

©1995

## ФОТОРЕФРАКЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ С НЕСТАЦИОНАРНЫМ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИМ ТОКОМ

*Т.Р.Волк, С.Б.Астафьев, Н.В.Разумовский*

Институт кристаллографии РАН, Москва  
(Поступила в Редакцию 29 августа 1994 г.)

Рассмотрено влияние нестационарных компонент фотовольтаического тока, обусловленных нестационарностью концентрации фотовольтаических центров, на фоторефрактивные свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ . Получены аналитические выражения, описывающие влияние нестационарных фотовольтаических токов на кинетику записи и оптического стирания фоторефракции. Исследования фоторефракции в облученных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  иллюстрируют влияние спадающих фотовольтаических токов, обусловленных распадом радиационно-индуцированных фотовольтаических центров, на кинетику фоторефракции.

Рассмотрена возможность возникновения нестационарных фотовольтаических токов в кристаллах с многоуровневой схемой переноса заряда. На примере  $\text{LiNbO}_3$  показано, что присутствии «вторичного» нефотовольтаического центра может привести к значительному изменению концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  при освещении за счет перезарядки («оптической перезарядки») уровней, т.е. к появлению нестационарной компоненты фотовольтаического тока в начальный момент освещения. Эта компонента приведет к появлению особенностей фоторефракции (действительно, наблюдаемых в некоторых кристаллах), сходных с зависимостями, полученными в облученных кристаллах. С этих позиций обсуждается эффект влияния длительности импульса записывающего света на фоторефракцию в  $\text{LiNbO}_3$ .

При обсуждении фоторефракции в фотовольтаических кристаллах обычно предполагается, что фотовольтаический ток стационарен. Действительно, постоянство тока является «краеугольным камнем» механизма объемного фотовольтаического эффекта в полярных кристаллах [1]. Однако, как следует из известного скалярного выражения

$$j = \kappa \alpha I, \quad (1)$$

фотовольтаический ток может быть нестационарным в случае нестационарного коэффициента поглощения  $\alpha$ , т.е. при непостоянстве концентрации фотовольтаических центров. В настоящей работе обсуждается влияние нестационарной концентрации фотовольтаических центров на кинетику фоторефракции.

Впервые такое рассмотрение было проведено нами для объяснения особенностей фоторефракции в кристаллах с метастабильными радиационно-индуцированными фотовольтаическими центрами [2,3].

Их распад под действием освещения сопровождается спадающим фотовольтаическим током, что приводит к появлению некоторых аномалий в кинетике стирания полей пространственного заряда.

Мы рассматривали нестационарный фотовольтаический ток и связанные с ним аномалии фоторефракции как частный случай, специфичный для облученных кристаллов. Однако в некоторых экспериментах наблюдаются особенности фоторефракции, качественно напоминающие картину, обнаруженную нами в облученных кристаллах (например, [4]). Это заставляет предположить, что достаточно часто фоторефракция обусловлена фотовольтаическими центрами с нестационарной концентрацией, т.е. нестационарными фотовольтаическими токами.

Такое предположение находится в согласии с выводами ряда работ [5-7] о том, что возможность описания фоторефрактивного процесса с помощью одноуровневой схемы переноса фотовозбужденного заряда, успешно используемой для модельного  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  [8] (донор электронов  $\text{Fe}^{2+}$ -акцептор  $\text{Fe}^{3+}$  [9]), является довольно редкой. В большинстве фоторефрактивных кристаллов процесс переноса происходит с участием нескольких типов уровней, как, например, в  $\text{BaTiO}_3$ , где особенности кинетики фоторефракции объясняются вкладом мелких ловушек в фотопроводимость [6].

Участие нескольких типов уровней в переносе заряда может проявиться и в поведении фотовольтаического тока. В такой системе возможно неравновесное перезаложение уровней при освещении («оптическая перезарядка») [10]. При условии фотовольтаической природы одного из центров оптическая перезарядка (нестационарность его заполнения) должна сопровождаться появлением нестационарной компоненты фотовольтаического тока в начальный момент освещения. Если фотовольтаический механизм играет определяющую роль в возникновении фоторефракции, эта компонента проявится в кинетике фоторефракции. Таким образом, спецификой фотовольтаических кристаллов с несколькими типами уровней является возникновение нестационарной компоненты фотовольтаического тока и вклада этой компоненты в кинетику фоторефракции.

Эти соображения побудили нас рассмотреть общую задачу о влиянии нестационарного фотовольтаического тока на кинетику фоторефракции. Работа состоит из трех взаимосвязанных разделов. В первом разделе анализируется влияние нестационарной компоненты фотовольтаического тока на кинетику фоторефракции в упрощенном аналитическом виде. Во втором разделе рассматриваются результаты экспериментального наблюдения нестационарного фотовольтаического тока и фоторефракции в кристаллах с метастабильными фотовольтаическими центрами, созданными рентгеновским облучением. Эта картина иллюстрирует выводы, полученные в первом разделе, и в некоторой степени моделирует переходной фотовольтаический ток в целом. В третьем разделе на основе уравнений баланса рассмотрены некоторые варианты оптической перезарядки центров в двухуровневой схеме и обсужден вклад возникающих переходных компонент фотовольтаического тока в фоторефракцию в некоторых конкретных кристаллах.

Предполагается, что фоторефракция возникает преимущественно по механизму объемного фотовольтаического эффекта, т.е. обсуждение проведено для  $\text{LiNbO}_3$  и его аналогов. Для простоты рассматривается фоторефракция, записанная полосой света, перпендикулярной полярной оси, а не голограмма, т.е. вклад диффузионного тока исключается.

### 1. Влияние нестационарного тока на кинетику фоторефракции

В  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  фотовольтаический ток определяется только концентрацией доноров  $\text{Fe}^{2+}$  [9]. Если принять такое допущение, ток можно выразить следующим образом:

$$J_{\text{ph}}(t) = ksN_D(t)I, \quad (2)$$

где  $N_D(t)$  — концентрация доноров,  $s$  — вероятность фотовозбуждения электрона с донорного уровня,  $k$  — константа Гласса,  $I$  — интенсивность света. Выражение (2) является частным случаем (1).

При записи фоторефракции узкой полосой света, перпендикулярной полярной оси, уравнение поля, полученное из уравнений Максвелла, имеет следующий вид:

$$dE/dt = -E/\tau_M - j_{\text{ph}}/\epsilon\epsilon_0, \quad (3)$$

где  $\tau_M = \epsilon\epsilon_0/\sigma$  — время диэлектрической релаксации,  $\epsilon\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость,  $\sigma = \sigma_d + \sigma_{\text{ph}}$ ,  $\sigma_d$  и  $\sigma_{\text{ph}}$  — темновая и фотовольтаическая проводимость соответственно,  $j_{\text{ph}}$  — фотовольтаический ток.

