

УДК 535.343

## КИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНОГО ФОТООТКЛИКА В ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Cu И Ni КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

П. Н. Занадворов, Е. Л. Лебедева,  
В. М. Молдавская, Э. П. Коканян

Проведено исследование кинетики нестационарного фотоотклика в кристаллах ниобата лития номинально чистых и легированных элементами переходной группы Cu и Ni при импульсном возбуждении высокой интенсивности на длинах волны 1.06, 0.53 и 0.35 мкм. Выделены два вклада в нелинейную статическую поляризацию — безынерционный и релаксационный.

Под действием интенсивного оптического излучения в нецентросимметричных кристаллах возникает статическая (в масштабе оптических частот) поляризация, обусловленная нелинейными взаимодействиями полей при соотношении частот  $\omega - \omega = 0$  [1]. В общем случае поляризация  $\pi$  включает не только электродипольную поляризацию  $P$ , но и плотность тока  $j$ , электроквадрольную поляризацию и другие мультипольные вклады [1, 2]. В дипольном приближении  $\partial \pi / \partial t = j + \partial P / \partial t$ . Механизм возникновения статической поляризации существенно зависит от характера процессов диссипации энергии излучения. Младший нелинейный член в разложении спектральной компоненты электродипольной поляризации на частоте  $\omega - \omega$  в ряд по степеням напряженности поля равен

$$P_i = \chi_{ijk} E_j E_k, \quad (1)$$

где  $\chi_{ijk}$  — компоненты тензора нелинейной восприимчивости;  $E_i$ ,  $E_k$  — проекции вектора напряженности электрического поля световой волны.

В отсутствие диссипации тензор  $\chi$  веществен. Он описывает эффект нелинейной диэлектрической поляризации за счет ангармонизма колебаний валентных электронов, получивший название эффекта оптического детектирования (ЭОД) [3]. Оптическое детектирование на поглощающих примесях, обусловленное, например, изменением дипольного момента примеси при ее возбуждении, описывается комплексной формой тензора  $\chi$  [4]. Постоянная составляющая плотности тока

$$j_i = \sigma_{ijk} E_j E_k \quad (2)$$

отлична от нуля только в диссипативной среде. Она описывает фотогальванический ток в линейно-поляризованном свете [5, 6].

Характер протекания процессов в нелинейной среде под действием интенсивного излучения зависит от соотношения длительности импульса излучения, времени жизни электрона в зоне и времени максвелловской релаксации.

Отличительной особенностью ЭОД, связанного с виртуальными переходами, является чрезвычайно малое время деполяризации (порядка  $10^{-13}$  с), в связи с чем фотоотклик повторяет форму импульсов возбуждения.

Для модели возникновения статической поляризации, связанной с изменением дипольного момента примеси при фотовозбуждении и фотоионизации,

$$\Delta P = \mu \Delta N, \quad (3)$$

где  $\mu$  — изменение дипольного момента единичной примеси при ее фотовозбуждении или фотоионизации,  $\Delta N$  — полное количество фотовозбужденной примеси.

Скорость изменения концентрации неравновесных носителей заряда (ННЗ), как известно [7], определяется как темпом генерации, так и темпом рекомбинации ННЗ. Однако при возбуждении световыми импульсами с длительностью, гораздо меньшей характеристических времен релаксации, концентрация ННЗ за время действия импульса будет определяться только темпом генерации, т. е. будет удовлетворять уравнению (без учета нелинейного поглощения)

$$dn/dt = \alpha I(t), \quad (4)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $n$  — концентрация ННЗ.

