

ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 535.12 : 537.226.33

И. Ф. Канаев, В. К. Малиновский, А. В. Новомлинцев, А. М. Пугачев
(Новосибирск)

ПРИРОДА ОГРАНИЧЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗРЕШЕНИЯ
ПРИ ЗАПИСИ ГОЛОГРАММ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3^*

Выяснено, что в кристаллах LiNbO_3 амплитуда фотоиндуцированных голографических решеток сильно снижается при уменьшении расстояния между максимумами интерференции. Доказывается, что это связано с макроскопическими дефектами структуры, играющими большую роль в процессах переноса зарядов. Дефектные области, поглощая свет, обеспечивают кристалл свободными зарядами и являются местами как истока, так и стока зарядов. Расстояния между стоками ограничивают пространственное разрешение голографической решетки. Из-за нарушения дефектами спонтанной поляризации образуется сеть потенциальных барьеров. Барьеры ограничивают и асимметризируют диффузионный и дрейфовый переносы. Предлагается модель, связывающая фотогальванический ток в «однородных» сегнетоэлектриках с макроскопическими неоднородностями.

Введение. Исследуя дифракционную эффективность голограмм, записываемых в LiNbO_3 , мы обнаружили удивительную особенность, которая не согласуется с распространенными в настоящее время представлениями о фоторефракции в LiNbO_3 : плохую разрешающую способность. Например, в чистых образцах записи голограммы практически не происходит при шаге между максимумами интерференции $\Lambda \leq 0,5$ мкм. К записи голограмм в сегнетоэлектрических кристаллах, как известно, причастны фотогальванический (ФГ) и диффузионный токи [1—3]. Отсутствие записи при $\Lambda \approx 0,5$ мкм по существующим теориям могло бы означать очень большую ($\geq 0,5$ мкм) длину диффузионного или фотогальванического пробега фотовозбужденных электронов. Однако даже самые верхние оценки дают длину фотогальванического переноса на порядки меньшую 0,5 мкм.

Полагаем, что плохую разрешающую способность можно связать с крупнозернистостью в строении кристалла. Такое объяснение традиционно для многих фоторегистрирующих сред. Фоторефрактивные сегнетоэлектрические кристаллы в литературе представлены в основном как однородные среды с микроскопическими дефектами типа одиночных вкраплений чужеродных атомов.

Анализ имеющихся данных [4] приводит к выводу, что ФГ-ток следует связывать с макроскопическими неоднородностями. Предполагается, что в кристалле существует пространственная дефектная сеть (*D*-сеть), ячейки которой являются более или менее идеальными кристаллами, а элементы сети

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 96-02-16202-а).

Номер образца	Тип кристалла	χ ($\lambda = 486$ нм), см^{-1}	L_0 , см
1	LiNbO ₃ номинально чистый	0,02	0,3
2	LiNbO ₃ номинально чистый, отожженный в вакууме	0,5	0,7
3	LiNbO ₃ : Fe (0,1 вес.%)	4	0,03
4	LiNbO ₃ : Fe (0,07 вес.%), отожженный в атмосфере H ₂ (600 °С, 15 мин)	10	0,3

Примечание: χ — коэффициент поглощения на длине волны λ ; L_0 — толщина образца.

представляют разнообразие по форме (нитевидные, плоскостные) нарушения структуры.

Обсуждаются конкретные механизмы воздействия макроскопических (но много меньших длины световой волны) дефектов структуры в сегнетоэлектрических кристаллах на процессы переноса зарядов.

Эксперимент. Исследовались чистые и легированные Fe и Cu образцы кристаллов LiNbO₃. Экспериментальные данные на рис. 1—4 получены на образцах, приведенных в таблице.

Соблюдались условия электрически закороченного кристалла (образец размещался в кювете с водой). Сечение пучков, удлиненное в направлениях, параллельных z , перекрывало образец от грани до грани. В случае тонких образцов ($\leq 0,6$ мм) условия электрического замыкания считались выполненными при облучении пучками с диаметром, превышающим толщину кристалла в 5—10 раз.