Стационарное решение этого уравнения для  $N_D = \text{const}$ ,  $j_{\text{ph}} = \text{const}$  дает следующие выражения для записи фоторефракции ( $E(0) = 0$ , разомкнутый кристалл) и ее стирания путем однородного освещения кристалла ( $E(0) = E_0$ , условие короткого замыкания) [11]:

$$E(t) = -j_{\text{ph}}/\sigma[1 - \exp(-t/\tau_M)], \quad (4)$$

$$E(t) = E(0) \exp(-t/\tau_M). \quad (5)$$

В литературе неоднократно подчеркивалась экспериментальная выполнимость (4) и (5) и симметричность кривых записи и стирания для  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  (при равной интенсивности записывающего и стирающего света).

В нестационарном случае, т.е. при изменении концентрации донорных центров в процессе освещения от начального значения  $N_D(0)$  до конечного  $N_D(\infty)$ , фотовольтаический ток изменится от  $j(0)$  до  $j(\infty)$  соответственно, причем  $j(t)$  следует зависимости  $N_D(t)$ .

Для получения аналитических решений (3) представим  $N_D(t)$  в упрощенном виде для возрастания и убывания соответственно

$$N_D(t) = N_D(0) + [N_D(\infty) - N_D(0)][1 - \exp(-t/\theta)], \quad (6)$$

$$N_D(t) = N_D(\infty) + [N_D(0) - N_D(\infty)] \exp(-t/\theta), \quad (7)$$

где  $\theta$  — некоторое характеристическое время, определяемое параметрами уровней.

Рассмотрим влияние нестационарного тока на кинетику записи поля. Согласно (2), (6) и (7), ток имеет вид:

$$j(t) = j(\infty) - j' \exp(-t/\theta), \quad (8)$$

где  $|j'| = |j(\infty) - j(0)|$ . При спадающем токе имеем  $j' < 0$ , при возрастающем —  $j' > 0$ . Из (2) и (8) получаем выражение для записи фоторефракции

$$E(t) = -j(\infty)/\sigma[1 - \exp(-t/\tau_M)] - [\theta/\tau_M - \theta](j'/\sigma) \times \\ \times [\exp(-t/\theta) - \exp(-t/\tau_M)]. \quad (9)$$

При относительной малости нестационарной компоненты  $j'$  выражение (9) сходно со стационарным решением (4), за исключением предэкспоненты, которая теперь определяется током  $j(\infty)$ , т.е. при спадающем токе запись замедляется, а при нарастающем ускоряется по сравнению с (4). При сравнимых величинах  $j'$  и  $j(0)$  и при определенных соотношениях между  $\theta$  и  $\tau_M$  вклад второго члена в правой части (9–10) становится заметным и кинетика записи характеризуется сложной экспонентой. Поскольку в широкозонных диэлектриках типа  $\text{LiNbO}_3$  более вероятно  $\theta < \tau_M$  (в частности, в случае оптической перезарядки уровней, рассмотренном в разделе 3), отклонения от экспоненты наиболее заметны при  $\theta < t < \tau_M$ .

Фоторефрактивная чувствительность, которая в случае стационарного фотовольтаического тока имеет вид:

$$S = d(\delta\Delta n)/dW = R/IdE/dT \cong k\alpha/\epsilon\epsilon_0 \quad (10)$$

(где  $R$  — обобщенный электрооптический коэффициент), при нестационарном токе становится зависящей от времени и при  $t > \theta$  определяется значением  $j(\infty)$ , т.е. возрастает или уменьшается по сравнению с (10) в зависимости от знака  $j'$ .

Рассмотрим влияние нестационарного фотовольтаического тока на кинетику оптического стирания при равномерном освещении кристалла. В этом случае влияние нестационарной компоненты проявляется при наличии скачка тока на границе фоторефрактивной области. Уравнение поля имеет вид

$$dE/dt = -E/\tau_M - \Delta j_{\text{ph}}(t)/\epsilon\epsilon_0, \quad (11)$$

где  $\Delta j_{\text{ph}}(t)$  — скачок фотовольтаического тока на границе полевой области. С учетом (8) имеем  $\Delta j_{\text{ph}}|_{t=0} \equiv j'$ . Из (8) и (11) получаем кинетику оптического стирания в фоторефрактивной области

$$E(t) = E_0 \exp(-t/\tau_M) - [\theta j'/\sigma(\tau_M - \theta)][\exp(-t/\theta) - \exp(-t/\tau_M)]. \quad (12)$$

Выражение (12) по сравнению со стационарным решением (5) содержит дополнительный член, вклад которого становится заметным при условии сравнимых величин  $E_0$  и  $j'/\sigma$ .

Если выполняется условие

$$j'/\sigma \geq E_0, \quad (13)$$

зависимость (12) дает экстремум, время которого определяется величиной  $\tau_M/\theta$  и соотношением между  $j'/\sigma$  и  $E_0$ .

Итак, возникновение нестационарных компонент фотовольтаического тока в первую очередь приводит к сложным кинетическим зависимостям фоторефракции и может сопровождаться несимметричностью кривых записи и стирания.

## 2. Нестационарные фотовольтаические токи и фоторефракция в кристаллах с метастабильными радиационными центрами.

В этом разделе продемонстрированы особенности кинетики полей пространственного заряда, обусловленные спадающими фотовольтаическими токами, возникающими в облученных кристаллах при освещении. Результаты получены в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ , т.е.  $N_D$  в (2) означает концентрацию  $\text{Fe}^{2+}$ .

Напомним, что при рентгеновском облучении кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  при комнатной температуре наблюдаются радиационно-индуцированные оптические эффекты двух типов [3,12].

Во-первых, возрастает оптическое поглощение в сине-зеленой области спектра, что в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  объясняется увеличением исходной концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  за счет захвата рентгеновски возбужденных межзонных электронов акцепторами  $\text{Fe}^{3+}$  [13]. При последующем освещении светом видимой области радиационно-индуцированная полоса поглощения оптически стирается (рис. 1); распад неравновесных фотовольтаических центров  $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$  сопровождается спадающим фотовольтаическим током (2), кинетика которого повторяет зависимость  $\alpha(t)$ . В пределе ток выходит на стационарное значение, соответствующее исходной равновесной концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ .

