

МЕХАНИЗМ ФОТОХРОМНОГО ЭФФЕКТА В КРИСТАЛЛАХ
НИОБАТА ЛИТИЯ С ДВОЙНЫМИ ПРИМЕСЯМИГ. Т. АВАНЕСЯН, Э. С. ВАРТАНЯН, Р. С. МИКАЕЛЯН, Р. К. ОВСЕПЯН,
А. Р. ПОГОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении

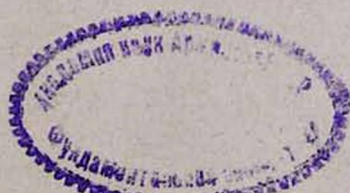
(Поступила в редакцию 15 июля 1992 г.)

В работе проведено экспериментальное исследование фотохромного эффекта в кристаллах ниобата лития, легированных двойными примесями $Fe:Cu$ и $Fe:Mn$. Наблюдаемые явления объясняются в рамках предложенной балансовой модели, основанной на перезарядке между примесными центрами различных типов.

Легирование кристаллов ниобата лития является одним из наиболее эффективных способов воздействия на фотоиндуцированные свойства этих кристаллов. В частности, много работ посвящено исследованиям влияния легирования различными примесями на параметры фоторефрактивного эффекта в кристаллах ниобата лития [1,2]. При этом, как было показано в [3,4], использование для легирования сочетания примесей открывает новые возможности в управлении фоторефрактивными параметрами кристаллов ниобата лития, а также приводит к проявлению в кристаллах ниобата лития некоторых новых свойств. Так, в [4] было обнаружено, что двойное легирование при некоторых сочетаниях примесей приводит к проявлению фотохромного эффекта (ФХЭ), то есть, фотоиндуцированному обратимому увеличению коэффициента поглощения света в видимой области спектра.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования фотохромного эффекта в кристаллах ниобата лития, легированных сочетаниями примесей $Fe:Cu$ и $Fe:Mn$, и предложена модель ФХЭ, основанная на перезарядке между примесными центрами различных типов.

В экспериментах по ФХЭ использовались кристаллы ниобата лития с примесями $Fe:Cu$ (0,05:0,05 масс.%) и $Fe:Mn$ (0,05:0,05 масс.%). В работе приводятся в основном данные по сочетанию примесей $Fe:Cu$, так как результаты по сочетанию примесей $Fe:Mn$ аналогичны, за исключением особо оговоренных случаев. Надо заметить, что ФХЭ нами был обнаружен только в кристаллах, легированных указанными сочетаниями примесей, то есть, легирование отдельно примесями Fe , Cu или Mn не приводит к ФХЭ. На рис. 1 приведены спектры пропускания кристаллов ниобата лития с примесями Fe , $Fe:Cu$ и $Fe:Mn$ при достаточно малых интенсивностях света. В экспериментах по исследованию динамики поведения ФХЭ измерялась интенсивность све-



та, прошедшая через кристалл ниобата лития, и вычислялось значение коэффициента поглощения. Динамика темновой релаксации измерялась

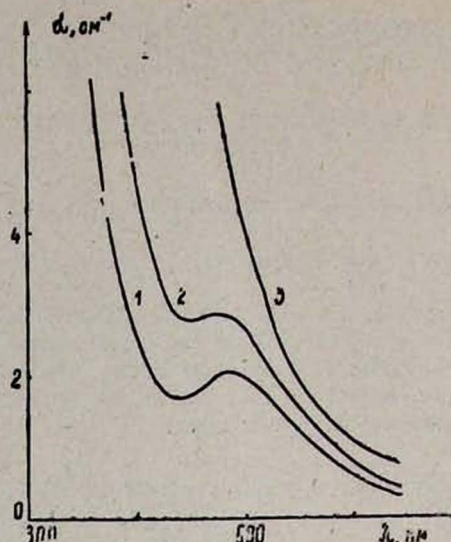


Рис. 1. Спектры пропускания ниобата лития с примесями: 1. $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$, 2. $\text{LiNbO}_3\text{:Fe:Mn}$, 3. $\text{LiNbO}_3\text{:Fe:Cu}$.