Если кристалл освещается пучком света с площадью поперечного сечения  $S$ , то полное количество ННЗ будет

$$\Delta N = S \int_0^t \alpha I(\xi) d\xi. \quad (5)$$

Разность потенциалов  $\Delta\varphi$ , возникающая на обкладках конденсатора с исследуемым кристаллом за счет заряда  $Q$ , индуцированного поляризованной излучением лазера областью кристалла, связана со статической поляризацией в объеме  $V$  образца выражением

$$\Delta\varphi = \frac{1}{dC} \int_V PdV, \quad (6)$$

$d$  — расстояние между обкладками конденсатора,  $C$  — емкость кристаллического конденсатора. Учитывая (3), (5), получаем

$$\Delta\varphi \sim \int_0^t I(\xi) d\xi. \quad (7)$$

Разность потенциалов, возникающая за счет фотогальванического тока ( $j = G\alpha I$  [5], где  $G$  — константа Гласса), пропорциональна интегралу от воздействия

$$\Delta\varphi = \frac{1}{C} S \int_0^t G\alpha I(\xi) d\xi \sim \int_0^t I(\xi) d\xi.$$

Таким образом, для механизмов изменения дипольного момента примеси при фотовозбуждении и фотогальванического тока, связанных с реальными переходами, при любой форме импульса воздействия мгновенное значение фотоотклика, вплоть до момента окончания импульса, пропорционально интегралу от воздействия. После окончания импульса возбуждения происходит медленная релаксация поляризации, определяемая меньшим из характеристических времен — максвелловской релаксации либо рекомбинации ННЗ.

В ряде работ, посвященных ЭОД (см. обзор [8]), отмечалось, что сигнал оптического детектирования наблюдался на фоне мешающего, «паразитного», сигнала, который систематически не исследовался. Длительность «паразитного» сигнала значительно превышала длительность сигнала оптического детектирования, а величина, как правило, была меньше, что позволяло легко выделить фотоотклик, повторяющий огибающую лазерного импульса. При изучении дисперсии ЭОД отмечалось увеличение сиг-

нала при приближении к краю фундаментального поглощения, но исследования вкладов различных механизмов не предпринималось [8, 9].

В предлагаемой работе описываются результаты исследования кинетики нестационарного фотоотклика в кристаллах ниобата лития (НЛ) номинально чистых и легированных ионами Cu и Ni, а также в смешанных кристаллах Cu—Ni в зависимости от длины волны и интенсивности падающего излучения, предпринятые с целью выяснения механизмов возникновения статической поляризации.

Кристаллы НЛ выращивались на воздухе методом Чохральского из шихты конгруэнтного состава ( $R_{Li/Nb} = 0.95$ ), синтезированной твердофазным способом. Концентрация легирующих примесей, вводимых в исходные расплавы в виде соответствующих оксидов, составляла для Cu 0.01, 0.1 и 1 вес. %, для Ni 1 вес. %, для смешанных кристаллов Ni—Cu 1 и 0.1 вес. % соответственно. Согласно [10], пропускание электрического тока в процессе выращивания, помимо целей монодоменизации кристаллов [11], способствует однородному распределению легирующей примеси без образования в ней полосчатой неоднородности. В настоящей работе в процессе выращивания электрическое поле прикладывалось следующим образом: «+» к затравке кристалла, «-» к тиглю. Величина плотности электрического тока, протекающего через кристалл, задавалась постоянной и составляла  $10 \text{ А/м}^2$ .

В эксперименте применялась схема измерений с емкостной связью электродов с кристаллом (постоянная времени входной цепи измерительной схемы  $\tau_{\text{вх}} = 10^{-5} \text{ с}$ , длительность импульса источника излучения  $2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ ). Измерялась импульсная разность потенциалов, возникающая вдоль оси спонтанной поляризации кристалла при прохождении через него интенсивной световой волны. Импульс визуализировался стробоскопическим осциллографом С7-8 и для дальнейшей обработки регистрировался с помощью автоматического двухкоординатного потенциометра типа ПДП4-002. Результаты измерений обрабатывались вычислительным комплексом на базе микро-ЭВМ «Электроника ДЗ-28».

