

## СРЕДЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

УДК 778.38 : 535.35

П. ГЮНТЕР, Ф. МИШЕРОН

(Цюрих, Швейцария — Орсей, Франция)

### ЭФФЕКТЫ ФОТОПРЕЛОМЛЕНИЯ И ФОТОТОКИ В $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$

1. **Введение.** Обнаруженные впервые в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  [1] изменения показателя преломления, индуцируемые светом, существуют также в ряде других материалов:  $\text{BaTiO}_3$  [2],  $\text{K}(\text{TaNb})\text{O}_3$  [3],  $\text{SrBaNb}_2\text{O}_7$  [4],  $\text{BaNaNb}_3\text{O}_{15}$  [5], PLZT-керамиках [6] и  $\text{CdS}$  [7].

В нашей работе приводятся измерения изменений показателя преломления, индуцированных светом, в нелегированном  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{KNbO}_3$ , легированном железом.

Эффект фотопреломления основан на пространственной модуляции токов, вызываемых неоднородным освещением. При низких световых интенсивностях генерация фототоков зависит от наличия соответствующих электронных доноров, поскольку большинство интересующих нас кристаллов прозрачно в видимой области спектра. Электроны, возбуждаемые с примесных центров светом подходящей длины волны, мигрируют и захватываются в другие положения, оставляя после себя положительные заряды ионизированных центров. Перевозбуждение и перезахват зарядов происходит до тех пор, пока они не выйдут из области освещения и не захватятся ловушками. Образующееся поле пространственного заряда между положительными ионизированными центрами и отрицательно заряженными ловушками модулирует показатель преломления из-за электрооптического эффекта.

В нелегированных кристаллах ловушки создаются малыми треками дефектов. В легированных кристаллах примесные атомы выступают как донорно-акцепторные ловушки из-за межвалентного обмена типа  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  [8, 9]. В общем случае миграция зарядов происходит под действием дрейфа в электрическом поле и/или диффузии. В некоторых материалах ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  и в  $\text{KNbO}_3$ ) фототоки, возбуждаемые освещением, существуют без приложенных электрических полей и не связаны с градиентами концентрации состава и поверхностями раздела. Существование фототоков в  $\text{LiNbO}_3$  без приложенных внешних полей А. М. Гласс и др. [10, 11] объяснили на основе объемного фотогальванического эффекта, который обусловлен анизотропией зарядового переноса вдоль полярной оси пьезоэлектрических кристаллов. В работе [12] фотогальванический эффект, наблюдаемый в  $\text{BaTiO}_3$ , объясняется тем, что под действием света образуются локальные изменения дипольного момента, которые приводят к формированию областей в однородной поляризации, аналогичных флуктуациям поляризации [13]. Недавно Г. Шануссо и А. М. Гласс [14] теоретически показали, что объемный фотогальванический эффект в чистых полярных кристаллах можно объяснить, если предположить, что за оптическим возбуждени-

ем следует релаксация Франка—Кондона возбужденного состояния. Однако в настоящее время не существует полного понимания физических механизмов и их роли в процессе фотопреломления. Еще меньше известно о природе оптического повреждения в других материалах.

В нашей работе приводятся результаты измерений эффекта фотопреломления в  $\text{KNbO}_3$ , легированном железом. Исследована зависимость изменений показателя преломления, индуцированных светом, от величины внешнего электрического поля и пространственной частоты записываемой голограммы. Полученные результаты обсуждаются с привлечением данных по фотопроводимости. Приведены результаты измерений поглощения и плотности фототоков, которые дают основную информацию об энергетических уровнях центров фотопреломления, ответственных за изменения показателя преломления.

## 2. Фотоиндуцированные токи и напряжения.

2.1. Поскольку в эффекте фотопреломления перенос носителей заряда является наиболее важным, вначале мы рассмотрим фототоки, возникающие при освещении чистых и легированных железом кристаллов как в присутствии, так и в отсутствие внешних электрических полей.

Уравнение переноса при монохроматическом возбуждении в пренебрежении переходным пироэлектрическим током имеет вид

$$j = K_1 \alpha I + (\sigma_0 + b \alpha I) E + e D \frac{dn}{dz}. \quad (1)$$

Члены, стоящие в (1) справа, обусловлены фотогальваническим эффектом, темновой и фотопроводимостью и диффузией электронов,  $I$  — интенсивность света,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $\sigma_0$  — темновая проводимость,  $e$  — заряд электрона,  $D$  — коэффициент диффузии,  $n$  — плотность возбужденных электронов,  $K_1$  — константа, зависящая от природы поглощающего центра, энергии фотона и локального окружения центра поглощения.

Фотогальванический эффект в однородных пироэлектриках связан с асимметрией зарядового переноса [10]. Прямой межвалентный перенос заряда с замещающего катиона в пироэлектрическую решетку будет происходить, если перекрытие орбиталей дефекта с орбиталями катионов решетки различно в  $\pm$  полярном направлении, что обусловлено локальной асимметрией [15]. Поскольку асимметрия имеет один и тот же вид для всех эквивалентных дефектов, то при возбуждении возникает электронный ток

$$j_1 = (e \Phi \alpha I / h \nu) (p_+ l_+ - p_- l_-), \quad (2)$$

где  $l_{\pm}$  — длина пробега электронов,  $p_{\pm}$  — вероятности переноса электронов в  $\pm$  полярном направлении,  $\alpha I / h \nu$  — число фотонов, поглощаемых в единице объема,  $\Phi$  — квантовая эффективность.

При фотоионизации и захвате электрона примесный ион в общем случае будет смещаться вдоль полярной оси из-за релаксации Франка—Кондона (связанной с асимметричными модами колебаний), давая дополнительный ток [15]:

$$j_2 = (e \Phi \alpha I / h \nu) \Delta l_i \quad (3)$$

( $\Delta l_i$  — смещение иона). При  $b = \Phi e \mu \tau / h \nu$ , где  $\mu$  — подвижность,  $\tau$  — время жизни электрона,  $\sigma_0 = e n_0 \mu$ , полный стационарный ток с учетом электронного и ионного движений

$$j = \frac{e I_0 \Phi}{h \nu} \alpha I + e \left( n_0 \mu + \frac{\Phi \mu \tau}{h \nu} \alpha I \right) E + k T \mu \frac{dn}{dz}. \quad (4)$$

Здесь  $l_0 = p_+ l_+ - p_- l_- + \Delta l_i$ ,  $n_0$  — концентрация свободных носителей, участвующих в темновой проводимости. При выводе (4) было использовано соотношение Эйнштейна  $D = kT\mu/e$ .

