

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность создания позитивных люминесцентных материалов на основе солей диазония, относящихся к различным классам органических соединений.

2. Позитивные люминесцентные фотоматериалы имеют светочувствительность выше на 1-2 порядка, чем диазотипные фотоматериалы.

3. Смещение спектральной чувствительности позитивных люминесцентных фотоматериалов на основе солей диазония в видимую область происходит преимущественно за счет внутримолекулярной сенсбилизации этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- в качестве компонента светочувствительной композиции для получения резких несцизирующих изображений лимонно-желтого цвета/Б. М. Гуцуляк, В. С. Манжара, М. В. Мельник.— Оpubл. в Б. И., 1984. № 5.
5. А. с. 1224778 (СССР). Способ получения изображения в светочувствительном материале/М. В. Алфимов, В. А. Сажников, В. Б. Назаров и др.— Оpubл. в Б. И., 1986, № 14.
 6. Заявка на пат. 4118138/23 (СССР). Светочувствительная композиция для люминесцентного фотоматериала/С. В. Коротаев, В. И. Еропкиц, Н. В. Павлова.— Оpubл. 30.07.87.
 7. Орешин М. М. Диазотипия. Состояние исследований и перспективы развития // Успехи научной фотографии.— М.: Наука, 1977.— Т. 18.
 8. Biederman K. Information storage materials for holography and optical data-processing // Optica Acta.— 1975.— V. 22, N 2.— P. 103.
 9. Жарков И. П., Кондратенко П. А. Исследование спектров поглощения солей диазония // Оптика и спектроскопия.— 1979.— Т. 47, № 5.
 10. Жарков И. П., Кондратенко П. А. Фосфоресценция солей диазония // Оптика и спектроскопия.— 1981.— Т. 50, № 2.
 11. Общая методика получения растворов диазотированных ароматических аминов // Органикум.— М.: Мир, 1979.— Т. 2.
 12. Динабург М. С. Производные о-аминофенолов // Светочувствительные диазосоединения и их применение.— М.—Л.: Химия, 1964.
 13. Кондратенко П. А., Жарков И. П., Орешин М. М. Исследования сенсбилизированного тиазиновыми красителями фотолиза солей диазония // Фундаментальные основы оптической памяти и среды.— Киев, 1979.— Т. 10.
 14. Кондратенко П. А., Жарков И. П. Определение квантового выхода сенсбилизированной красителями фотодиссоциации солей диазония // ТЭХ.— 1979.— № 6.
 15. Кондратенко П. А., Гордина Т. А., Мхитаров Р. А., Петрова Е. Н. Фотокаталитическое разложение солей диазония в растворах // ТЭХ.— 1984.— № 5.

Поступила в редакцию 29 декабря 1987 г.

УДК 535 : 621.373.8

И. Ф. КАНАЕВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ, А. М. ПУГАЧЕВ

(Новосибирск)

ФОТОДЕФОРМАЦИЯ И ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В LiNbO_3

В настоящее время для объяснения фотогальванического эффекта (ФГЭ) (генерации стационарного электрического тока при равномерном освещении сегнетоэлектрического кристалла [1]) используются новые физические принципы фотовозбуждения токов [2]. Однако ряд экспериментальных фактов [3] находится в противоречии с разноточными представлениями. Это указывает на необходимость дальнейшего совершенствования моделей и поиска новых экспериментальных доказательств.

В данной работе изучается электрический отклик кристаллов LiNbO_3 при воздействии на него мощного короткого импульса света. Делается попытка выделить вклад и проявление отдельных механизмов в зависимости от ряда экспериментальных условий. Во взаимодействии света с LiNbO_3 обнаружены новые свойства:

1) генерация отрицательных давлений вдоль оптической оси кристалла;

2) генерация кратковременно живущих локальных электрических полей.

На основании экспериментальных данных делается вывод, что ФГ-ток обусловлен дрейфом зарядов в локальных короткоживущих полях.

Методика. Исследовались монокристаллы LiNbO_3 , номинально чистые, чистые отожженные в вакууме при различных температурах, легированные Fe и Cu. Измеряемыми величинами были либо ток (кристалл нагружен на сопротивление $R_n = 75 \text{ Ом}$), либо напряжение ($R_n > 10^7 \text{ Ом}$). Временное разрешение электрических схем не хуже $5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, для этого при $R_n > 10^7$ использовался высокочастотный повторитель напряжения. В качестве электродов, осуществляющих контакт измерительной цепи с кристаллом, применялся в основном насыщенный водный раствор NaCl. В некоторых опытах были использованы металлические электроды. Источником света являлся рубиновый лазер, работающий в режиме гигантского импульса (длительность импульса $t_n \approx 30 \cdot 10^{-9} \text{ с}$). Интенсивность облучения $I \approx 1-400 \text{ МВт/см}^2$. Электрические сигналы исследовались в условиях слабого объемного поглощения света кристаллами (коэффициент поглощения $\kappa \leq 10^{-1} \text{ см}^{-1}$).

Экспериментальные результаты. Характерные осциллограммы интенсивности света I , падающего на кристалл, и электрического отклика кристалла, нагруженного на сопротивление 10^9 Ом , показаны на рис. 1. Отклик представляет интеграл токов, т. е. поведение во времени напряжения.