Для расширения диапазона периодов решетки применялись схема записи отражательных голограмм во встречных пучках ($\Lambda = 0,244$ мкм) и схема записи пропускающих голограмм ($0,4 \leq \Lambda \leq 5$ мкм). В первой схеме исследовались образцы z -срезов, а во второй — x - и y -срезов. Толщины кристаллов (L_0) подбирались такими, чтобы выполнялись условия $L_0 \Delta n_m < \lambda$ (Δn_m — максимальное изменение показателя преломления под действием облучения, λ — длина волны облучения). При выполнении этого условия не возникает фотоиндуцированного рассеяния [5] (т. е. реализуется случай взаимодействия двух пучков) и исключается неоднозначность при сопоставлении результатов,

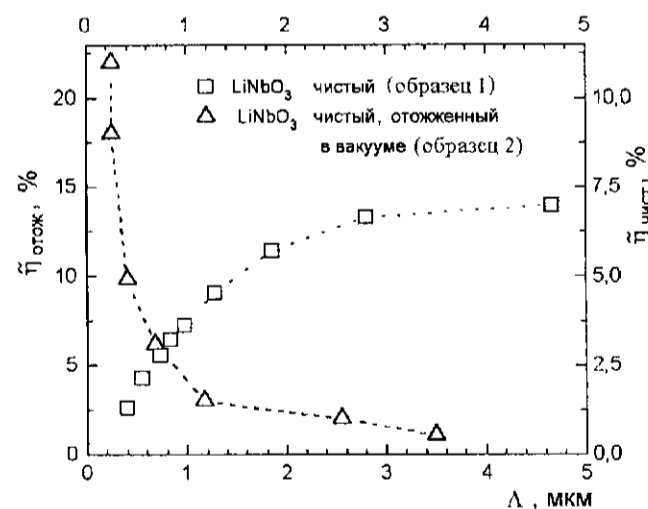


Рис. 1. Зависимость дифракционной эффективности ($\tilde{\eta}$) от шага решетки (Λ) в номинально чистом и отожженном в вакууме образцах LiNbO₃

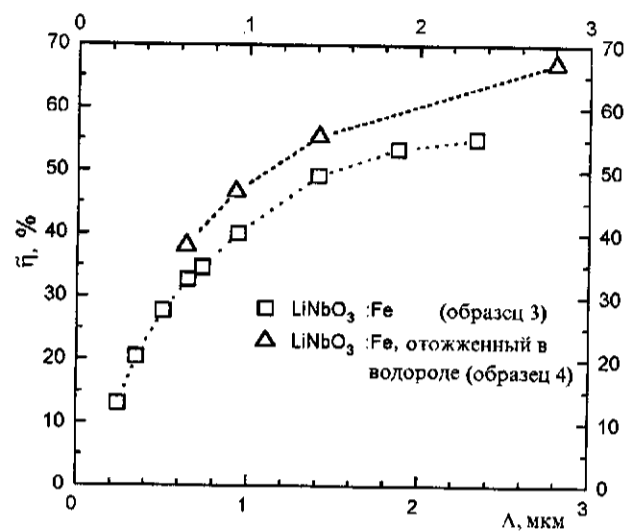


Рис. 2. Зависимость дифракционной эффективности ($\tilde{\eta}$) от шага решетки (Λ) в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, отожженном в атмосфере водорода

полученных в разных схемах. Для приведения результатов к одной толщине использовались известные формулы [2]:

$$\eta^{\text{п}} = \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n L_0}{\lambda \sin\theta}\right), \quad \eta^{\circ} = \text{th}^2\left(\frac{\pi\Delta n L_0}{\lambda}\right). \quad (1)$$

Здесь $\eta^{\text{п}}$, η° — эффективности в схемах пропускающих и отражательных голограмм.