2.2. Параметры переноса, описывающие фототоки в  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ . Как будет показано ниже, чувствительность процесса фотопреломления очень сильно зависит от эффективной длины смещения зарядов без поля  $l_0$  и от произведения  $\mu t$ , фигурирующих в уравнении переноса (4). Вольт-амперные характеристики всех образцов, используемых нами в голографических экспериментах, были измерены при различных световых интенсивностях. Измерения фототоков проводились с помощью дифференциального вольтметра «Hewlett — Packard 3420B», зашунтированного на входе сопротивлением в 100 кОм так, что входной импеданс при измерении был намного меньше импеданса кристалла, т. е. выполнялись условия короткого замыкания. Для исключения пироэлектрического вклада в измеряемый ток измерения проводились после установления теплового равновесия кристалла с падающим на него излучением. Типичные результаты для невосстановленного кристалла  $\text{KNbO}_3$ , содержащего  $300 \text{ млн}^{-1} \text{ Fe}$ , приведены на рис. 1. Длина смещения  $\Phi l_0$  может быть вычислена из плотности тока, измеряемого без приложения электрического поля. Произведение  $\Phi \mu t$  можно оценить по наклону характеристик. При наибольших световых интенсивностях стационарные электрические поля, наблюдаемые при  $j=0$  и разных световых интенсивностях, достигали в этих кристаллах значения насыщения  $\sim 70 \text{ В/см}$ .

Результаты измерений для  $\text{KNbO}_3$  с различным содержанием Fe приведены в таблице. В этой таблице представлены также темновые проводимости и коэффициенты поглощения кристаллов на  $\lambda = 488 \text{ нм}$ . В первой колонке таблицы приведена концентрация Fe, содержащегося в различных образцах, которая определялась по рентгеновской флюоресценции, анализу микропроб, калориметрическим измерениям и масс - спектрометрическому анализу. Кристаллы с содержанием  $(46 \pm 11) \text{ млн}^{-1} \text{ Fe}$  выращивались без специального легирования и восстанавливались электрохимически при  $200^\circ\text{C}$  в силиконовом масле. Как показывают измерения спектра поглощения, два других образца содержат ионы Fe преимущественно в трехвалентном состоянии [16].

Для сравнения в таблице приведены типичные данные для  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{K}(\text{TaNb})\text{O}_3$ . Кристаллы  $\text{KNbO}_3$ , содержащие ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , обладают более четко выраженным фотогальваническим эффектом, имеют большую длину смещения  $\Phi l_0$  и большее произведение  $\Phi \mu t$ , чем кристаллы  $\text{KNbO}_3$ , содержащие ионы железа в трехвалентном

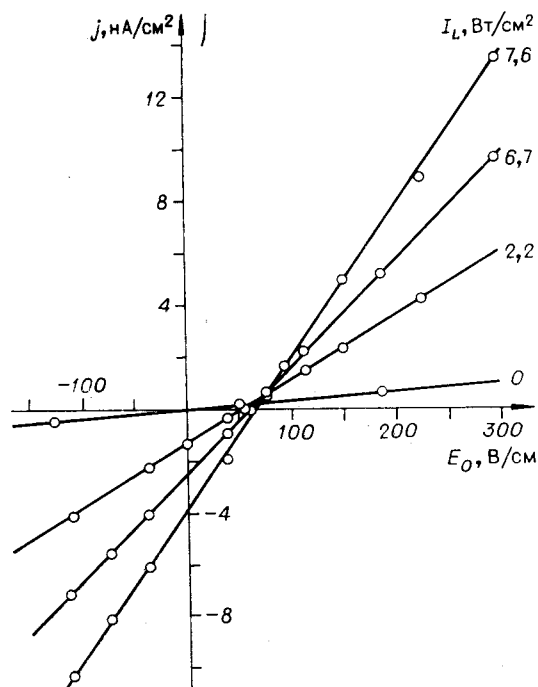


Рис. 1. Зависимость плотности фототока от приложенного электрического напряжения для  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $300 \text{ млн}^{-1}$ ) при разных интенсивностях света ( $\lambda = 488 \text{ нм}$ ).

Темновая проводимость, коэффициент поглощения и параметры чувствительности кристаллов KNbO<sub>3</sub> с разным содержанием Fe, полученные из измерений фотопроводимости

KNbO <sub>3</sub> : Fe, млн <sup>-1</sup>	Проводимость 10 <sup>-12</sup> (Ом× ×см) <sup>-1</sup>	Коэффициент поглощения на λ=488 нм, см <sup>-1</sup>	$\frac{K_1}{\text{нА} \cdot \text{см}} \cdot \frac{\text{Вт}}{\text{В}}$	$K_2, 10^{-5} \frac{\text{см}^2}{\text{Дж}}$	$\Phi L_0, \text{ нм}$	$\Phi \mu \tau, \frac{\text{см}^2}{\text{В}}$	$L/\mu \tau, \frac{\text{В}}{\text{см}}$
46 ± 11R	2	0,88	12	8,8	0,31	1,7 · 10 <sup>-8</sup>	1,8
46 ± 11(R)	1600	4,0	19	14	0,49	1,9 · 10 <sup>-8</sup>	2,6
300 ± 80	3,2	3,1	0,18	1,4	0,005	6 · 10 <sup>-12</sup>	77
650 ± 160	7	4,7	0,25	1,8	0,007	4,9 · 10 <sup>-12</sup>	145

(R) — сильно восстановленный кристалл      R — слабо восстановленный кристалл

LiNbO <sub>3</sub> * KTN	0,015	38	3	2,3 10 <sup>4</sup>	0,08 12 мкм	(6 · 10 <sup>-10</sup> )	133
-----------------------------	-------	----	---	------------------------	----------------	--------------------------	-----

\* λ=514,5 нм.

состоянии. Меньшее значение произведения  $\Phi \mu \tau$  в кристаллах, содержащих преимущественно Fe<sup>3+</sup>, может быть качественно объяснено большей концентрацией ловушек, которая приводит к уменьшению времени жизни фотовозбужденных электронов. Оценка времени жизни фотовозбужденных электронов непосредственно не может быть получена, поскольку не известны ни подвижность электронов  $\mu$ , ни квантовая эффективность  $\Phi$ . Эффективная длина смещения зарядов  $l_0$  для восстановленных кристаллов KNbO<sub>3</sub> сравнима с размером элементарной ячейки вдоль полярного направления ( $d=0,57$  нм), что намного превышает эффективную длину смещения для LiNbO<sub>3</sub> ( $l_0=0,08$  нм).

Во внешнем поле  $E=2$  кВ/см, предполагая  $\Phi=1$ , для эффективно смещения зарядов  $L_d=\mu \tau E$  в окисленных кристаллах KNbO<sub>3</sub> имеем  $L_d=0,12$  нм и  $L_d=0,4$  мкм — для восстановленных. Таким образом, эффективное смещение зарядов в окисленных кристаллах намного меньше характерного периода записываемых голограмм. Эффективное смещение зарядов в восстановленных кристаллах сравнимо с периодом записываемых решеток.