Во-вторых, при пространственно-неоднородном облучении кристалла в облученной области происходит изменение двупреломления, обусловленное рентгеновски индуцированным полем пространственного заряда (эффект «рентгенорефракции» [12]). Предельные величины рентгенорефракции в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  достигают  $\delta\Delta n \approx 10^{-4}$  (на порядок ниже фоторефракции), что соответствует полям  $E_0 \approx 10^4 \text{ V/cm}$ . Рентгенорефракция, подобно фоторефракции, оптически стирается светом видимой области.

Рассмотрим влияние спадающего фотовольтаического тока на кинетику записи фоторефракции, т.е. процесс записи в однородно облученном кристалле, когда в освещенной области одновременно с записью фоторефракции происходит стирание радиационно-индуцированной полосы поглощения. Рис. 2 демонстрирует влияние облучения на запись фоторефракции в кристалле  $\text{LiNbO}_3:2\%\text{Zn}$

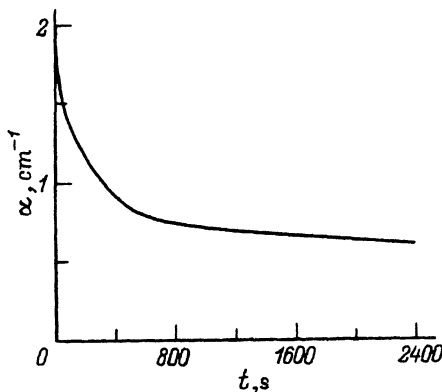


Рис. 1. Оптическое стирание рентгеновски индуцированного оптического поглощения в  $\text{LiNbO}_3:0.007\% \text{ Fe}$ .

$\lambda = 440 \text{ nm}$ ,  $I = 0.03 \text{ W/cm}^2$ , доза 20 Mrad. Нижняя пунктирная прямая — поглощение в необлученном кристалле.

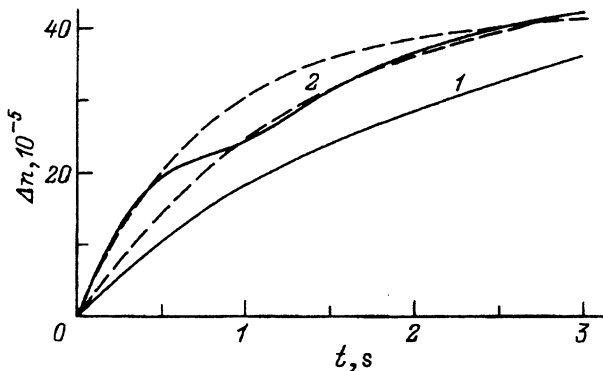


Рис. 2. Влияние облучения на запись фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:2\%\text{Zn}$ . 1 — запись в необлученном кристалле, 2 — после облучения дозой 10 Mrad. Пунктирные кривые — аппроксимация экспонентами с  $\tau_M = 0.75$  и 1.4 s.

(радиационно-индуцированные эффекты в этом кристалле подобны эффектам в номинально чистом  $\text{LiNbO}_3$ , но благодаря высокой фотопроводимости [14] кинетики существенно ускорены по сравнению с последним). Запись в необлученном кристалле (кривая 1 на рис. 2) описывается экспонентой с показателем 1.8 s, кинетика записи в облученном кристалле (кривая 2) описывается по крайней мере двумя экспонентами с показателями 0.75 и 1.4 s, т.е. скорость записи замедляется по мере спада тока. В соответствии с (9) фоторефрактивная чувствительность  $S$  зависит от времени. Повышение фоторефрактивной чувствительности  $\text{LiNbO}_3$  в результате облучения неоднократно упоминалось в литературе [15,16], но без анализа возникающих особенностей кинетики.

Рассмотрим оптическое стирание полей пространственного заряда в облученных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ .

Как показано выше, при выполнении условия (13) при стирании возможны экстремальные зависимости  $E(t)$ . В данном случае (13) означает требование большой концентрации радиационно-индуцированного  $\text{Fe}^{2+}$ . Рис. 1 иллюстрирует кинетику стирания радиационно-индуцированной полосы поглощения в  $\text{LiNbO}_3:0.007\%\text{Fe}$ , где исходное поглощение на длине волны 500 nm  $\alpha_0 = 0.15 \text{ cm}^{-1}$  после облучения дозой 10 Mrad возросло до  $\alpha_{\text{irr}} = 2 \text{ cm}^{-1}$ . Соответственно стационарный фотовольтаический ток, приведенный к интенсивности света, в необлученном кристалле  $j_{\text{ph}}/I = 5 \cdot 10^{-11} \text{ A/W}$  ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ), тогда как в облученном кристалле в первый момент освещения  $j_{\text{ph}}/I \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ A/W}$ . Например, при интенсивности стирающего света  $I = 0.2 \text{ W/cm}^2$  имеем  $j'/\sigma \approx 3 \cdot 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ , что превышает величину поля рентгенорефракции  $E_0 = 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; условие экстремума (13) выполнено.

Кривые оптического стирания  $\delta\Delta n(t)$  в облученных кристаллах, наблюдаемые при различной геометрии опыта, иллюстрируют эти выводы. Параллельно для тех же геометрий опыта был проведен расчет  $E(t)$  из зависимостей  $j(t)$  (по уравнениям (2) и (11)). Зависимости  $j(t)$  рассчитаны на основе экспериментальных кривых  $\alpha(t)$ . Полу-

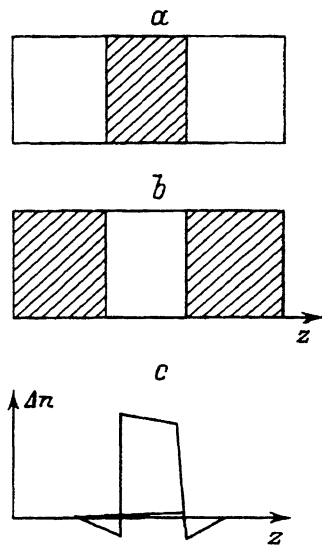


Рис. 3. Распределение полей и оптического поглощения в облученных кристаллах. Заштрихованы области с большей величиной поглощения. *a* — рентгенорефракция, *b* — фоторефракция, записанная в облученном кристалле, *c* — распределение поля в обоих случаях.

