. Из сказанного следует, что в магнитном поле температура Кюри T_c равна

$$T_c^H = T_c + \Delta T \quad , \quad (6.2.15)$$

тогда скрытая теплота в магнитном поле будет равна:

$$\Delta Q^H = \frac{\beta}{2} \frac{3\gamma'}{4\delta} (T_c + \Delta T) \quad (6.2.16)$$

Из (6.2.14) и (6.2.15) следует, что

$$\frac{\Delta Q^H}{\Delta Q} = \frac{T_c + \Delta T}{T_c} = \left(1 + \frac{\Delta T}{T_c}\right) > 1 \quad (6.2.17)$$

т.е. скрытая теплота перехода при фазовом переходе первого рода в магнитном поле возрастает, следовательно при $T=T_c$ возрастает и удельная теплоемкость, что и было обнаружено авторами работы [309].

Исследование влияния магнитного поля на доменную структуру BaTiO_3 в области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T=293\text{ K}$) показало, что при переходе из парафазы в сегнетофазу возникает клиновидная доменная структура, возникающая в кристалле при приложении внешнего

механического напряжения [29]. Авторами работы [306] обнаружено, что магнитное поле в области фазового перехода вызывает отрицательную стрикцию кристалла $BaTiO_3$ и изменяет спонтанную деформацию при фазовом переходе.

Следовательно, вытекающее из термодинамической теории и, обнаруженное в работе [309] возрастание удельной теплоемкости кристалла $BaTiO_3$ при приложении внешнего магнитного поля, обусловлено отрицательной стрикцией кристалла и изменением спонтанной деформации в магнитном поле [306].

§ 6.3. Фазовый переход, электрические и фотоэлектрические свойства α и β - модификаций Sb_5O_7I .

В α и β - модификациях Sb_5O_7I нами обнаружена значительная фотопроводимость [310]. Так, например, в сегнетоэластике Sb_5O_7I (α - модификация) отношение фототока к темновому при комнатной температуре может достигать $\sim 10^3$. таким образом, α - модификация Sb_5O_7I является первым известным фоточувствительным сегнетоэластиком.

Электропроводность и фотопроводимость α - и β - модификации исследовались в направлении a в широком температурном интервале. На рис.6.3.1 представлена температурная зависимость темновой σ_m и фотопроводимости σ_ϕ для кристалла α - модификации (освещение проводилось в собственной полосе поглощения). Обе температурные зависимости обнаруживают аномалию вблизи температуры фазового перехода $T_0 = +208^\circ C$. Как видно из рисунка 6.3.1 электропроводность и фотопроводность вблизи фазового перехода приблизительно одного порядка. В отличие от α - модификации, в β - модификации Sb_5O_7I ($T_0 = 155^\circ C$) отношение $\sigma_\phi / \sigma_m \sim 10$ вблизи фазового перехода (рис. 6.3.2). Максимум спектрального распределения фотопроводимости для α и β - модификаций

при комнатной температуре (рис.6.3.3) в обоих случаях близок к краю собственного оптического поглощения, соответствующего прямым переходам $E_g \sim 3,3 \text{ эВ}$.

Изоморфное замещение Sb на As вызывает понижение температуры Кюри [311]. Значение T_0 для кристаллов с избытком As равно 165°C для α -модификации и 120°C для β -модификации.

Это видно из температурной зависимости темновой σ_m и фотопроводимости σ_ϕ для $\alpha - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}(\text{As})$ (рис.6.3.4).

Рисунок 6.3.5 передает температурную зависимость ширины запрещенной зоны $E_g = E_g(T)$ для обеих модификаций, определенной из измерений края собственного поглощения. Для обеих модификаций при фазовом переходе наблюдается скачок $\Delta(E_g/dT)$, а скачок ΔE_g отсутствует (с точностью до $\Delta E_g < 10^{-3}$ эВ). Это, как известно, характерно для фазовых переходов второго рода [310]. Для α -модификаций $(E_g/dT)_f = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot (\text{град.})^{-1}$, $(E_g/dT)_p = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot (\text{град.})^{-1}$ и $\Delta(E_g/dT) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot (\text{град.})^{-1}$ (индексы f и p обозначает, соответственно, сегнетоэлектрическую и параэластическую фазы). Для β -модификации $(E_g/dT)_f = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot (\text{град.})^{-1}$, $(E_g/dT)_p = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot (\text{град.})^{-1}$ и $\Delta(E_g/dT) = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot (\text{град.})^{-1}$.

Спектр поглощения для кристалла $\alpha - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ представлен на рис.6.3.6. Все описанные выше измерения оптического поглощения проводились для монокристаллов в поляризованном свете.

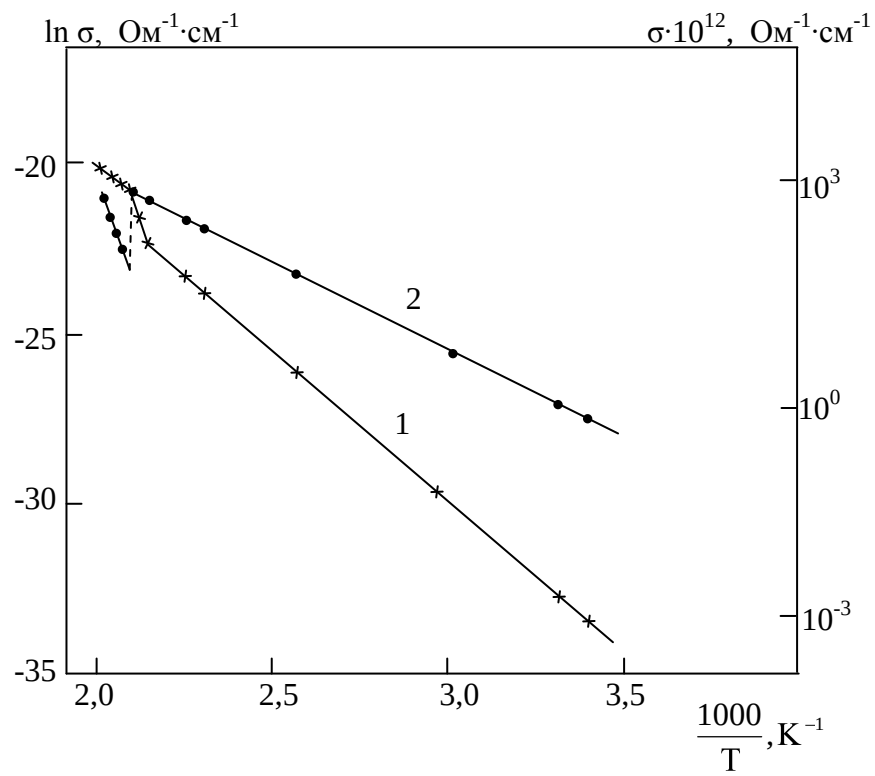


Рис.6.3.1. Температурная зависимость темновой (1) и фотопроводимости (2) для кристалла α – модификации Sb_5O_7I .

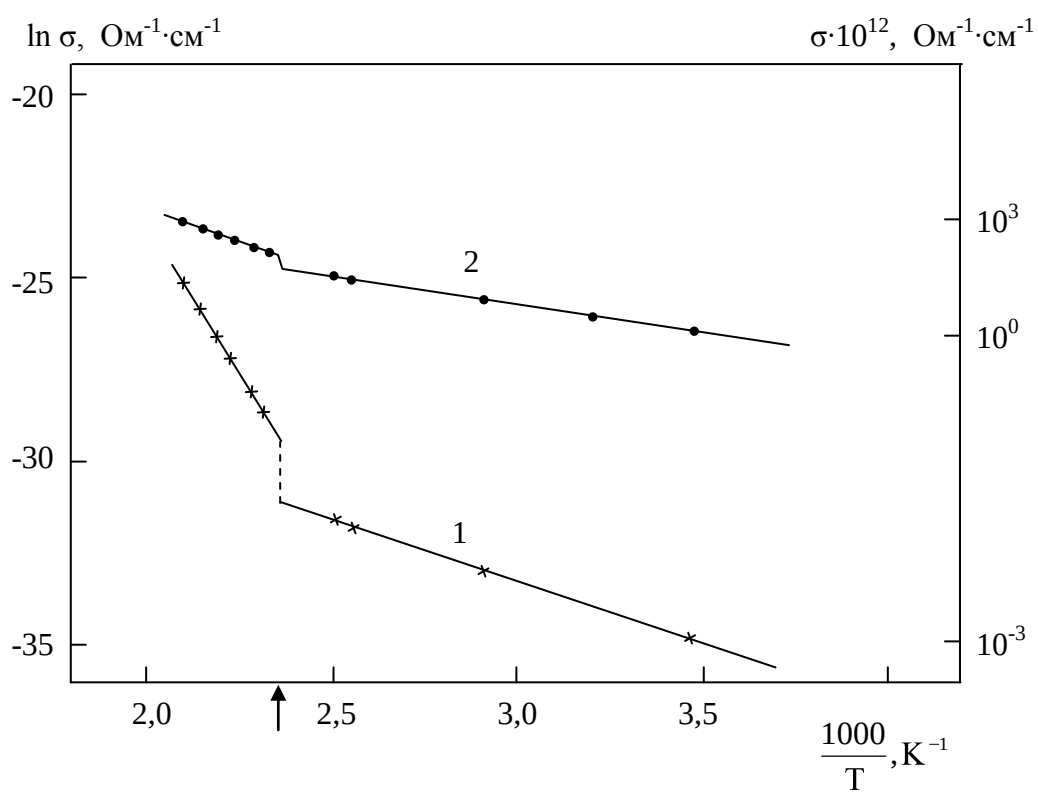


Рис.6.3.2. Температурная зависимость темновой (1) и фотопроводимости (2) для кристалла β - модификации Sb_5O_7I .

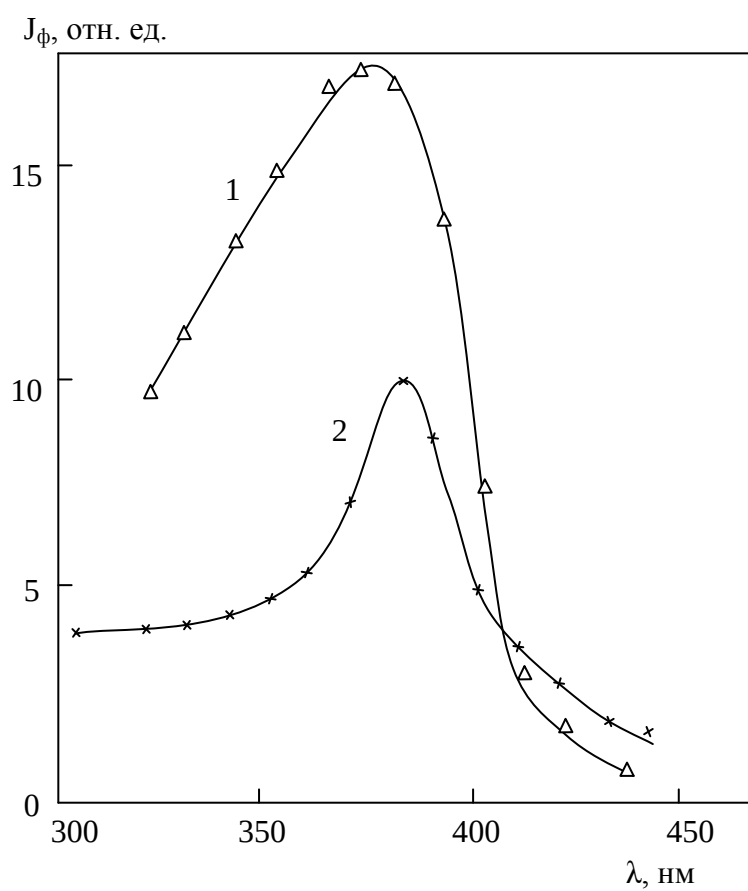


Рис.6.3.3. Спектральное распределение фотопроводимости в β - (1) и α - модификации (2) кристалла $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$.

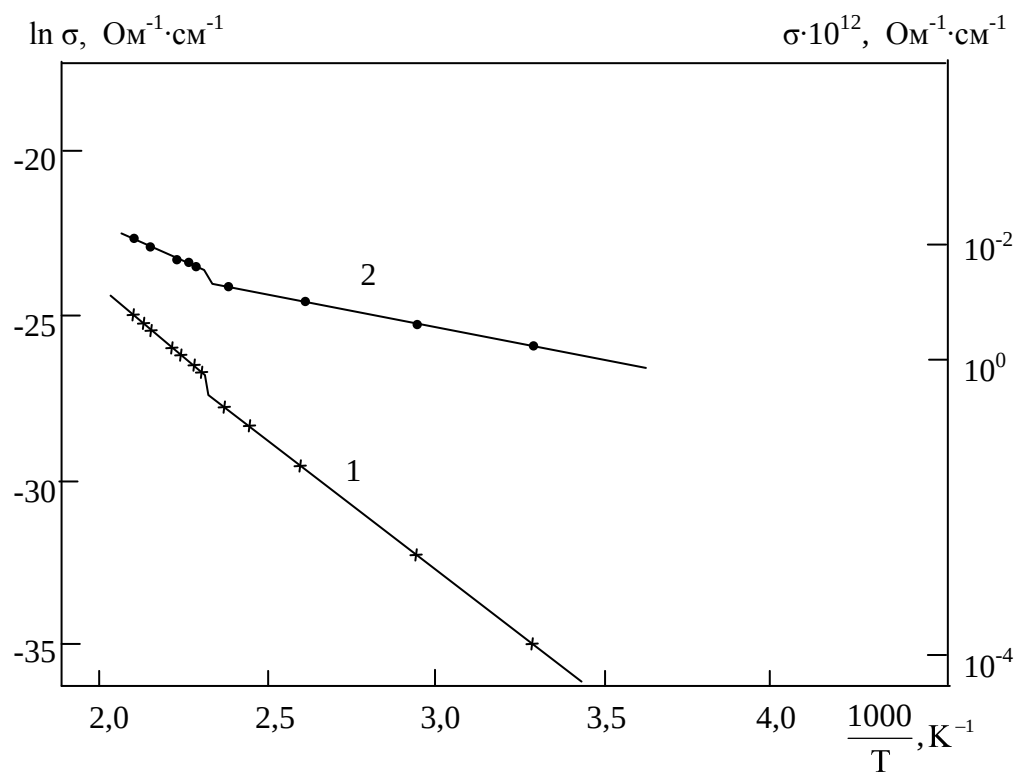


Рис.6.3.4. Температурная зависимость темновой (1) и фотопроводимости (2) для кристалла α - $Sb_5O_7I(+As)$.