2.3. Зависимость поглощения и плотности тока от длины волны падающего света. Спектры оптического поглощения и фотопроводимости, полученные без приложения электрического поля, дают информацию о структуре дефектных центров, участвующих в создании тока [17].

До настоящего времени экспериментальные результаты по фотопреломлению в KNbO<sub>3</sub> ограничивались лишь данными ЭПР измерений, которые провели авторы работы [18]. По данным [18] в KNbO<sub>3</sub> существует два типа центров. Один из них содержит Fe<sup>3+</sup>, замещающий Nb<sup>5+</sup> без локальной зарядовой компенсации, другим, наиболее вероятно, является центр Fe<sup>3+</sup>—V<sub>0</sub> с ионом железа на месте Nb<sup>5+</sup>. ЭПР измерения, проведенные недавно [19], показывают, что в KNbO<sub>3</sub> зарядовая компенсация осуществляется центром Fe<sup>3+</sup>—V<sub>0</sub> со связью вдоль полярной оси кристалла C. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами Кюна и др. [20], которые с помощью эффекта Мессбауэра обнаружили, что в KNbO<sub>3</sub> ион Fe<sup>3+</sup> преимущественно замещает Nb<sup>5+</sup>, а зарядовая компенсация его осуществляется смещением ионов O<sup>2-</sup> вдоль полярной оси кристалла.

Полученные нами результаты по зависимости поглощения и фотопроводимости от длины волны приведены как для невосстанов-

ленного, так и сильно восстановленного  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ . Образцы, на которых проводились эти измерения, были вырезаны из одного и того же кристалла, выращенного в атмосфере кислорода. Восстановление одного из образцов осуществлялось электрохимическим отжигом его в силиконовом масле при  $200^\circ\text{C}$  в течение 100 ч.

Оптический спектр исследуемых образцов регистрировался на спектрофотометре «Вескман ДК-2-А». Измерение стационарных фототоков вдоль полярной оси кристаллов проводилось в режиме короткого замыкания и теплового равновесия с излучением. В качестве источника света в этих измерениях использовалась 170-ваттная ксеноновая лампа с набором интерференционных фильтров и аргоновый лазер.

Полученные экспериментальные результаты приведены на рис. 2. Максимум поглощения при энергии фотонов  $\sim 2,55$  эВ не наблюдается в спектре фототока. Следовательно, этот максимум не связан с эффективным переходом центров, ответственным за фотопреломление, в отличие от одного из переходов в  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  [21].

Теоретическое предсказание положений энергетических уровней, приведенное в работе [22], где изучались комплексы «примесь — кислородная вакансия» в легированном  $\text{LiNbO}_3$ , находится в согласии с нашими результатами. Как было ранее показано, энергия перехода центра фотопреломления в  $\text{LiNbO}_3$ , легированном железом, лежит около 3,2 эВ. Однако максимума фототока в этой области спектра мы не могли наблюдать из-за сильной экспоненциальной зависимости прохождения через образец ультрафиолетового света. Поскольку фототоки при увеличении энергии фотонов ниже этой области продолжают возрастать, можно предположить, что наибольшая чувствительность фотопреломления вследствие фотогальванического эффекта должна быть выше 3,1 эВ.

### 3. Изменения показателя преломления, индуцированные светом.

3.1. Запись голографических решеток на основе эффекта фотопреломления.

#### 3.1.1. Поля пространственного заряда.

При рассмотрении механизма записи голограмм в  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ , основанном на эффекте фотопреломления, для простоты описания ограничимся простой одномерной моделью записи голографической решетки, образованной интерференцией двух записывающих пучков [23].

В этом случае поле интерференции можно описать в виде

$$I(z) = I_0(1 + m \cos Kz), \quad (5)$$

где  $K = 2\pi/\Lambda$  — пространственная частота ( $\Lambda = \lambda/2 \sin \Theta$  — шаг записываемой решетки),  $I_0 = (I_1 + I_2)$  — сумма интенсивностей двух интерферирующих пучков,  $m = 2(I_1 I_2)^{1/2} / (I_1 + I_2)$  — коэффициент модуляции.

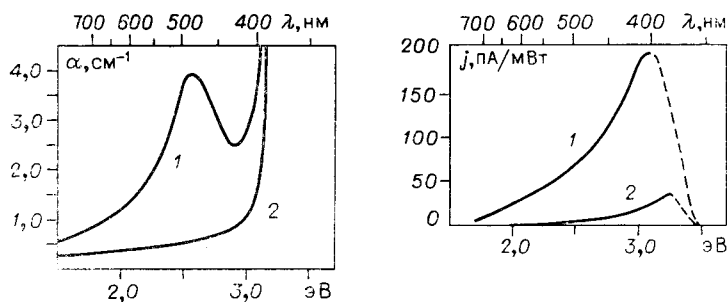


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$ , плотности фототока  $j$  от энергии фотонов для восстановленного (1) и невосстановленного (2)  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ .

Стейблер и Амодей в работе [23] показали, что изменения показателя преломления создаются из-за электрических полей, образующихся за счет дрейфа или диффузии фотовозбужденных свободных электронов (в противоположность дыркам). Поэтому мы будем предполагать, что зарядовыми носителями в  $\text{KNbO}_3$  являются электроны.

В случае слабого поглощения ( $\alpha d \ll 1$ ) генерация фотоэлектронов однородна по толщине кристалла  $d$  и, следовательно, скорость генерации может быть записана в виде

$$g(z) = g_0(1 + m \cos Kz); \quad g_0 = \Phi \alpha I_0 / h\nu. \quad (6)$$

Полное изменение концентрации фотоэлектронов  $n$ , учитывающее фотоионизацию доноров, перенос зарядов и захват электронов на ловушки, можно записать в виде

$$\frac{dn}{dt} = g(z) - n/\tau - \frac{1}{e} \frac{\partial j}{\partial z}. \quad (7)$$

Предполагается, что время жизни носителя в уравнении (7) равно  $\tau$ .

Пространственное распределение плотности тока можно получить, используя выражение (4). Если к кристаллу приложено внешнее электрическое поле  $E_c$  и поле пространственного заряда  $E_{sc}(z, t)$ , то выражение (4) имеет вид

$$j(z, t) = kT\mu \frac{dn}{dz} + e\mu(n + n_0)(E_1 + E_{sc}(z, t)) - eI_0 \frac{n_0}{\tau}, \quad (8)$$

где  $E_1 = E_0 + I_0/\mu\epsilon$ . Второй член в уравнении (8) связывает плотность фотогенерируемых электронов  $n$  с полем пространственного заряда. Скорость накопления пространственного заряда  $\rho$  в некоторой точке кристалла дается одномерным уравнением непрерывности

$$\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t} = - \frac{\partial j(z, t)}{\partial z}. \quad (9)$$

Комбинируя его с уравнением Пуассона, имеем

$$\frac{\partial E_{sc}}{\partial z} = \frac{\rho(z, t)}{\epsilon} = - \frac{1}{\epsilon} \int_0^t \frac{\partial j(z, t')}{\partial z} dt' \quad (10)$$

( $\epsilon$  — статическая диэлектрическая проницаемость материала). В общем случае система связанных уравнений (8) — (10) не имеет аналитических решений. Количественные результаты, однако, можно получить в некоторых предельных случаях, обсуждаемых ниже.