при помощи коротких импульсов ($\sim 0,5$ сек) со скважностью 1:50 на длине волны наводящего излучения, что не оказывает существенного влияния на время темновой релаксации. В экспериментах использовались кристаллы X —и Y —срезов, а также кристаллы Z —срезов. Известно, что фоторефракция в кристаллах X —и Y —срезов приводит к рассеянию света, в кристаллах же Z —среза возможна запись отражательных голограмм, что может исказить результаты измерений коэффициента поглощения. Для устранения этих искажений в экспериментах на кристаллах X —и Y —срезов применялись широкоапертурные системы, позволяющие собрать рассеянное излучение, а на кристаллах Z —срезов в качестве источника света наряду с лазером использовалась также ртутная лампа, исключающая возможность записи голограмм. ФХЭ наводился лазерным излучением (либо некогерентным излучением ртутной лампы) на длинах волн 488, 510 нм, а изменение коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ регистрировалось на длинах волн наводящего излучения и длине волны 632 нм, которая не приводит к изменению коэффициента поглощения. На рис. 2 приведены временные зависимости наведения и релаксации ФХЭ в кристаллах $\text{LiNbO}_3\text{:Fe:Cu}$ под действием аргонового лазера с длиной волны 510 нм мощностью 10 мВт. Для сравнения там же приводятся аналогичные временные зависимости для фоторефрактивного эффекта.

Как видно, если времена наведения ФХЭ и фоторефракции практически одинаковы, то времена процессов релаксации существенно

различаются. Для ФРЭ время релаксации τ составляет несколько месяцев, а для ФХЭ время релаксации—десятки минут (заметим, что

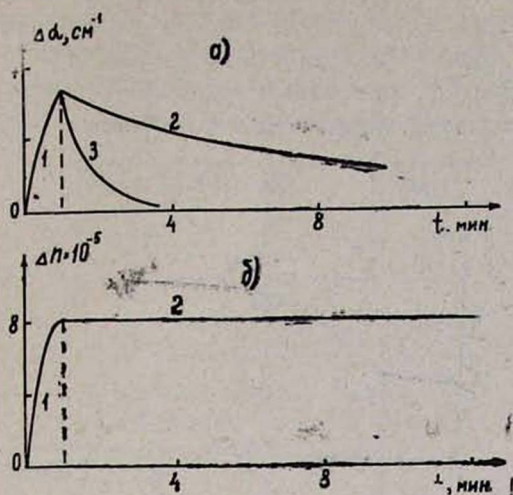


Рис. 2. Временные зависимости наведения (1), темновой -релаксации (2) и релаксации под действием излучения с длиной волны 632 нм (3) фотохромного (а) и фоторефрактивного (б) эффектов в кристалле $LiNbO_3:Fe:Cu$.

для кристалла с примесью $Fe:Mn$ темновое время релаксации ФХЭ еще меньше и равно примерно 5 минутам). Причем, при воздействии лазерного излучения с длиной волны 632 нм это время сокращается до десятков секунд. Спектры пропускания до и после воздействия на кристалл $LiNbO_3:Fe:Cu$ лазерного излучения с $\lambda = 488$ нм приведены на

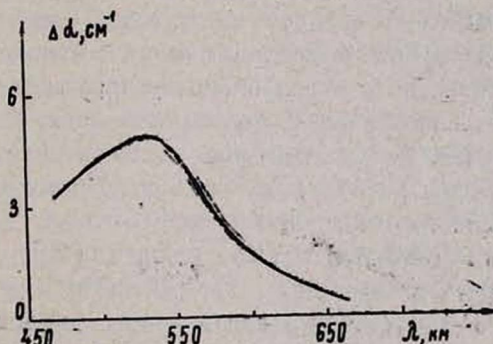


Рис. 3. Спектр изменения коэффициента поглощения ($\Delta\alpha$) в кристалле $LiNbO_3:Fe:Cu$ после облучения светом на длине волны 488 нм

рис. 3. Видно, что воздействие лазерного излучения приводит к появлению широкой дополнительной полосы поглощения, включающей длину волны наводящего излучения. Спектр $\Delta\alpha$ качественно не зависит

от длины волны наводящего излучения (при длине волны наводящего излучения меньше 550 нм), но наибольшая чувствительность наблюдается при освещении в полосе поглощения Fe^{2+} в ниобате лития. Из приведенной на рис. 4 зависимости стационарного значения коэффициента поглощения на длине волны наводящего излучения ($\lambda = 488$ нм) от интенсивности света видно, что ФХЭ обладает существенной не-

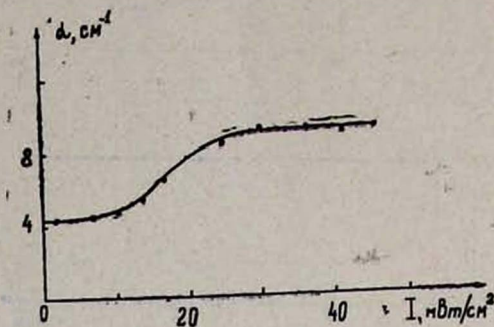


Рис. 4. Зависимость стационарного значения коэффициента поглощения от интенсивности света на длине волны 488 нм.