ченные таким способом кривые  $j(t)$  и величины  $\Delta j_{ph}$  более надежны, чем результаты прямых измерений тока в облученном кристалле при освещении, поскольку на начальном этапе стирания невозможно отделить спадающий фотовольтаический ток от пиротока. Для расчетов  $E(t)$  по (11) необходим также учет изменения фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  при облучении и ее спада при освещении. Известно, что в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$   $\sigma_{ph} \approx [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  [9]. Поэтому, зная общую концентрацию железа в кристалле и оценив концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  до и после облучения из измерений ЭПР- и ИК-спектров [13], из  $\alpha(t)$  (т.е. из зависимости  $[\text{Fe}^{2+}]$  от времени) можно рассчитать  $\sigma_{ph}(t)$  (при получении аналитических выражений в предыдущем разделе предполагалось  $\sigma_{ph} = \text{const}$ ).

Расчетные зависимости  $E(t)$  и кривые  $E(t)$ , полученные в оптических экспериментах из  $\delta\Delta n(t)$ , сравнивались.

Для наглядности различные геометрии опыта при оптическом стирании иллюстрированы рис. 3, на котором схематически показаны исходные распределения поля и радиационно-индуцированного поглощения (заштрихованные участки) в кристалле.

Обсудим случай рис. 3, *a*. Кристалл был облучен через щель, перпендикулярную полярной оси; в облученной области одновременно присутствует поле рентгенорефракции  $E_0 \approx 10^4$  В/см и поле рентгеновски индуцированное  $\text{Fe}^{2+}$ , величина концентрации которого определяет значение  $j'$ . После этого кристалл равномерно освещался видимым светом, что приводило к одновременному стиранию в полосе поля и поглощения; ток в полосе спадал до стационарного значения, характерного для необлученного кристалла, т.е. в (11)  $\Delta j_{ph} > 0$ . В начальный момент освещения  $j'/\sigma \approx 3 \cdot 10^4$  В · см<sup>-1</sup>  $> E_0$ .

На рис. 4, *a* сплошная кривая демонстрирует зависимость  $E(t)$ , полученную прямыми измерениями  $\delta\Delta n(t)$  в полевой (заштрихованной) области в процессе стирания. Результат численного расчета  $E(t)$  по (2), (11) приведен на рис. 3 (штриховая кривая).

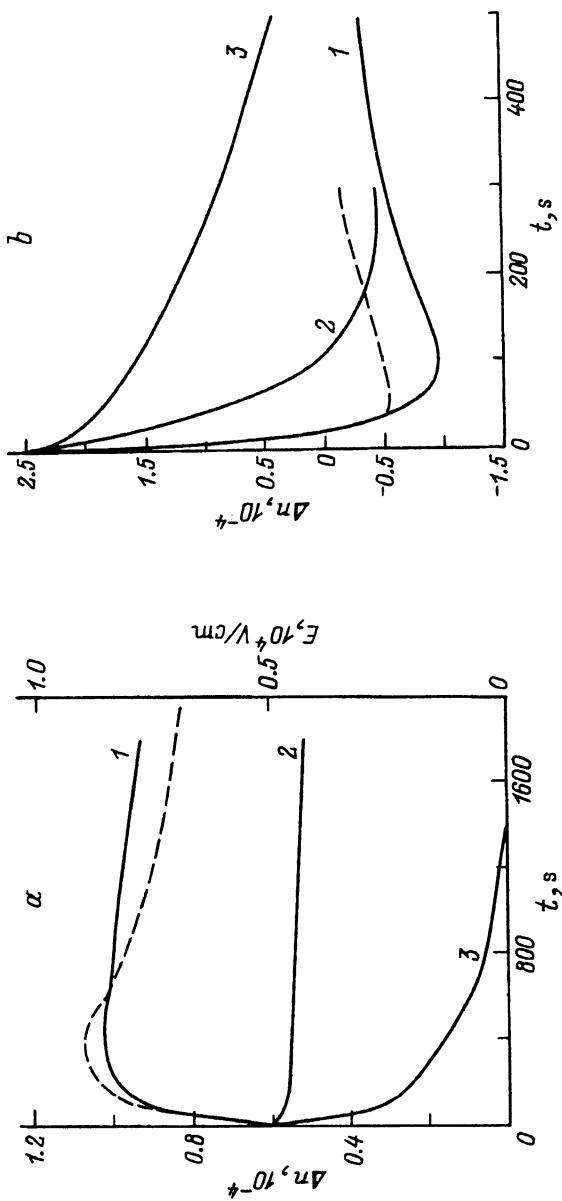


Рис. 4. Оптическое стирание полей пространственного заряда в облученном  $\text{LiNbO}_3:0.007\% \text{Fe}$  при однородном освещении,  $\lambda = 440 \text{ nm}$ ,  $I = 0.2 \text{ W/cm}^2$ .

*a* — стирание рентгенорефракции (начальное распределение поглощения и поля дано на рис. 3, *a* и с соответственно); 1 и 2 — после облучения дозами 20 и 4 Mrad, 3 — стирание рентгенорефракции, записанной в облученном кристалле (т.е. в отсутствие скачка поглощения на границе); *b* — стирание фоторефракции, записанной в облученном кристалле (начальное распределение поглощения и поля дано на рис. 3, *b* и с соответственно); 1 и 2 — для доз 20 и 5 Mrad, 3 — стирание фоторефракции в необлученном кристалле. Штриховые кривые (а, б) — расчет поля из зависимости  $\alpha(t)$  и  $\sigma(t)$  по уравнениям (2) и (11).



Как и ожидалось, кривая стирания проходит через максимум. Сходные кинетики стирания рентгенорефракции в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  при других концентрациях Fe были получены ранее [2,3]. С уменьшением дозы облучения, т.е. величины  $j'/\sigma$ , максимум сглаживается, но кинетика стирания имеет сложный вид.

Случай, представленный на рис. 3, *b*, является обратным по отношению к изображенному на рис. 3, *a*, поскольку здесь распределение поля и  $\Delta\alpha$  не совпадают. Кристалл был равномерно облучен, после чего освещался полосой света, перпендикулярной полярной оси. В результате в освещенной полосе записывалась фоторефракция (поле  $E_0 \simeq 10^3 - 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) и стиралось радиационно-индуцированное поглощение (в пределе до исходного равновесного значения). При последующем равномерном освещении кристалла в полосе происходит стирание поля фоторефракции, причем ток имеет здесь стационарное значение, характерное для необлученного кристалла; в остальной же части кристалла стирается радиационно-индуцированное поглощение, т.е. протекает спадающий фотовольтаический ток. Таким образом, в уравнении (11)  $\Delta j_{\text{ph}} < 0$  и зависимость  $E(t)$  должна быть подобна кривой, полученной выше (рис. 4, *a*), с точностью до знака.

