Известия НАН Армении, Физика, т.33, №1, с.13-21 (1998)

УДК 537.26

ПЕРЕХОДНЫЕ ТОКИ В ФОТОХРОМНЫХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ

А. С. БАГДАСАРЯН, Э. С. ВАРТАНЯН, Р. К. ОВСЕПЯН, А. Р. ПОГОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении (Поступила в редакцию 11 декабря 1996 г.)

При исследовании фотовольтаического эффекта в фотохромных кристаллах ниобата лития обнаружены переходные токи, сопровождающие процессы наведения и релаксации фотохромного эффекта. Предложен механизм возникновения этих токов на основе модели диссипации оптической энергии примесными центрами кристалла с учетом кинетической теории необратимых процессов.

В работе [1] исследовано влияние легирования различными примесями и их сочетаниями на фоторефрактивные свойства кристаллов ниобата лития. Обнаружено, что некоторые сочетания примесей приводят к появлению в кристалле фотохромного эффекта (ФХЭ) - фотоиндуцированного обратимого изменения коэффициента поглошения. В [1,2] предложена модель фотохромного эффекта, основанная на перезарядке между примесными центрами и балансе электронов. В настоящей работе исследованы фотоэлектрические характеристики фотохромных кристаллов, в частности, переходные токи, которые наблюдаются при наведении и релаксации фотохромного эффекта, а также влияние фотовольтаического эффекта на фотохромные свойства кристаллов ниобата лития. Обсуждаются механизмы фотохромного и фотовольтаического эффектов и их взаимовлияние. Предложена возможная модель возникновения переходных токов при перезарялке примесных центров различных типов.

В экспериментах исследовались зависимости фотовольтаического и фотохромного эффектов от интенсивности света на длине волны λ =488 нм. Исследовалась кинетика вышеназванных эффектов при постоянном уровне возбуждающего излучения, а также релаксационные токи, которые наблюдаются после прекращения воздействия светового излучения. В качестве образцов использовались кристаллы ниобата лития (LiNbO₃:Fe:Cu и LiNbO₃:Fe:Mn), выращенные методом Чохральского. Исследуемые кристаллы содержали 0.05 мас.% примеси железа и 0.03 мас.% примеси меди. В предположении случайно распределенной примеси вышеприведенные концентрации достаточно малы для того, чтобы происходило прямое взаимодействие между ионами примеси в кристалле или энергетические уровни железа и меди

13

находились в одной потенциальной яме. Образцы для измерений имели форму параллелепипедов, электроды для измерений наносились на грани, перпендикулярные оси спонтанной поляризации. Полученные экспериментальные зависимости приведены на рис. 1, 2.



Рис.1. Экспериментальные зависимости поглощения (1) и фотовольтаического тока (2) от интенсивности возбуждающего излучения в кристалле LiNbO₃:Fe:Mn.

Как видно из кривой 1 на рис.1, с ростом интенсивности возбуждающего светового излучения растет и коэффициент поглощения α кристалла [3]. В то же время линейная зависимость стационарного фотовольтаического тока от интенсивности света сохраняется (кривая 2). Так как регистрируемая во внешней цепи величина фотовольтаического тока $j = k\alpha I (k -$ константа Гласса [4], $\alpha -$ коэффициент поглощения света, I -интенсивность света), то очевидно, что в кристалле LiNbO₃:Fe:Сu константа Гласса нелинейным образом зависит от интенсивности света, а именно, уменышается с ростом интенсивности. Это уменьшение связано с изменением коэффициента поглощения.



Рис. 2. Кинетика фототока в кристалле LiNbO₃:Fe:Cu: 1 – интенсивность света не вызывает фотохромного эффекта; 2 – интенсивность света выше порога и достаточна для изменения коэффициента поглощения.

