

УДК 535.317.1

©1993

ПОЯВЛЕНИЕ ПОСТОЯННОЙ КОМПОНЕНТЫ ГОЛОГРАФИЧЕСКОГО ТОКА ПРИ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ДВИЖЕНИИ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ КАРТИНЫ

В.В.Брыксин, С.Н.Дороговцев, Л.И.Коровин

Предсказывается эффект появления постоянного голографического тока при колебательном движении интерференционной картины. Это явление обусловлено нелинейным характером формирования тока и реализуется при выполнении определенного условия, налагаемого на характер колебаний картины, которое получено в работе. Нарушение изотропии задачи и появление выделенного направления для протекания постоянного тока тесно связаны с фазовыми задержками между гармониками временных колебаний картины. Рассчитана зависимость постоянной составляющей голографического тока от частоты колебаний картины и интенсивности засветки. Подробно рассмотрен простейший конкретный пример характера колебаний картины, при котором возникает постоянная составляющая голографического тока.

Исследование фототока в диэлектриках в области частот, меньших частоты фундаментального поглощения, дает информацию о концентрации примесных центров, положении уровней в запрещенной зоне, подвижности фотоэлектронов и т.д. Удобными объектами для подобных исследований являются фоторефрактивные кристаллы, в которых темновые токи либо малы, либо могут быть уменьшены посредством опустошения мелких ловушечных центров.

Большой интерес представляет собой исследование фототока в случае, когда интенсивность подаваемого на образец света модулирована по пространственным координатам и во времени. Такую ситуацию можно реализовать при голографической записи изображений [1]. Если освещать образец стационарной интерферограммой, то фотоэлектроны диффундируют в области с меньшей их концентрацией (менее освещенные) и там оседают на глубоких ловушках — диффузионный механизм записи. Если же параллельно освещаемой поверхности образца приложено достаточно сильное внешнее электрическое поле, то преобладающим становится дрейфовый механизм записи. При этом появляется фототок, который устанавливается за время порядка записи голограммы.

Теоретически этот эффект был впервые рассмотрен в работе [2], в которой была получена зависимость фототока от контраста и периода записываемой решетки, а затем экспериментально обнаружен в кристаллах $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ [3] и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [4]. В работе [4] по зависимости стационарного голографического тока от периода записываемой решетки была оценена концентрация донорных центров.

В последнее время был обнаружен более тонкий эффект — так называемый нестационарный фототок (или нестационарная фотоэдс) [5]. Эффект заключается в появлении переменного фототока в короткозамкнутом образце при облучении образца вибрирующей интерферограммой, когда интенсивность W промодулирована по координате x и времени t по закону

$$W = W_0 [1 + mF(x, t)],$$

$$F(x, t) = \cos(kx + \Delta \cos \omega t). \quad (1)$$

Здесь m — контрастность изображения, Δ — амплитуда колебаний решетки, $2\pi/k$ — ее период, ω — частота колебаний. Источником переменного тока является колеблющаяся интерферограмма, так что он появляется и в отсутствие внешнего поля за счет диффузационного механизма записи. Расчет в [5] производился для области не очень больших ω . Здесь же нестационарная фотоэдс была измерена в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и в GaAs:Cr . В работе [6] теория нестационарной фотоэдс была распространена на область высоких ω . Подробные исследования нестационарной фотоэдс, предпринятые в [7,8], позволили определить целый ряд фотоэлектрических параметров — диффузционную длину, время жизни фотоэлектронов в зоне проводимости, максвелловское время релаксации, подвижность фотоэлектронов.

Как известно, задача о вычислении фототока при наличии пространственной дисперсии нелинейна по концентрации фотоэлектронов и электрическому полю [2,4]. Электрическое поле возникает вследствие пространственного перераспределения фотоэлектронов за счет диффузии (или дрейфа) и их фиксации на глубоких ловушках. В работе [5] и последующих речь шла о первой гармонике тока с частотой ω . В силу нелинейности процесса его формирования, разумеется, спектр фототока при засветке в форме (1) содержит гармоники 2ω , 3ω и т.д., но при этом он не содержит постоянной составляющей. С другой стороны, очевидно, что постоянная составляющая тока будет присутствовать при засветке в виде бегущей интерференционной картины, когда (в простейшем случае) в (1) $F(x, t) = \cos(kx \pm \omega t)$.