А. Дрейф. Если диффузионная компонента в плотности тока намного меньше дрейфовой, то, пренебрегая ею, можно получить выражения для поля пространственного заряда на начальной и стационарной стадиях записи голограмм.

Выражение для поля пространственного заряда на начальной стадии формирования голограммы, когда полем пространственного заряда в уравнении (8) можно пренебречь, впервые было получено Амодеем [24] для случая, когда смещение свободных электронов намного меньше шага решетки. Исключив это предположение, Янг и др. [25] получили более общее выражение для поля пространственного заряда, которое можно записать в виде [15]

$$E_{sc}^d(z) = - \frac{\Phi \alpha W}{h\nu} \frac{eL_d}{\epsilon \epsilon_0} (1 + (KL_d)^2)^{-1/2} \cos(Kz - \varphi); \quad (11)$$

$$\text{tg } \varphi = KL_d,$$

где  $L_d = l_0 + \mu\tau E_0$ ,  $W$  — плотность поглощенной энергии.

Поскольку кристаллы  $\text{KNbO}_3$  имеют небольшие времена диэлектрической релаксации из-за высокой проводимости, большинство полученных нами результатов относится к стационарной стадии формирования голограмм. Поэтому далее мы будем рассматривать стационарные поля пространственного заряда и в случае дрейфа, и в случае диффузии.

В случае дрейфа, предполагая, что смещение свободных электронов существенно меньше шага решетки, для результирующего поля пространственного заряда, согласно [26], имеем:

$$E_{sc}^d(z) = \frac{E_1'(1+m+d)}{1+m \cos Kz+d}; \quad (12a)$$

$$d = n_0 h\nu / \Phi \tau \alpha I_0 = \sigma_0 h\nu / e \mu \tau \Phi \alpha I_0 = \sigma_0 / \sigma_p; \quad (12б)$$

$$E_1' = E_1 + E_{sc}(z=0). \quad (12в)$$

Выражение (12a) аналогично выражению (17) работы [24], но оно учитывает также влияние темновой проводимости через параметр  $d$ , выражающий отношение темновой проводимости к фотопроводимости. Учет темновой проводимости в выражении (12a) устраняет также сингулярность, возникающую в выражении (17) работы [24] при  $m=1$ .

Распределение стационарного электрического поля на одном периоде решетки для разных интенсивностей света приведено на рис. 3, а. Построенные кривые относятся к окисленному  $\text{KNbO}_3$ , содержащему  $600 \text{ млн}^{-1} \text{ Fe}$ , при коэффициенте модуляции  $m=0,9$ . Поскольку при больших интенсивностях распределение поля стационарного пространственного заряда не является синусоидальным, в этом случае

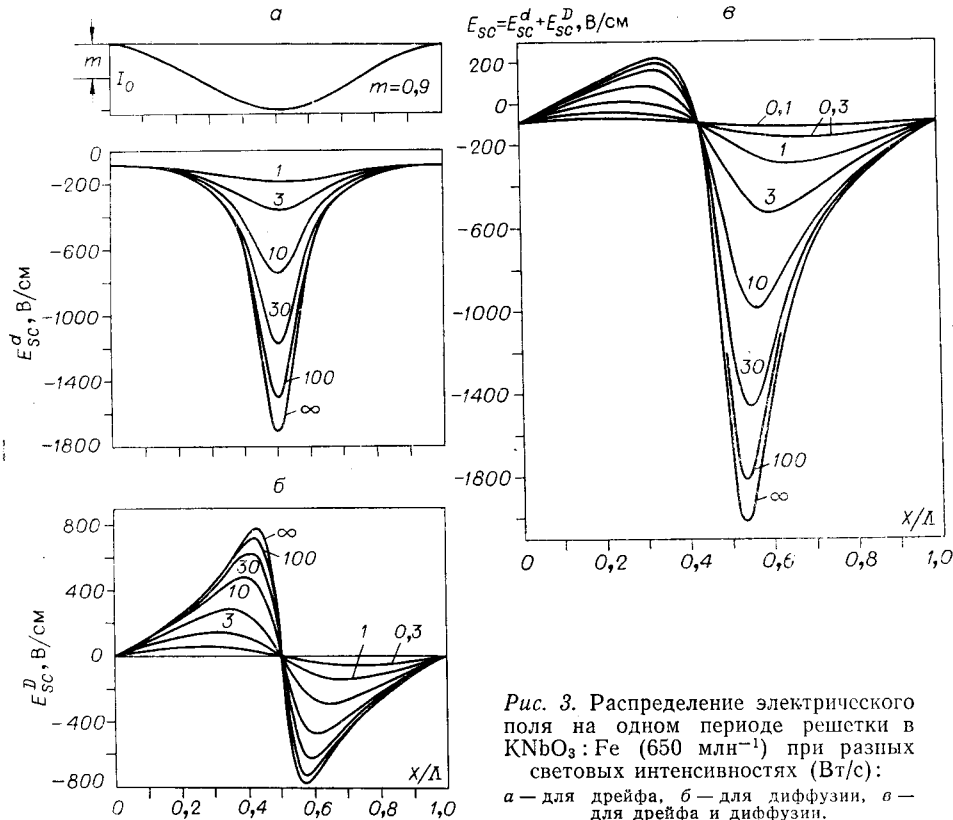


Рис. 3. Распределение электрического поля на одном периоде решетки в  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $650 \text{ млн}^{-1}$ ) при разных световых интенсивностях (Вт/с): а — для дрейфа, б — для диффузии, в — для дрейфа и диффузии.

вычислялась основная компонента  $E_{sc}^{d_1}$  фурье-разложения выражения (12а), которая дает первый дифракционный порядок:

$$E_{sc}^{d_1} = E_1' g(b), \quad (13a)$$

где

$$g(b) = 2(1+b)^{1/2}(1-(1-b^2)^{1/2})/b(1-b)^{1/2}; \quad (13б)$$

$$b = m/(1+d). \quad (13в)$$

Функция  $g(b)$ , полностью описывающая зависимость  $E_{sc}^{d_1}$  от интенсивности, приведена на рис. 4.

Из выражения (13в) следует, что возрастание темновой проводимости приводит к такому же эффекту, что и понижение коэффициента модуляции  $m$ .