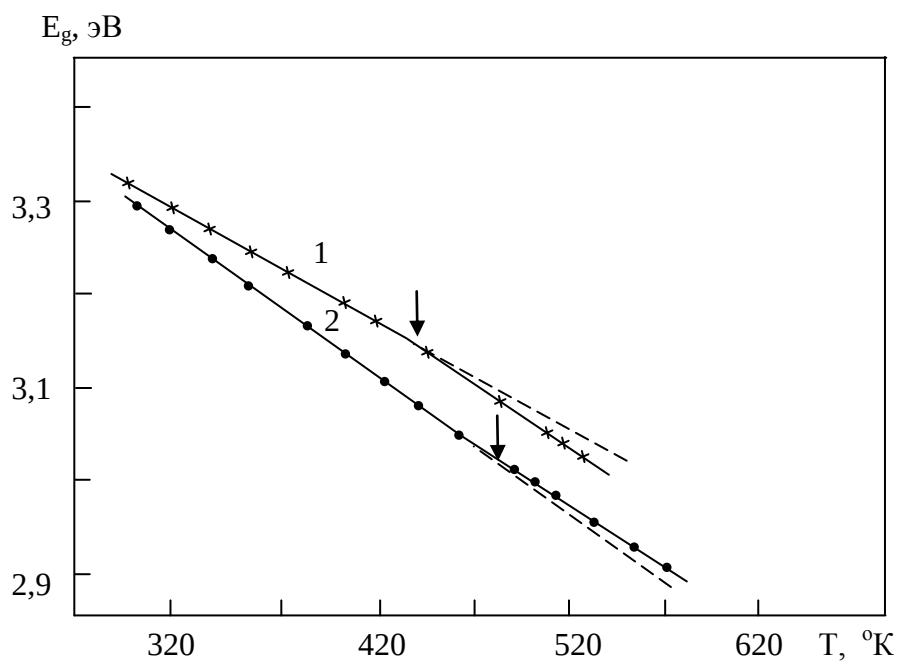


Рис. 6.3.5. Температурная зависимость $E_g = E_g(T)$ для β - (1) и α - (2) модификации $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$.

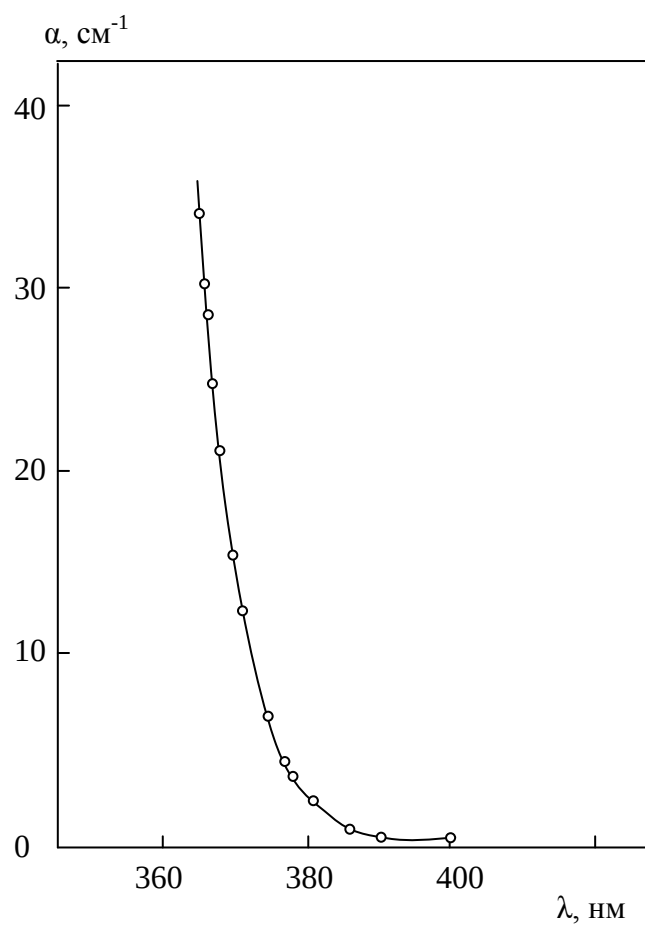


Рис. 6.3.6. Спектр поглощения α - $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ в поляризованном свете, $t = 20^\circ\text{C}$.

§ 6.4. Фоторефрактивный эффект в α – модификации Sb_5O_7I .

Для кристаллов α - модификации был обнаружен и исследован фоторефрактивный эффект. Как и в случае сегнетоэлектриков, этот эффект заключается во влиянии освещения и, соответственно, неравновесных электронов на двулучепреломление. Монодоменный кристалл освещался с помощью ксеноновой лампы через монохроматор в области максимума фотопроводимости и одновременно методом компенсации проводилось измерение $\Delta n = n_a - n_c$ на длине волны $\lambda = 633$ нм. Оказалось, что знак фоторефрактивного эффекта в $\alpha - Sb_5O_7I$ совпадает с знаком изменения Δn при нагревании кристалла.

Поэтому разделение истинного фоторефрактивного и «пироэффекта» проводилось путем исследования спектрального распределения и кинетики эффекта.

На рис. 6.4.1 *а* и *б* представлена кинетика фоторефрактивного эффекта в кристалле $\alpha - Sb_5O_7I$ при температуре $T = 98^0K$, соответствующая включению и выключению возбужденного света. Рисунок 6.4.1*а* соответствует возбуждению кристалла собственным светом с $\lambda = 350$ нм, соответствующим максимуму фотопроводимости при данной температуре. Для сравнения на рисунке 6.4.1*б* приведена кинетика эффекта при нагревании кристалла длинноволновым светом ($\lambda = 480$ нм), где заметная фотопроводимость отсутствует. В случае истинного фоторефрактивного эффекта (рис. 6.4.1 *а*) после выключения возбужденного света наблюдается остаточный фоторефрактивный эффект $\Delta n \approx 2 \cdot 10^{-6}$, медленно спадающий со временем. В случае «пироэффекта» (рис. 6.4.1 *б*) остаточный эффект отсутствует. Величина остаточного эффекта пропорциональна интенсивности света в собственной области поглощения. Кинетика спада остаточного фоторефрактивного эффекта ускоряется с ростом температуры (рис. 6.4.2 *а* и *б*). Измерение Δn производилось с точностью до $2 \cdot 10^{-7}$.

На рис. 6.4.3 приведено спектральное распределение фоторефрактивного эффекта при $T = 98^{\circ}\text{K}$. Здесь по оси ординат отложены значения Δn , наблюдаемые при включении возбуждающего света, отнесенные к единице падающей энергии. Максимум кривой на рис. 6.4.3 совпадает с максимумом фотопроводимости кристалла при той же температуре. Температурная зависимость фоторефрактивного эффекта (рис. 6.4.4) при включении света в собственной ($\lambda = 370 \text{ нм}$) и длинноволновой ($\lambda = 500 \text{ нм}$) области, где заметная фотопроводимость отсутствует, различна. Из сравнения графиков 1 и 2 (рис. 6.4.4) можно предположить, что вклад нагрева в фоторефрактивный эффект при возбуждении кристалла собственным светом мал.

Для кристаллов $\alpha - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ были измерены температурные зависимости спонтанного двулучепреломления $\Delta n = n_a - n_c$ и спонтанной деформации $\eta = \eta(\epsilon)$ в направлении a . Спонтанное двулучепреломление измерялось для монокристаллов методом компенсации на длине волн $\lambda = 633 \text{ нм}$. Температурная зависимость спонтанной деформации измерена Н. Корчагиной и Е. Д. Рогачем (кафедра физики полупроводников РГУ) для монокристаллов с помощью дилатометра по ранее опубликованной методике [313].

Зависимости $\Delta n = \Delta n(T)$ и $\eta = \eta(\epsilon)$ представлены на рис. 6.4.5. Обе температурные зависимости обнаруживают поведение, характерное для фазового перехода второго рода в широком интервале температур, включающем температуру фазового перехода $T = 208^{\circ}\text{C}$. При этом температурные зависимости двулучепреломления $\Delta n = \Delta n(\epsilon)$ и спонтанной деформации $\eta = \eta(\epsilon)$ удовлетворяют соответственно соотношениям

$$\Delta n = 0,3 \cdot 10^{-2} \epsilon_0 - T^{-1/2} \quad (6.4.1)$$

$$\eta = 0,4 \cdot 10^{-3} \epsilon_0 - T^{-1/2} \quad (6.4.2)$$

На рис. 6.4.5 крестиками помечены значения Δn и η , рассчитанные по этим соотношениям для разных температур.

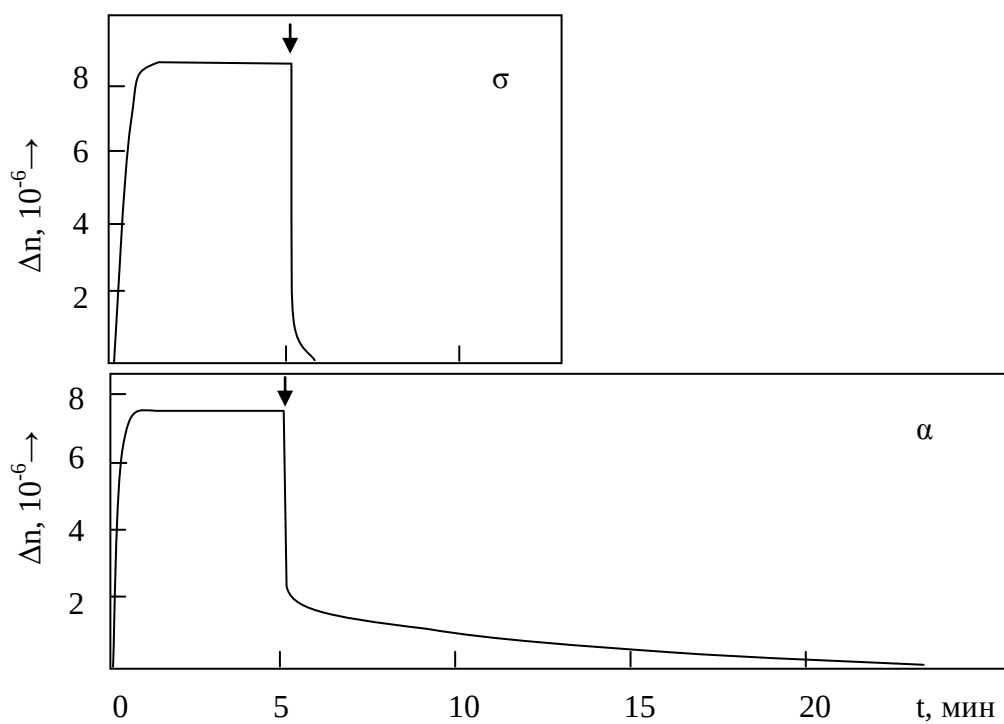


Рис. 6.4.1. Кинетика фоторефрактивного эффекта в $\alpha - Sb_5O_7I$ при $T = 98^0 K$:

a– при освещении кристалла светом в собственной области поглощения.

б - при нагревании кристалла длинноволновым светом.

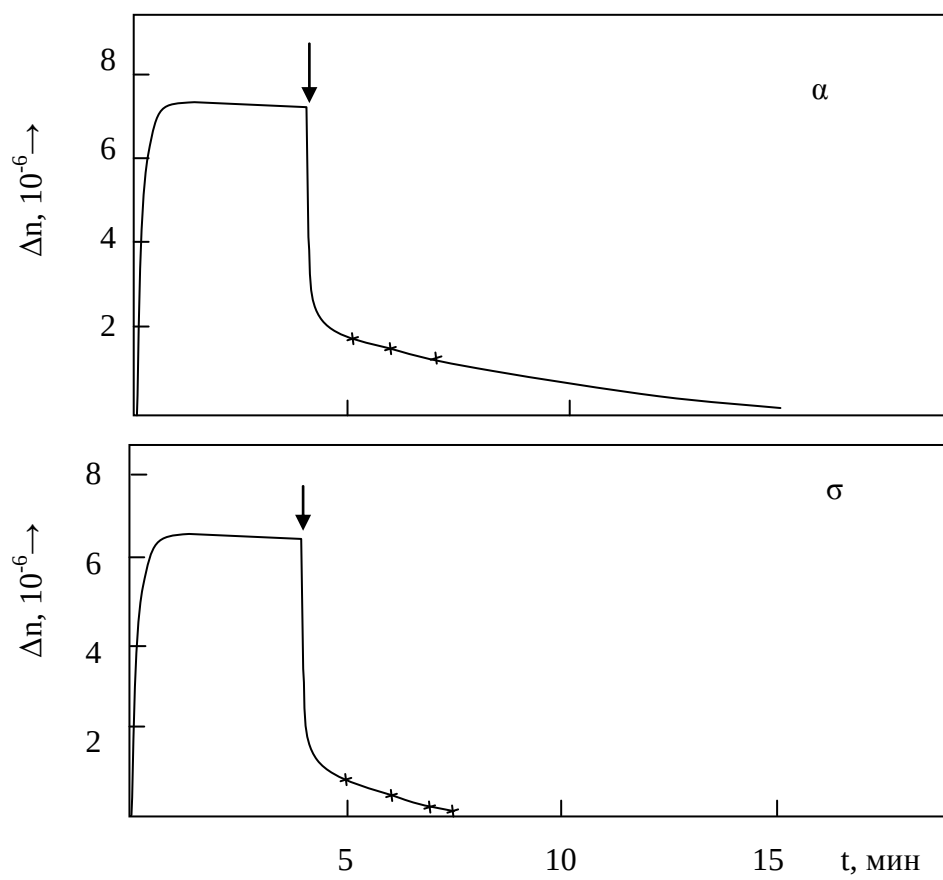


Рис. 6.4.2. Кинетика фоторефрактивного эффекта в $\alpha - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ при $T = 123^{\circ}\text{K}$ (а) и $T = 222^{\circ}\text{K}$ (б), $\lambda = 360 \text{ нм}$.