Как видно из рис. 1 (и последующих), электрический отклик можно разделить на несколько временных компонент: быструю (с временем развития $t \leq t_n$); компоненту с временем релаксации, большим t_n , но меньшим времени тепловой релаксации t_r ($t_r \geq 10 \text{ с}$); периодическую; постоянную (не изменяющуюся после светового импульса часть электрического сигнала). Эти компоненты по-разному проявляются в экспериментах и могут быть обусловлены различными механизмами.

1. С достаточной однозначностью выявляется механизм периодического сигнала. Как известно, он обусловлен пьезоэлектрическими свойствами кристалла и возникает из-за резонансных звуковых колебаний образца. По пьезоотклику можно определить величину и знак механического напряжения.

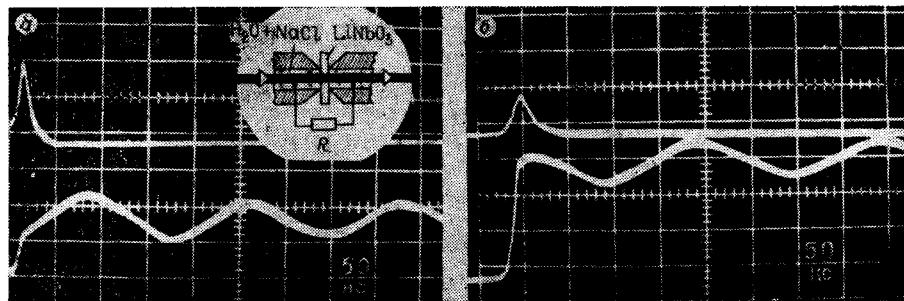


Рис. 1. Характерные осциллограммы с чистого (а) и легированного Fe (б) кристаллов:

верхняя кривая — интенсивность света $I(t)$; нижняя — наведенное на кристалле напряжение $\int_0^t j(t) dt$ вдоль оси C ; размеры образцов в случаях а и б одинаковы (толщина вдоль C

1 мм, диаметр 15 мм)

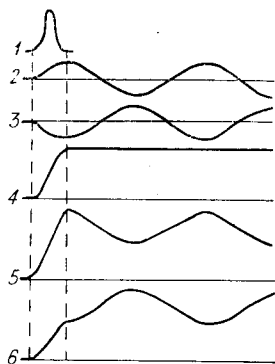


Рис. 2. Схематическое разложение электрических откликов легированного (5) и чистого (6) кристаллов на постоянную (4) и периодическую (2, 3) составляющие (1 — интенсивность света)

Из экспериментов (см. рис. 1) следует, что знаки механического напряжения, возбуждаемого светом вдоль направления оси C , в чистом и легированном Fe кристаллах противоположны. Из данных рис. 1 видно, что периоды колебаний двух одинаковых по форме и размерам кристаллов равны, однако имеется сдвиг по фазе, равный π . Схематическое разложение осциллограмм откликов на постоянную и периодическую составляющие дано на рис. 2. Ориентируясь по знаку постоянной составляющей напряжения, которая определяется пьезо- и ФГ-эффектами, можно определить знак пьезоотклика относительно кристаллографической оси C . Знаки соответствуют тому, что к моменту окончания светового импульса чистый кристалл оказывается растянут, а легированный — сжат. Соответствие было проверено дополнительно воздействием внешнего давления — импульсного и статического (медленного).

Знаки пьезооткликов, формирующихся в процессе светового облучения в направлении, перпендикулярном C , не зависели от степени легирования и вида примеси (Fe, Cu) и, как проверено внешним механическим воздействием, соответствовали сжатию. Отметим, что нелегированный отожженный кристалл в экспериментальных проявлениях подобен кристаллу, легированному Fe.

Колебательный процесс вдоль C не всегда начинается с максимума или минимума, есть случаи начала колебаний с промежуточной фазы. Часто это наблюдается в кристаллах, легированных Cu, слабоотожженных чистых и слаболегированных Fe. В чистых, достаточно тонких в направлении C образцах (1—3 мм) при исследовании в стандартной схеме начальная фаза тоже неопределенна. Создается впечатление, что в кристаллах вдоль направления C одновременно возбуждаются механические напряжения противоположных знаков. Это впечатление подкрепляется не только неоднозначностью начальной фазы колебаний, но и следующими фактами: а) отношение амплитуды периодического сигнала к поглощенной энергии зависит от количества примеси или времени сжигания (в ряде образцов колебания вдоль C практически не возбуждаются); б) в образцах с неопределенной фазой начала колебательного процесса иногда наблюдается удвоение частоты колебаний.

Отметим еще ряд воспроизводимых характеристик в поведении периодического сигнала. Колебания, возбужденные внешним давлением, продолжают длиться одинаково долго ($\geq 10^{-5}$ с) во всех образцах как вдоль, так и поперек C . При возбуждении светом колебания вдоль оси C в легированных Fe кристаллах (а также в образцах, в которых пьезосигнал указывает на сжатие) быстро затухают и длятся не более $5 \cdot 10^{-6}$ с (рис. 3). В чистых кристаллах длительность периодического процесса не зависит от способа возбуждения.