Зависимость компоненты  $E_{sc}^{d_1}$  стационарного поля пространственного заряда от величины интенсивности света приведена на рис. 5. При больших световых интенсивностях темновой проводимостью можно пренебречь, и тогда  $E_{sc}^{d_1}$  перестает зависеть от интенсивности.

Б. Диффузия. В случае диффузии рассматриваются только диффузионный член и дрейфовый член, обусловленный полем пространственного заряда  $\rho(z)$ . На стационарной стадии формирования голограммы поле пространственного заряда компенсирует диффузионную компоненту тока в каждой точке. В равновесии

$$j(z) = 0, \quad (14)$$

$$E_{sc}^D(z) = \frac{kTKm \sin Kz}{e(1+m \cos Kz+d)} \quad (15)$$

для амодеевского предельного случая малой длины диффузии. На рис. 3, б построено распределение этого стационарного поля для одного периода при разных световых интенсивностях. Пики поля, генерируемого за счет диффузии, смещены приблизительно на четверть шага решетки  $\Lambda$  относительно пиков поля, генерируемого за счет дрейфа. Поскольку диффузионное поле пропорционально пространственной частоте  $K$ , диффузия становится особенно важной, когда шаг решетки очень мал. На рис. 3, в построено распределение электрического поля для одного периода решетки в случае дрейфа и диффузии.

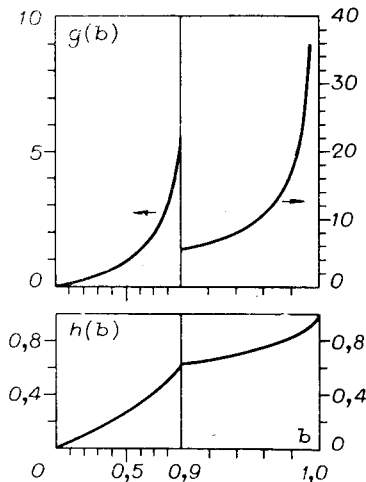


Рис. 4. Функции  $g(b)$  и  $h(b)$  для вычисления амплитуд дрейфового и диффузионного полей  $E_{sc}^{d_1}$  и  $E_{sc}^{D_1}$ .

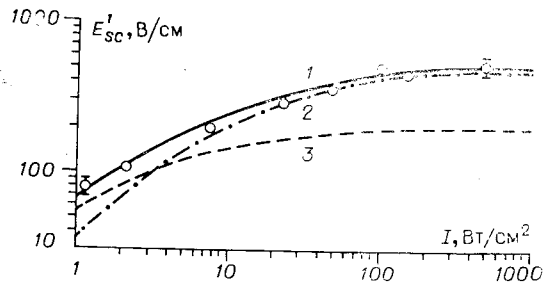


Рис. 5. Зависимость первой фурье-компоненты поля пространственного заряда от интенсивности света для  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $650 \text{ млн}^{-1}$ ):

1 —  $E_{sc}^1 = [(E_{sc}^{d_1})^2 + (E_{sc}^{D_1})^2]^{1/2}$ ; 2 —  $E_{sc}^{d_1}$ ; 3 —  $E_{sc}^{D_1}$   
(— — теоретическая кривая,  $\circ$  — экспериментальные точки).



Первая фурье-компонента от (15), определяющая дифракцию в первый порядок, в случае диффузии дается выражением

$$E_{sc}^{D_1} = \frac{2kT}{e} Kh(b), \quad (16a)$$

$$h(b) = (1 - (1 - b^2)^{1/2})/b. \quad (16b)$$

Функция  $h(b)$ , описывающая зависимость  $E_{sc}^{D_1}$  от интенсивности, построена на рис. 4; зависимость  $E_{sc}^{D_1}$  от интенсивности приведена на рис. 5. При малых световых интенсивностях диффузионная компонента становится преобладающей над дрейфовой. Зависимость от интенсивности

$$E_{sc}^1 = ((E_{sc}^{d_1})^2 + (E_{sc}^{D_1})^2)^{1/2} \quad (17)$$

при дрейфе и диффузии, как можно видеть, находится в согласии с экспериментом на кристаллах с очень высоким содержанием Fe, где число доноров и ловушечных центров существенно больше, чем их изменение во время переноса зарядов.

3.1.2. Изменение показателя преломления и фоторефракционная чувствительность. В электрооптических кристаллах электрические поля, описанные выше, приводят к пространственному изменению показателя преломления. Если полярная ось  $\text{KNbO}_3$  направлена по  $z$ , то изменения показателей преломления будут выражаться через электрооптические коэффициенты  $r_{33}$ ,  $r_{23}$  и  $r_{13}$ . Ниже мы будем рассматривать только изменение показателя преломления:

$$\Delta n_3 = -\frac{n_3^3}{2} r_{33} E_{sc}. \quad (18)$$

Это изменение наблюдается тогда, когда свет поляризован параллельно направлению  $z$ .

Важным параметром, характеризующим материал, является фоторефракционная чувствительность  $dn/dW$ , определяемая как отношение изменения показателя преломления к плотности поглощенной энергии на начальном участке формирования голограммы. В случае дрейфа фоторефракционная чувствительность, вычисляемая из (11) и (18),

$$K_2 = \frac{dn}{dW} = \frac{n_3^3 r_{33}}{2\epsilon_{33} e_0} \frac{m\Phi e}{h\nu} \frac{L_d}{(1 + K^2 L_d^2)^{1/2}}. \quad (19)$$

Поскольку поляризационно-оптический (ПО) коэффициент  $f_{33} \approx r_{33}/\epsilon_{33}$  слабо меняется по всем кислородно-октаэдрическим сегнетоэлектрикам, фоторефракционная чувствительность этих материалов определяется, главным образом, последним членом в (19), а именно параметрами зарядового переноса, ответственными за фоторефракционный процесс.

Фоторефракционная чувствительность вычислялась по (19) с использованием наших результатов по фотопроводимости в предположении  $E_0=0$ ,  $m=\Phi=1$  и с ПО коэффициентом  $f_{33}$ , приведенным в [27]. Результаты вычислений приведены в таблице. Для восстановленного  $\text{KNbO}_3$  чувствительность приблизительно в 6 раз больше чувствительности  $\text{LiNbO}_3$ . Фоточувствительность, полученная из наших голографических экспериментов, составляет  $K_2 = 10 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{Дж}$  для полностью восстановленного кристалла, что находится в согласии с чувствительностью, вычисленной по результатам измерений фотопроводимости.