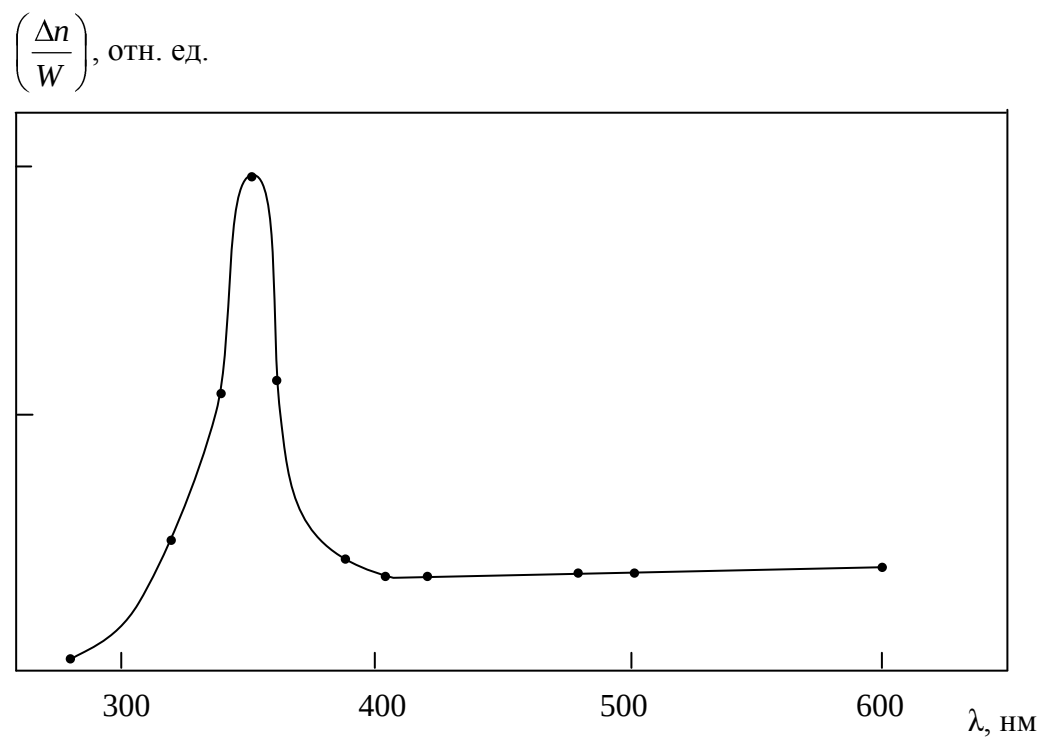


Рис.6.4.3. Спектральное распределение фоторефрактивного эффекта в $\alpha - Sb_5O_7I$ при $T = 98^0K$.

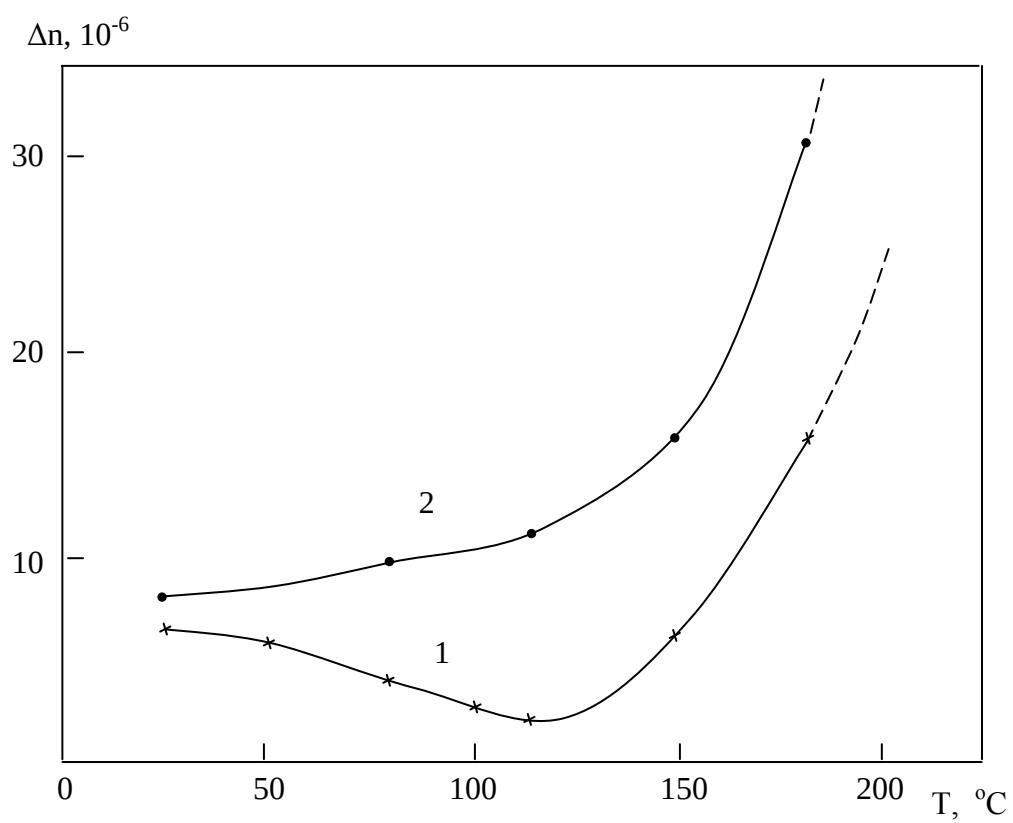


Рис. 6.4.4. Температурная зависимость фоторефрактивного эффекта в $\alpha - \text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$:

1 – при возбуждении кристалла собственным светом ($\lambda = 370 \text{ нм}$),

2 – при возбуждении длинноволновым светом ($\lambda = 500 \text{ нм}$)

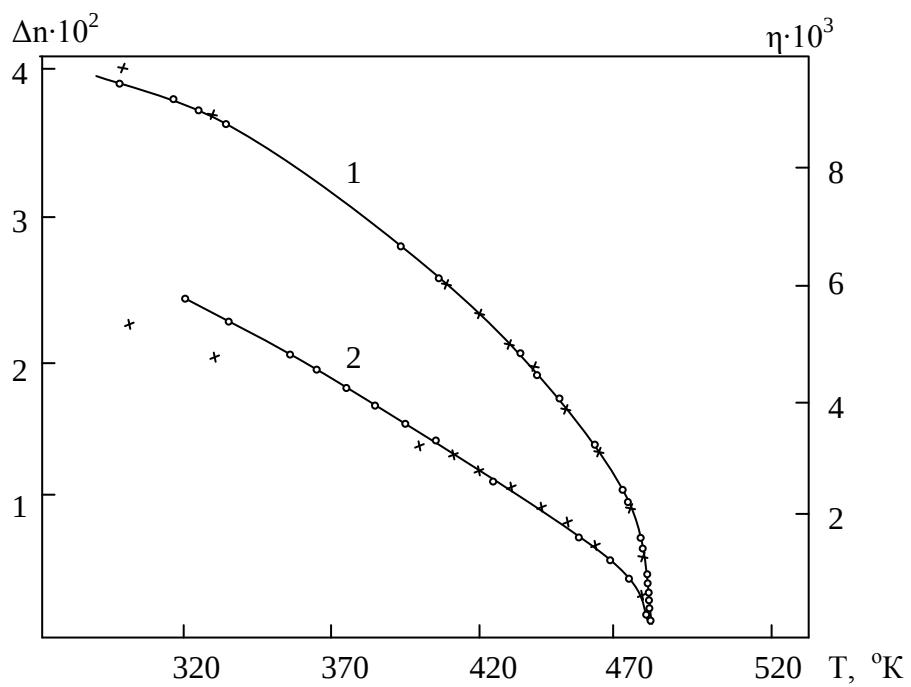


Рис. 6.4.5. Температурная зависимость двулучепреломления $\Delta n(1)$ и спонтанной деформации $\eta(2)$ в $\alpha - Sb_5O_7I$.

Таким образом, в сегнетоэластической фазе $\alpha - Sb_5O_7I$ спонтанная деформация является параметром, определяющим двулучепреломление, то есть $\Delta n = \Delta n_0 + \Delta n_{\text{спонтанная}}$. Следовательно, характер температурной зависимости фоторефрактивного эффекта при возбуждении кристалла собственным светом (рис. 6.4.4) определяется температурной зависимостью спонтанной деформации η .

В заключении отметим, что проведенные экспериментальные исследования позволяют предположить, что обнаруженный и исследованный в $\alpha - Sb_5O_7I$ фоторефрактивный эффект связан с влиянием неравновесных электронов на спонтанную деформацию.

§ 6.5. К термодинамической теории фоторефрактивного эффекта в собственном сегнетоэластике $\alpha - Sb_5O_7I$.

Рассмотрим термодинамику фоторефрактивного эффекта для случая собственного сегнетоэластика, каким является α - модификация Sb_5O_7I . Ограничиваясь случаем фазового перехода второго рода, запишем свободную энергию F_f кристалла в виде разложения по спонтанной деформации η [312]:

$$F_f(T, \eta) = F_p + 1/2 \alpha \eta^2 + 1/4 \beta \eta^4 \quad (6.5.1)$$

Где α – удовлетворяет соотношению

$$\alpha = \alpha' (T - T_0) \quad (6.5.2)$$

β - от температуры не зависит. Из условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F_f}{\partial \eta} = 0 \text{ имеем:}$$

$$\eta_0 = \left(-\frac{\alpha}{\beta} \right)^{1/2} = \left(\frac{\alpha'}{\beta} \right)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2} \text{ при } T < T_0 \quad (6.5.3)$$

Мы рассматриваем фотосегнетоэластик как и ранее фотосегнетоэлектрик [62], как собственный полупроводник с шириной запрещенной зоны E_g^f и концентрацией свободных (или локализованных в мелких ловушек) носителей N .

При достаточно высокой концентрации неравновесных носителей N для свободной энергии сегнетоэластика имеем

$$F = F_f + F_{\ell 1} = F_f + E_g^f N \quad (6.5.4)$$

Разлагая E_g^f в ряд по параметру фазового перехода η , получаем

$$E_g^f(T, \eta) = E_g^p(T) + \frac{1}{2}\eta^2 + \frac{1}{4}b\eta^4 \quad (6.5.5)$$

Индексы f и p , как и ранее, здесь обозначают соответственно сегнето- и парафазу.

Подставляя (6.5.5) в (6.5.4), приходим к выражению для свободной энергии сегнетоэластика

$$F = F_{pN} + \frac{1}{2}d_N\eta^2 + \frac{1}{4}\beta_N\eta^4 \quad (6.5.6)$$

где

$$F_{pN} = F_p + E_g^p N; \quad d_N = \alpha + dN; \quad \beta_N = \beta + bN \quad (6.5.7)$$

Величина спонтанной деформации, при возбуждении неравновесных носителей, может быть получена из (6.5.6) и (6.5.7)

$$\eta_{ON} = \left(-\frac{\alpha}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{1 + \frac{d}{\alpha} N}{1 + \frac{b}{\beta} N} \right)^{1/2} \quad (6.5.8)$$

Изменение спонтанной деформации, связанное с влиянием неравновесных носителей заряда, может быть получено из выражений (6.5.3) и (6.5.8)

$$\Delta\eta = \eta_{0N} - \eta_0 = \left(-\frac{\alpha}{\beta}\right)^{1/2} \left[\left(\frac{1 + \frac{d}{\alpha} N}{1 + \frac{b}{\beta} N} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (6.5.9)$$

Спонтанное двулучепреломление собственного сегнетоэластика определяется спонтанной деформацией, как параметром, т.е. $\Delta n = \Delta n^0$. Следовательно, естественно связать фоторефрактивный эффект с фотодеформацией, т.е. с влиянием неравновесных носителей на спонтанную деформацию.

В заключение параграфа отметим, что фотостимулированный сдвиг температуры Кюри не был обнаружен в кристаллах Sb_5O_7I . Возможно, что этот эффект в Sb_5O_7I находится за пределами точности измерений (0,1 град.).

Фотодоменный эффект был обнаружен и исследован в $\beta - Sb_5O_7I$ Косоноговым Н.А. [310], кристаллы были свободны от механических напряжений. Механическое напряжение, приложенное в плоскости d -с, уменьшает фотодоменный эффект или делает его незаметным. Это указывает на то, что механизм фотодоменного эффекта в рассматриваемом случае связан с влиянием неравновесных носителей на распределение упругой деформации вблизи температуры Кюри.

§ 6.6. Эластооптика и эластопоглощение в $\alpha - Sb_5O_7I$

Как известно, пьезооптическим эффектом называется изменение оптических свойств материалов под действием механического напряжения. Удобно описать пьезооптический эффект как изменение оптической индикатрисы.

В изотропных материалах пьезооптический эффект обнаруживается по появлению двойного лучепреломления, вызванного нагрузкой, а в анизотропных - по изменению величины и характера двойного лучепреломления.

Подобно электрооптическому эффекту линейный пьезоэлектрический эффект описывается изменением поляризационных констант Δa_{ij} в зависимости от приложенного механического напряжения $\sigma_{\kappa\ell}$

$$\Delta a_{ij} = \pi_{ijk\ell} \sigma_{\kappa\ell} \quad (6.6.1)$$

или от механической деформации $\varepsilon_{\kappa\ell}$:

$$\Delta a_{ij} = \rho_{ijk\ell} \varepsilon_{\kappa\ell} \quad (6.6.2)$$

где $\pi_{ijk\ell}$ - соответственно пьезооптические и уругооптические коэффициенты.