Как и ожидалось, зависимость проходит через минимум. На рис. 4, *b* кривые 1 и 2 демонстрируют зависимости стирания фоторефракции в облученном кристалле, полученные прямыми измерениями  $\delta\Delta n(t)$  в полосе (кривая 1 получена после облучения кристалла дозой 20 Mrad, кривая 2 — после 4 Mrad, т.е. при меньшем значении  $\Delta j_{\text{ph}}$ ). Штриховая кривая рис. 4 получена численным решением (2) и (11). Кривая 3 — экспериментальная зависимость оптического стирания фоторефракции в необлученном кристалле, определяемая  $\tau_M$  (5).

Наблюдаемые особенности поведения  $\delta\Delta n(t)$  обусловлены нестационарностью тока за пределами фоторефрактивной области. Спецификой данного случая является изменение знака поля при стирании. Обращение в нуль фоторефракции в момент изменения знака поля можно назвать образованием «скрытого изображения», поскольку при прерывания стирания это состояние сохраняется в темноте сколь угодно долго; при последующем освещении фоторефракция «проявляется», проходя через экстремум.

Небольшая величина записанной фоторефракции  $\delta\Delta n \simeq 10^{-4}$  ( $E_0 \simeq 10^4 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) удовлетворяла необходимому условию (13). При невыполнении (13), т.е. при увеличении поля фоторефракции  $E_0$  или уменьшении дозы облучения (величины  $j'$ ), экстремумы исчезают, но стирание оказывается ускоренным по отношению к равновесной экспоненциальной кривой в соответствии с (12).

Таким образом, исследования влияния спадающего фотовольтаического тока на кинетику фоторефракции качественно подтверждают выводы раздела 1 о сложном характере кинетики фоторефракции при нестационарном фотовольтаическом токе, в том числе и о возможности наблюдения экстремумов при оптическом стирании.

### 3. Фотовольтаические токи в кристаллах с несколькими типами центров

В настоящем разделе обсуждается возникновение нестационарной (переходной) компоненты фотовольтаического тока в результате оптической перезарядки центров в кристалле с двумя типами уровней в зоне. Подчеркнем, что именно в этом состоит отличие результатов этого раздела от работ других авторов, рассматривающих фоторелаксацию в кристаллах с многоуровневой схемой: мы концентрируем внимание на возможной нестационарности фотовольтаического тока, тогда как авторы [5-7] обсуждают, по сути дела, только специфику фотопроводимости, поскольку фотовольтаический эффект в исследуемых ими кристаллах (BaTiO<sub>3</sub> и т.д.) незначителен. В [17] исследуется возможный вклад мелких ловушек в стационарный фотовольтаический ток в BaTiO<sub>3</sub>.

На рис. 5 представлена схема уровней, аналогичная рассмотренным в [6,7]. Здесь  $D$  и  $A$  — донорный и акцепторный центры с концентрациями  $N_D$  и  $N_A^+$  соответственно,  $X$  — дополнительный уровень с концентрацией  $M$  (иногда называемый «secondary» — вторичным). В LiNbO<sub>3</sub>:Fe  $N_D$  и  $N_A^+$  — концентрации Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> соответственно. Кинетические процессы в такой схеме могут быть описаны следующей системой уравнений [5], [10]:

$$dN_D/dt = -q_D N_D I + \gamma_A n N_A^+ - \beta_D N_D, \quad (14)$$

$$dm/dt = -q_X m I + \gamma_X n (M - m) - \beta_X m, \quad (15)$$

$$n(t) + N_D(t) + m(t) = \text{const}, \quad (16)$$

где  $m$  — концентрация электронов на уровне  $X$ ,  $n$  — концентрация свободных электронов в зоне проводимости,  $q_1$  и  $\gamma_1$  — коэффициенты фотовозбуждения и рекомбинации соответственно (в (2)  $s = q_D h\nu$ ),  $\beta_1$  — вероятности термовозбуждения (индексы обозначают «принадлежность» коэффициентов). Уравнения (14) и (15) описывают изменение концентрации доноров и заполнения уровня  $X$  соответственно, т.е. первый и второй члены характеризуют фотовозбуждение электронов с уровней в  $s$ -зону и рекомбинацию зонных электронов, а третий

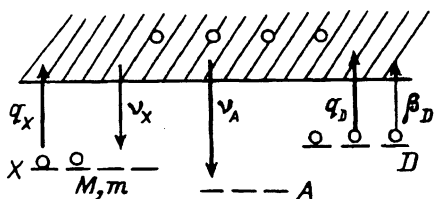


Рис. 5. Схема уровней.

$D$  — фотовольтаический донор (Fe<sup>2+</sup>),  $A$  — акцептор (Fe<sup>3+</sup>),  $X$  — гипотетический вторичный центр.

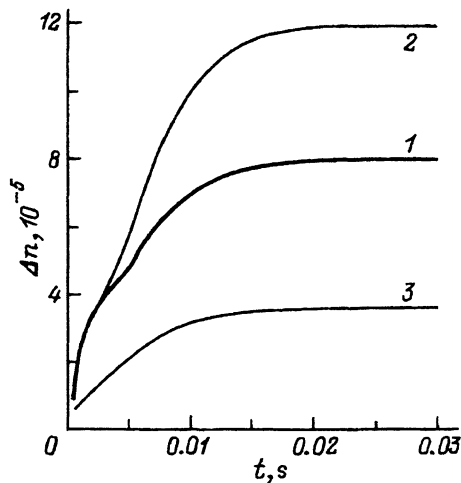


Рис. 6. Зависимость величины фоторефракции в насыщении от длительности импульса записывающего света в  $\text{LiNbO}_3$  (1),  $\text{LiNbO}_3:2\%\text{Zn}$  (2),  $\text{LiNbO}_3:5.4\%\text{Zn}$  (3).  $\lambda = 488 \text{ nm}$ .

член — тепловое возбуждение с уровней; уравнение (16) — закон сохранения заряда. Рассмотрение ведется в предположении зонного механизма переноса носителей [8].

Из уравнений баланса (14)–(16) и уравнений для тока (2) и для поля (3) или (11) можно получить зависимости  $E(t)$  при записи и стирании фоторефракции (которые в стационарном случае определяются уравнениями (4) и (5) соответственно).

Расчет вклада вторичных центров в фоторефракцию всегда весьма произволен и основан на использовании большого числа подгоночных параметров, поскольку данные об уровнях в широкозонных диэлектриках, как правило, отсутствуют. Наши расчеты не являются исключением и носят в основном иллюстративный характер.