В настоящей работе показано, что за счет нелинейности механизма формирования фототока в условиях пространственной и временной неоднородности спектр фототока может содержать постоянную составляющую и в том случае, когда интерференционная картина совершает периодические во времени колебания и не совершает направленного (инфinitного) перемещения в пространстве. Например, когда $F(x, t) = \cos[kx + \varphi(t)]$, где $\varphi(t)$ — периодическая функция. При этом постоянная составляющая фототока возникает лишь при выполнении дополнительных условий на вид функции $\varphi(t)$. В частности, если $\varphi(t) = \Delta \cos \omega t$ (как в (1)), то постоянная составляющая тока отсутствует. Этот вывод следует уже из соображений симметрии, так как в задаче отсутствует источник нарушения симметрии, выделяющий направление постоянного тока.

1. Общее выражение для голограммического тока

Рассматривается диэлектрик, в запрещенной зоне которого расположены глубокий донорный уровень, заполненный электронами, и расположенный выше пустой уровень глубокой ловушки. При неоднородном освещении электроны с донорного уровня переходят в зону проводимости, диффундируют по зоне и затем захватываются ловушками, на которых фиксируется отрицательный заряд. При этом одновременно в освещенных участках оголяется положительный заряд ионизованных доноров. В результате возникает пространственное разделение зарядов и, следовательно, внутреннее электрическое поле. Фототок вычисляется при следующих упрощающих предположениях. Не учитываются истощение донорных уровней и обратная рекомбинация фотоэлектронов на эти уровни. Далее не учитывается термическая генерация электронов в зону проводимости с доноров и ловушек. Это предположение, в частности, означает пренебрежение темновым фототоком. И наконец, образец предполагается достаточно тонким в направлении распространения света, так что все величины не зависят от этой координаты. Записываемая интерференционная картина предполагается одномерной. В результате задача становится чисто одномерной.

Сделанные предположения приводят к следующей системе уравнений для плотностей фотоэлектронов n , ионизованных доноров n_+ , электронов, захваченных ловушками n_- , и индуцированного электрического поля E :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{\partial j_e}{\partial x}, & \frac{\partial n_+}{\partial t} &= g[1 + mF(x, t)], \\ \frac{\partial n_-}{\partial t} &= \frac{n}{\tau_0}, & \frac{\partial E}{\partial x} &= \frac{4\pi}{\epsilon} \rho,\end{aligned}$$

$$j_e = e\mu [nE + (k_B T/e)\partial n/\partial t], \quad \rho = e(n_+ - n_- - n). \quad (2)$$

Здесь j_e — плотность тока, τ_0 — время жизни фотоэлектронов в зоне, μ — подвижность, ϵ — диэлектрическая проницаемость, g — скорость генерации электронов с донорных уровней.

Исключая в системе уравнений (2) ρ , n_+ и n_- , получим два уравнения для n и E , которые в безразмерном виде имеют вид

$$\begin{aligned}\omega\tau_0 \frac{\partial N}{\partial \tau} &= 1 + mF(\xi, \tau) - N - \omega\tau_M(kL_d)^2 \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \xi \partial \tau}, \\ \omega\tau_M \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \tau} + N\mathcal{E} + \frac{\partial N}{\partial \xi} &= J(\tau).\end{aligned} \quad (3)$$

Здесь введены безразмерные переменные: $\xi = kx$, $\tau = \omega t$, $N = n/n_0$, $\mathcal{E} = E/E_d$. Величина $n_0 = g\tau_0$ есть равновесная концентрация фотоэлектронов в зоне при однородном освещении, $E_d = k(k_B T/e)$ — диффузионное электрическое поле, $\tau_M = \epsilon/4\pi\tau_0\mu$ — максвелловское время релаксации, $L_d = (\mu\tau_0 k_B T/e)^{1/2}$ — диффузионная длина. Функция модуляции засветки $F(x, t)$ предполагается периодической по координате и времени с «частотами» k и ω соответственно, так что

$$F(\xi + 2\pi p, \tau + 2\pi q) = F(\xi, \tau) \quad (4)$$

где p и q — целые числа. Второе из уравнений (3) представляет собой выражение для полного безразмерного тока в цепи $J(\tau) = j(\tau)/en_0\mu E_d$. Определение временной зависимости фототока $j(t)$ и является нашей задачей.