Примером затрудненного возбуждения светом колебаний вдоль оси C в легированных Fe кристаллах являются данные рис. 4. Здесь образец размерами $3 \times 6 \times 9$ мм был помещен в стандартную электрическую схему. Металлические электроды прижаты к плоскостям, перпендикулярным C (ось C параллельна длинной грани). Как видно из рисунка, периоды наблюдаемого пьезоотклика соответствуют колебаниям

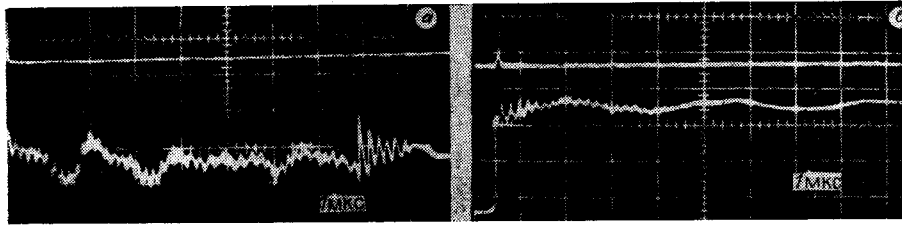


Рис. 3. Различные продолжительности колебательного процесса вдоль C (высокочастотная составляющая) в чистом (а) и легированном (б) кристаллах

вдоль X , Y (границы 3 и 6 мм). Колебаний вдоль C не происходит, несмотря на оптимальность условий для их наблюдения. При таком же опыте над чистым кристаллом (рис. 4, а) видна суперпозиция колебаний. Превалирующий сигнал соответствует колебанию вдоль C . Отметим, что в этих опытах принимались меры, обеспечивающие освещение всего кристалла.

В чистых и легированных Fe кристаллах величина периодического сигнала достигает $1/3$ от полного. Его зависимость от падающей на кристалл энергии близка к линейной.

2. Практически во всех образцах наблюдается сигнал с небольшим временем релаксации $(100-300) \cdot 10^{-9}$ с (рис. 5). Его трудно выделить из полного отклика при малых интенсивностях (например, случай, приведенный на рис. 1); однако с увеличением I , что достигается уменьшением освещенной площади, его величина достигает $1/3$ отклика. Знаки быстрорелаксирующего сигнала в чистых и легированных кристаллах противоположны.

Подобный сигнал исследован в [4]. Авторы объяснили его изменением поляризации примеси и ее окружения при переходе электрона с одного уровня на другой. В [4] отмечено, что пьезоэлектрический сиг-

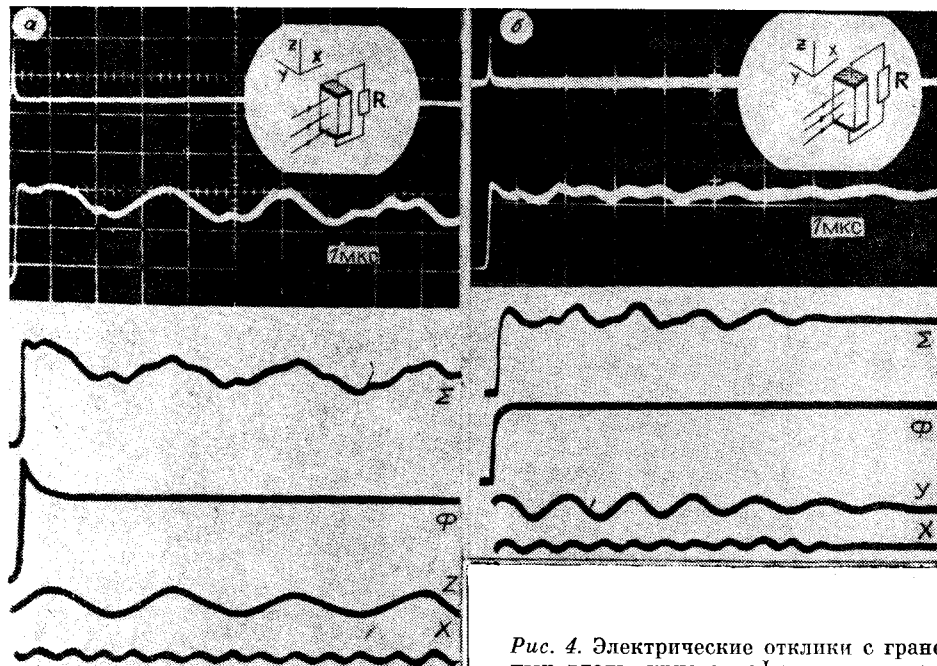


Рис. 4. Электрические отклики с граничных вдоль кристаллофизических осей X , Y , Z ($Z \parallel C$) чистого (а) и легирован-

ного (б) кристаллов в стандартной электрической схеме: кривая Σ , близкая по форме электрическому отклику, разложена на постоянную Φ и периодические X , Y , Z составляющие (последние отвечают колебаниям, происходящим соответственно вдоль X -, Y -, Z -осей кристаллов)



Рис. 5. Осциллограммы с быстрорелаксирующей компонентой электрического отклика с чистого (а) и легированного Fe (б) образцов

нал устранялся путем размещения кристалла между двумя средами, близкими по механическим свойствам к LiNbO_3 . Таким способом, очевидно, можно устранить только резонансные звуковые колебания. Величины механических напряжений, генерируемых в кристалле коротким световым импульсом, при этом не меняются. Изменяется лишь время релаксации напряжений и их временная форма. Механическая энергия затрачивается не на «раскачку» резонансных звуковых колебаний, а на деформацию внешней среды.