Сначала продемонстрируем некоторые экспериментальные результаты, свидетельствующие о существовании дополнительных («вторичных») фоторефрактивных центров в  $\text{LiNbO}_3$ . На рис. 6 приведена зависимость фоторефракции в  $\text{LiNbO}_3$  от длительности импульса записывающего света, наблюдаемая ранее и другими авторами [18].<sup>1</sup> При введении примеси Fe с концентрацией  $\geq 0.005 \text{ вес.}\%$  зависимость от длительности импульса не наблюдается, т.е. эффект характерен для слабелегированных железом или номинально чистых кристаллов.

Приведенные результаты не могут быть объяснены в рамках одноуровневой схемы переноса заряда, принятой для  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  ( $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$  [8,9]), и заставляют предположить участие по крайней мере еще одного уровня в процессе переноса. Простые рассуждения позволяют ограничить произвол в определении характера этого уровня (предполагая  $n$ -тип фотовольтаического тока и фотопроводимости [21]). Основные результаты экспериментов сводятся к следующему: увеличение длительности импульса сопровождается ростом фоторефракции до величины, характерной для записи непрерывным светом (рис. 6), причем характеристическое время записи  $\tau$ , т.е. фотопроводимость, не зависит от длительности импульса. Таким образом,

<sup>1</sup> Мы не рассматриваем сходные эффекты, наблюдаемые при высоких уровнях возбуждения, т.е. в нелинейном режиме [19,20].

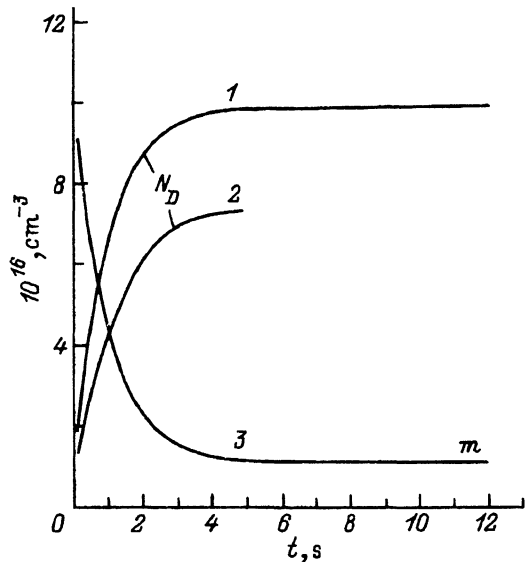


Рис. 7. Оптическая перезарядка уровней в схеме, приведенной на рис. 5.

1 и 2 — возрастание концентрации доноров при непрерывном и модулированном освещении соответственно, 3 — уменьшение концентрации электронов на уровне X.

наблюдаемые явления не связаны с влиянием характера освещения на фотопроводимость и объясняются поведением фотовольтаического тока; под действием освещения ток возрастает, а величина этого эффекта уменьшается при записи импульсным светом. Согласно общепринятой модели [9,15] в чистом  $\text{LiNbO}_3$  фотовольтаический ток и фоторефракция обусловлены только присутствием неконтролируемого  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому такие результаты качественно объясняются следующим образом: в кристалле помимо  $\text{Fe}^{2+}$  присутствует второй, нефотовольтаический донорный центр; при освещении «перекачка» электронов с него на  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к неравновесному увеличению концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ . В случае импульсного освещения уровень  $\text{Fe}^{2+}$  за время интервала между импульсами частично термически опустошается, т.е. неравновесное заполнение  $\text{Fe}^{2+}$  и фотовольтаический ток ниже, чем при непрерывном освещении.

Соответственно на рис. 5 X — нефотовольтаический донорный уровень. Рис. 7 и 8 демонстрируют результаты машинного расчета на основе этой схемы для номинально чистого  $\text{LiNbO}_3$ , содержащего 30 р.р.м. Fe и случайную донорную примесь с концентрацией 30 р.р.м.

Рис. 7 представляет результаты расчета перезарядки уровней по уравнениям (14)–(16). Необходимым условием перекачки электронов на  $\text{Fe}^{3+}$  является условие  $\gamma_{\text{Fe}^{3+}} \gg \gamma_X$ , что согласуется с известным выводом о доминирующем характере  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{LiNbO}_3$  как центра захвата электронов [9]. За неимением литературных данных принимаем  $\gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ ; величина  $\gamma_X = 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$  отвечает указанному требованию и вполне разумна. Оценка  $q_{\text{Fe}^{2+}}$  сделана из измерений оптического стирания радиационно-индуцированного поглощения в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ; поскольку величина  $q_{\text{Fe}^{2+}}/q_x$  в расчетах не критична, принимается  $q_X = q_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \text{ cm}^2/\text{J}$ . Эти значения  $q$  соответствуют коэффициенту поглощения в видимой области  $\alpha \cong 0.02 \text{ cm}^{-1}$ , что характерно для чистого  $\text{LiNbO}_3$ .

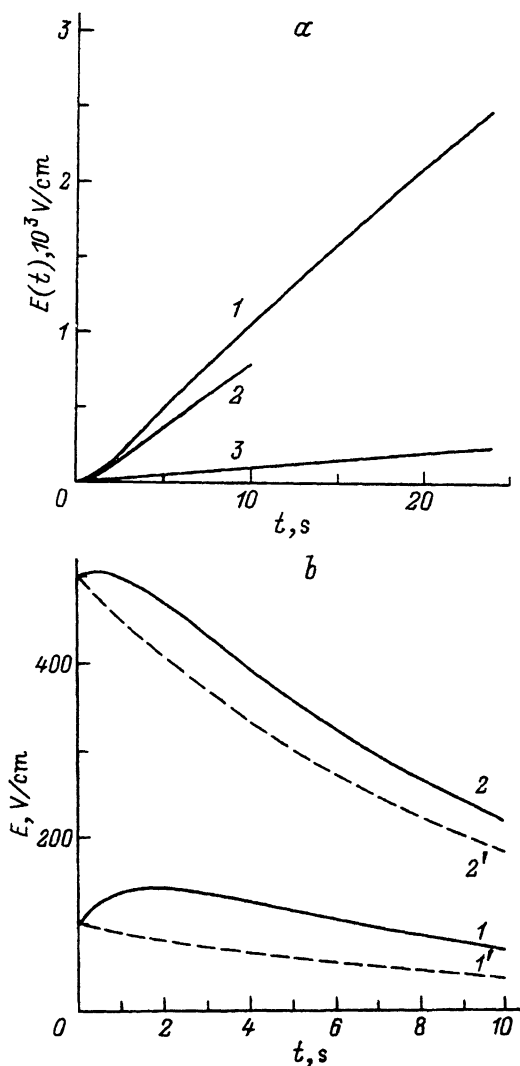


Рис. 8. Влияние оптической перезарядки уровней, показанной на рис. 7, на запись (а) и оптическое стирание (б) фоторефракции.