3.2. Экспериментальная часть. Изменения показателя преломления под действием света исследовались методом голографии с использова-

нием плотности оптического излучения до  $300 \text{ Вт/см}^2$  на длине волны  $\lambda=488 \text{ нм}$ . Угол между записывающими пучками составлял  $2\Theta=13^\circ$  и  $\Lambda=2,2 \text{ мкм}$ . Образцы  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ориентировались так, чтобы полярная ось была параллельна плоскости падения, а поляризация лазерных пучков лежала в той же плоскости. Поле фотоиндуцированного заряда модулирует показатель преломления из-за электрооптического эффекта и формирует фазовую решетку, соответствующую распределению световой интенсивности. Дифракционная эффективность  $\eta$  записываемой голограммы считывалась с помощью  $1 \text{ мВт}$  He-Ne лазера и фотодиода. Сигнал с фотодиода усиливался и подавался на осциллограф. Для записи при больших интенсивностях использовалась слегка модифицированная установка. Для фокусировки и аргоновых, и He-Ne пучков перед кристаллом помещались фокусирующие линзы (в этом случае  $2\Theta=6^\circ$ ,  $\Lambda=4,7 \text{ мкм}$ ).

Дифракционная эффективность первого порядка дифракции  $\eta$  для малых длин перемещения электронов выражается в виде [28]

$$\eta = e^{-\frac{\alpha d}{\cos\Theta_0}} \sin^2\left(\frac{\pi d |\Delta n|}{\lambda_0 \cos\Theta_0}\right), \quad (20)$$

где  $d$  — толщина голограммы;  $|\Delta n|$  — амплитуда изменения показателя преломления;  $\lambda_0$  — длина волны падающего света;  $\Theta_0$  — угол Брэгга, соответствующий  $\lambda_0$ . Множитель  $\exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos\Theta_0}\right)$  учитывает однородное поглощение.

### 3.3. Результаты и обсуждение.

3.3.1. Временная зависимость. Временная зависимость формирования и разрушения голографической решетки связана с временем диэлектрической релаксации

$$\tau_d = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\sigma_0 + b\alpha I}. \quad (21)$$

Если длина дрейфа или диффузии носителей заряда сравнима с шагом голографической решетки, то применяется более общее выражение для эффективного времени диэлектрической релаксации  $\tau_{eff}$  [29]:

$$\tau_{eff} = \tau_d \left(1 + K^2 L_D^2 + \frac{K^2 L_d^2}{1 + K^2 L_D^2}\right), \quad (22)$$

где  $L_d = \mu\tau E + l_0$  — длина дрейфа,  $L_D = (D\tau)^{1/2}$  — длина диффузии.

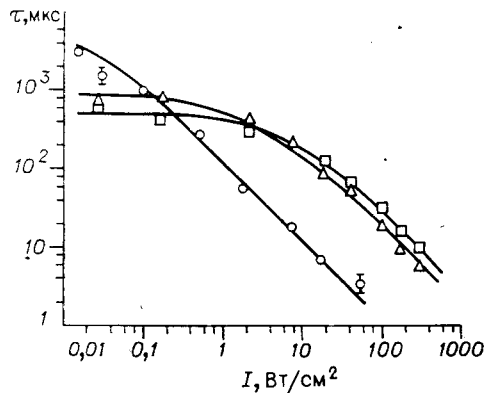


Рис. 6. Зависимость постоянной времени  $\tau$  в  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  от интенсивности света:  $\circ$  — нелегированный кристалл,  $\Delta$  —  $\text{KNbO}_3$  с  $80 \text{ млн}^{-1} \text{ Fe}$ ,  $\square$  —  $\text{KNbO}_3$  с  $650 \text{ млн}^{-1} \text{ Fe}$ .

Так как темновая проводимость и фотопроводимость в  $\text{KNbO}_3$  намного больше, чем в  $\text{LiNbO}_3$  (см. таблицу), то времена диэлектрической релаксации в  $\text{KNbO}_3$  намного меньше, чем в  $\text{LiNbO}_3$ , и составляют от нескольких миллисекунд до нескольких секунд. На рис. 6 построена зависимость времени диэлектрической релаксации  $\tau_{eff}$  от световой интенсивности для кристаллов с разным содержанием железа. При низких световых интенсивностях  $\tau_{eff}$  остается постоянным и определяется темновой проводимостью кристаллов. При возрастании световой интенсивности фотопрово-

димость начинает преобладать над темновой проводимостью, это приводит к тому, что  $\tau_{eff}$  становится обратно пропорциональным интенсивности, поглощаемой в кристалле.

3.3.2. Зависимость от интенсивности света. Зависимость предельной дифракционной эффективности, а также соответствующих изменений показателя преломления от интенсивности для кристалла толщиной  $d=1$  мм построена на рис. 7. Во всех измерениях коэффициент модуляции  $m$  интерференционных областей был между 0,9 и 1. Сплошные линии на рисунке соответствуют невосстановленным кристаллам, а штриховые — восстановленным. Нижняя кривая относится к «нелегированному»  $\text{KNbO}_3$ , который содержит около  $40 \text{ млн}^{-1}\text{Fe}$ . Дифракционная эффективность для этого кристалла достигает насыщения при интенсивности около  $1 \text{ Вт/см}^2$ . Изменение показателя преломления при этом составляет менее  $3 \cdot 10^{-6}$ . Такое изменение соответствует фотоиндуцированному полю не более  $85 \text{ В/см}$ . Если этот кристалл сильно восстановить, то дифракционная эффективность становится приблизительно в 5 раз больше, сохраняя свою зависимость от интенсивности.

Поведение сильнолегированных кристаллов отлично от описанного. Для получения заданной эффективности необходимо использование более высокой плотности энергии. Для двух наиболее сильнолегированных кристаллов насыщение не достигалось ниже  $300 \text{ Вт/см}^2$ .

При шаге решетки, большем  $2 \text{ мкм}$ , электрическое поле, генерируемое за счет диффузии, становится меньше фотогальванического. Поэтому результаты, представленные на рис. 7, обусловлены, главным образом, фотогальваническим эффектом.

3.3.3. Зависимость от электрического поля. Нами была исследована зависимость оптического повреждения от внешнего электрического поля. Результаты для кристалла толщиной  $1 \text{ мм}$  приведены на рис. 8. В этом эксперименте освещалась лишь небольшая площадь образца, а электрическое поле прикладывалось к двум боковым поверхностям, как показано на рисунке. Эффективное электрическое поле в области освещения частично освещенного фотопроводящего кристалла рассчитывалось с учетом распределения света и проводимости (1) в этой области [26]. Результат такого расчета следует рассматривать лишь как