3. Ряд опытов, аналогичных вышеописанным, проводился на чистом кристалле ниобата бария — стронция (НБС). Поведение периодического пьезоотклика при воздействии светом и внешним импульсом давления такое же, как и в чистом LiNbO_3 . НБС выделяется большой амплитудой периодического сигнала (рис. 6), которая в 2 раза больше постоянной составляющей.

4. Постоянная составляющая напряжения исследовалась в электрометрической схеме с $R_n = 10^{15}$ Ом и временным разрешением не хуже 0,5 с. Знакопеременные, высокочастотные и быстрорелаксирующие процессы в такой схеме не регистрируются. Наведенное световым импульсом напряжение частично спадало (рис. 7) с характерным временем остывания кристалла (≥ 10 с), другая часть напряжения релаксировала с характерным временем, определяемым емкостью кристалла и входным сопротивлением схемы ($R_n C \geq 10^3$ с). Естественно отнести первый сигнал к пирозффекту, а второй — к ФГЭ. Результаты таких опытов в виде зависимости коэффициента Гласса G от I приведены на рис. 8. Данные о поглощении, необходимые при вычислении G , получались из пироотклика. Последний в пределах $I \sim 1-100$ МВт/см² линеен в зависимости от падающей на кристалл энергии.

5. Обращает на себя внимание факт, что время формирования электрического отклика меньше длительности светового импульса (см. рис. 1 и др.). Это наблюдалось на всех исследованных образцах независимо от их примесного состава и способов осуществления контактов. Укорочение составляет 10—30 % при длительностях светового импульса (20—30) 10^{-9} с. Дополнительное подтверждение существенного несоответ-

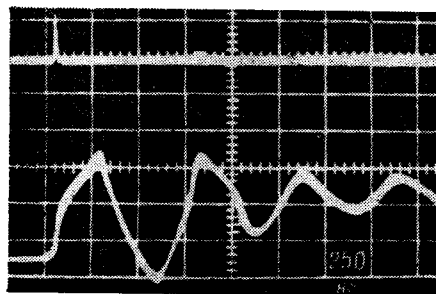


Рис. 6. Осциллограмма с кристалла НБС

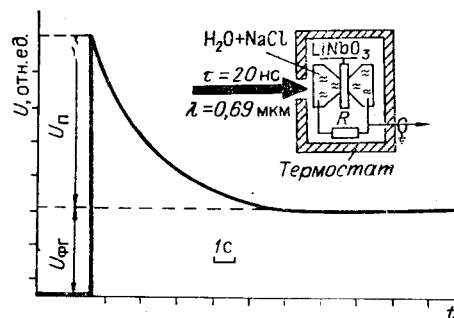


Рис. 7. Релаксация наведенного светом напряжения во времени

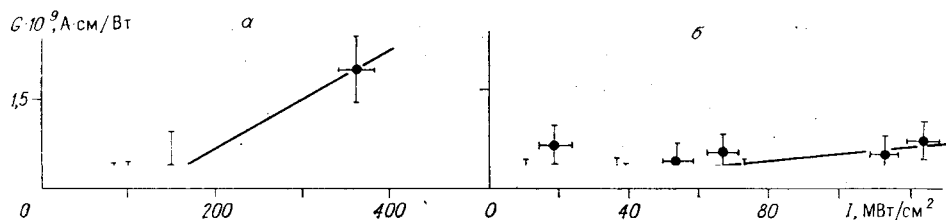


Рис. 8. Зависимость фотогальванического коэффициента от интенсивности света I ($\langle G \rangle = U_{\text{фг}}/c\epsilon$; c — электрическая емкость кристалла; $\epsilon = \int_0^{t_{\text{и}}} I dt$) в чистом (а) и легированном (б) кристаллах

ствия форм электрического отклика и возбуждающего светового импульса при поглощении света в объеме кристалла видим в работе [5]. На приведенной там характерной осциллограмме ток в LiTaO_3 под действием лазерного излучения длительностью 10^{-11} с двуполярен.

Экспериментальное проявление нелинейной связи электрического отклика с падающей на кристалл энергией в виде разной длительности кривых $j(t)$ и $I(t)$ (или их интегралов) создает трудности для расшифровки экспериментальных результатов. Результат зависит от того, какие точки на кривых $j(t)$ и $I(t)$ примем в качестве одновременных. Экспериментальное определение таких точек является относительно сложной задачей. На рис. 9 представлены три возможных способа совмещений

нормированных на единицу при $t \rightarrow \infty$ кривых $\int_0^t j(t) dt$ и $\int_0^t I(t) dt$ во времени: по началам, центрам* и концам. Здесь же построены их от-