а) 1 и 2 — запись непрерывным и модулированным светом (соответствуют кривым 1 и 2 на рис. 7), 3 — запись в отсутствие оптической перезарядки (по уравнению (4));  
 б) 1 и 2 — стирание в случае возрастания концентрации доноров по кривой 1 на рис. 7, 1' и 2' — в отсутствие оптической перезарядки (по уравнению (5)).

Кривые 1 и 2 на рис. 7 показывают возрастание концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  за счет уменьшения концентрации электронов  $n$  на уровне X (кривая 3). Если учесть термическое возбуждение с уровня  $\text{Fe}^{2+}$ , получаем зависимость величин  $N_D(t)$  от модуляции интенсивности света. Для простоты расчета предполагалась амплитудная модуляция в виде  $I = I_0 \cos^2 nt$ . Кривая 1 на рис. 7 получена для непрерывного освещения ( $n = 0$ ), кривая 2 — для модулированного освещения ( $n = 100$ ). С ростом частоты модуляции концентрация  $n$  электронов, неравновесно «перекачанных» на  $\text{Fe}^{3+}$ , уменьшается. Для принятых параметров

уровней и средних интенсивностей света  $I \leq 100 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  время переполнения уровней (см. (6),(7)), т.е. время нарастания переходной компоненты,  $\theta \simeq 1/qI \ll \tau_M$ . Величина  $N_D(\infty)$  слабо зависит от интенсивности. Фотовольтаический ток следует зависимости  $N_D(t)$ , т.е. содержит нарастающую компоненту  $j'$ , которая при записи модулированным светом ниже, чем при непрерывном освещении. Возрастание фотовольтаического тока сопровождается увеличением фоторефракции по сравнению с равновесной экспонентой (4).

На рис. 8,а кривая 1 представляет собой зависимость  $E(t)$ , рассчитанную по уравнениям (2),(3) с учетом нарастания концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  по кривой 1 на рис. 7 (запись непрерывным освещением). Кривая 2 на рис. 8,а соответствует кривой 2 на рис. 7 (запись модулированным светом). Кривая 3 на рис. 8,а представляет собой зависимость  $E(t)$  для стационарного случая в отсутствие оптической перезарядки, когда фотовольтаический ток определяется исходной концентрацией  $\text{Fe}^{2+}$ , а время записи равно  $\tau_M$ .

Расчет показывает, что неравновесная концентрация  $\text{Fe}^{2+}$ , т.е. величина  $j'$ , не зависит от общей концентрации Fe в кристалле при постоянном соотношении  $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ , характерном для as-grown кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  (это согласуется с нашими экспериментальными данными о постоянстве радиационно-индуцированного поглощения  $\Delta\alpha$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  с различной концентрацией железа [3]). Таким образом, в номинально чистом  $\text{LiNbO}_3$  с очень малой концентрацией Fe оптическая перезарядка уровней значительно влияет на фоторефрактивные свойства, поскольку приводит к увеличению концентрации  $\text{Fe}^{2+}$  и фотовольтаического тока на порядок (рис. 7). Если же провести расчет для концентрации  $Fe \geq 0.01$  вес.% ( $[\text{Fe}^{2+}] \geq 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), относительная величина переходной компоненты  $j'/j(0)$  становится пренебрежимо малой. Действительно, зависимости фоторефракции от длительности импульса характерны для не легированного железом  $\text{LiNbO}_3$ .

Итак, результат расчета качественно объясняет наблюдаемую зависимость фоторефракции от модуляции записывающего света участием вторичного (нефотовольтаического) донорного уровня в переносе заряда. При данном направлении оптической перезарядки наблюдается значительное увеличение фоторефрактивной чувствительности  $S$  (рис. 8,а) по сравнению с ее равновесной величиной (10). Это означает, что присутствие нефотовольтаического донора делает кристалл чувствительным к фоторефракции благодаря перекачке электронов при освещении на фотовольтаический уровень, исходно не заполненный.

Такой эффект наблюдался в  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  [22], который в обычных условиях не проявляет фоторефрактивных свойств: Cr не является фотовольтаическим центром. В режиме освещения рубиновым лазером с большой интенсивностью в  $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$  записывалась значительная фоторефракция, обусловленная неравновесным заполнением фотовольтаического уровня (не идентифицированного авторами) за счет перекачки электронов с  $\text{Cr}^{3+}$ . Ясно, что в данном случае фотовольтаический ток по природе является чисто переходным, поскольку фотовозбуждение электрона с неравновесно заполненного фотовольтаического центра сопровождается исчезновением последнего.

Участие вторичных центров в переносе заряда позволяет объяснить наблюдающийся в литературе разброс в величине константы Гласса  $k$  в номинально чистом  $\text{LiNbO}_3$ . Ее оценка из прямых измерений фотовольтаического тока затруднительна в силу его малости; поэтому она может быть рассчитана из величины фоторефрактивной чувствительности  $S$  (10). Поскольку  $S$  в номинально чистых кристаллах варьируется в зависимости от характера случайных примесей, оценка  $k$  может привести к разбросу значений в пределах порядка.

Рассмотрим теперь возможное влияние оптической перезарядки, представленной на рис. 7, на оптическое стирание фоторефракции. Ситуация в этом случае такова. При записи фоторефракции концентрация доноров в освещенной области возросла и вышла на насыщенное значение  $N_D(\infty)$  (кривая 1 на рис. 7). При стирании путем однородного освещения кристалла в фоторефрактивной области протекает стационарный фотовольтаический ток, определяемый квазистационарной концентрацией  $N_D(\infty)$ ; в остальной же части кристалла фотовольтаический ток нарастает за счет оптической перезарядки по кривой 1 на рис. 7. Таким образом, на границе области возникает скачок тока  $\Delta j_{\text{ph}} > 0$ , и мы вправе ожидать аномалии в кинетике поля, аналогичной картине, представленной на рис. 4,а.

На рис. 8,б показаны результаты расчета оптического стирания фоторефракции с учетом возрастания  $N_D$  по кривой 1 на рис. 7.