Рассмотрим теперь экспериментальные результаты, приведенные на рис.2. Кривые 1 и 2 показывают зависимости токов короткого замыкания в кристалле ниобата лития от времени при включении и выключении света. Измерения проведены при двух интенсивностях света, а именно: кривая 1 соответствует интенсивности, при которой не происходит изменения коэффициента поглощения, кривая 2 - интенсивности, при которой фотохромный эффект. При этом величины наблюдается TOKOB нормированы на интенсивность падающего света. Стационарные значения нормированных фотовольтаических токов имеют одно и то же значение, однако переходные компоненты различаются. Переходная составляющая тока короткого замыкания, приведенного на кривой 1, соответствует типичной переходной компоненте при измерениях фотовольтаических токов и обусловлена пироэффектом. Но на кривой 2, помимо обычной переходной пирокомпоненты, наблюдается и более медленная переходная компонента тока короткого замыкания (как при включении, так и при выключении света). Естественно связать эти переходные токи с происходящим в кристалле одновременно процессом наведения и релаксации оптически индуцированного изменения коэффициента поглощения, т.е. с фотохромным эффектом. Действительно, как было показано в [1,2], при наведении фотохромного эффекта происходит перераспределение электронов между примесными центрами Fe и Cu, т.е. часть электронов переходит под действием света с уровня Fe на

уровень Си, создавая тем самым неравновесное состояние. При выключении света происходит релаксация этого неравновесного состояния, и электроны возвращаются с уровня меди на уровень железа. Причем время релаксации не связано с максвелловским временем, которое является характерным временем для других фотоиндуцированных явлений в кристалле ниобата лития (фоторефракция, фотовольтаический эффект, пироэффект и т.д.).

Так как образование и релаксация неравновесного состояния происходят в кристалле без центра симметрии и связаны с фотовольтаическими центрами, то естественно ожидать, что эти пропессы будут сопровождаться протеканием токов через кристалл и внешнюю регистрирующую цепь, причем обязательно переходных, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, мы считаем, что обнаруженные нами переходные токи, сопровождающие процессы релаксации фотохромного эффекта, являются и наведения релаксационными токами, имеющими фотовольтаическую природу и пропессами перезарядки между примесными обусловленными фотовольтаическими центрами. Похожие токи, обусловленные распадом гамма-центров в кристаллах ниобата лития под действием света и названные поэтому фоторелаксационными, были обнаружены ранее в [5.6]. Ниже мы попытаемся обосновать сделанные выводы путем молельного расчета фотовольтаического эффекта в фотохромных кристаллах.

Как показано в [7,8], при возбуждении примесного пентра происходит изменение дипольного момента центра, т.к. дипольный момент в общем случае отличен в основном и возбужденном состояниях. В [9] предложен механизм изменения дипольного момента примеси Ег в кристалле ниобата лития. В сегнетоэлектрических кристаллах это изменение имеет одно и то же направление [10]. Поэтому для них суммарное изменение поляризации можно представить в виде $\Delta P = n\mu$, где n - количество примесей в возбужденном состоянии, а μ — изменение дипольного момента примесного центра. В этом случае ток через внешнюю измерительную будет равен I=dP/dt. пепь В вышеперечисленных работах рассматривались внутриатомные оптические переходы, а так как фотохромный эффект обусловлен процессами перезарядки между центрами железа и меди через зону проводимости [1], то мы рассмотрим механизм возникновения переходных токов при возбуждении электронов в зону проводимости.

Происхождение изменения локального дипольного момента при перезарядке центров Fe \leftrightarrow Cu можно проиллюстрировать на основе одномерного асимметричного потенциала [11]. Используя приближение Борна-Оппентеймера, можно разделить уравнение Шредингера [12] для отдельного фотоактивного центра на два независимых уравнения для фотоэлектрона и ядра. Обозначим через *li* и *mi i*-ые колебательные моды невозбужденного *l* и возбужденного *m* состояний. Полная волновая функция Ψ фотоактивного центра в невозбужденном *l* и возбужденном *m* состояниях может быть представлена в виде произведения электронной волновой функции F(q,r) и колебательной волновой функции решетки F(r):

14 (14) 15 a 1

 $\Psi_{ll}(q,r) = F_l(q,r) \cdot F_{ll}(r),$

$$\Psi_{mi}(q,r) = F_m(q,r) \cdot F_{mi}(r),$$

где q, r — соответственно "электронная" и "ядерная" координаты. Далее рассматриваются только электронные волновые функции и уравнение Шредингера для фотоэлектронов, а волновые функции решетки считаются неизменными.