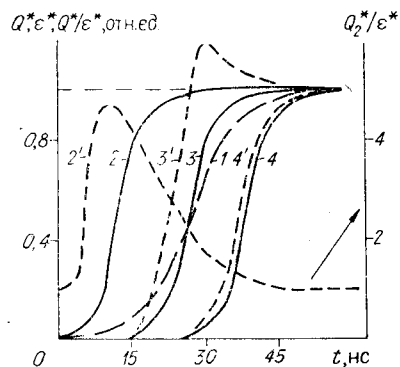


Рис. 9. Три способа совмещения экспериментальных кривых $Q^* = \int_0^t j(t) dt / \int_0^\infty j(t) \times dt$ (2—4) и $\epsilon^* = \int_0^t I(t) dt / \int_0^\infty I(t) \times dt$ (1) и временные характеристики их отношений в каждом случае (2'—4')

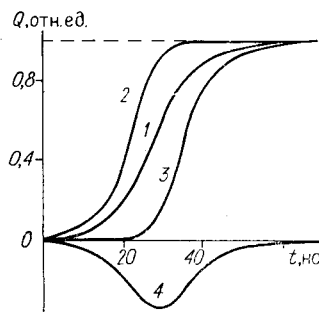


Рис. 10. Схематическое разложение экспериментальной кривой отклика (2, 3) на составляющие, пропорциональные интенсивности света (4) и интегралу от нее (1):

кривые (2, 3) представляют соответственно разность и сумму кривых 1 и 4

* Совмещение кривых по центрам в работе [6] привело авторов к выводу о сильной нелинейности коэффициента G в процессе действия импульса длительностью $5 \cdot 10^{-8}$ с. Такой вывод противоречит результатам рис. 7, 8.

ношения. Это отношение в соответствии с предыдущими данными (см. п. 1 и 4; рис. 8) о линейной связи пиро-, пьезо- и ФГ-откликов с интенсивностью, которую можно записать в виде

$$j_1(t) = (G_{\text{пр}} + G_{\text{пз}} + G_{\text{ФГ}})\chi I = B\chi I,$$

должно быть постоянным во времени. Наличие сильной временной зависимости убеждает в существовании дополнительного тока $j_2(t)$: $j(t) = j_1(t) + j_2(t)$. По известным токам $j_1(t)$ и $j(t)$ можно установить вид $j_2(t)$. Экспериментальным кривым отклика удовлетворяет ток, пропорциональный производной от $I(t)$:

$$j_2(t) = A\chi dI/dt; \quad \int_0^t j_2(t) dt = A\chi I(t).$$

Для примера на рис. 10 построены функции $AI(t)$, $B \int_0^t I(t) dt$ и их сумма. В качестве последней взята экспериментальная кривая электрического напряжения, нормированная на единицу при $t \rightarrow \infty$, $I(t)$ — кривая из того же эксперимента. Из рисунка видно, что укорочение суммарного сигнала по отношению к длительности каждой составляющей действительно возможно. Наши эксперименты удовлетворительно объясняются при

$$\max |AI(t)| = (0,1 - 0,3) \left| B \int_0^t I(t) dt \right|. \quad (1)$$

Здесь левая часть равенства означает максимальное значение функции $|AI(t)|$. Знак члена $AI(t)$ из наших экспериментов определить не удастся.

Проведенный анализ показывает, что электрический отклик за время облучения представлен двумя компонентами, имеющими разную зависимость от I . Форма отклика в токовом режиме имеет вид

$$j(t) = A\chi dI/dt + B\chi I(t), \quad (1a)$$

а в режиме интегрирования —

$$\int_0^t j(t) dt = A\chi I(t) + B\chi \int_0^t I(t) dt. \quad (2)$$

Из (1a) следует, что при превышении значения первого члена над вторым токовый отклик $j(t)$ будет двуполярным, и это согласуется с экспериментальным результатом работы [5]. Из (2) видно, что с увеличением длительности облучения вклад первого члена уменьшается. Это означает, что его экспериментальное обнаружение возможно только при коротких импульсах.

Обсуждение результатов. Облучение кристаллов коротким импульсом света, как видно из опытов, обязательно сопровождается генерацией полей, обусловленных пиро- и пьезоэффектами. За счет этих эффектов, по-видимому, возбуждаются поля и в локальных объемах $V_{\text{л}}$, в которых поглощенная энергия светового кванта переходит в колебательную энергию атомов. В этих объемах возможно значительное изменение температур и механических напряжений и, как следствие, возникновение локальных полей, возбуждающих дрейф свободных носителей заряда. При непрерывном облучении кристаллов локальный дрейф носителей проявляется в эксперименте в виде постоянного тока. Таким образом, ФГЭ может быть обусловлен уже известными пьезо- и пироэлектрическими свойствами кристаллов. Часть энергии поглощенного кванта затрачивается на создание деформаций, так что оказываются возможными дополнительные по отношению к случаю однородного распределения энергии деформационные эффекты.

Связь фототоков в сегнетоэлектрических кристаллах с их внутренними полями, обусловленными изменениями и неоднородностью поляризации, неоднократно обсуждалась в литературе. Поиски таких связей велись, например, в [4, 7—10]. Так, в [10] рассмотрена модель ФГЭ, в которой постоянные токи возбуждаются полями, возникающими за счет флуктуаций поляризации. Механизмы изменений поляризации, рассмотренные в этой работе, привели к слишком низким расчетным значениям наведенных светом полей (300 В/см) по сравнению с экспериментальными (10^5 В/см). Это, возможно, способствовало забвению дрейфовых моделей ФГЭ, в частности, и автором [10], являющимся сейчас активным сторонником баллистической модели.