Расчет проведен для различных значений исходных полей фоторефракции  $E_0 = 100$  и  $500 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  (сплошные кривые 1 и 2 на рис. 8,б соответственно). Штриховыми кривыми 1' и 2' показаны кривые стирания в отсутствие перезарядки, определяемые (5). Таким образом, нестационарность тока в данном случае приводит к появлению экстремумов на кривых оптического стирания, напоминающих экспериментальные кривые стирания, наблюдаемые в облученных кристаллах (рис. 4,а). Как следует из (12), максимумы особенно заметны в случае малости  $E_0$ . Полученный результат находит экспериментальное подтверждение: в процессе оптического стирания небрэгговским пучком голограммы с малой дифракционной эффективностью в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  наблюдалось прохождение эффективности через максимум [4], этого авторы не смогли объяснить. Мы полагаем, что нестационарность фотовольтаического тока, обусловленная оптической перезарядкой уровней, является наиболее вероятной причиной этой аномалии.

Итак, оптическая перезарядка центров сопровождается появлением нестационарной компоненты фотовольтаического тока, которая в свою очередь может привести к особенностям в записи и стирании фоторефракции в кристаллах с малой концентрацией фотовольтаических центров. Поскольку характер нестационарности тока (спад или возрастание) зависит от направления перезарядки, вид возможных аномалий определяется типом вторичного уровня  $X$  (рис. 5). Здесь при расчетах мы предполагали присутствие в  $\text{LiNbO}_3$  случайного нефотовольтаического донора, что вполне вероятно. Роль и природа вторичных центров в фоторефрактивном процессе в  $\text{LiNbO}_3$  в настоящее время обсуждается в литературе [23,24]. В частности, мы показали [24], что помимо традиционного акцептора электронов  $\text{Fe}^{3+}$  в переносе заряда в  $\text{LiNbO}_3$  в качестве центра захвата электронов участвует собствен-

ный дефект  $[Nb_{Li}]^{4+}$  [25]. Поскольку  $LiNbO_3$  всегда выращивается при условии  $Li/Nb < 1$ , концентрация  $[Nb_{Li}]^{4+}$  имеет порядок мол.%; поэтому в кристаллах с низкой концентрацией железа перекачка электронов с  $Fe^{2+}$  на этот вторичный уровень может сопровождаться появлением переходных (спадающих) компонент фотовольтаического тока и соответствующих аномалий кинетики фоторефракции.

Таким образом, в работе обсуждено влияние нестационарных фотовольтаических токов, обусловленных нестационарностью концентрации фотовольтаических центров, на фоторефрактивные свойства кристаллов типа  $LiNbO_3$ . Полученные аналитические выражения для записи фоторефракции и ее оптического стирания показывают, что при нестационарном токе кинетика фоторефракции отклоняется от известных экспоненциальных зависимостей, например фоторефрактивная чувствительность становится зависящей от времени, а кривые стирания могут обнаруживать экстремумы.

Рассмотрены две возможные причины нестационарности фотовольтаического тока. 1) Распад радиационно-индуцированных фотовольтаических центров при освещении, сопровождающийся спадающим фотовольтаическим током (полученные в облученных кристаллах кинетики записи и стирания демонстрируют особенности, обусловленные влиянием спадающей компоненты тока). 2) Изменение концентрации фотовольтаических центров при освещении за счет перезаполнения уровней в двухуровневой схеме переноса заряда, сопровождающееся появлением нестационарной компоненты фотовольтаического тока в начальный момент освещения. Расчет показывает, что благодаря вкладу такой нестационарной компоненты при низкой концентрации фотовольтаических центров ( $Fe^{2+}$  в  $LiNbO_3$ ) вид кривых записи и стирания фоторефракции может быть аналогичен картине, наблюдаемой в облученных кристаллах.

Авторы признательны В.М. Фридкину за ряд плодотворных дискуссий, Б.И.Стурману за полезные замечания, М.А.Иванову за участие в экспериментах по облучению кристаллов.

#### Список литературы

- [1] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М. (1981), 736 с. (Lines M.E., Glass A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford, (1977).
- [2] Волк Т.Р., Шрамченко С.А., Шувалов Л.А., Фридкин В.М. ФТТ 27, 8, 2334 (1985).
- [3] Volk T.R., Ivanov M.A., Meilman M.L., Rubinina N.M., Shuvalov L.A. Ferroelectrics 68, 325 (1986).
- [4] Brody D., Kagan D., Raguin D., Psaltis D. Proc of Top. Meet. on Photorefr. Mater., Effects and Devices 2. Assoix (1990). P. 101.
- [5] Valley G.C. Appl. Opt. 22, 20, 3160 (1983).
- [6] Brost G.A., Motes R.A., Rotge J.R. // JOSA B 5, 9, 1879 (1988).
- [7] Holtmann L. Phys. Stat. Sol (a) 113, K89 (1989).
- [8] Кухтарев Н.В. Письма в ЖТФ 2, 438 (1976).
- [9] E. Kraetzig E., Orlovski R. Ferroelectrics 27, 241 (1980).
- [10] Рывкин С.М. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках. М. (1963). 496 с.
- [11] Amodei J.J. RCA Rev. 32, 185 (1971).
- [12] Волк Т.Р., Шрамченко С.А., Шувалов Л.А. ФТТ 26, 12, 3548 (1984).



- [13] Волк Т.Р., Иванов М.А., Мейльман М.Л., Рубинина Н.М. *ФТТ* **29**, 8, 871 (1987).
- [14] Волк Т.Р., Рубинина Н.М. *ФТТ* **33**, 4, 1192 (1991).
- [15] Glass A.M., Peterson G.E., Negran T.J. N.B.S. Spec. Publication N 372 on Laser Induced Damage in Optical Materials, Boulder CO (1972), P. 15-26.
- [16] Staebler D.L., Phillips E. *Appl. Opt.* **13**, 788 (1974).
- [17] Cudney R.S., Pierce R.M., Bacher G.D., Feinberg J. // *JOSA B* **9**, 9, 1704 (1992).
- [18] Канаев И.Ф., Малиновский В.К., Пугачев А.М. *ФТТ* **27**, 6, 1772 (1985).
- [19] Che-Tsung Chen, Dae. M. Kim, von der Linde D. *Appl. Phys. Lett.* **34**, 321 (1979).
- [20] Jermann F., Kraetzig E. *Appl. Phys.* **A55**, 114 (1992).
- [21] Orlovski R., Kraetzig E. *Solid State Commun.* **27**, 1351 (1978).
- [22] Ye Ming, Kraetzig E., Orlovski R. *Phys. Stat. Sol. (a)* **92**, 221 (1985).
- [23] Jermann F., Otten J. *JOSA B* **10**, 2085 (1993).
- [24] Volk T.R., Rubinina N.M., Woehlecke M. // *JOSA B* **11**, 9 (1994).
- [25] Abrahams S.C., Marsh P. *Acta Cryst.* **B42**, 61 (1986).