Зависимость изменения двулучепреломления $\Delta n = n_a - n_c$ в $\alpha - Sb_5O_7I$ от механического напряжения, приложенного в направлении d , представлена на рис.6.6.1. Были проведены исследования гистерезиса в $\alpha - Sb_5O_7I$ в синусоидальных одноосных механических полях (100 Гц) с помощью поляризационно-оптической методики (рис.6.6.2).

В сегнетоэластике $\alpha - Sb_5O_7I$ зависимость E_g от внешнего механического напряжения σ должна обнаруживать максимум вблизи температуры фазового перехода T_0 подобно электропоглощению в сегнетоэлектриках [288]. При этом зависимость $E_g = E_g$ должна быть линейной в сегнетоэластической фазе и квадратичной – в параэластической. Для кристалла α - модификации одноосное напряжение прикладывалось в плоскости a - c (к одной из трех пар граней призмы) и в поляризованном свете проводилось измерение края собственного поглощения [314]. Результаты этих измерений представлены на рис. 6.6.3 a и b . Видно, что коэффициент $dE_q / d\sigma$ имеет максимум при $T = T_0$ (рис. 6.6.3а). В сегнетоэластической фазе зависимость $E_q = E_q$ линейна (рис.6.6.3а). При $t = +110^\circ C$ $dE_q / d\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{Г}^{-1}$. В парафазе эластопоглощение оказалось настолько мало, что его не удалось измерить. Все описанные выше измерения оптического поглощения проводились для монокристаллов в поляризованном свете.

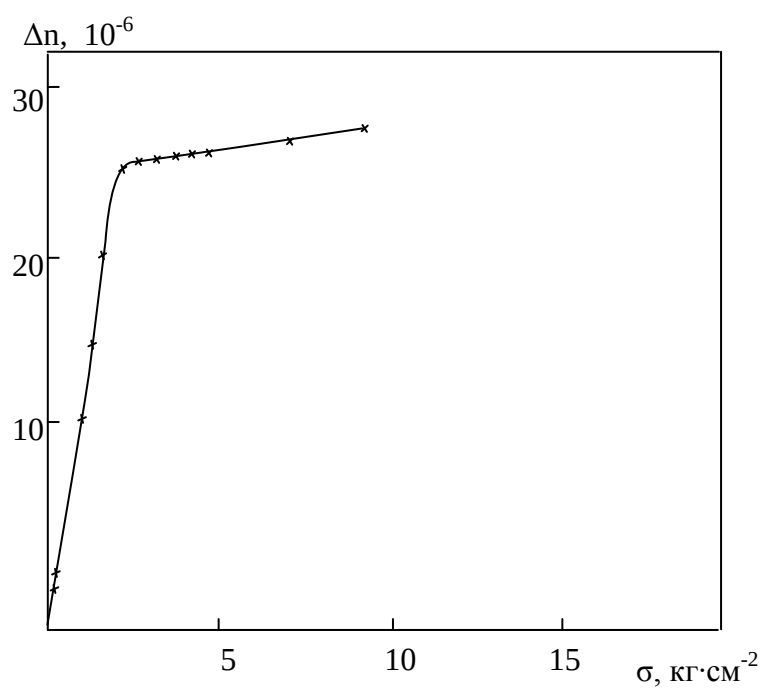


Рис. 6.6.1. Зависимость $\Delta n = \Delta n(\sigma)$ для сегнетоэластика $\alpha - \text{Sb}_2\text{O}_3$.

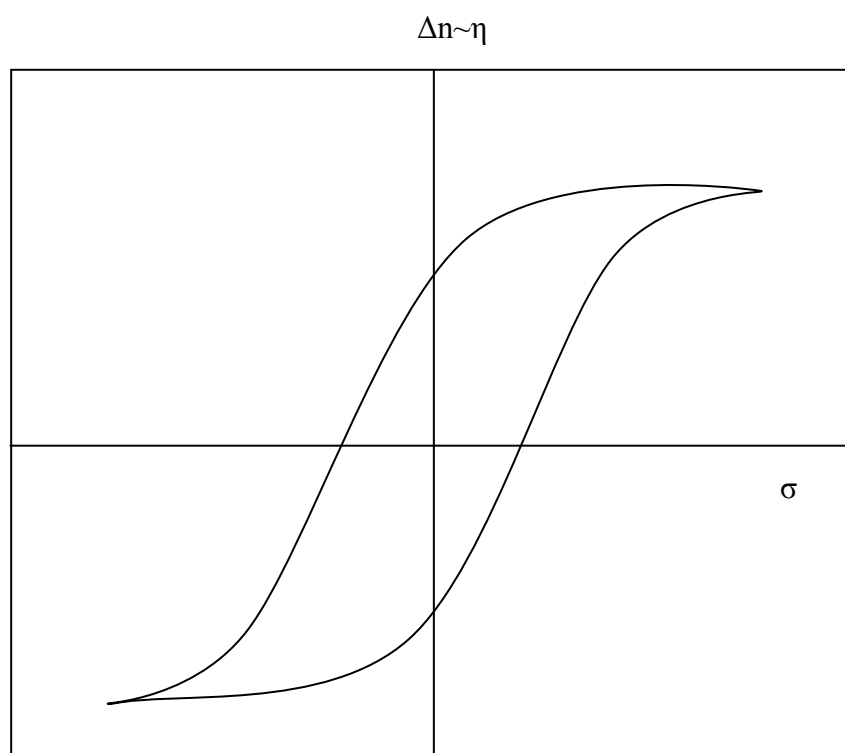


Рис. 6.6.2. Петля сегнетоэластического гистерезиса, полученная на кристалле $\alpha - Sb_5O_7I$ в синусоидальном механическом поле (100 Гц).

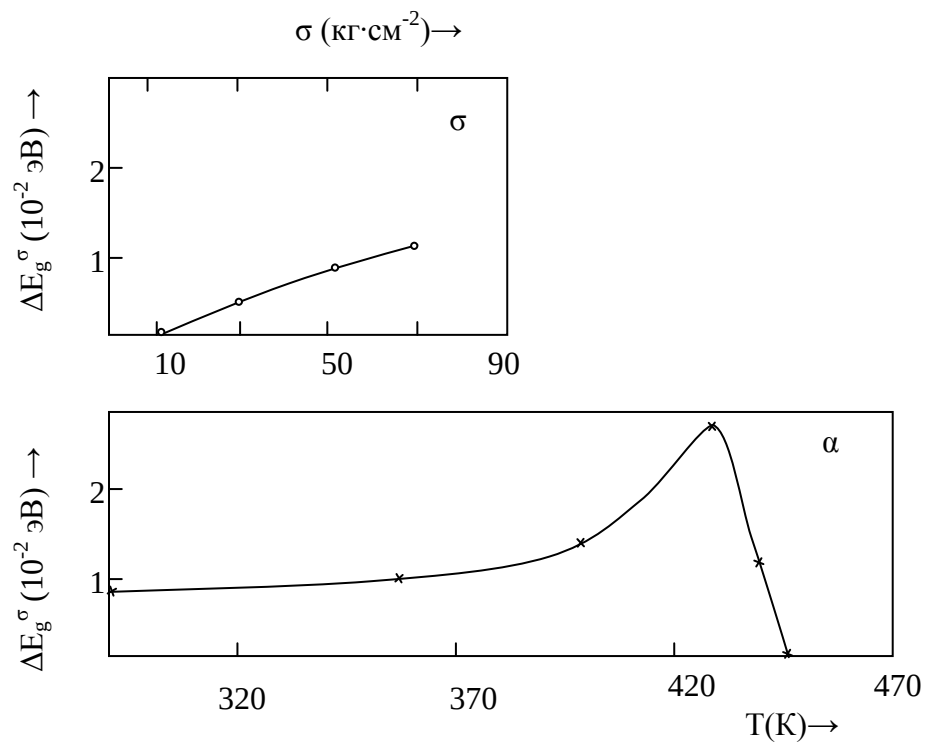


Рис. 6.6.3. Эластопоглощение в α - модификации Sb_5O_7I с пониженной температурой Кюри $T_0 = 165^\circ \text{C}$ [311].

Из феноменологической теории сегнетоэластиков следует, что одноосные механические напряжения влияют на ширину запрещенной зоны сегнетоэластиков[315], температуру сегнетоэластического фазового перехода[316], коэффициент упругости сегнетоэластиков[316].

Экспериментальные исследования влияния механического напряжения на температуру сегнетоэластического фазового перехода были проведены на кристаллах $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, α – модификации, имеющих температуру фазового перехода 481 К. внешнее механическое напряжение изменялось в интервале $0 \div 10^7 \text{ Н/м}^2$. При механических напряжениях $\sigma = 9,6 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$ величина сдвига точки фазового перехода $\Delta T = 4 \text{ К}$. Таким образом под действием внешнего механического напряжения температура сегнетоэластического фазового перехода сдвигается вверх по шкале температур и величина этого сдвига $\Delta T \sim \sigma$.

Исследования, проведенные на кристаллах α - $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, показали, что для этих кристаллов $\frac{\partial T_0}{\partial \sigma} \approx 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ К} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Н}^{-1}$. Не совпадение экспериментальной зависимости $\Delta T(\sigma)$ с теоретической связано с тем, что формула полученная в работе [315], носит приближенный характер.

Выводы к главе VI.

1. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании влияния магнитного поля на физические свойства сегнетоэлектриков, позволяют сделать следующие выводы:

а) Стационарное магнитное поле, начиная с некоторой величины, вызывает деформацию сжатия кристаллов BaTiO_3 . Величина относительной деформации кристаллов BaTiO_3 при переходе из сегнетофазы в парафазу в стационарном магнитном поле растет по мере приближения к фазовому переходу. При переходе из парафазы в сегнетофазу величина относительной

деформации значительно больше, так как в этом случае, знаки тепловой деформации и магнитострикции совпадают.

б) При переходе из парафазы в сегнетофазу кристалл запоминает воздействие магнитного поля.

г) Влияние магнитного поля на сегнетоэлектрический фазовый переход в $BaTiO_3$ является следствием магнитострикции наблюдаемой в данных кристаллах.

д) Явление деформации сжатия сегнетоэлектрических кристаллов в стационарном магнитном поле должно вызывать изменение теплоемкости сегнетоэлектриков при фазовых переходах первого и второго рода.

2. Экспериментальные результаты, полученные при исследовании физических свойств сегнетоэластиков, позволяют сделать следующие выводы:

а) В α и β - модификациях Sb_5O_7I нами обнаружена значительная фотопроводимость, например, в сегнетоэластике Sb_5O_7I (α - модификация) отношение фототока к темновому току при комнатной температуре может достигать $\sim 10^3$. Таким образом, α - модификация Sb_5O_7I является первым известным фоточувствительным сегнетоэластиком.

б) Проведенные экспериментальные исследования позволяют предположить, что обнаруженный и исследованный в $\alpha - Sb_5O_7I$ фоторефрактивный эффект связан с влиянием неравновесных электронов на спонтанную деформацию.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Впервые исследован АФ эффект в поляризованном свете как в примесной так и в собственной области поглощения, и определены компоненты фотовольтаического тензора k_{iln} для большого числа сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков. Проведенные исследования показывают, что исходя из симметрии кристалла, можно предсказать, в каком направлении и при какой геометрии опыта фотогальванический ток отличен от нуля и определить зависимость фотогальванического тока от ориентации плоскости поляризации света в кристалле.

2. Впервые определены все компоненты фотовольтаического тензора k_{iln} для сегнетоэлектрика $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. Впервые обнаружены и исследованы поперечные компоненты фотогальванического тока J_x и J_y в сегнетоэлектрике $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. Проведенные исследования АФ эффекта в сегнетоэлектриках показывает, что особенности АФ эффекта в сегнетоэлектриках определяются симметрией фотовольтаического тензора k_{iln} . Одной из таких особенностей является наличие составляющей фотогальванического тока в направлении спонтанной поляризации, не зависящей от направления поляризации света, т.е. возможность наблюдения АФ эффекта в неполяризованном свете.

3. Исследование АФ эффекта в сегнетоэлектриках с величиной спонтанной поляризации на два и три порядка меньшей спонтанной поляризации ранее исследованных сегнетоэлектриков показало, что асимметрия электронных процессов в сегнетоэлектриках определяется кристаллическим полем, действующим на атомы основного вещества или примеси, а не величиной спонтанной поляризации сегнетоэлектрика.

4. Впервые обнаружен продольный (в Z - направлении) фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектрике $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, обусловленный фотогальваническим током текущим вдоль кристаллографической оси X или Y кристалла, при соответствующей геометрии освещения линейно- поляризованным светом. Показана возможность записи голограммы в Z – срезе кристалла. Впервые изучено влияние поляризации света на продольный фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектрике $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и показано, что под действием поля создаваемого X или Y компонентой фотогальванического тока, кристалл $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ из одноосного превращается в двуосный.

5. Обнаружен эффект фоторефракции в сегнетоэлектрике Rb_2ZnBr_4 , сегнетоэластике – сегнетоэлектрике $\beta\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, кубическом пьезоэлектрике ZnS и в природных кристаллах кварца. Проведенные исследования показали, что эффект фоторефракции в этих кристаллах обусловлен полями, создаваемыми АФ эффектом.

6. Обнаружено светоиндуцированное рассеяние света в кубических кристаллах ZnS , обусловленное возникновением микродеформаций в исследуемом кристалле вследствие ионизации атомов основного вещества или атомов примеси при освещении кристалла.

Обнаружено и исследовано влияние длительности освещения на интенсивность фотолюминесценции в кубическом пьезоэлектрике ZnS и смещение спектра в коротковолновую часть. Этот эффект связывается с возникновением в запрещенной зоне кристалла дополнительных центров рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда.

7. Впервые обнаружено и изучено рассеяние фотонов на неравновесных нетермализованных носителях заряда, и исследован эффект увлечения фононов неравновесными нетермализованными носителями заряда. Впервые показано, что энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда,

ответственных за АФ эффект не зависит от температуры кристалла вдали от фазового перехода из не centrosимметричной фазы в centrosимметричную.