Ниже предлагаются дополнительные обоснования идей о световом возбуждении кратковременно живущих локальных электрических полей и дрейфовой природе ФГ-токов.

Фотодеформация. При анализе распределения поглощенной энергии будем рассматривать случай, когда энергия светового кванта полностью расходуется на перевод электрона в зону проводимости. Избыточная по сравнению с равновесной энергия электрона \mathcal{E}_0 передается за счет столкновений окружению примесного атома. На этом этапе энергия \mathcal{E}_0 оказывается затраченной на изменение состояний атомов в локальном объеме размером V_n . Изменение энергии колебаний атомов возбуждает давление $P_n(t)$, стремящееся привести объем в равновесное для значений $\mathcal{E}_n(t)$ состояние. В результате действия сил объем V_n изменится на величину ΔV_n , на такую же величину деформируется и внешний по отношению к V_n объем. Внешняя деформация не локализуется вблизи V_n , а распространяется в объеме кристалла в виде волн разрежения и сжатия. В кристаллах типа LiNbO_3 эти деформации будут релаксировать в тепловые колебания относительно длительного времени (τ_g) и накапливаться в объеме кристалла. Если в процессе перераспределения энергии имеется возможность генерации деформаций одного знака, то накопление этих деформаций приведет к возбуждению в объеме кристалла давления P_g .

Генерация деформаций одного знака возможна, например, в случае, когда коэффициент расширения α зависит от распределения энергии по частотам колебаний атомов. Здесь надо различать два состояния: 1) энергия $\mathcal{E}_0 = Q_n$ затрачена на увеличение температуры локального объема T_n (локальный разогрев), спектр колебаний при этом соответствует распределению Планка; 2) энергия $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_n$ перешла в колебания, спектр которых существенно отличается от планковского. На практике обычно реализуется второй случай. В силу законов термодинамики с течением времени τ_n спектр колебаний, отвечающий состояниям с энергией $\mathcal{E}_n(t)$, перейдет в тепловой $Q_n(t)$ (при этом энергия распространится уже на больший, чем V_n , объем). Ясно, что коэффициент α (как пиро(γ)- и пьезо(g)-коэффициенты) для состояний $\mathcal{E}_n(t)$ и $Q_n(t)$ может существенно различаться ($\alpha_s \neq \alpha_Q$). В таком случае при переходе $\mathcal{E}_n(t) \rightarrow Q_n(t)$ возникает переходное давление $P_n(t) \sim \alpha_s \mathcal{E}_n(t) - \alpha_Q Q_n(t)$. Это кратковременно существующее давление будет источником накапливающихся деформаций. Анизотропия деформации по направлениям кристаллофизических осей определяется симметрией локальной области, которая может отличаться от симметрии кристалла из-за наличия в ней примеси и других дефектов.

Переходное давление возбуждается и вследствие сильного различия коэффициентов теплового расширения α_Q (есть данные [11], что это различие в LiNbO_3 достигает порядка). Силы, возбужденные тепловым расширением, действуют в направлениях, перпендикулярных оси C . Быстрое изменение объема в указанных направлениях из-за сил связи между атомами, стремящимися сохранить объем неизменным, приводит к отрицательным давлениям вдоль C .

В случае $t_n \leq \tau_g$ среднее давление P_g , обусловленное накопленными деформациями, будет пропорционально числу поглощенных квантов све-

та N : $P_g \sim \Delta V_d N$. Одновременно в кристалле действует давление $P_{\Delta T}$, вызванное изменением температуры ΔT , $P_{\Delta T} \sim \Delta T \sim \alpha_0 Q_d N$. К моменту окончания светового импульса давление $P = P_g + P_{\Delta T}$. P определяет амплитуду резонансных звуковых колебаний образца. P_g , очевидно, зависит от квадрата амплитуды звуковых колебаний. Отметим, что его нельзя отнести к известному эффекту оптического выпрямления [12], которому свойственна аналогичная временная характеристика наведенного светом поля. В этом эффекте в отличие от предлагаемого нами нет зависимости от κ . В экспериментально наблюдаемом сигнале связь с κ имеется.

Локальные поля и ФГЭ. Для получения ряда численных оценок рассмотрим при самых упрощенных предположениях дрейф свободных носителей в локальных полях E_d . Принимая во внимание, что основным участником дрейфа может быть фотовозбужденный электрон, будем считать, что он как в процессе передачи энергии, так и в термализованном состоянии находится в области локализации поля. Пусть время жизни электрона в свободном состоянии не превышает τ_d (времени релаксации E_d). В каждой возбужденной локальной области будет течь дрейфовый ток $\sigma_d E_d$. Локальную проводимость $\sigma_d = \sigma_t + \sigma_{td} + \sigma_{ed}$ составляют темновая проводимость σ_t и ее приращение σ_{td} и σ_{ed} соответственно за счет изменения энергетического состояния области V_d и присутствия в ней свободного электрона. При постоянном световом потоке среднюю по сечению кристалла плотность дрейфового тока можно определить выражением

$$j_\phi = \sigma_d E_d \eta. \quad (3)$$

Здесь $\eta = \kappa V_d / \hbar \omega$. На торцах незакороченного кристалла за счет тока j_ϕ возникнут заряды и соответствующее им поле $E(t)$. В этих условиях по кристаллу будет течь ток

$$j(t) = \sigma_d E_d \eta + (\sigma_{ed} + \sigma_{td}) E \eta + \sigma_t E. \quad (4)$$