Дипольный момент перехода или матричный элемент электрического дипольного момента между двумя состояниями Ψ_{ll} и Ψ_{ml} вычисляются из соотношения

$$M(mj \rightarrow li) = \langle \Psi_{li} | Z | \Psi_{mi} \rangle = \langle F_{m} | Z | F_{i} \rangle \langle F_{mi} | F_{i} \rangle , \qquad (2)$$

(1)

где Z- пространственная координата.



Рис.3. Модельная потенциальная яма для примесей Fe и Cu.

На рис.3 представлены модельные потенциальные функции V_{Cu}(z), V_{Fe}(z) для электрона при энергии возбуждения Е. Наличие асимметрии обусловлено изначально отсутствием центра инверсии в кристалле. В наших расчетах модельная потенциальная яма представлена кусочно-гладкой функцией с разрывами производной. Предполагается, что, наряду с релаксацией через зону проводимости, возможны электронные переходы с уровня Си на уровень Fe, минуя зону проводимости, путем туннелирования через барьер, разделяющий эти состояния. Значения энергетических уровней, приведенных на рис.3, аппроксимированы из спектральных данных (спектров поглощения и фотопроводимости кристаллов, легированных только ионами Fe или Cu). Величина асимметричного барьера вычислена из спектральной зависимости фотовольтаического тока.

17

Уравнение Шредингера для электрона в потенциальной яме имеет вид:

$$\frac{d^2\Phi(z)}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(z)] = 0, \qquad (3)$$

гле V(z) — потенциал примесного центра, m — масса частицы. Решение уравнения для потенциала на рис.3 может быть представлено в виде кусочно-гладкой аналитической функции [13]. Хотя значения волновой функции во всем пространстве могут быть получены аналитически, однако из-за громоздкости выражений мы воспользуемся численным методом. Предположим, что ширина потенциальной ямы примеси железа равна 10⁻⁷ см, а меди – 2.10⁻⁷ см. Необходимо отметить, что значение ширины потенциальной ямы слабо влияет на величину изменения дипольного момента. Численно интегрируя волновую функцию методом Симпсона во всем пространственном диапазоне, получим среднее значение пространственной координаты волновой функции. Волновая функция для основного состояния вычисляется аналитически, тем самым аналитически вычисляется и среднее значение пространственной координаты. Вычисляя волновую функцию для возбужденного (E=3,1 eV) состояния центров Fe и Cu, определим центр заряда для этих состояний, а также центры заряда для электрона на дне зоны проводимости.

Рассчитывая изменение дипольного момента для Fe по формулам (2-3), получено, что возбуждение из основного состояния в зону проводимости (*hv*= 3.1 eV) приводит к изменению дипольного момента на 40 Дебай. При рекомбинации со дна зоны проводимости на основной уровень изменение дипольного момента составляет 37 Дебай, а возбуждение с уровня Fe на уровень Cu приводит к изменению локального дипольного момента на 4 Дебая. При этих вычислениях не имеет значения траектория перехода, т.к. система потенциальна, кроме процесса рассеяния фотоэлектронов на фононах в зоне проводимости. Вследствие временной инвариантности величины дипольных моментов при переходах без рассеяния на фононах, приведенные выше, одинаковы по абсолютной величине для возбуждения и релаксации.