8. Впервые показано, что температурная зависимость подвижности равновесных и неравновесных нетермализованных носителей заряда при рассеянии на акустических, оптических фононах и ионах примеси различна.

Впервые показано, что характер температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда, в кубических кристаллах без центра симметрии в зависимости от концентрации ионов, нейтральных атомов примеси и микродеформаций, меняется от нелинейного до линейного, а при концентрации их превышающей некоторую величину, подвижность не зависит от температуры.

9. Впервые обнаружен и исследован эффект магнитострикции в сегнетоэлектриках. Взаимодействие ориентированных по магнитному полю дипольных моментов атомов приводит к деформации сжатия кристалла. На наш взгляд, наибольший вклад в этот эффект дают атомы Ti, так как титан это парамагнетик.

10. Впервые обнаружены и исследованы фотоэлектрические свойства α и β - модификаций $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, в том числе и фоторефрактивный эффект в сегнетоэластике $\alpha\text{-Sb}_5\text{O}_7\text{I}$. Из феноменологической теории сегнетоэластиков следует, что освещение кристалла в собственной области поглощения приводит к изменению спонтанной деформации. Двулучепреломление собственного сегнетоэластика определяется спонтанной деформацией, как параметром, т.е. $\Delta n = \Delta n_0 + \Delta n_1$, поэтому, естественно связать фоторефрактивный эффект с фотодеформацией, т.е. с влиянием неравновесных носителей заряда на спонтанную деформацию. Показано, что одноосные механические

напряжения влияют на температуру фазового перехода, коэффициент упругости и ширину запрещенной зоны сегнетоэластиков.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Статьи, опубликованные в журналах из списка ВАК:

1. Fridkin V.M., Nitche R., Korchagina K., Kosonogov N.A., Magomadov R.M., Rodin A.I. and Verkhovskaya K.A. Photoferroelastik phenomena in $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ Crystals. // «Phys. Stat.Sol(a)». -1979. - V.54.- P. 231-237.
2. Фридкин В.М., Магомадов Р.М. Аномальный фотовольтаический эффект в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в поляризованном свете. // Письма в ЖЭТФ. - 1979.- Т. 30.- Вып. 11.- С.723-726.
3. Nakamura T., Fridkin V., Magomadov R., Takachige N. and Verkhovskaya K. Photovoltaic and Photorefractive Phenomena in Ferroelectric Rb_2ZnBr_4 . //J.of the Phys. Society of Japan.-1980.-V.48.- N.5.-P.1588-1592.
4. Барсукова М. Л., Каримов Б.Х., Кузнецов В.А., Магомадов Р.М., Фридкин В.М. Фотовольтаический эффект в пьезоэлектрике $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.// Физика твердого тела.- 1980.- Т. 22.-Вып.9. - С. 2870-2871.
5. Фридкин В.М., Каримов Б.Х., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н., Магомадов Р.М., Штернберг А.А. Фотовольтаический эффект в кубических кристаллах ZnS .// Физика твердого тела.- 1980. - Т. 22.- Вып.9. - С. 2820-2822.
6. Fridkin V.M., Korchagina N.A., Kosonogov N.A., Magomadov R.M., Rodin A.I., Rogach E.D. and K.A.Verkhovskaya. The Photorefractive effect in Ferroelactic $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ Crystals. // Ferroelectrics. - 1981. - V. 31. - P.15-17.
7. Фридкин В.М., Магомадов Р.М. Температурная зависимость и кинетика фотовольтаического тока в кубических кристаллах ZnS . //Физика твердого тела. - 1984. - Т. 26. - Вып.11. - С. 3449-3450.

8. Магомадов Р.М., Искажение оптической индикатрисы кристалла $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ в поляризованном свете. // Оптика и спектроскопия. -1986. - Т. 61. - Вып. 4. - С.791-795.
9. Магомадов Р.М. Рассеяние неравновесных нетермализованных носителей заряда на акустических колебаниях в кристаллах без центра симметрии.// Известия Высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - 2007. – Т. 3. - С.38-41.
10. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Влияние механических напряжений на температуру фазового перехода сегнетоэластиков. // Известия Российской Академии Наук. Серия физическая. - 2007. - Т.71. - № 10. - С.1401-1402.
11. Магомадов Р.М. Влияние длительности освещения на интенсивность фотолуминесценции в ZnS . // Известия Высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки.- 2007 г. – Т. 4. - С.40-43.
12. Магомадов Р.М., А. В. Евлоев, Г. Р. Куркиев. Анизотропия коэффициента теплопроводности в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$. // Известия Высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - 2007. – Т. 5. - С.26-29.
13. Магомадов Р.М., Матиев А. Х., Ахматов Х. С-Х. Влияние механических напряжений на физические свойства сегнетоэластиков. // Известия Высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки.- 2007. – Т. 6. -С.38-41.
14. Магомадов Р.М., Дельмиханов Р.Р., Цебаев С.Н. Температурная зависимость подвижности нетермализованных неравновесных носителей заряда в кубическом ZnS вдали от фазового перехода. // Известия Российской Академии Наук. Серия физическая. - 2012. - Т.76. - № 3. С.362-363.
15. Магомадов Р.М., Дельмиханов Р.Р., Цебаев С.Н. Температурная зависимость подвижности нетермализованных неравновесных дырок в кристаллах ZnS . // Известия Российской Академии Наук. Серия физическая. - 2013. - Т.77. - № 3. С.281-283.

Статьи, опубликованные в остальных изданиях:

- 16.Фридкин В.М., Нитше Р., Корчагина Н.А., Магомадов Р.М., Рогач Е.Д., Родин А.И.,Верховская К.А. Фоторефрактивный эффект в ферроэластике α - $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$. // Сб. «IX Всесоюзное совещание по сегнетоэлектричеству» Тезисы докладов, ч. II, Ростов-на-Дону.- 1979.- С.158.
- 17.Nakamura T., Fridkin V., Magomadov R., Takachige N., Verkhovskaya K. Photovoltaic and Photorefractive Phenomena in Ferroelectric Rb_2ZnBr_4 .// Technical report of ISSP. Tokyo. - 1980. Ser. A. N1030.
- 18.Магомадов Р.М., Бакрадзе А.И. Исследование фотодеформации в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ при облучении поляризованным светом. // Сб. «Тезисы докладов конференции профессорского–преподавательского состава ЧИГУ им.Л.Н.Толстого по итогам научно-исследовательской работы за 1982 г. ». Грозный. -1983.- С.235.
- 19.Магомадов Р.М., Муслимов Я.М. Влияние механических напряжений на температуру фазового перехода сегнетоэластиков.// Деп. в ВИНТИ, за № 5355-84 Деп. от 24.07.1984.
- 20.Магомадов Р.М., Далакова А.Х., Жансаев А.А. Светоиндуцированное рассеяние и фотолюминесценция в ZnS . // Тезисы докладов республиканской научно-технической конференции. Грозный, 30-31 октября 1987. - С. 5.
- 21.Магомадов Р.М., Х.Ц. Мусаев, Р.Н. Тимощенко. Влияние магнитного поля на температурный гистерезис сегнетоэлектрика BaTiO_3 .// Тезисы докладов Всесоюзного семинара по магнетизму редкоземельных сплавов. Грозный. - 15-20 июня 1988. - С. 118.
- 22.Магомадов Р.М., Исмаилов З.А., Идалбаев А.М., Жансаев А.А., Аджимурзаев Я.Е. Магнитоиндуцированный ток в кристаллах $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$. // Тезисы докладов Всесоюзного семинара по магнетизму редкоземельных сплавов. Грозный. - 15-20 июня 1988. - С. 123.

23. Магомадов Р.М. Влияние ионизации примеси на оптические свойства полупроводника ZnS. // Тезисы докладов научно-практической конференции. Назрань. - 2000. - С. 241-242.
24. Магомадов Р.М. Светоиндуцированное рассеяние света в полупроводнике ZnS. // Труды международной конференции. Оптика полупроводников OS – 2000. Ульяновск. -19-23 июня 2000. - С. 42.
25. Магомадов Р.М. Влияние различных механизмов рассеяния на величину подвижности в высокоомном полупроводнике ZnS. // Тезисы докладов научно-практической конференции. Назрань. - 23.04.2002 - С. 110-111.
26. Магомадов Р.М., Нальгиев А. Г-М., Хамхоев Б.М., Матиев А.Х. Рассеяние неравновесных носителей заряда на ионах примеси в высокоомном полупроводнике ZnS. // Сборник научных трудов Ингушского государственного университета. Выпуск первый. Назрань. - 2002. С. 460-465.
27. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Магнитострикция в кристаллах BaTiO₃. // Материалы региональной научно-практической конференции. Грозный. -4-5 июня 2003 г. - С.41-42.
28. Магомадов Р.М. Создание освещением глубоких примесных уровней в ZnS. // Труды V международной конференции. Оптика, оптоэлектроника и технологии. Ульяновск. - 23-27 июня 2003. С.139.
29. Магомадов Р.М. Энергия глубоких уровней создаваемых в ZnS освещением. // Труды VI международной конференции. Опто -, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы. Ульяновск. - 4-8 сентября 2004. - С.103.
30. Магомадов Р.М., Ахматов Х. С-Х. Влияние магнитного поля на удельную теплоемкость сегнетоэлектрика BaTiO₃. // Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков. Пенза.- 26 июня- 1 июля 2005. - С.111.
31. Магомадов Р.М. Подвижность нетермализованных неравновесных носителей заряда в кубических кристаллах без центра симметрии.// Труды

- VII международной конференции. Опто - наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. Ульяновск – Владимир. - 27-30 июня 2005. С.92.
- 32.Магомадов Р.М. Влияние различных механизмов рассеяния на величину подвижности нетермализованных неравновесных носителей заряда в кубических кристаллах ZnS.// Труды VII международной конференции. Опто - наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. Ульяновск – Владимир. - 27-30 июня 2005. - С. 91.
- 33.Магомадов Р.М. Температурная зависимость подвижности нетермализованных неравновесных носителей заряда в кубическом ZnS. //Труды VII международной конференции. Оптика, наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. Ульяновск – Владимир. - 27-30 июня 2005. - С. 93.
- 34.Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х., Нальгиев А.Г-М. Влияние механических напряжений на ширину запрещенной зоны сегнетоэластиков. //Материалы региональной научно-практической конференции «Вузовское образование и наука». Магас. - 24 июня 2005. - С.56-58.
- 35.Магомадов Р.М., А.Х. Матиев.Х.С-Х. Ахматов. Влияние механических напряжений на температуру фазового перехода сегнетоэластиков. // The Fifth international Seminar on Ferroelastik Physics. Abstract book. Voronezh, Russia. - September 10 – 13, 2006. P.37.
- 36.Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х., Нальгиев А.Г-М. Влияние механических напряжений на коэффициент упругости сегнетоэластиков.// The Fifth international Seminar on Ferroelastik Physics. Abstract book. Boronezh, Russia.- September, 10 – 13, 2006. - P.38.
- 37.Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Влияние магнитного поля на тепловую деформацию кристаллов BaTiO₃ вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. // Ordering in Minerals and Alloys.10-th International meeting. Rostov-on-Don-Loo, Russia. - 19-24 of September, 2007.-V.2. – P. 22-24.

38. Магомадов Р.М. Энергия уровней ответственных за линейный фотогальванический эффект в кубическом ZnS. // Труды IX международной конференции. Опто-, наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. Ульяновск. - 24-30 сентября 2007. - С.84.
39. Магомадов Р.М. Факторы, влияющие на температурную зависимость фотогальванического тока в средах без центра симметрии. // Труды IX международной конференции. Опто - наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. Ульяновск- Туапсе. - 24-30 сентября 2007. - С.83.
40. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Влияние механических напряжений на температуру фазового перехода монокристаллов BaTiO₃. // Вестник Чеченского государственного университета. 2007г., выпуск №1, стр.10-13.
41. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Магнитострикция в кристаллах титаната бария. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы конференции. Санкт-Петербург. - 9-14 июня 2008. - С.310.
42. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Влияние магнитного поля на удельную теплоемкость при сегнетоэлектрических фазовых переходах первого и второго рода.// Ordering in Minerals and Alloys.11-th International meeting. Rostov-on-Don-Loo, Russia. - 10-15 of September, 2008. - V.2. – P. 41-44.
43. Магомадов Р.М., Цебаев С.Н. Энергия уровней ответственных за фотогальванический эффект в LiNbO₃:Fe. // Труды IX международной конференции. Опто - наноэлектроника, нанотехнология и микросистемы. ОН¹² – 11. Ульяновск- Туапсе. - 25-30 май, 2009. - С. 105.
44. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Влияние одноосных механических напряжений на температуру фазового перехода монокристаллов BaTiO₃. // Ordering in Minerals and Alloys.12-th International meeting. Rostov-on-Don-Loo, Russia - 10-15 of September, 2009. - V.2. - P. 80-84.
45. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Диэлектрическая релаксация кристаллов BaTiO₃ подвергнутых воздействию магнитного поля. // Труды XXII международного семинара «Релаксационные явления в твердых телах». Воронеж.- 14-18 октября 2010. - С. 57.

46. Магомадов Р.М., Цебаев С.Н., Дельмиханов Р.Р. Определение скрытой теплоты фазового перехода при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристаллах BaTiO_3 // Ordering in Minerals and Alloys. 13-th International meeting. Rostov-on-Don-Loo. Russia. - 9-15 of September, 2010. - V.2. P. 67-68.
47. Магомадов Р.М., Цебаев С.Н., Дельмиханов Р.Р. Определение энергии уровня примеси в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$. // Труды международной конференции «Инноватика – 2011», 2011г. Ульяновск. – Т. 2. - С.34-35.

Литература.