В соответствии с представлениями о возможных механизмах наблюдаемых эффектов фотоотклик на временном интервале, совпадающем с длительностью импульса излучения, аппроксимировался суммой двух составляющих

$$\Phi(t) \approx aI(t-t_0) + b \int_{-t_0}^{t-t_0} I(\xi) d\xi,$$

где  $I(t-t_0)$  — огибающая импульса оптического излучения, зарегистрированная с помощью фотоприемника ФЭК-9 (рис. 1, I);  $a, b, t_0$  — параметры аппроксимации. Аппроксимация проводилась методом наименьших квадратов при последовательных приближениях по специально разработанной программе вычислений.

Фотоотклик (рис. 1, 2), наблюдавшийся в номинально чистых кристаллах НЛ в области прозрачности ( $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ ), характеризуется большей по величине первой компонентой ( $a=1, b=0.7$ ), повторяющей форму импульса воздействия, поляризационная зависимость которой была типична для ЭОД [12]. Величина и поляризационная зависимость второй компоненты позволяют связать ее с фотовозбуждением неконтролируемой примеси Fe порядка  $10^{-5} \text{ вес. \%}$  [9]. Спад второй составляющей значительно превышал длительность импульса излучения. Обе составляющие сигнала изменялись линейно с ростом интенсивности излучения. При интенсивностях, близких к порогу разрушения кристалла, вторая составляющая насыщалась.

На длине волны  $0.53 \text{ мкм}$  преобладал фотоотклик, нарастающий по интегралу от импульса воздействия ( $a=0.2, b=1$ ). В работе [12] не производилось разделения компонент, из-за чего было получено несколько завышенное значение константы Гласса. В настоящей работе в предположении, что вторая составляющая определяется ФГЭ, было получено значение  $G = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ А} \cdot \text{см} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , оказавшееся на порядок

меньше, чем в [12]. Подобное уменьшение константы Гласса наблюдалось в работе [13], выполненной в стационарном режиме, для кристаллов НЛ, подвергавшихся воздействию электрических полей в процессе их выращивания.

В легированных кристаллах НЛ на всех длинах волн вторая составляющая была больше первой, при этом величина второй составляющей (в пределах соотношения  $al \ll 1$ ) пропорциональна содержанию примеси. Релаксационную кривую второй составляющей можно было разделить на два экспоненциальных участка с постоянной времени порядка  $10^{-7}$  с (что соответствует по порядку величины времени жизни возбужденного

состояния) и с постоянной времени, превышающей  $\tau_{\text{вх}} = 10^{-5}$  с (время максвелловской релаксации в НЛ порядка  $10^{-3}$  с).

С увеличением интенсивности возбуждения обе компоненты сигнала растут линейно. При интенсивностях порядка  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> ( $\lambda = 1.06$  мкм) вторая компонента насыщается и для легированных Cu и смешанных кри-

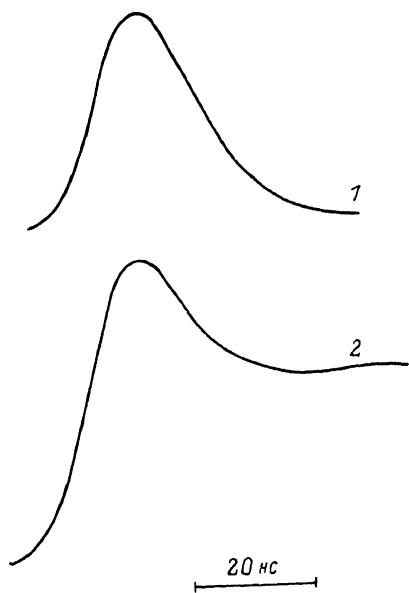


Рис. 1. Огибающая лазерного импульса (1) и фотоотклик «чистого» НЛ (2).

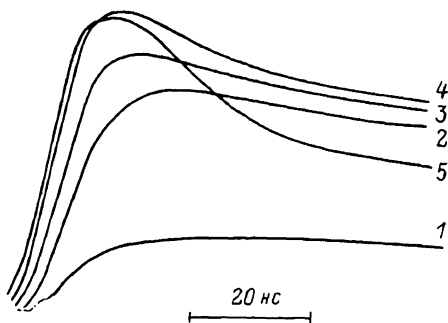


Рис. 2. Фотоотклик НЛ, легированного Cu 0.1—Ni 1 вес.%, для различных уровней интенсивности  $I_1 < I_2 < \dots < I_5$ .