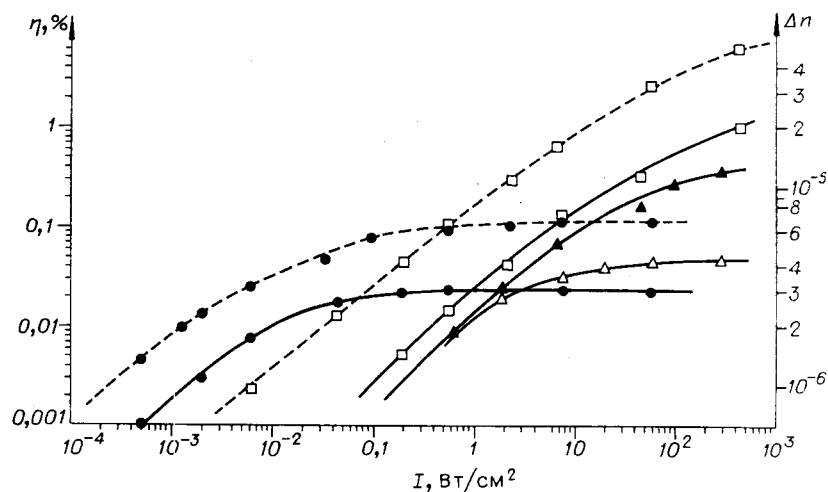


Рис. 7. Зависимость насыщенного значения дифракционной эффективности и изменений показателя преломления от интенсивности лазерного света на  $\lambda=488 \text{ нм}$ :

● — нелегированный кристалл,  $\Delta$  —  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $50 \text{ млн}^{-1}$ ),  $\blacktriangle$  —  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $80 \text{ млн}^{-1}$ ),  $\square$  —  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $650 \text{ млн}^{-1}$ ), — — — невосстановленный кристалл, - - - - - восстановленный кристалл.

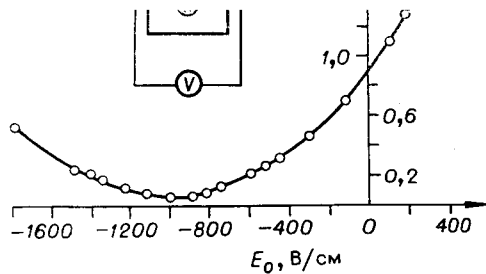


Рис. 8. Зависимость дифракционной эффективности в  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $300 \text{ млн}^{-1}$ ) от величины приложенного поля для  $\lambda=488 \text{ нм}$  и  $I=11,6 \text{ Вт/см}^2$ .

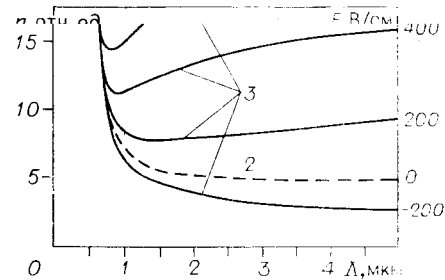


Рис. 9. Зависимость дифракционной эффективности от периода решетки для  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $300 \text{ млн}^{-1}$ ) при разных внешних электрических полях:  
1 — для диффузии, 2 — для фотогальванического эффекта, 3 — для фотогальванического эффекта и фотопроводности.

первое приближение, поскольку необходимо учитывать электрическое поле от пространственных зарядов на границе области.

Дифракционная эффективность показывает квадратичную зависимость поля с минимумом при  $E_0 = -950 \text{ В/см}$ , что соответствует полю  $E_0^1 = -50 \text{ В/см}$  в освещенной области.

Зависимость изменения показателя преломления от электрического поля описывается уравнением (12). В зависимости от знака внешнего электрического поля фотогальванический ток в уравнении переноса (1) либо увеличивается, либо уменьшается из-за фотопроводности. Поле  $E_0^1 = -50 \text{ В/см}$ , при котором  $E_1 = 0$  в (12), близко по величине к  $I_0/\mu\tau = 77 \text{ В/см}$ , полученной из измерений фотопроводности. По дифракционной эффективности в нулевом поле  $\eta \approx 9 \cdot 10^{-5}$  можно определить фотондуцированное поле ( $55 \text{ В/см}$ ), которое вполне соответствует  $E_{sc}^1 = 80 \text{ В/см}$  для  $m=0,6$ . При приложении постоянного поля  $E_0$  в направлении  $+C$  оси оптическое повреждение понижается до  $5 \cdot 10^{-7}$ . Остаточная дифракционная эффективность обусловлена эффектами диффузии, что обсуждается в п.3.3.4.

3.3.4. Зависимость от пространственной частоты. Изменения дифракционной эффективности в зависимости от шага решетки  $\Lambda$  записываемой голограммы приведены на рис. 9, где внешнее приложенное поле является параметром. Для  $\Lambda > 2,5 \text{ мкм}$  наблюдаемое поведение дифракционной эффективности объясняется фотогальваническим эффектом, если запись производится без приложенного поля, и фотопроводностью при  $E \neq 0$ , которая увеличивает или уменьшает фотогальванический ток в уравнении переноса в зависимости от знака приложенного поля. Такое поведение уже обсуждалось в п.3.3.3.

Понижение дифракционной эффективности с уменьшением шага решетки в области, где преобладают фотогальванический эффект и фотопроводность и наиболее сильно проявляется влияние больших внешних полей, не может быть описано выражением (12). Экспериментальные результаты показывают, что предположение Амоделя о малой длине дрейфа, которое приводит к независимости поля пространственного заряда от шага решетки (12), уже не выполняется в больших электрических полях, когда длина дрейфа велика. Из наших эксперименталь-

ных результатов следует, что подобная зависимость от  $K$  наблюдается как на начальной стадии формирования голограммы, так и на стационарной стадии. Это означает, что зависимость стационарного поля пространственного заряда от пространственной частоты может быть описана выражением

$$E_{sc}(K) = (L_d / (1 + K^2 L_d^2)^{1/2}) (E_{sc}(K=0) / L_d), \quad (23)$$

где второй множитель не зависит от  $L_d$ . Если это выражение является хорошим приближением, то зависимость  $1/\eta$  от  $1/\Lambda^2$  должна давать серию параллельных линий для постоянных электрических полей. Такое построение изображено на рис. 10. Наблюдаемая зависимость приведена на том же рисунке. Как видно из рисунка, правее линейной области экспериментальные кривые загибаются вниз, что указывает на возрастающую роль диффузионного тока. Диффузионный вклад оказывается также важным при относительно больших периодах решетки в случае малых электрических полей. Теоретические кривые (23), показанные штрихпунктирными линиями и вычисленные с использованием (12) при  $K=0$  (параметры кристаллов взяты из таблицы), находятся в согласии с экспериментальными кривыми в пределах относительной ошибки  $\pm 5\%$ .

Для очень малых периодов  $\Lambda$  наблюдается большое возрастание дифракционной эффективности, означающее, что диффузия электронов становится доминирующей при  $\Lambda < 1$  мкм.

Таким образом, в  $\text{KNbO}_3$  наблюдается три механизма переноса, участвующих в фоторефракционном эффекте: фотогальванический ток, фотопроводимость и диффузия электронов. Относительные величины вкладов этих механизмов могут меняться в зависимости от величины прикладываемых электрических полей, а также при изменении периода записываемых голограмм. Возрастание дифракционной эффективности, связанное с диффузионным механизмом, может быть очень полезным для эффективного хранения при записи суперпозиции интерференционных областей с высоким пространственным разрешением.