1. Струков Б.А., Федорихин В.А., Тараскин С.А., Ратина Н.В. Сравнительное исследование влияния малых доз γ – облучения на фазовые переходы в кристаллах ТГС и ДТГС. //XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов.26 июня– 1 июля, 2005,с.77.
2. Шелег А.У., Наумовец А.М. Влияние γ – облучения на структурные и тепловые свойства кристаллов $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$ в области фазового перехода. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов.26 июня– 1 июля, 2005,с.83.
3. Педько Б.Б., Орлова А.Н., Филинова А.В. Влияние внешних воздействий на аномальное поведение показателей преломления монокристаллов $LiNbO_3$. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов.26 июня– 1 июля, 2005,с.143.
4. Сопит В.А., Бурханов А.И., Штернберг А. Влияние радиационных дефектов на характер диэлектрического отклика сегнетокерамики PSN. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов.26 июня– 1 июля, 2005, с.238.
5. Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю., Кутняк З. Диэлектрический отклик монокристаллов PMN - PN в различных режимах приложения поля. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов.26 июня– 1 июля, 2005, с.159.
6. Соколов А.И. Сегнетоэлектрик в сильном поле СВЧ. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.221.
7. Метальников А.М., Тиллес В.С., Соловьев В.С., Печерская Е.М. Влияние облучения на движение доменных границ в ТГС. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.215.
8. Хмеленин Д.Н., Жигалина О.М., Воротилов К.А., Лебо И.Г., Сигов А.С. Влияние лазерного обжига на микроструктуру сегнетоэлектрических

- структур. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.125.
9. Пархоменко Ю.Н., Антипов В.В., Малинкович М.Д., Быков А.С. Формирование бидоменной структуры в пластинах сегнетоэлектрических монокристаллов градиентным тепловым полем. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.212.
 10. Захаров Ю.Н., Бородин В.З., Наскалова О.В., Петин Г.В., Лутохин А.Г. Температурный гистерезис антисегнето – сегнетоэлектрического фазового перехода в твердых растворах $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ для $0,01 \leq x \leq 0,05$. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.105.
 11. Шевяков П.В., Жога Л.В. Влияние температуры на распределение прочности поликристаллической сегнетокерамики. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.166.
 12. Тригер Е.В., Фоменко Д.С., Есис А.А., Бородин В.З., Резниченко Л.А., Турик А.В. Влияние термоциклического воздействия на пьезомодули сегнетомягкой и сегнетожесткой керамик типа ПКР. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня–1 июля, 2005, с.240.
 13. Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Витченко М.А., Кайдашев Е.М. Фазовые переходы кристаллов скандониобата свинца $\text{PbSc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ в электрических полях. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня–1 июля, 2005, с.91.
 14. Ребецкий А.И., Большаков Н.Н. Влияние внешних воздействий на термоиндуцированные процессы перестройки доменной структуры и точку фазового перехода кристаллов BaTiO_3 с примесью Nb^{5+} . // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня–1 июля, 2005, с.192.

15. Санников Д.Г. Несоразмерные фазы, индуцируемые электрическим полем. Случай сегнетоэлектрического фазового перехода. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.7.
16. Фесенко О.Е. Фазовые переходы при одновременном воздействии электростатического поля и давления. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.279.
17. Камзина Л.С., Раевский И.Е. Влияние электрического поля на эволюцию релаксорной фазы в монокристаллических твердых растворах PMN_xPT . // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.194.
18. Богомолов А.А., Солнышкин А.В., Кислова И.Л., Иванов В.Н., Лазарев А.Ю., Ивлева Л.И. Инициирование поляризованного состояния кристалла SBN переменным электрическим полем. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.190.
19. Еськов А.В., Карманенко С.Ф., Пахомов О.В., Старков А.С. Электрокалорическое превращение тепловой энергии в сегнетоэлектриках при действии периодического электрического поля. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.12.
20. Садыков С.А., Агаларов А.Ш., Калаев С.Н., Алиева С.М. Импедансные исследования релаксации доменной структуры кристаллов ТГС в переменном электрическом поле. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9–14 июня, 2008, с.12.
21. Жога Л.В., Шпейзман В.В., Юрин Д.В. Связь разрушения поликристаллической сегнетокерамики в электрическом и механическом полях. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня–1 июля, 2005, с.211.

- 22.Жога Л.В., Юрин Д.В. Долговечность поликристаллической сегнетокерамики при различной ориентации вектора поляризации относительно разрушающих напряжений. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов.26 июня – 1 июля, 2005, с.237.
- 23.Фридкин В.М., Попов Б.Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках. // УФН,1978,т.126,в.4,с.657.
- 24.Стурман Б.И., Фридкин В.М.//Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. М.Наука,1992,208 стр.
- 25.Попов Б.Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках.// Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. М.:ИКАН СССР, 1978.
- 26.Астафьев С.Б., Лазарев В.Г., Лянда-Геллер Ю.Б., Фридкин В.М. Магнитоиндуцированный фотогальванический эффект в GaP. // ФТТ.1988, т.30,в.11,с.3362.
- 27.Астафьев С.Б., Лазарев В.Г., Фридкин В.М. Влияние магнитного поля на линейный фотовольтаический эффект в пьезоэлектрике – полупроводнике GaP. //Кристаллография.1988, т.33, в.5, с.1299.
- 28.Bersucer I.B., Vechter V.G., Zinchenko V.P.//Ferroelectrics, 1976, v.13, №1, p.373.
- 29.Флерова С.А., Бочков О.Е.// Кристаллография. 1982, т.27, в.1, с.198
30. Флерова С.А., Бочков О.Е., Цинман И.Н. //ФТТ, т.24, в.8, с.2505.
- 31.Консин П., Кристофель Н. //Известия АН. ЭССР, 1971,сер. Физика, математика, т.20,с.37.
- 32.Ларин Е.С., Садков А.Н., Стрюков М.Б., Кладенок Л.А. // Известия РАН. Серия физическая, 2001, т.85, № 8,с.1110.
- 33.Юрков А.С. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов.26 июня– 1 июля, 2005, с.127.
- 34.Нестеров В.Н.// XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов.26 июня– 1 июля, 2005, с.187.

35. Асатрян Г.Р., Вихнин В.С., Максимов Т.И. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня – 1 июля, 2005, с.137.
36. Белоненко М.Б., Домушкина Е.В. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.101.
37. Акимов С.В., Дуда В.М., Дудник Е.М., Кушнеров А.И., Томчаков А.Н. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.121.
38. Смирнова Е.Р., Сотников А.В., Вайнахт М., Леманов В.В. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.135.
39. Ивлев А.С. Переключение и диэлектрическая релаксация в сегнетоэлектрических наноструктурах в форме пленок Ленгмюра – Блоджетт. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико – математических наук. М., «11-й Формат», 2006.
40. Головин Ю.И., Мухортов Е.М., Юзюк Ю.И., Janolin Р.Е., Dkhil В. // ФТТ. 2008, т.50, в.3 с.467.
41. Жигалина О.М., Воротилов К.А., Кускова А.М., Сигов А.С. // ФТТ. 2009, т.51, в.7, с.1400.
42. Болотиций В.И., Кумзеров Ю.А., Фокин А.Е. // Письма в ЖЭТФ. 2008, т.87, в.8, с.465.
43. Беженар И.М. Низкоразмерные электронные состояния и эффекты в квантовых структурах на основе полупроводников $A^{IV} B^{VI}$ и висмута. // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико – математических наук. Кишинев. 2006.
44. Шалин А.С. Электромагнитные резонансы в наноструктурных системах. // Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико – математических наук. Ульяновск. УГУ, 2007.
45. Мельник Н.Н., Виноградов В.С., Кучеренко И.В., Карчевская Г., Пляшечник О.С. // ФТТ. 2009, т.51, в. 4, с.787.

46. Эльмуратова Д.В., Ибрагимов Э.М., Каланов М.У., Турсунов Н.А. // ФТТ.2009,т.51,в.3,с.429.
47. Стрекаль Н., Кулакович О., Беляев А., Степура В., Маскевич С. // Оптика и спекироскопия.2008,т.104,№1,с.57.
48. Гайслер В.А.// Известия РАН. Серия физическая .2009, т.73,№1,с.83.
- 49.Белиничер В.И., Стурман Б.И. //УФН, 1980, т.130,с.415
- 50.Оптика, оптоэлектроника и технологии // Труды V международной конференции. Ульяновск. УЛГУ, 2003, 230с.
- 51.Опто -, наноэлектроника и нанотехнологии и микросистемы. // Труды VI международной конференции. Ульяновск. УЛГУ, 2004, 188с.
- 52.Опто -, наноэлектроника и нанотехнологии и микросистемы. // Труды VII международной конференции. Ульяновск. УЛГУ, 2005, 240 с.
- 53.Опто -, наноэлектроника и нанотехнологии и микросистемы. // Труды IX международной конференции. Ульяновск. УЛГУ, 2007, 322 с.
- 54.Опто -, наноэлектроника и нанотехнологии и микросистемы. // Труды XI международной конференции. Ульяновск. УЛГУ, 2009, 436 с.
- 55.Бьюб Р. //Фотопроводимость твердых тел. М.ИЛ,1962.
- 56.Рывкин С. М. //Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.,«Физматгиз»,1963.
- 57.Вавилов В.С. //Действие излучений на полупроводники. М.,«Физматгиз»,1963.
- 58.Аут И., Генцов Д., Герман К. //Фотоэлектрические явления. М.«Мир»,1980.
- 59.Шалимова К.В.// Физика полупроводников. М.«Энергия»,1976,416 с.
60. Бонч – Бруевич В.Л., Калашников С.Г. // Физика полупроводников. М, «Наука»,1977,672 с.
- 61.Адирович Э.И.// Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника. Ташкент. ФАН, 1972.
62. Фридкин В.М.// Сегнетоэлектрики – полупроводники. М.«Наука»,1976.

63. Шувалов Л.А., Волк Т.Р.// Актуальные проблемы современной физики сегнетоэлектрических явлений. Калининград. КГУ,1978.
64. Греков А.А.// Автореферат докторской диссертации. Ростов – на – Дону,1975.
- 65.Ивченко Е.Н., Пикус Г.Е. Фотогальванические эффекты в полупроводниках.// Проблемы Современной науки. Л.«Наука»,1980, с.275.
- 66.Еськов А.В., Пахомов О.В., Старков А.С., Hagberg J. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.14.
67. Коротиков К.А., Васильев В.А., Сигов А.С., Жигалина А.М. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.31.
68. Патрушева Т.Н., Гришеленок Д.А. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.120.
69. Вендик И.Б. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.153.
70. Зеленчук П.А., Маматов А.А. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.154.
71. Прудин А.М., Козырев А.Б., Михайлов А.К. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9 – 14 июня, 2008, с.155.
72. Вендик О.Г. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.156.
73. Белявский П.Ю., Карманенко С.Ф., Никитин А.А., Семенов А.А. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.226.
74. Туральчук П.А., Вендик И.Б., Вендик О.Г. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9 – 14 июня, 2008, с.229.

75. Белявский П.Ю., Иванов А.А., Мироненко И.Г., Семенов А.А. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.230.
76. Ненашев Е.А., Редозубов С.С., Тумаркин А.В., Разумов С.В., Трубицина О.В., Гайдамака И.М., Карпенко Н.Ф. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.338.
77. Сахненко В.П., Резниченко Л.А., Рыбьянец А.Н. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня – 1 июля, 2005, с.8.
78. Шур Я.В. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.10.
79. Квятковский О.Е. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.16.
80. Воронкина В.И., Сорокина Н.И., Яновский В.К. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня – 1 июля, 2005, с.18.
81. Гриднєв С.А., Иванов О.Н., Боев Е.В., Васильев А.В., Гранкина В.А. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.31.
82. Гегузина Г.А. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.76.
83. Посметьев В.В., Роговой Д.Ф., Бармин Ю.В. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.8.
84. Мastroпас З.П., Мясников И.Н., Мясникова А.Є. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.11.
85. Исакова Д.В., Волк Т.Р., Ивлева Л.И. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.56.

86. Куприна Ю.А., Купринов М.Ф., Турик А.В., Кабиров Ю.В., Кофанова Н.Б., Назаренко А.В. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.70.
87. Гребенюк А.Г., Ризак И.М., Чобаль А.И., Ризак В.М. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.89.
88. Малиновский В.А., Пугачев А.М., Суровцев Н.В. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.165.
89. Шишкин Е.И., Шур В.Я., Самарин П.В., Eng L.,M., Schlaphof F. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.171.
90. Белугина Н.В., Гайнутдинов Р.В., Толстихина А.Л. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня – 1 июля, 2005, с.172.
91. Белоненко М.Б., Сасов А.С. //XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.196.
92. Абдулвахидов К.Г., Мардасова И.В., Даниленко А.А., Витченко М.А., Ошаева О.Н., Мясников Т.П., Кайдашев Е.М. //XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня – 1 июля, 2005, с.203.
93. Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В., Белугина Н.В., Волк Т.Р. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.55.
94. Зайцев А.И, Александровский А.С., Вьюнышев А.М., Черепяхин А.В., Шахура И.Е., Замков А.В. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.57.
95. Дрождин С.Н., Галицына О.М., Кретинин А.Ю. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9 – 14 июня, 2008, с.62.

96. Шалдин Ю.В., Матыясик С., Рабаданов М.Х., Буш А.А. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.69.
97. Гладкий В.В., Кириков В.А., Иванова Е.С., Волк Т.Р. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.149.
98. Коротков Л.Н., Короткова Т.Н., Шувалов Л.А. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.160.
99. Кравченко С.В., Бурханов А.И., Шильников А.И., Раевский И.П. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.161.
100. Батурин И.С., Шур В.Я., Шишкин Е.И., Ахматханов А.Р., Galambos I., Miles R.O., Hum D., Furukawa Y., Kitamura K. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.179.
101. Милов Е.В., Милов Е.Н., Струков Б.А., Коробцов А.П., // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.185.
102. Павлов А.Н., Раевский И.П., Сахненко В.П., Куропаткина С.А., Раевская С.И. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.231.
103. Богомоллов А.А., Солнышкин А.В., Киселев Д.А., Раевский И.П., Проценко Н.Р., Санджиев Д.Н. // XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 26 июня– 1 июля, 2005, с.259.
104. Богомоллов А.А., Солнышкин А.В., Трошкин А.С., Раевский И.П., Проценко Н.Р., Санджиев Д.Н. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.112.