линейностью (порогом) по интенсивности света, что очень важно для использования ФХЭ в системах оптической обработки информации.

Совокупность полученных экспериментальных данных указывает на то, что механизм фотохромного эффекта существенно отличается от известного механизма фоторефрактивного эффекта и не связан с образованием в кристалле электрического поля пространственного заряда, как при ФРЭ (это следует, в частности, из различия времен релаксации). В [4,5] была предложена качественная модель ФХЭ в кристаллах ниобата лития с двойным легированием, основанная на перезарядке примесных центров различных типов. В настоящей работе проведено подробное математическое исследование модели ФХЭ. Для конкретности мы рассмотрим ансамбль, состоящий из очень большого числа атомов Fe и Cu . Известно [6], что в $LiNbO_3$ существуют два валентных состояния примеси железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и два валентных состояния примеси меди (Cu^+ и Cu^{2+}). Поглощая квант света, электрон с Fe^{2+} может перейти в зону проводимости, образовав центр Fe^{3+} . Электрон, находящийся в зоне проводимости, может захватиться центром Fe^{3+} , образовав центр Fe^{2+} . Аналогичные процессы могут иметь место для переходов $Cu^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + e^-$. Известно также, что величина коэффициента поглощения в видимой области спектра в кристалле $LiNbO_3:Fe$ ($LiNbO_3:Cu$) определяется отношением Fe^{2+}/Fe^{3+} (Cu^+/Cu^{2+}).

На рис. 5 приведена схема взаимного расположения уровней, обусловленных центрами железа и меди, взятая из работ [7,8], а также

из спектров поглощения кристаллов с одной примесью. Примем, что $G_1(G_2)$ и $R_1(R_2)$ — сечения поглощения и скорости рекомбинации для примесных центров $Fe(Cu)$. Концентрацию центров железа обозначим через N_1 , меди через N_2 , а полное число электронов на уровнях 1 и 2 обозначим n . Ясно, что уровни заполнены лишь частично, то есть

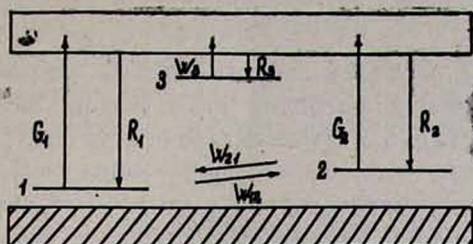


Рис. 5. Расположение энергетических уровней примесных центров железа и меди в ниобате лития.

$n < (N_1 + N_2)$. Количество электронов на уровнях 1 и 2 обозначим через n_1 и n_2 , а в зоне проводимости через n_0 . В отсутствие освещения в зоне проводимости электронов нет, все электроны распределены некоторым образом по центрам Fe и Cu . В пределе комнатных температур ($kT < E$) предполагается наличие некоторого механизма, устанавливающего равновесное распределение электронов между уровнями Fe и Cu . Переходы между уровнями Cu и Fe могут происходить с излучением фонона. Скорость такого процесса W_{21} достаточно мала, что обуславливает большие наблюдаемые времена темновой релаксации. Скорость обратного процесса W_{12} еще меньше ($W_{12} \ll W_{21}$), поскольку такой процесс идет с поглощением фононов: $W_{12} = W_{21} \exp(-E/kT)$. Именно скоростью W_{21} и определяется время релаксации ФХЭ, отличное от времени релаксации фоторефракции.

Таким образом, качественно механизм ФХЭ можно описать следующим образом: под действием света электрон с Fe^{2+} переходит в зону проводимости, а затем захватывается центром Cu^{2+} , образуя центр Cu^+ . Тем самым в кристалле меняется отношение Cu^+/Cu^{2+} . А как было показано в [6], увеличение отношения Cu^+/Cu^{2+} приводит к значительному увеличению коэффициента поглощения кристалла ниобата лития (в [6] изменение отношения Cu^+/Cu^{2+} достигалось путем отжига в соответствующей атмосфере). Приведенное в [6] спектральное распределение дополнительного поглощения за счет увеличения отношения Cu^+/Cu^{2+} достаточно хорошо совпадает со спектром дополнительного поглощения при ФХЭ, приведенным на рис. 3. Это означает, что дополнительное поглощение при ФХЭ действительно в основном обусловлено центром Cu^+ . Кстати, именно поэтому происходит быстрая релаксация ФХЭ при воздействии света с длиной волны 632 нм, поскольку эта длина волны хорошо поглощается центрами Cu^+ и очень слабо — примесью железа (рис. 1 и 3).