Рассмотрим конкретную модель рассеяния фотовольтаических электронов. Как известно, одним из простейших видов рассеяния является упругое рассеяние на случайном статическом потенциале. Вероятность W(k,k) перехода электрона с импульсом k в электрон с импульсом k' подчиняется уравнению Фоккера-Планка [14]. Как мы уже подчеркивали, величина дипольного момента при переходах без рассеяния инвариантна относительно обращения времени. Это находит свое отражение в равенстве вероятностей перехода W(k,k) = W(k',k). Релаксация фотоэлектронов ко дну зоны проводимости, обусловленная рассеянием на фононах, подчиняется кинетической теории необратимых процессов. А необратимость процессов в кинетике возникает при усреднении коэффициентов разложения волновой функции по времени. Это усреднение основывается на гипотезе случайных фаз, которая лежит в основе кинетической теории рассеяния. При этом для процессов упругого рассеяния электрон после первого же взаимодействия полностью теряет преимущественное направление движения [14].

Таким образом, мы предполагаем, что электроны, перешедшие в зону проводимости, изотропизируются (хаотизируются) по импульсу вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия, присущего сегнетоэлектрикам. Затем, вследствие неупругого электрон-фононного взаимодействия, происходит медленная релаксация по энергии на дно зоны проводимости без изменения среднего значения пространственной координаты волновой функции.

Предполагая, что в зоне проводимости вследствие рассеяния на фононах происходит потеря фотовольтаического импульса без изменения пространственных координат, мы получаем разницу среднего значения электронных волновых функций при возбуждении и релаксации. Именно этой разницей координат локализации заряда и обусловлен фотовольтаический ток. В полученный результат не входит среднее расстояние между примесями, что очевидно и обусловлено трансляционной инвариантностью.

Исходя из сказанного можно показать, что, наряду с обычным фотовольтаическим током, при освещений должны наблюдаться переходные токи, имеющие фотовольтаическую природу и обусловленные изменением заселенности уровня меди. Действительно, как показано в модели фотохромного эффекта [1], процессы наведения и релаксации фотохромизма обусловлены перезарядкой между примесными центрами железа и меди. Это означает перераспределение электронов между этими примесными центрами, а значит, изменение дипольного момента системы, что и приводит к переходным токам при наведении и релаксации фотохромного эффекта.

Далее рассмотрим процесс релаксации электронной подсистемы без светового возбуждения. Предполагая, что освобождение ловушек происходит в результате взаимодействия тепловых фононов, обусловленных термодинамической температурой кристалла, и подчиняется условиям Гаусса-Маркова, можно рассчитать вероятность *R* перехода с уровня Си на уровень Fe путем решения уравнения Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial R(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial [V(z)R(z,t)]}{\partial z} + D \frac{\partial^2 R(z,t)}{\partial z^2}.$$
 (4)

В основу дальнейших рассуждений будет положено следующее допущение: вероятность попадания в состояние ξ за время Δt полностью определяется значением состояния ξ и не зависит от того, каким образом система попала в состояние ξ , т.е. не зависит от предыстории процесса. Найдем решение уравнения (4) в случае асимптотического предела, не зависящего от времени $\left(\frac{\partial R}{\partial t}=0\right)$ [14].

Решение уравнения этого типа сводится в равновесном случае к максвелловскому распределению. Стационарное решение с учетом граничных условий имеет следующий вид :

$$R = (\sigma / D) \exp(-V_0 / kT) [1 - \exp(-\Delta V / kT)],$$
 (5)

где V_0 — высота барьера перехода, удовлетворяющая неравенству $kT << V_0$; ΔV — разность энергетических уровней Fe-Cu; D — коэффициент диффузии, равный $D = kT\mu^*/e$ [15], где μ^* — подвижность носителей заряда; σ — сечение взаимодействия.