105. Богомолов А.А., Солнышкин А.В., Раевский И.П., Шонов В.Ю., Санджиев Д.Н. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.122.
106. Иванов В.В., Битков И.А. // XVIII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. Тезисы докладов. 9– 14 июня, 2008, с.201.
107. Фридкин В.М. // Письма в ЖЭТФ.1966,т.3,с.252.
108. Пасынков Р.Е. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1970,т.34,с.2466.
109. Авакян А.М., Белабаев К.Г., Одулов С.Г. // ФТТ.1983,т.25,с.3274.
110. Волк Т.Р., Греков А.А., Косоногов Н.А., Фридкин В.М. // ФТТ.1972,т.22,с.2334.
111. Греков А.А., Малицкая А.А., Синщина В.Д., Фридкин В.М. // Кристаллография.1970,т.15,с.500.
112. Hammond C.R., Jenkins J.R., Stanley C.R. // Opto – Electronics. 1972,v.4,p.189.
113. Hermann K.H., Vogel R. // Proceedings of the 11-th International Conference on Physics of Semiconductors. Warsaw.1972, p.870.
114. Ионов С.П. // ФТТ.1973,т.15, с.2827.
115. Festl H.G., Hertel P., Krutzig E., von Baltz R. // Physics Status Solids B.1982, v.113, p.157.
116. Fridkin V.M., Grekov A. A., Ionov P.V., Rodin A.I., Savchenko E.A., Verkhovskaya K.A. // Ferroelectrics.1974,v,8,p.434.
117. Glass A.M., von der Linde., Negran T.J. // Appl.Phys. Lett. 1974, v.25, p.233.
118. Glass A.M., von der Linde., Auston D.H., Negran T.J. // J. Electr. Mat. 1975, v.4, p.915.
119. Данишевский А.М., Кастальский А.А., Рывкин А.А., Ярошецкий И.Д., // ЖЭТФ,1970,т.58, с.50.
120. Рывкин С.М., Ярошецкий И.Д. // Проблемы современной физики. Л.«Наука»,1980.
121. Gunter P. // Ferroelektrics.1978, v. 22, p.761.

122. Krutzig E., Kurz H.// Optical Acta.1977,v.24 ,p.131.
123. Fridkin V.M., Popov B.N. // Ferroelectrics.1977, v.18p.108.
124. Канаев И.Ф., Малиновский В.К.// ФТТ. Т.24,в.7,с. 2149.
125. Фридкин В.М. // Известия АН СССР. Серия физическая.1983, т.47,в.4,с.626.
126. Авакян А.М., Белабаев К.Г., Киселенко И.Н., Одулов С.Г. // УФЖ. 1981,т.26, с.1898.
127. Krutzig E., Orlovski N. // Appl.Phys.1978, v.15 , p.133.
128. Koch W.T., Munser R., Ruppel W., Wurfel P.//Ferroelectrics.1976,v.13,p.305.
129. Micheron F. // Ferroelectrics. 1978, v.18, p.153.
130. Попов Б.Н., Фридкин В.М. // ФТТ.1978, т.20, в.3, с.710.
131. Воронов В.В., Кузьминов Ю.С., Осико В.В. // ФТТ. 1979,т.18, с38061.
132. Krumins A.E., Gunter P.// Phys. Stat. Sol. A. 1978, v.55, p.185.
133. Фридкин В.М., Попов Б.Н., Ионов П.В.// Известия Ан СССР. Серия физическая. 1977,т.41,с.771.
134. Верховская К.А., Лобачев А.Н., Попов Б.Н., Пополитов А.Н., Пескин В.Ф., Фридкин В.М.// Письма в ЖЭТФ.1976, т. 23, в.9, с.522.
135. Фридкин В.М., Попов Б.Н., Верховская К.А. // ФТТ.1978,т.20,в.4,с.1263.
136. Белабаев К.Г., Марков В.Б., Одулов С.Г. // Украинский физический журнал.1979, т.24,в.1, с.306.
137. Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Пугачев А.М. // Автометрия .1988,№ 4,с.36.
138. Канаев И.Ф., Кострицкий С.М., Малиновский В.К., Пугачев А.М. // Труды Всесоюзной конференции «Реальные свойства ацентричных кристаллов».Благовещенск,1990,ч.II, с.196.
139. Канаев И.Ф., Кострицкий С.М., Малиновский В.К., Новомлимцев А.В., Пугачев А.М. // Известия РАН. Серия физическая.1995, № 3,с.41.
140. Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Новомлимцев А.В., Пугачев А.М. // VII Международный семинар по физике сегнетоэлектриков – полупроводников. Ростов - на – Дону. Труды конференции.1996,с.82.

141. Есаян С.А., Леманов В.В., Максимов А.Ю. // ФТТ.1984, т.26, с.65.
142. Koch W.T., Munser R., Ruppel W., Wurfel P. // Solid State Comm. 1975, v.17, p.847.
143. Иванов П.Б., Шипатов Э.Т. // ФТТ.1979, т.21, в.5, с.1565.
144. Fridkin V.M., Grekov A. A., Rodin A.I. // Ferroelectrics.1982, v.43, p.99.
145. Фридкин В.М., Магомадов Р.М. // Письма в ЖЭТФ.1979, т.30, с.686.
146. Казанский П.Г., Прохоров А.М., Черных В.А. // Письма в ЖЭТФ.1985, т.41, с.370.
147. Одулов С.Г. // Письма в ЖЭТФ. 1982, т.35, с.10.
148. Одулов С.Г., Стурман Б.И. // Письма в ЖЭТФ. 1987, т.92, с.2016.
149. Хатьков Н.Д., Шандаров С.М. // Автометрия. 1987, т.6, с.103.
150. Novikov A.D., Odulov S.G., Sturman B.I. // Ferroelectrics.1987, v.75, p.295.
151. Авакян А.М., Белабаев К.Г., Одулов С.Г. // ФТТ. т.26, с.3274.
152. Odulov S.G., Belabaev K.G., Kiseleva I. // Opt. Lett.1985, v.10, p.31.
153. Леманов В.В., Есаян С.Х., Максимов А.Ю., Габриэлян В.Т. // Письма в ЖЭТФ.1980, т.34, с.444.
154. Fridkin V.M., Efremova E.P., Karimov B.H., Kyznetsov V.A., Kuzmina I.P., Lobachev N.A., Lazarev V.G., Rodin A.I. // Appl. Phys.1981, v.25, p.77.
155. Андрианов А.В., Ярошецкий И.Д. // ФТП.1982, т.16, с.706.
156. Петров М.П., Грачев А.И. // Письма в ЖЭТФ.1979, т.30, с.18.
157. Петров М.П., Грачев А.И. // ФТТ.1980, т.22, с.1671.
158. Фридкин В.М., Каримов Б.Х., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н., Магомадов Р.М., Штернберг А.А. // ФТТ.1980, т.22, в.9, с.2820.
159. Fridkin V.M., Rodin A.I. // Phys.Stat.Sol.A.1980, v. 61, p.123.
160. Фридкин В.М., Верховская К.А., Лазарев В.Г., Пономарев В.Н. // ФТТ.1982, т.24, с.63.
161. Fridkin V.M., Batirov T.M., Konstantinova A.F., Okorockov A.I., Verkhovskaya K.A. // Ferroelectrics Lett.1982, v.44, p.27.
162. Аснин В.М., Бакун А.А., Данишевский А.М., Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е., Рогачев А.А. // Письма в ЖЭТФ.1978, т.28, с.80.

163. Верховская К.А., Шувалов Л.А., Лазарев В.Г., Левин Ю.Э., Фридкин В.М. // ФТТ.1986, т.28, с.80.
164. Андрианов А.В., Валов П.М., Ярошецкий И.Д. // Письма в ЖЭТФ.1980, т.31, с.532.
165. Esayan S.K., Ivchenko E.L., Lemanov V.V., Maksimov A.Yu., Pikus G.E. // Jap.J. Appl. Phys.1985, v.24, p.299.
166. Попов Б.Н., Фридкин В.М. // ДАН СССР .1981, т.256, в.3, с.63.
167. Фридкин В.М., Лазарев В.Г., Левин Ю.Э., Родин А.И. // Письма в ЖЭТФ.1983, т.38, с.159.
168. Фридкин В.М., Лазарев В.Г., Левин Ю.Э., Родин А.И. // ФТТ.1983, т.25, с.3402.
169. Фридкин В.М., Лазарев В.Г., Шленский А.Л. // Письма в ЖЭТФ.1985, т.44, с.275.
170. Fridkin V.M., Lazarev V.G., Shlensky A.L., Rodin A.I.// Ferroelectrics.1987,v.73,p.379.
171. Asnin V.M., Bakun A.A, Danichevskii A.M., Ivchenko E.L., Galetskaya A.D., Pikus G.E., Rogachev A.A. // Phys.Soc. Japan.1980, v.49, p. 639.
172. Андрианов А.В., Ярошецкий И.Д.// Письма в ЖЭТФ.1984, т.40, с.131.
173. Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Стурман Б.И. // Автометрия.1976, т.4, с.23.
174. Белиничер В.И., Малиновский В.А., Стурман Б.И. // ЖЭТФ.1977, т.73, в.2, с.692.
175. Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Стурман Б.И. // Известия АН СССР.1977, т.41, с.733.
176. Белиничер В.И., Филонов А.И. // Автометрия .1978, т.1, с.46.
177. Обуховский В.В., Стоянов В.А. // УФЖ. 1982, т.27, с.542.
178. Belinicher V.I., Kanaev I.F., Malinovske V.K., Sturman B.I. // Ferroelectrics.1978, v.22, p.647.
179. von Baltz R.// Phys. Stat. Sol. (b). 1978, v.89,p.419.

180. Baskin E.M., Bloch M.D., Entin M.V., Magarill L.I. // Phys. Stat. Sol. (b). 1977, v.83, p.97.
181. Белиничер В.И., Стурман Б.И. // ФТТ. 1978, т.20, в.3, с.821.
182. Баскин Э.М., Магарилл Л.И., Энтин М.В.// ФТТ. 1978, т.20, в.8, с.2432.
183. Белиничер В.И. // ЖЭТФ.1978, т.75, в..2,с.641.
184. Kraut W., von Baltz R. // Phes. Rev.1979,v/19,n 3,p.1548.
185. Кристофел Н.,Гулбис А. // Известия АН эстонской ССР.1979,т.26, физика-математика,№3, с.268.
186. Белиничер В.И. // ФТТ. 1978, т.20, в.10, с.2955.
187. Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е. // Письма в ЖЭТФ. 1978,т.27,в.11,с.640.
188. Дьяконов М.И., Перель В.И. // ЖЭТФ.1971, т.60, с.1954.
189. Стурман Б.И. // ЖЭТФ. 1978, т,75,в.2,с.673.
190. Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е. // ФТП.1979, т.13, в.5, с.992.
191. Koch W.T. // Thezis- Universiti of Karlsruhe. June.1975
192. Koch W.T., Munser R., Ruppel W., Wurfel P. // Ferroelectrics.1976, v.13, p.305.
193. Fridkin V.M. // Appl. Phys. 1977, v.13, p.357.
194. Белиничер В.И., Ивченко Е.Л., Стурман Б.И. // ЖЭТФ.1986,т.83,с.649.
195. Грозная Е.В. Электронный транспорт в полупроводниковых наноструктурах, связанный с эффектом фотонного увлечения и диссипативным туннелированием. //Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Ульяновск. 2008.
196. Прошкин В.А. Оптические свойства микросужений и квантовых точек с примесными центрами атомного и молекулярного типа во внешних электрических и магнитных полях. //Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Саранск. 2008.
197. Кудряшов Е.И. Особенности двухфотонного поглощения в несферических квантовых точках и квантовых молекулах с примесными

- центрами. //Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Саранск. 2008.
198. Скибицкая Н.Ю. Двухфотонная спектроскопия управляемого туннелирования в квантовых молекулах с примесными центрами. //Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Саранск. 2008.
 199. Ивченко Е.Л. Циркулярный фотогальванический эффект в наноструктурах.// УФН.2002,т.7,№12,с.1461.
 200. Белиничер В.И. // Автометрия.1978,т.1,с.39.
 201. Белиничер В.И. // ФТТ.1981,ти.23,с.1799.
 202. Блох М.Д., Магарил Л.И. // ФТТ.1980,т.22,с.2279.
 203. Андрианов А.В. Поляризационные и оптические явления в полупроводниках и полупроводниковых структурах.// Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Санкт-Петербург.2007.
 204. Астафьев С.Б. Магнитофотовольтаический и фоторефрактивные эффекты в некоторых пьезоэлектриках. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. 1989.
 205. Леванюк А.П., Погосян А.Р., Уюкин Е.М. // ДАН СССР. 1981,т.256,с.60.
 206. Фридкин В.М, Лазарев В.Т, Леванюк Ю.Э, Родин А.И.// Письма в ЖЭТФ, 1983, т. 38,№ 4,с.159.
 207. Лазарев В.Г. Объемный фотовольтаический эффект и нетермализованные носители в некоторых пьезоэлектриках. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. 1985.
 208. Ohmori Y., Yamagushi M., Yochino K., Inuichi Y. // Japan J. Appl. Phys. 1976,v.15,p.2263.
 209. Костюк В.Х., Кудзин А.Ю., Соколянский Г.Х. // ФТТ.1980,т.22,с.2454.
 210. Lenzo R.V. // J. Appl. Phys. 1972,v.43,p. 1107.