Изложенная выше модель ФХЭ описывается следующей системой уравнений:

$$dn_1/dt = -G_1 I n_1 + R_1 (N_1 - n_1) n_0 + W_{21} (N_1 - n_1) n_2 - W_{12} (N_2 - n_2) n_1, \quad (1)$$

$$dn_2/dt = -G_2 I n_2 + R_2 (N_2 - n_2) n_0 + W_{11} (N_2 - n_2) n_1 - W_{21} (N_1 - n_1) n_2, \quad (2)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_0. \quad (3)$$

При условии пренебрежения диффузией электронов из освещенной области и фотовольтаическим током можно считать, что $n = \text{const}$. Примем также, что $n_0 \ll n$ (концентрация фотоэлектронов очень мала). Коэффициент поглощения определим в виде $\alpha = G_1 n_1 + G_2 n_2$ и будем искать зависимость стационарного значения α от интенсивности света I . Система нелинейных уравнений (1)–(3) в стационарном случае ($\dot{n}_1 = \dot{n}_2 = 0$) аналитически не решается, но некоторые качественные выводы можно сделать, рассмотрев предельные случаи. В предельном случае $W_{12} = W_{21} = 0$ (отсутствие механизма темнового перераспределения электронов) α не зависит от интенсивности света и определяется отношением $(G_2 R_1 / G_1 R_2)$. Если же W_{21} и W_{12} не равны нулю, то в пределе ($I \rightarrow \infty$) α по-прежнему определяется отношением $(G_2 R_1 / G_1 R_2)$. В случае же малых интенсивностей ($I \rightarrow 0$) стационарное значение α определяется отношением W_{21} / W_{12} . Таким образом, при увеличении интенсивности света от нуля до бесконечности через интенсивность порядка NW/G происходит перестройка коэффициента поглощения α , так как часть электронов (Δ) переходит с уровня 1 на уровень 2. При этом

$$\Delta \alpha = [G_1 (n_1 - \Delta) + G_2 (n_2 + \Delta)] - [G_1 n_1 + G_2 n_2] = (G_2 - G_1) \Delta. \quad (4)$$

Ясно, что знак $\Delta \alpha$ зависит от соотношения G_1 и G_2 . В данном случае $G_2 > G_1$, то есть, при ФХЭ происходит увеличение коэффициента поглощения. На длине волны 632 нм (после предварительного облучения кристалла на длине волны 483 нм) ситуация обратная, и согласно (1)–(3), реально происходит просветление кристалла. Этот вывод подтверждается кривой 3 на рис. 2.

Полученная при численном расчете на ЭВМ из выражений (1)–(3) зависимость $\alpha = f(I)$ представлена на рис. 6 (кривая 1). Видно, что коэффициент поглощения, как и следовало из качественных рассуждений, зависит уже от интенсивности света I , то есть, предложенная модель приводит к фотохромному эффекту. Однако характер полученной зависимости не совпадает с экспериментальной кривой, приведенной на рис. 4. Описанная система из двух типов центров не может привести к перегибу зависимости α от интенсивности света.

Одним из возможных механизмов перегиба при ФХЭ может быть наличие дополнительного уровня захвата электронов, то есть, ловушек. Эти неглубокие ловушки расположены у дна зоны проводимости, что допускает тепловое возбуждение в зону проводимости при комнатной температуре. Концентрация неглубоких ловушек N_3 достаточно мала (менее 10% от концентрации примесей меди и железа). Мате-

матически добавление третьего уровня выражается добавлением к системе уравнений (1)—(3) еще одного уравнения:

$$dn_3/dt = -W_3 n_3 + R_3 (N_3 - n_3) n_0, \quad (5)$$

где n_3 —степень заполнения ловушек, W_3 —вероятность теплового возбуждения, а R_3 —скорость рекомбинации на ловушки.

Численное решение системы уравнений (1)—(3) и (5) позволяет получить зависимость коэффициента поглощения α от интенсивности света, наводящего фотохромный эффект (кривая 2 на рис. 6), которая качественно совпадает с экспериментальной зависимостью (рис. 4).