Зная вероятность перехода и используя балансные уравнения для концентрации фотоэлектронов на уровне Си [1], получим зависимость переходного (релаксационного) тока от времени при фиксированной температуре:

$$j(t) = RN_{C_{\mu}}(t)\Delta P, \tag{6}$$

где $N_{\rm Cu}$ – плотность захваченных фотоэлектронов на уровне Cu, ΔP – изменение дипольного момента примесного центра. Полученное уравнение точно описывает динамику релаксации токов, обусловленных перезарядкой примесных центров Fe \leftrightarrow Cu, а также позволяет прогнозировать динамику распада для других примесей, введенных в кристалл, по величине энергетических уровней в запрещенной зоне и динамику распада в области низких и комнатных температур. Из решения (5) уравнения Фоккера-Планка можно определить время релаксации; вообще говоря, видно, что одни моды имеют малое время релаксации, другие – большое. Следовательно, можно говорить о системах с двумя временными масштабами.

Таким образом, на основе кинетической теории необратимых процессов с применением аналитически-численной модели показана возможность появления переходных токов при наведении и релаксации фотохромного эффекта в сегнетоэлектрических кристаллах.

Работа выполнена при поддержке грантов РА (96-764) и CRDF (AP1-101).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Э.С. Вартанян, Р.К. Овсепян, А.Р. Погосян. Кристаллография, 35, 900 (1990).
- 2. G.T. Avanesyan, E.S. Vartanyan, R.S. Mikaelyan, R.K. Hovsepyan, and A.R. Pogosyan. Phys. Stat. Sol. (a) 126, 245 (1991).
- Г.Т. Аванесян, Э.С. Вартанян, Р.С. Микаелян, Р.К. Овселян, А.Р. Погосян. Изв. НАН Армении, Физика, 28, 17 (1993).
- М. Лайнс, А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М., Мир, 1981.
- 5. Э.С. Вартанян, Р.К. Овсепян, А.Р. Погосян, А.Л. Тимофеев. ФТТ, 26, 2418 (1984).
- 6. Э.С. Вартанян, Р.К. Овсепян, А.Р. Погосян, ФТТ, 28, 613 (1986).
- 7. A.M. Glass, D.H. Auston. Opt. Comm., 5, 45 (1972).
- 8. D.H. Auston, A.M. Glass. Phys. Rev. Lett., 28, 897 (1972).
- 9. V.G. Babadjanyan, G.G. Demirchanian, R.B. Kostanyan. Opt. Comm., 95, 269 (1993).
- 10. В.И. Белиничер, Б.И. Стурман. УФН, 130, 416 (1980).
- 11. М. Борн, У. Кунь. Динамическая теория кристаллической решетки. М., Мир, 1958.
- 12. З. Флютте. Задачи по квантовой механике. М., Мир, 1974.
- 13. К.В. Гардинер. Стохастические методы в естественных науках. М., Мир, 1984.
- 14. А. Исихара. Статистическая физика. М., Мир, 1973.

ԱՆՅՈՒՄԱՅԻՆ ՀՈՍԱՆՔՆԵՐԸ ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՆԻՈԲԱՏԻ ՆՈՈՐԵՂՆԵՐՈՄ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ս. ՔԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Է. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա. Ռ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Լիթիումի նիոբարի ֆոտոքրոմ բյուրեղներում ֆոտովոլտային երևույթի հետազոտման ժամանակ հայտնաբերվել են անցումային հենանքներ, որոնք ուղեկցում են ֆոտոքրոմ էֆեկտի մակածման և ռելաքսացիայի պրոցեսները։ Բյուրեղի խառնուրդային կենտրոնների կողմից էներգիայի դիսիպացիայի մոդելի հիման վրա առաջարկված է այդ հոսանքների առաջացման մեխանիզմը։

TRANSIENT CURRENTS IN PHOTOCHROMIC LITHIUM NIOBATE CRYSTALS

A. S. BAGDASARYAN, E. S. VARTANYAN, R. K. HOVSEPYAN, A. R. POGOSYAN

At research of photovoltaic effect in photochromic lithium niobate crystals the transient currents, accompanying processes of inducing and relaxation of photochromic effect, are found out. The mechanism of appearance of these currents on the basis of the model of optical energy dissipation by impurity centers with the account of the kinetic theory of irreversible processes is proposed.

in the second second