Первые два члена отвечают усредненным по объему локальным токам, последний член обусловлен темновой проводимостью кристалла. Максимальную величину наведенного поля $E_{ст}$ найдем из условия $j(t) = 0$:

$$E_{ст} = - \frac{(\sigma_{ed} + \sigma_{td} + \sigma_t) \eta}{(\sigma_{ed} + \sigma_{td}) \eta + \sigma_t} E_d. \quad (5)$$

При исследовании ФГЭ часто используют выражения

$$j_{\phi r} = G \kappa I; \quad E_{ст} = G \kappa I / (\sigma_\phi + \sigma_t).$$

Здесь σ_ϕ — фотопроводимость. Знаменатели в выражениях для $E_{ст}$ в точности соответствуют друг другу, поскольку $(\sigma_{ed} + \sigma_{td}) \eta = \sigma_\phi$ по определению. Коэффициент G в формулах (3), (5) приобретает ясный физический смысл:

$$G = (\sigma_{ed} + \sigma_{td} + \sigma_t) E_d V_d / \hbar \omega.$$

Он определяется проводимостью, величиной локального поля и размером V_d . Эти параметры, очевидно, можно менять в относительно широких пределах примесями, отжигом, изменением температуры и другими воздействиями на кристалл.

При описании экспериментов было показано, что сигналы напряжений, обусловленных ФГЭ и локальными полями, сравнимы (см. (1)). Правая часть равенства (1) обусловлена пиро- и ФГ-эффектами; если

учитывать только ФГЭ; то ее надо умножить на коэффициент 2. Аппроксимируя форму импульса к прямоугольной и учитывая пропорциональность напряжения на кристалле дипольному моменту ql локальных объемов, отмеченный выше факт можно выразить приближенным равенством $q_{\pi}l_{\pi}N_{\pi} \approx q_{\phi}l_{\phi}N_{\phi}$ (q — заряд, l — перемещение заряда, индексы ϕ и π относятся к свободным и связанным зарядам). Заменяя N_{ϕ} и N_{π} их значениями $N_{\phi} = t_{\pi}\kappa I/\hbar\omega$, $N_{\pi} = \tau_{\pi}\kappa I/\hbar\omega$, получим

$$q_{\pi}l_{\pi} \approx q_{\phi}l_{\phi}t_{\pi}/\tau_{\pi}. \quad (6)$$

В наших экспериментах, очевидно, выполняется условие $t_{\pi} \gg \tau_{\pi}$, тогда из (6) следует, что в дрейфовые токи перекачивается только незначительная часть энергии, затраченной на возбуждение локальных полей. Величина $q_{\pi}l_{\pi}/q_{\phi}l_{\phi}$ есть отношение квантовых выходов двух рассматриваемых эффектов.

Экспериментальное значение τ_{π} можно, очевидно, определить, воздействуя на кристалл импульсом малой длительности $t_{\pi} \ll \tau_{\pi}$; отклик от локальных полей должен в таком случае длиться время, сравнимое с τ_{π} . В работе [5] при $t_{\pi} = 10^{-11}$ с длительность отклика 10^{-9} с. Используя эту величину в качестве τ_{π} и длительность $t_{\pi} = 30$ нс, из (6) получим $q_{\pi}l_{\pi}/q_{\phi}l_{\phi} \approx 30$. Экспериментальное значение l_{ϕ} в расчете на поглощенный квант составляет не более 0,1 нм [1]. Подставляя это значение в написанное выше равенство и полагая $q_{\pi} \approx q_{\phi}$, найдем оценку размера области, занимаемой полем, $l_{\pi} \approx 3$ нм.

Равенство (6) при условии $t_{\pi}/\tau_{\pi} > 1$ практически однозначно связывает ФГЭ с дрейфом в локальных полях. Для написания (6) достаточно предположения о локальности источников сравниваемых сигналов.

Принимая предположение о локальности источников, возбуждающих в кристалле дополнительное давление P_g , можно выяснить природу локальных полей. Данные по пьезоотклику в чистых кристаллах свидетельствуют о превышении P_g над $P_{\Delta T}$ в 2 раза: $P_g/P_{\Delta T} = 2$. Из одинаковой зависимости P_g и $P_{\Delta T}$ от количества поглощенных квантов их отношение должно сохраняться и для микроскопической области, включающей объем V_{π} , $(P_g/P_{\Delta T})_{\pi} = 2$. Учитывая, что деформация, обуславливающая $(P_g)_{\pi}$, вызвана давлением P_{π} , действующим лишь короткое время, можно написать неравенство $P_{\pi} \gg (P_g)_{\pi}$ и соответственно $P_{\pi} \gg (P_{\Delta T})_{\pi}$. Последнее означает, что в локальной области КПД преобразования энергии поглощенного кванта в давление значительно выше, чем при тепловом механизме (надо учитывать, что речь идет только о направлениях, параллельных оси C). Поэтому следует ожидать, что в области, поглотившей квант света, развивается большое пьезоэлектрическое поле $g_{\pi}P_{\pi} = E_{\pi}$. Если проделанную выше процедуру применить для экспериментальных величин $g(P_g + P_{\Delta T})$ и ФГ-отклика, то найдем оценку $g_{\pi}P_{\pi}l_{\pi} = E_{\pi}l_{\pi} \gg (E_{\phi})_{\pi}l_{\phi} = q_{\phi}l_{\phi}$, которую уже получали в виде $q_{\pi}l_{\pi}/q_{\phi}l_{\phi} = t_{\pi}/\tau_{\pi}$. Нами проведено сравнение абсолютных значений; учет же знаков показывает, что E_{π} противоположно $(E_{\phi})_{\pi}$. В легированных кристаллах может происходить более быстрая релаксация деформаций и член P_g будет мал. Поэтому в них величины и знаки локальных полей могут быть определены только из (6).