**4. Заключение.** Поскольку материалы, обладающие фоторефракционным эффектом, имеют мало различающиеся поляризационно-оптические коэффициенты, то разница в их оптическом повреждении связана с отличием в них процессов переноса зарядов. Например, доминирующим эффектом в  $\text{LiNbO}_3$  является фотогальванический эффект, в  $\text{K}(\text{TaNb})\text{O}_3$  — фотопроводимость, в  $\text{KNbO}_3$  должны учитываться оба этих эффекта, а также диффузия носителей заряда.

Относительную важность этих трех вкладов в первом приближении (линейная модель) можно выразить через диффузионное поле  $E_D = 2\pi kT/e\Lambda$ , фотогальваническое поле  $E_{pv} = eI_0 \Phi \alpha l / (h\nu(\sigma_0 + b\alpha I))$  и внешнее электрическое поле  $E_0$  в фотопроводимости.

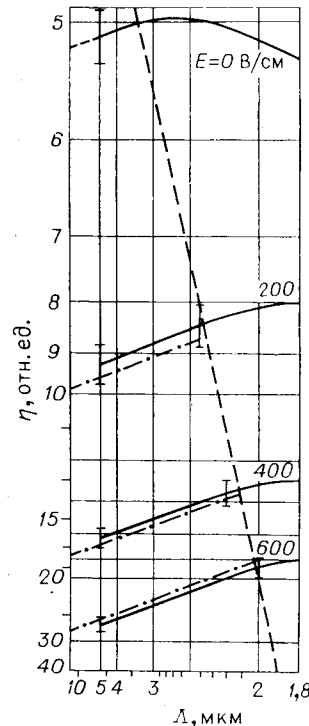


Рис. 10. Зависимость  $1/\eta$  от  $1/\Lambda^2$  для  $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$  ( $300 \text{ млн}^{-1}$ ) при разных электрических полях (— экспериментальная зависимость, - - - - - теоретическая зависимость).

Фоточувствительность восстановленного  $\text{KNbO}_3$  приблизительно в 6 раз выше, чем в  $\text{LiNbO}_3$ , но значительно меньше, чем у неполярных материалов с высокой фотопроводимостью:  $\text{K}(\text{TaNb})\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Тем не менее чувствительность  $\text{KNbO}_3$  может быть значительно увеличена за счет больших внешних электрических полей, приложенных вдоль полярной оси, когда фотопроводимость значительно увеличивается. Следовательно, в  $\text{KNbO}_3$  чувствительность и величина оптического повреждения могут легко управляться электрическим полем.

Так как проводимости кристаллов  $\text{KNbO}_3$  намного больше, чем проводимости кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{K}(\text{TaNb})\text{O}_3$ , то предельные дифракционные эффективности в них составляют несколько процентов при толщине кристаллов  $\sim 1$  мм. По этой же причине времена релаксации в кристаллах  $\text{KNbO}_3$  обычно составляют от нескольких миллисекунд в восстановленных кристаллах до нескольких секунд в окисленных. Кристаллы  $\text{KNbO}_3$  являются интересным материалом для таких применений, как голографическая интерферометрия в реальном времени или преобразования сигнала, где не требуются длительные времена хранения.

Авторы благодарны д-ру У. Флюкигеру за выращенные ориентированные кристаллы, использованные в этом исследовании, а также М. Зезири за их обработку.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ashkin A., Boyd G. D., Dziedzic J. M., Smith R. G., Ballman A. A., Levinstein H. J., Nassau K.—“Appl. Phys. Lett.”, 1966, vol. 9, p. 72.
2. Townsend R. L., La Macchia J. T.—“J. Appl. Phys.”, 1970, vol. 41, p. 5188.
3. Chen F. S.—“J. Appl. Phys.”, 1967, vol. 38, p. 3418.
4. Thaxter J. B.—“Appl. Phys. Lett.”, 1969, vol. 15, p. 210.
5. Amodei J. J., Staebler D. L., Stephens A. W.—“Appl. Phys. Lett.”, 1971, vol. 18, p. 507.
6. Micheron F., Mayeux C., Trotier J. C.—“Appl. Opt.”, 1974, vol. 13, p. 785.
7. Ashkin A., Tell B., Dziedzic J. M.—“IEEE J. Quant. Electron.”, 1967, vol. 3, p. 400.
8. Staebler D. L., Philips W.—“Appl. Opt.”, 1974, vol. 13, p. 788.
9. Philips W., Staebler D. L.—“J. Electronic Mat.”, 1974, vol. 3, p. 601.
10. Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J.—“Appl. Phys. Lett.”, 1974, vol. 25, p. 233.
11. Glass A. M., Von der Linde D., Auston D. H., Negran T. J.—“J. Electronic Mat.”, 1975, vol. 4, p. 915.
12. Koch W. T. H.—PhD Dissertation. University of Karlsruhe, 1975 (unpublished).
13. Wemple S. H., Di Domenico M., Jayaraman A.—“Phys. Rev.”, 1969, vol. 180, p. 547.
14. Chanussot G., Glass A. M. (to be published).
15. Von der Linde D., Glass A. M.—“Appl. Phys.”, 1975, vol. 8, p. 85.
16. Flückiger U., Arend H.—“Ferroelectrics”, 1976 (to be published).
17. Krätzig E., Kurz H.—“Ferroelectrics”, 1976 (to be published).
18. Siegel E., Urban W., Müller K. A., Wiesendanger E.—“Phys. Lett.”, 1975, vol. 53A, p. 415.
19. Peltier M. (unpublished).
20. Keune W., Date S. K., Dezi I., Gonser U.—“J. Appl. Phys.”, 1975, vol. 46, p. 3914.
21. Kurz H., Krätzig E.—“Appl. Phys. Lett.”, 1974, vol. 26, p. 635.
22. Dischler B., Rüber A.—“Solid State Commun.”, 1975, vol. 17, p. 953.
23. Staebler D. L., Amodei J. J.—“J. Appl. Phys.”, 1972, vol. 43, p. 1042.
24. Amodei J. J.—“RCA Rev.”, 1971, vol. 32, p. 185.
25. Young L., Wong W. K. J., Theriault M. S. W., Cornish W. D.—“Appl. Phys. Lett.”, 1974, vol. 24, p. 264.
26. Günter P.—PhD Dissertation. ETH Zürich, 1976 (unpublished).
27. Günter P.—“Opt. Commun.”, 1974, vol. 11, p. 285.
28. Kogelnik H.—“Bell Syst. Techn. J.”, 1969, vol. 48, p. 2909.
29. Kim D. M., Shah R. R., Rabson T. A., Tittel F. K.—“Appl. Phys. Lett.”, 1976, vol. 28, p. 338.

Поступила в редакцию 19 мая 1977 г.