Пренебрегая контактными явлениями и считая образец длинным, накладываем циклические граничные условия: $\mathcal{E}(kL) = \mathcal{E}(0)$, $N(kL) = N(0)$ (на длине образца L укладывается целое число периодов функции F). Условие короткого замыкания внешней цепи дает дополнительное условие

$$\int_0^{kL} d\xi \mathcal{E}(\xi, \tau) = 0. \quad (5)$$

Если не рассматривать переходный процесс после включения освещения, то начальные условия нас не интересуют, а решения $\mathcal{E}(\xi, \tau)$ и $N(\xi, \tau)$ есть периодические функции по обеим переменным и их можно разложить в двойные ряды Фурье с коэффициентами

$$\mathcal{E}_{p,q} = \int_0^{2\pi} d\xi \int_0^{2\pi} d\tau \mathcal{E}(\xi, \tau) \exp[-i(p\xi + q\tau)] = \mathcal{E}_{-p,-q}^*. \quad (6)$$

Аналогично определены коэффициенты $N_{p,q}$ и $F_{p,q}$. При этом

$$F_{0,q} = 0, \quad \mathcal{E}_{0,q} = 0. \quad (7)$$

Первое из этих соотношений, согласно определению (1), соответствует предположению отсутствия в спектре засветки зависящей от времени однородной в пространстве компоненты, а второе следует из (5) с учетом периодичности поля в пространстве.

Система уравнений (3) в представлении Фурье имеет вид

$$(1 + i\omega\tau_0 q)N_{p,q} = \delta_{p,0}\delta_{q,0} + mF_{p,q} + \omega\tau_M(kL_d)^2 pq\mathcal{E}_{p,q}, \\ i\omega\tau_M q\mathcal{E}_{p,q} + \sum_{p',q'} N_{p-p',q-q'} \mathcal{E}_{p',q'} + ipN_{p,q} = J_q \delta_{p,0}. \quad (8)$$

Полагая в (8) $p = 0$, получаем с учетом (7) два соотношения

$$N_{0,q} = \delta_{q,0},$$

$$J_q = \sum_{p',q'} N_{-p',q-q'} \mathcal{E}_{p',q'}. \quad (9)$$

Дальнейшая схема расчета заключается в нахождении из системы уравнений (8) (полагая в ней $p \neq 0$) $\mathcal{E}_{p,q}$ и $\mathcal{E}_{p,q}$ с $p \neq 0$. Затем из соотношения (9) определяется искомая величина J_q .

Получим решение нелинейной системы уравнений (8) в приближении слабого контраста изображения $m \ll 1$, когда вклад нелинейного члена мал. В нулевом приближении

$$N_{p,q}^{(0)} = \delta_{p,0}\delta_{q,0}, \quad \mathcal{E}_{p,q}^{(0)} = 0, \quad J_q^{(0)} = 0. \quad (10)$$

В первом приближении

$$\mathcal{E}_{p,q}^{(1)} = -pF_{p,q}/B_{p,q},$$

$$N_{p,q}^{(1)} = i(1 + iq\omega\tau_M) \mathcal{E}_{p,q}^{(1)}/p, \quad (11)$$

где

$$B_{p,q} = \omega\tau_M(kL_d)^2 qp^2 - i(1 + iq\omega\tau_0)(1 + iq\omega\tau_M) = -B_{-p,-q}^*. \quad (12)$$

Согласно (9), в линейном по контрасту приближении фототок равен нулю. Во втором порядке по m фототок J_q определяется произведением $N^{(1)}\mathcal{E}^{(1)}$, в то время как вклад членов типа $N^{(0)}\mathcal{E}^{(2)}$ и $N^{(2)}\mathcal{E}^{(0)}$ обращается в нуль. В результате в квадратичном по m приближении получаем

$$j_q = ie\mu n_0 E_d m^2 \sum_{p',q'} \frac{[1 + i\omega\tau_M(q - q')] p' F_{-p',q-q'} F_{p'q'}}{B_{-p',q-q'} B_{p'q'}}. \quad (13)$$

Индекс q при величине j_q соответствует возбуждению переменного тока на частоте $q\omega$ и, в частности, $q = 0$ — постоянной его составляющей.