211. Ashkin A., Boyd G. D., Dridric I.H., Smith H.C., Ballman A.A., Levinstein I.I., Nassau K. // Appl. Phys. Letters. 1966, v.9, p.72.
212. Воронов В.В., Кузьминов Ю.С., Осико В.В. // Квантовая электроника. 1976, т.3, с.2301.
213. Кобаяси Дж., Уезу Ю. // Автометрия. 1978, № 1, с.4.
214. Марков В.Б., Одулов С.Г., Соскин Н.С. // В сборнике «Регистрирующие среды для голографии». Ленинград. «Наука». 1975, с.127.
215. Суханов В.И., Ащеулов Ю.В., Петников А.Е. // В сб. «Оптическая голография». Ленинград. «Наука». 1979, с.64.
216. Петров М.П., Пикалев А.С., Степанов С.И., Камшилин А.А. // Известия АН СССР, Серия физическая. 1977, т.41, с.798.
217. Камшилин А.А., Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. // Автометрия. 1978, №5, с.16.
218. von der Linde D., Glass A.N. // Appl. Phys. 1975, v.8, p.1975.
219. Миллер М. // Голография. «Машиностроение». Л. 1979.
220. Сонин А.Н., Василевская А.С. // Электрооптические кристаллы. «Атомиздат». М., 1971.
221. Townsend R.L., La Macchia J.T. // J. Appl. Phys. 1970, v.41, p.5188.
222. Thaxter J.J. // Appl. Phys. Lett. 1969, v.15, p.210.
223. Amodei J.J., Staebler D.L., Stephens A.W. // Appl. Phys. Lett. 1971, v.18, p.507.
224. Micheron F., Rouchon J.M., Vergnolle M. // Appl. Phys. Lett. 1974, v.24, p.605.
225. Gunter D., Fluckiger U. // Ferroelectrics. 1976, v.13, p.297.
226. Гюнтер Р., Мишерон Ф. // Автометрия. 1978, №2, с.3.
227. Chen F.S. // J. Appl. Phys. 1967, v. 38, p.3148.
228. Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Нестерехин Ю.Е., Стурман Б.И. // Письма в ЖЭТФ. 1976, т.2, в.9, с.408.
229. Белабаев К.Г. Экспериментальное исследование природы наведенных неоднородностей в ниобате лития. // Автореферат диссертации на

соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.
Москва. 1976.

230. Cornich W.D., Yaung L., Thewolt H.L. // Appl.Opt. 1976, v.15, n.5, p.1258.
231. Kurz H.// Ferroelektrics. 1974, v.8,n.1, p.437.
232. Kratzige E., Kurz H. // Ferroelektrics.1976, v.10, n.1, p.159.
233. Spinirne J.M., Ang D., Janer C.S., Estle T.L. // Appl. Phes. Lett.1977, v.30, n.2, p.89.
234. Шварц К.К.// Известия АН СССР. Серия физическая.1977,т.41, №4,с.788.
235. Staebler D.L., Amodei J.J. // Ferroelektrics.1972, v.3, p.107.
236. Tsuya H., Fujino Y. // J.Appl. Phys.1973, v.12, p, 1896.
237. Tsuya H. // J.Appl. Phys.1975, v/46, p.4263.
238. Тсуя Х. // Известия АН СССР. Серия физическая.1977, т. 41, с.740.
239. Staebler D.L., Phillips W. // Appl. Ohtics.1974, v.13, p.788.
240. Clark M.J., DisalvoF.J., Glass A.M., Peterson G.E. // J. Chem.Phys.1973, v.59, p.6209.
241. Dichler B., Herrington J.R., Rauber A., Kurz H.// Sol. State Commun.1974, v.14, p,1233.
242. Владимирцев В.А., Голенищев – Кутузов В.А., Мигачев С.А., Шамуков Н.А. // ФТТ.1978, т.20, в.11, с.3453.
243. Chen F.S. // J.Appl.Phys.1969, v. 40, p.3389.
244. Johnston W.D. // J.Appl.Phys.1970, v. 41, p.3279.
245. Леванюк А.П., Осипов В.В. // Известия АН СССР. Серия физическая.1977,т.41,с.752.
246. Amodei J.J. // Appl. Phys. Lett.1971, v.18, p.22.
247. Белиничер В.И., Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Стурман Б.И.// ФТТ,1976,т.18,с.2256.
248. Одулов С.Г., Олейник О.И. // Квантовая электроника.1983,т.10,с.1498.
249. Бережной А.А., Бужинский А.А., Медведева И. Е., Попов Ю.В. // Оптика и спектроскопия.1984,т.54,в.3,с.464.

250. Уюкин Е.М., Чтыроки И., Янта И. // Квантовая электроника.1983,т.10,с.2358.
251. Каминский А.А., Лазарев В.Г., Фридкин В.М, Астафьев С.Б., Буташин А.Б. // ФТТ. 1989,т.31,в.8, с.318.
252. Уюкин Е.М. Механизмы фоторефрактивного эффекта в кристаллах ниобата лития, легированных железом.// Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. 1979.
253. Бездетный И.М., Дубовик М.Ф., Зейналлы А.Х., Назаренко Б.Ф., Сильвестров В.Г. // ФТТ.1979,т.21,в.1,с. 265.
254. Кузьминов Ю.С. // Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики. М. « Наука»,1975,223 с.
255. Wemple S.H., Domenico M. Di., Cambibel T. // Appl. Phys. Lett.1968, v.12, p.209.
256. Пашков В. А., Соловьев Н.М., Уюкин Е. М. // ФТТ.1979,т.21, с. 1879.
257. Бурсиан Э.В.// Нелинейный кристалл- титанат бария. М. « Наука», 1974, 296 с.
258. Ионов П. В., Верховская К.А., Ивлева Л.И., Кузьминов Ю.С., Фридкин В.М.// Краткие сообщения по физике (ФИАН СССР).1973,т. 19,с.24.
259. Воронов В.В., Десяткова С.М., Ивлева Л.И., Кузьминов Ю.С., Лядунова Л.Г., Осико В.В. // ФТТ.1973, т.15, с.2198.
260. Воронов В.В., Кузьминов Ю.С., Лукина И.Г. // ФТТ. 1976, т.18, с.1047.
261. Sawada Sh., Shiroishi Y., Yamamoto A., Takachige M. and Matsuo M. // J. Phys. Soc. Japan.1977, v.43, p. 2101.
262. Барсукова М.Л., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н., Танакина Т.И. // Кристаллография.1972, т.17, с.646.
263. Батог В.Н., Бурков В.И., Кизель В.И., Сафронов Г.М. // Кристаллография.1971, т.16, с.447.

264. Барсукова М.Л. Устойчивость и кристаллизация титанатов в гидротермальных условиях. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва.1980.
265. Шамбуров В.А., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н., Харитонов И.В. Сошников В.Г. // Кристаллография.1970, т.15, с.302.
266. Шаскольская М.П. // Акустические кристаллы. М., «Наука»,1982, 632 с.
267. Kramer V., Nitsche R. and Schumacher M.// J. Crystal Growt.1974, v.24, p.179.
268. Nitsche R., Kramer V., Schumacher M. and Bussman // J. Crystal Growt.1977, v.42, p.549.
269. Kogelnik.// Bell.Sestem. Techn. 1969, v.48,p. 2909.
270. Балкански М., Лалеман П. // Фотоника. М., «Мир», 1978.
271. Антонов Е.А., Гинзбург В.М., Лехциер Е.Н. и др.// Оптическая голография. Практические применения.М. «Наука»,1978.
272. Юу Ф.Т.С. // Введение в теорию дифракции, обработку информации и голографию. М. «Советское радио»,1979.
273. Островский Ю.И., Бутусов М.М., Островская Г.В. // Голографическая интерферометрия.М. «Наука»,1977.
274. Бекетова А.К., Белозеров А. Ф., Березнин А.Н. и др.// Голографическая интерферометрия фазовых объектов. Л. «Наука», 1977.
275. Магомадов Р.М., Мусаев Х.Ц. // Расчет пространственного распределения неоднородностей в фазовых объектах и определние дифракционной эффективности голограмм. Грозный, 1986.
276. Шаскольская М.П. // Кристаллография. М.»Высшая школа»,1976.
277. Иверонова В.И., и др. // Физический практикум. Электричество и оптика.М. «Наука»,1968.
278. Магомадов Р.М. // Известия высших учебных заведений. Северо – Кавказский регион. Естественные науки.2007,№5, с.26-29.

279. Магомадов Р.М. // Труды VII международной конференции. Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы. Ульяновск-Владимир.2005,с.91.
280. Магомадов Р.М. // Известия высших учебных заведений. Северо – Кавказский регион. Естественные науки.2007,№3, с.38-41.
281. Кардона М. // Рассеяние света в твердых телах. М., «Мир»,1979.
282. Берман Р. // Теплопроводность твердых тел.М., «Мир»,1979.
283. Киттель Ч. // Введение в физику твердого тела. М., «Наука»,1978.
284. Сивухин Д.В. // Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М., «Наука»,1979.
285. Сивухин Д.В. // Общий курс физики. Электричество. М. «Наука»,1977.
286. Чечерников В.И. // Магнитные измерения. М. Издательство МГУ, 1969.
287. Белов К.П. // Магнитострикционные явления и их техническое приложение М. «Наука»,1987.
288. Смоленский Т.А., Боков В.А. и др. // Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л. «Наука»,1971.
289. Иона Ф., Ширане Д. // Сегнетэлектрические кристаллы.М. «Мир»,1965.
290. Лайнс М., Гласс А. // Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М. «Мир»,1981.
291. Гавриш В.А., Илбичева Л.Ф. и др. // Программное устройство к терморегуляторам. Приборы и техника экспериментов. 1979, №6, с. 1949-1950.
292. Лебедева Н.Н., Мордухаев А.Н., Тимофеев А.Н., Азим-заде. //УФН. 1978,т.23,с. 1718.
293. Магомадов Р.М., Бакрадзе А.И. // Тезисы конференции профессорского - преподавательского состава Чечено-Ингушского университета по итогам научно-исследовательской работы за 1982 год. Грозный,1983,с.235.
294. Вайнштейн Б.К., Чернов А.А., Шувалов Л.А. // Современная кристаллография. М., «Наука»,1981,т.4, 495стр.

295. Магомадов Р.М. // Автореферат кандидатской диссертации. Ростов-на-Дону, 1980, 20 стр.
296. Пашков В.А., Соловьева Н.М., Ангерт Н.Б. // ФТТ. 1979, т.21, в.1, с.92.
297. Мусаев Х.Ц. // Дипломная работа. Грозный. 1986.
298. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б. // Известия АН СССР. Серия физическая. 1982, т.46, №2, с.259.
299. Магомадов Р.М. // Труды республиканской научно-практической конференции. Грозный. 1987, с.51.
300. Магомадов Р.М. // Труды международной конференции. Оптика полупроводников OS – 2000. Ульяновск. 2000, с.42.
301. Фридкин В.М., Магомадов Р.М. // ФТТ. 1984, т.26, №11, с.3449.
302. Георгобиани А.Н., Котляревский М.Б., Михаленко В.Н., Панасюк Е.Н., Тигиняну И.М. // Краткие сообщения по физике. ФИАН. 1981, №8, с.61.
303. Магомадов Р.М. // Труды VII международной конференции. Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы. Ульяновск-Владимир. 2005, с.92.
304. Кикоин И.К. // Таблицы физических величин. М., «Атомиздат», 1976.
305. Киреев П.С. // Физика полупроводников. М., «Высшая школа» 1975.
306. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. // Тезисы докладов научно-практической конференции. Грозный. 2002, с.20.
307. Hatta J., Ikuchiga F. // J. Phes. Soc. Japan. 1976, v.41, p.558.
308. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. // Вестник Чеченского государственного университета. Грозный. 2007, выпуск №1, с.11.
309. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. // Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков. Пенза, 26 июня – 1 июля, 2005, с.111.
310. Fridkin V.M., Nitcher R., Korchagina N., Kosonogov N.A., Mfgomadov R.M., Rodin A.I., and Verkchovckea K.A. // Phys. Stat. Solidi (a). 1979, v.54, p.231.
311. Nitcher R., Kramer V., Schemacher M., and Russman A. // J. Cristal Growt. 1977, v.42, p.549.

312. Струков Б.А.. // Сегнетоэлектричество. «Наука». М., 1979.
313. Греков А.А., Рогач А.Д., Сукиязов А.Г. // ФТТ.1979, т.12, с.3559.
314. Фридкин В.М. // Фотосегнетоэлектрики. М. «Наука»,1979.
315. Магомадов Р.М., Ахматов Х.С-Х. Влияние механических напряжений на температуру фазового перехода сегнетоэластиков. // Известия РАН. Серия физическая. 2007, т.71, №10, с.1401.
316. Магомадов Р.М., Матиев А.Х., Ахматов Х.С-Х. Влияние механических напряжений на физические свойства сегнетоэластиков. // Известия Высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2007, №6, с.38.

Автор выражает искреннюю благодарность доктору физ. – мат. наук, профессору Фридкину В.М.(ИКАН РАН) за полезные советы и обсуждения результатов исследований.

Автор считает своим долгом поблагодарить доктора физ.- мат. наук, профессора Грекова А.А.(РГПИ, г. Ростов - на- Дону), кандидата физ.- мат. наук Дуймакаева Ш.И. (ЮФУ, г. Ростов - на- Дону), поддержавших автора в начале данных исследований, доктора физ.- мат. наук Верховскую К.А. (ИКАН), кандидата физ.- мат. наук Попова Б. Н. (ИКАН), а также всех сотрудников лаборатории фазовых переходов ИКАН, Чеченского государственного университета, Ингушского государственного университета, оказавших содействие в выполнении данной работы.

Автор благодарен профессору Нитше Р. (Фрайбургский университет. ФРГ) за предоставление кристаллов $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$, профессору Накамуре Т. (Токийский университет. Япония) за предоставление кристаллов Rb_2ZnBr_4 , доктору Гюнтеру П. (Швейцарский технологический институт. Цюрих. Швейцария) за предоставление кристаллов KNbO_3 , кандидату геолого-минералогических наук Кузнецовой В.А., Барсуковой М.Л. и Штернбергу А.А.(лаборатория гидротермального синтеза ИКАН) за предоставление кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и ZnS , кандидату физ.- мат. наук Кузьминову Ю.С.(ФИАН) за предоставление кристаллов ниобата бария - стронция.