В опытах фиксировалась интенсивность пучков на выходе из кристалла, и через некоторые интервалы времени измерялась дифракционная эффективность путем кратковременного перекрытия одного из записывающих пучков на входе. Записывающие пучки были одинаковой интенсивности ($I_{01} = I_{02} \approx 0,5 \text{ Вт/см}^2$), $\lambda = 0,488 \text{ мкм}$ с обыкновенной поляризацией пучков. Вектор записываемой решетки K параллелен оси C .

На исследуемых образцах $\eta(t)$ монотонно росла во времени и достигала некоторого стационарного значения $\eta(\infty) = \tilde{\eta}$. Ниже речь будет идти в основном об $\tilde{\eta}$.

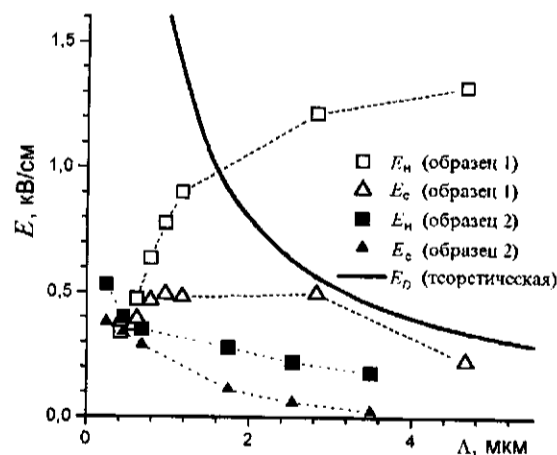


Рис. 3. Амплитуда поля сдвинутой на $\pi/2$ (E_c) и несдвинутой (E_n) решеток относительно интерференционной картины в номинально чистом и отожженном в вакууме образцах LiNbO_3

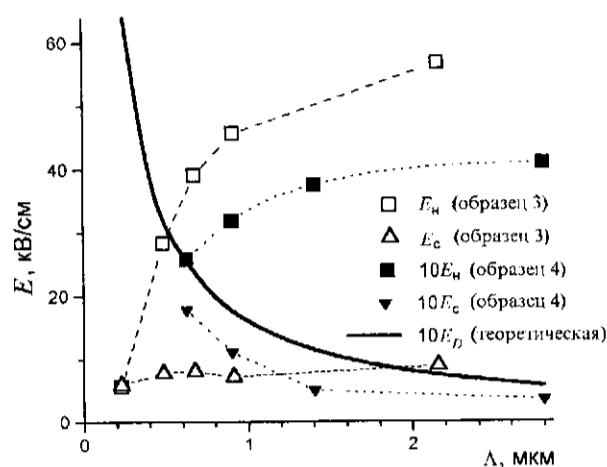


Рис. 4. Амплитуда поля сдвинутой на $\pi/2$ (E_c) и несдвинутой (E_n) решеток относительно интерференционной картины в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ и $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, отожженном в атмосфере водорода

В чистом кристалле (см. рис. 1) в области $2,5 \leq \Lambda \leq 5$ мкм $\tilde{\eta}(\Lambda)$ меняется слабо и с уменьшением Λ падает. Резкое падение $\tilde{\eta}$ происходит в области $0,5 \leq \Lambda \leq 1$ мкм. Во встречных пучках, т. е. при $\Lambda = 0,244$ мкм, проведено исследование чистых кристаллов из разных кристаллических бул, эффективность в них (в пересчете на толщину 3 мм) в пределах (0,1—1) %.

В образцах, легированных Fe (см. рис. 2), с уменьшением Λ $\tilde{\eta}$ падает, однако имеет относительно высокое значение и при минимальных Λ . На рис. 2 приведены данные, полученные на образце 3 для пропускающих голограмм и образце z-среза из той же кристаллической бул $L_0 = 0,8$ мм для отражательной голограммы (данные на графике аппроксимированы к $L_0 = 0,3$ мм). Аналогичное падение $\tilde{\eta}$ с уменьшением Λ наблюдается на легированных Si (0,1 вес. %) образцах.