Если функцию $F(\xi, \tau)$ выбрать в форме (1), то

$$F_{p,q} = \frac{1}{2} [\delta_{p,1} + (-1)^q \delta_{p,-1}] i^q J_q(\Delta), \quad (14)$$

где $J_q(\Delta)$ — функция Бесселя. Подставляя (14) в (13), получим, что нулевая компонента j_0 равна нулю при таком характере колебаний решетки. При малой амплитуде временной модуляции $\Delta \ll 1$ сохраняется только первая гармоника тока

$$j_1 = -\frac{ie\mu n_0 E_d m^2 \Delta\omega\tau_M}{4 \{1 - \omega^2\tau_0\tau_M + i\omega[\tau_0 + \tau_M(1 + k^2 L_d^2)]\}}. \quad (15)$$

Это соотношение согласуется с результатом работы [7].

2. Постоянная составляющая голограмического тока и условие ее появления

Согласно (13), постоянная составляющая голограмического тока описывается соотношением

$$j_0 = 2e\mu n_0 E_d \omega\tau_M m^2 \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q=1}^{\infty} \frac{pq}{|B_{pq}|^2} \left(|F_{p,q}|^2 - |F_{p,-q}|^2 \right). \quad (16)$$

Из (16) следует, что фундаментальным условием возникновения постоянной составляющей голограмического тока является неравенство

$$|F_{p,q}| \neq |F_{p,-q}| = |F_{-p,q}|. \quad (17)$$

В качестве примера рассмотрим колеблющуюся голограмическую решетку, когда

$$F(\xi, \tau) = \cos[\xi + f(\tau)], \quad (18)$$

где $f(\tau)$ — произвольная периодическая функция времени с периодом 2π . Для функции F в форме (18) отличны от нуля только Фурье-коэффициенты $F_{1,q}$ и $F_{-1,q} = F_{1,-q}^*$, которые имеют вид

$$F_{1,\pm q} \equiv F_{\pm q} - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\tau \exp \{i[f(\tau) \mp q\tau]\}. \quad (19)$$

Для засветки в форме (18) соотношение (16) упрощается и принимает вид

$$j_0 = (\varepsilon E_d m^2 \omega / 2\pi) \sum_{q=1}^{\infty} \frac{q}{|B_{1,q}|^2} \left(|F_q|^2 - |F_{-q}|^2 \right). \quad (20)$$

Получим теперь частотную зависимость j_0 в областях высоких и низких ω . Прежде всего заметим, что обычно $\tau_0 \ll \tau_M$. Поэтому существует широкая область частот, в которой $\omega\tau_0 \ll 1$, а параметр $\omega\tau_M$ произволен. Ограничивааясь этой областью, имеем

$$|B_{1,q}|^2 = 1 + \alpha^2 q^2, \quad \alpha = \omega\tau_M (1 + k^2 L_d^2). \quad (21)$$

Тогда суммирование по q в (20) легко производится

$$j_0 = \frac{\varepsilon E_d m^2 \omega}{8\pi^2 \alpha \operatorname{sh}(\pi/\alpha)} \int_0^{2\pi} d\tau \int_0^{2\pi} d\tau' \frac{df(\tau)}{d\tau} \operatorname{ch}[(\tau' - \pi)/\alpha] e^{i[f(\tau) - f(\tau + \tau')]} . \quad (22)$$

Теперь обратимся к низкочастотному пределу $\alpha \ll 1$. При этом условии основной вклад в интеграл по τ' дают окрестности точек $\tau' = 0, 2\pi$. Производя разложение в (22) $f(\tau + \tau') \simeq f(\tau) + \tau' df(\tau)/d\tau$, проводим интегрирование по τ'

$$j_0 = \frac{\varepsilon E_d m^2 \omega}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\tau \frac{df/d\tau}{1 + \alpha^2 (df/d\tau)^2} . \quad (23)$$

Если, кроме того, амплитуда временных колебаний не слишком велика, так что $\alpha(df/d\tau) \ll 1$, то

$$j_0 = -\frac{1}{4\pi^2} \varepsilon E_d m^2 \tau_M^2 (1 + k^2 L_d^2)^2 \omega^3 \int_0^{2\pi} d\tau (df/d\tau)^3 . \quad (24)$$

Таким образом, в пределе низких частот колебаний $j_0 \sim \omega^3$, что отличается от первой гармоники, которая пропорциональна ω в области низких частот (см. (15)).