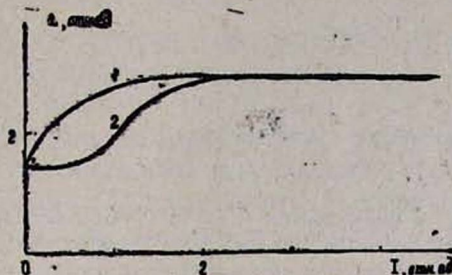


Рис. 6. Расчетные кривые зависимости коэффициента поглощения от интенсивности света: 1—для системы балансных уравнений (1)—(3), 2—для системы уравнений (1)—(3), (5).

Таким образом, экспериментально обнаруженные особенности проявления фотохромного эффекта достаточно хорошо объясняются в рамках предложенной балансной модели. В то же время в модели используется фоновое взаимодействие между примесями, а при равномерном распределении примесей вероятность взаимодействия между примесными центрами (по крайней мере, фоновое) крайне мала. Следовательно, фотохромный эффект в кристаллах ниобата лития обусловлен также особенностями легирования сочетанием примесей; в частности, неравномерным вхождением двойных примесей в кристалл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips W., Amodel J. J. RCA Review, **33**, 94 (1972).
2. Kurz H., Kratzig E., Keune W. Appl. Phys. Lett., **12**, 355 (1977).
3. Staebler D. L., Phillips W. Appl. Phys. Lett., **24**, 268 (1974).
4. Вартамян Э. С., Овсепян Р. К., Погосян А. Р. Кристаллография, **35**, 900 (1990).
5. Avanesyan G. T., Vartanyan E. S. et al. Phys. Stat. Sol. (a), **126**, 245 (1991).
6. Kratzig E., Orlowski R. Ferroelectrics, **27**, 241 (1980).
7. Glass A. M., von der Linde D., Negran T. J. Appl. Phys. Lett., **24**, 233 (1974).
8. Staebler D. L., Phillips W. Appl. Optics, **13**, 808 (1974).

**ՖՈՏՈՔՐՈՄ ԷՖԵԿՏԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ
ԵՐԿԵԱՌՆՈՒՐԴԱՅԻՆ ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՆԻՈԲԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ**

Գ. Տ. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ, Է. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ր. Ս. ՄԻԿԱԵԼՅԱՆ,
Ռ. Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Ռ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Փորձնականորեն հետազոտված է ֆոտոքրոմ էֆեկտը երկխառնուրդային $Fe:Cu$ և $Fe:Mn$ ներմտված, լիթիումի նիոբատի բյուրեղներում: Դիտված օրինաչափությունները բացատրվում են առաջարկվող հաշվեկշռային մոդելով, որը հիմնված է տարբեր տիպի խառնուրդային կենտրոնների միջև վերափոխման վրա:

MECHANISM OF PHOTOCROMIC EFFECT IN DOUBLE DOPED LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

G. T. AVANESYAN, E. S. VARTANYAN, R. S. MIKAELYAN,
R. K. HOVSEPYAN, A. R. POGOSYAN

Experimental study of photochromic effect in $LiNbO_3$ crystals codoped with $Fe:Mn$ and $Fe:Cu$ has been carried out. To account for the observed effects a balance model based on the charge transfer between different types of impurity centers is proposed.

Изв. НАН Армении, Физика, т. 28, вып. 1, 24—30 (1993)

УДК 621. 382. 2

ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ p - n -ПЕРЕХОДА

Г. С. КАРАЯН, А. А. МАКАРЯН, А. Г. МАНУКЯН, И. Р. ОГАНЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 15 сентября 1991 г.)

Теоретически показано существование и экспериментально доказано наличие точки максимума на траекториях точек срыва коллекторных переходов четырех- и пятислойных полупроводниковых структур.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большую часть проблем современной электроники и вычислительной техники можно решить путем использования полупроводниковых многослойных структур. Обобщенная теория многослойных неоднородных полупроводниковых структур (МНПС) приводится в работах [1—3]. Эта теория позволяет достаточно полно проанализировать свойства ВАХ электронно-дырочных переходов МНПС при разных механизмах токопрохождения. В частности, объясняется наличие максимума на зависимости траектории точки срыва напряжения от тока управления $j_{cp} = j_{cp}[V_{cp}(j_y)]$ (где j_{cp} и V_{cp} — ток и напряжение срыва прибора, j_y — ток управления прибора,