сталлов даже падает (рис. 2). Как известно [14], Cu в кристалле НЛ находится в зарядовых состояниях  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , а Ni в зарядовом состоянии  $\text{Ni}^+$ . Падение величины сигнала с увеличением интенсивности наблюдалось в кристаллах, имеющих примеси разных типов, что, по-видимому, можно связать с истощением одной из них.

Таким образом, в работе удалось разделить безынерционный и релаксационный вклады в нелинейную поляризацию на частоте  $\omega - \omega$ , возникающую в сегнетоэлектрических кристаллах НЛ номинально чистых и легированных ионами переходной группы Cu и Ni. Безынерционный вклад, обусловленный эффектом оптического детектирования за счет ангармонизма колебаний валентных электронов, преобладает в полосе прозрачности. В области примесного поглощения безынерционная составляющая фотоотклика не превышала 35% релаксационной, обусловленной либо механизмом изменения дипольного момента примеси при фотоионизации, либо фотогальваническим эффектом. Сравнение константы Гласса, вычисленной на основании данного эксперимента, с константой, полученной из экспериментов в стационарном режиме на кристаллах НЛ, выращенных в тех же условиях, что и в нашей работе, позволяет отдать предпочтение механизму ФГЭ в номинально чистых кристаллах НЛ на длине волны 0.53 мкм.

В заключение авторы выражают благодарность В. Т. Габриеляну за предоставленные кристаллы ниобата лития и Е. Л. Ивченко за полезное обсуждение работы.

## Л и т е р а т у р а

- [1] Бломбергсн Н. Нелинейная оптика. М.: Мир, 1966. 424 с.
- [2] Нелинейная спектроскопия / Под ред. Н. Бломбергсн. М.: Мир, 1979. 586 с.
- [3] Bass M., Franken P. A., Ward J. F., Weinreich G. Phys. Rev. Lett., 1962, vol. 9, N 7, p. 446—449.
- [4] Auston D. H., Glass A. M., Vakman A. A. Phys. Rev. Lett., 1972, vol. 28, N 14, p. 897—900.
- [5] Glass A. M., von der Linde D., Auston D. H., Negran T. J. J. Electr. Mat., 1975, vol. 4, N 6, p. 915—918.
- [6] Белиничер В. И., Стурман Б. И. УФН, 1980, т. 130, № 3, с. 415—458.
- [7] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 494 с.
- [8] Морозов Б. Н., Айвазян Ю. М. Квант. электр., 1980, т. 7, № 1, с. 5—33.
- [9] Коканян Э. П., Лебедева Е. Л., Молдавская В. М. ФТТ, 1986, т. 28, № 8, с. 2572—2574.
- [10] Баласанян Р. Н., Габриелян В. Т., Запасская И. П. и др. Препринт ИФИ-86-119. Ереван, 1986. 32 с.
- [11] Nassau K., Levinstein H. J., Loiacco G. M. J. Phys. Chem. Sol., 1966, vol. 27, N 6—7, p. 983—989.
- [12] Занадворов П. Н., Лебедева Е. Л., Молдавская В. М., Степанов Ю. А. ФТТ, 1983, т. 25, № 9, с. 2832—2825.
- [13] Багдасаров Х. С., Габриелян В. Т., Коканян Э. П. и др. Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, № 12, с. 719—722.
- [14] Корради Г., Полгар К., Бугай А. А. и др. ФТТ. 1986, т. 28, № 3, с. 739—748; Festli H. G., Hertel P., Krätzig E., von Baltz R. Phys. St. Sol. (b), 1982, vol. 113, N 1, p. 157—161.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
15 июля 1987 г.  
В окончательной редакции  
12 января 1988 г.