В пределе высоких частот, когда $\alpha \gg 1$, из (22) легко получаем, что $j_0 \sim \omega^{-1}$, в то время как частотная зависимость j_1 в этой области частот выходит на насыщение (при условии $\omega\tau_0 = 0$; см. (15)).

Теперь приведем пример конкретного вида временной зависимости модуляции засветки, для которой постоянная составляющая голографического тока отлична от нуля. Простейшей формой такой модуляции является

$$f(\tau) = \Delta \cos \tau + \delta \cos(2\tau + \varphi). \quad (25)$$

Если амплитуды колебаний Δ и δ малы, то в (20) следует подставить

$$|F_q|^2 - |F_{-q}|^2 = \frac{\Delta^2 \delta}{2} \left[\delta_{q,-1} - \delta_{q,1} - \frac{1}{2} (\delta_{q,-2} - \delta_{q,2}) \right] \sin \varphi.$$

В результате получаем

$$\begin{aligned} j_0 &= -\frac{I \sin \varphi \alpha^3 (1 + \beta - 2\gamma + 5\gamma^2 \alpha^2)}{[(1 - \gamma \alpha^2)^2 + (1 + \beta)^2 \alpha^2][(1 - 4\gamma \alpha^2)^2 + 4(1 + \beta)^2 \alpha^2]}, \\ \beta &= \tau_0 / \tau_M (1 + k^2 L_d^2), \quad \gamma = \beta / (1 + k^2 L_d^2), \\ I &= 3\varepsilon E_d m^2 \Delta^2 \delta / 4\pi \tau_M (1 + k^2 L_d^2). \end{aligned} \quad (26)$$

В практически важном предельном случае $\tau_0 \ll \tau_M$ и $\omega \tau_0 \ll 1$ в (26) можно положить $\beta = \gamma = 0$, в результате чего получаем

$$j_0 = -I \sin \varphi \frac{\alpha^3}{(1 + \alpha^2)(1 + 4\alpha^2)}. \quad (27)$$

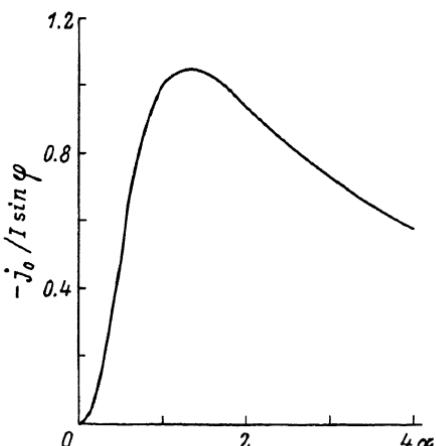
В заключение приведем формулу для j_0 случая засветки в виде бегущей интерференционной картины, когда $f(\tau) = \pm \tau$. При этом в (20) $F_q = \delta_{q,\pm 1}$. Подставляя эти коэффициенты в (20), получаем

$$j_0 = \pm \frac{1}{2\pi} \frac{\varepsilon E_d m^2 \omega}{\omega^2 [\tau_M (1 + k^2 L_d^2) + \tau_0]^2 + (1 - \omega^2 \tau_0 \tau_M)^2}. \quad (28)$$

Таким образом, ток от бегущей интерференционной картины пропорционален ω (т.е. скорости движения картины ω/k) в области малых ω . По мере роста ω сначала начинается спад по закону ω^{-1} , а затем ускорение спада как ω^{-3} .

3. Обсуждение результатов

Основным результатом настоящей работы является вывод о появлении постоянной составляющей голографического тока при колебательном движении интерференционной картины. Условием возникновения постоянного тока является неравенство (17). Простейшей формой модуляции, удовлетворяющей этому условию, является колебание интерференционной картины с двумя частотами (см. (1) и (25)). Параметром, нарушающим симметрию и выделяющим направление протекания постоянного тока, является фаза между этими двумя колебаниями φ .