В предложенной модели возбуждение полей происходит вследствие поглощения локальными объемами неравновесной доли энергии электронов. Если кристалл находится в равновесии с тепловым излучением, в ансамбле возбужденных тепловыми фотонами электронов имеются и «горячие», и «холодные» электроны. Первые нагревают, а вторые охлаждаются локальные объемы. Учитывая распределение энергии по частицам, можно показать, что энергия, отданная на нагрев, возвращается к системе частиц при охлаждении. Деформации, пиро- и пьезополя, возбужденные «горячими» и «холодными» частицами, должны быть разного знака. Вследствие этого усредненные по объему кристалла дефор-

мация, пиро- и пьезополя, дрейфовый (т. е. ФГ) ток будут равны нулю. Таким образом, рассмотренная модель ФГЭ не противоречит второму закону термодинамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glass A. M., Von der Linder D., Negran T. Y. High-voltage bulk photovoltaic effect and photorefractive process in LiNbO_3 // *Appl. Phys. Lett.*—1974.— V. 25.— P. 233.
2. Белиничер В. И., Стурман Б. И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии // *УФН.*—1980.— Т. 130, вып. 3.
3. Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Пугачев А. М. Исследование вклада горячих электронов в процессы переноса в кристаллах LiNbO_3 // *ФТТ.*—1985.— Т. 29, вып. 3.
4. Glass A. M., Auston D. H. Excite state dipole moments of impurities in polar crystals // *Opt. Commun.*—1972.— V. 5, N 1.— P. 45.
5. Auston D. H., Glass A. M., Ballman A. A. Optical rectification by impurities in polar crystals // *Phys. Rev. Lett.*—1972.— V. 28, N 14.— P. 897.
6. Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Пугачев А. М. Фотоиндуцированное усиление квантового выхода фотогальванического эффекта в LiNbO_3 // *ФТТ.*—1985.— Т. 27, вып. 6.
7. Chen F. S. Optically induced change of refractive indices in LiNbO_3 and LiTaO_3 // *Appl. Phys.*—1969.— V. 40.— P. 3388.
8. Леванюк А. П., Осипов В. В. К теории фотоиндуцированного изменения показателя преломления // *ФТТ.*—1975.— Т. 17, вып. 12.
9. Леванюк А. П., Осипов В. В. Механизмы фоторефрактивного эффекта // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*—1977.— Т. 41, № 4.
10. Fridkin V. M. The possible mechanism for the bulk photovoltaic effect and optical damage in ferroelectrics // *Appl. Phys.*—1977.— V. 13.— P. 357.
11. Акустические кристаллы/Под ред. М. П. Шаскольской.— М.: Наука, 1982.
12. Бломберген Н. Нелинейная оптика.— М.: Мир, 1966.

Поступила в редакцию 21 января 1988 г.

УДК 537.311.1

В. А. ГУСЕВ, В. А. ДЕТИНЕНКО, А. П. СЕДЕЛЬНИКОВ

(Новосибирск)

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИЛЛЕНИТОВ ГЕРМАНИЯ К ОТЖИГУ В ВАКУУМЕ

Физические свойства монокристаллов силленитов германия и кремния интенсивно изучаются в течение последних лет, что обусловлено достаточно широким их применением в электрооптических устройствах. Для улучшения характеристик приборов, создаваемых на основе указанных соединений, расширения динамического диапазона и лучшего согласования с конкретными условиями важно знание устойчивости параметров материала к термическому воздействию. В работах [1, 2] было обнаружено, что в кристаллах силленитов германия и кремния при отжиге как в вакууме, так и в кислороде происходит изменение оптических и фотоэлектрических свойств, возникают, в частности, новые центры рекомбинации, связанные с нарушением стехиометрии по кислороду V_o . Отжиг образца в вакууме приводит к уменьшению его веса, что в первую очередь обусловлено изменением количества в нем атомов висмута [3]. Цель данной работы — изучение изменений стехиометрии кристаллов силленитов германия при термическом воздействии и взаимосвязи этих явлений с люминесцентными свойствами материала. Проводились эксперименты и по определению изменения веса образцов в результате вакуумного отжига и измерению их фотолюминесценции (ФЛ).

В экспериментах использовались монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, выращенные по методу Чохральского из расплава окислов Bi_2O_3 и GeO_2 стехиометричного состава. Образцы ориентации (111) размером $1 \times 10 \times 10$