Зависимость постоянной составляющей голографического тока от частоты колебаний интерференционной картины, рассчитанная по формуле (27).

Частотная зависимость постоянного тока, рассчитанная по формуле (27), приведена на рисунке. При малых частотах ток пропорционален ω^3 , затем эта зависимость проходит через максимум при $\alpha = [(\sqrt{73} + 5)/8]^{1/2} \cong 1.30$. Затем начинается спад зависимости $j_0(\omega)$ по закону ω^{-1} . Согласно более общей формуле (26), эта зависимость имеет место в интервале частот $\tau_M^{-1}(1 + k^2 L_d^2) \ll \omega \ll \tau_0^{-1}$. При более высоких частотах, когда $\omega \tau_0 \gg 1$, согласно (26), $j_0 \sim \omega^{-3}$.

Значительный интерес представляет зависимость j_0 от интенсивности засветки W_0 (см. (1)). Скорость генерации фотоэлектронов g в (2) связана с W_0 соотношением $g = \lambda W_0 \nu / \hbar \omega_0$, где λ — коэффициент поглощения света, ν — квантовый выход, ω_0 — частота света. Поэтому $\tau_M \sim g^{-1}$, а следовательно, в (27) параметр $\alpha \sim \omega/g$ и $I \sim g$. Зависимость j_0/I от α (см. рисунок) можно рассматривать как зависимость j_0/W_0 от W_0^{-1} . Таким образом, при фиксированной ω при слабой интенсивности засветки $j_0 \sim W_0^2$. Далее эта зависимость проходит через максимум, положение которого растет с частотой ω , а затем сменяется спадом при большой интенсивности, где $j_0 \sim W_0^{-2}$. Заметим, однако, что такая зависимость j_0 от интенсивности засветки обусловлена пренебрежением темновой проводимостью кристалла.

Возникновение постоянной составляющей голографического тока тесно связано с нелинейным механизмом его формирования. Аналогичные эффекты возникают и в других системах. Примером тому может быть накачка постоянного магнитного поля в сверхпроводники второго рода осциллирующим внешним магнитным полем [9]. Другим примером может служить индуцирование постоянной составляющей поляризации в нелинейном параэлектрике переменным внешним электрическим полем, изменяющимся по закону (25). Однако обсуждаемая в настоящей работе ситуация отличается тем, что здесь нарушается симметрия кинетических свойств в пространстве $x \rightarrow -x$ при взаимодействии с внешним воздействием, зависящим обязательно как от координат, так и от времени. В том случае, если это воздействие не зависит от одной из этих переменных, фундаментальное условие возникновения эффекта (17) не выполняется.

Рассмотренный подробно вариант временной модуляции интерференционной решетки (25) является, разумеется, не единственным возможным для наблюдения рассмотренного выше эффекта. Индуцирование постоянной составляющей голограммического тока можно произвести посредством наложения не только первой и второй гармоник временной модуляции, но и других комбинаций. При этом следует, однако, иметь в виду, что наложение нечетных гармоник (первой и третьей и т.д.) не приводит к генерации постоянного тока.

Список литературы

- [1] Petrov M.P., Stepanov S.I., Khomenko A.V. Photorefractive crystals in coherent optics. Berlin: Springer-Verlag. 1991. 275 p.
- [2] Kukhtarev N.V., Markov V.B., Odulov S.G., Soskin M.S., Vinetskij V.L. // Ferroelectrics. 1979. V. 22. N 4. P. 949-953.
- [3] Krumins A., Gunter P. // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 63. N 1. P. K111-K114.
- [4] Трофимов Г.С., Степанов С.И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 919-921.
- [5] Трофимов Г.С., Степанов С.И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2785-2789.
- [6] Петров М.П., Степанов С.И., Трофимов Г.С. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 15. С. 916-920.
- [7] Petrov M.P., Sokolov I.A., Stepanov S.I., Trofimov G.S. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. N 5. P. 2216-2225.
- [8] Sokolov I.A., Stepanov S.I. // Electron. Lett. 1990. V. 26. N 9. P. 1275-1278.
- [9] Брыксин В.В., Дороговцев С.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. № 7. С. 439-442.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
21 мая 1993 г.