При отжиге чистых кристаллов в вакууме при $T \geq 500$ °C с продолжительностью во времени, при которой заметно изменялось поглощение ($\chi \geq 0,5$ см⁻¹), $\tilde{\eta}$ растет с уменьшением Λ (см. рис. 1). Подчеркнем, что измерения проводились не только на различных, но и на одних и тех же образцах до и после отжига.

На чистых и легированных Fe образцах исследовалась запись во внешнем поле ($E \leq 20$ кВ/см). В чистых кристаллах в схеме во встречных пучках дополнительной записи по сравнению с записью без поля не наблюдалось ни в переходный, ни в стационарный моменты времени. В схеме записи пропускающих голограмм при небольших углах схождения пучков ($\approx 4^\circ$) во внешних полях запись решетки происходит. Амплитуда электрического поля решетки близка к величине приложенного поля. Легированные Fe кристаллы вследствие некоторых сложностей испытывались только в схеме во встречных пучках. В этих условиях внешнее поле приводило к записи дополнительной решетки, амплитуда которой в 3—5 раз меньше величины приложенного поля.

Как известно, в LiNbO_3 возможны сдвиговый и несдвиговый механизмы записи голограмм. В первом случае записываемая решетка оказывается сдвинутой на $\pi/2$ относительно интерференционной картины. Для определения амплитуд сдвинутой (E_c) и несдвинутой (E_n) решеток использовалась методика, описанная в [6].

В исследуемых кристаллах отношение E_c/E_n оказывается мало ($\sim 0,2$) при больших Λ и приближается к единице при минимальных Λ . При этом E_c остается практически постоянной в чистом ($E_c = 0,2—0,4$ кВ/см при изменении Λ от 5 до 0,5 мкм) и легированном Fe ($E_c = 6—5$ кВ/см) образцах. Зависимости E_c и E_n от Λ показаны на рис. 3, 4. Здесь же приведена зависимость

$E_D(\Lambda) = \frac{2\pi kT}{e\Lambda}$, предсказываемая диффузионной моделью записи сдвиговой решетки.

Работ, посвященных экспериментальному изучению зависимости η от Λ , мало. Следует подчеркнуть, что наши данные имеют много общего с результатами, приведенными в литературе. Например, в [7] приведена зависимость $\eta(\Lambda)$, полученная на образце, отожженном в атмосфере водорода. Она во всем исследованном диапазоне шага решетки Λ совпадает с теоретической кривой, дающей зависимость $\eta \sim (l/\Lambda)^2$. В [8] исследовалась серия образцов с высоким содержанием Fe, где амплитуда поля голографической решетки ($E = (E_c^2 + E_n^2)^{1/2}$) с уменьшением Λ падает так же сильно, как и на аналогичных наших образцах.

Обсуждение. I. Запись голограмм в сегнетоэлектриках связывают с возникновением электрических полей, генерируемых фотогальваническими, диффузионными и дрейфовыми токами (j_ϕ, j_D, j_a): $j_\phi = \beta \chi I$, $j_D \sim \frac{dI}{dx}$, $j_a = \gamma \chi I$. Здесь β, γ, χ — коэффициенты фотогальванический, фотопроводимости и поглощения соответственно.

При малых длинах переноса заряда ($r_\phi, r_D, r_a \ll \Lambda$) свободные неравновесные (фотовозбужденные) электроны повторяют гармоническое распределение интенсивности (I) интерференционной световой картины. Пространственные распределения токов j_ϕ, j_a совпадают с распределением I . Диффузионный ток сдвинут на четверть периода, так как пропорционален градиенту интенсивности. Если $j_\phi, j_a \sim \cos(Kx)$, то $j_D \sim \sin(Kx)$, где $K = 2\pi/\Lambda$. О токах j_ϕ и j_a говорят как о локальных механизмах отклика, j_D обеспечивает нелокальный сдвиговый механизм записи.

Поле, наводимое ФГ-током, зависит только от постоянных величин: $E_\phi = \beta/\gamma$. Это справедливо для записи светового пятна (случай облучения одним пучком), а также записи голограмм в закороченном кристалле [3]. В соответствии с этим эффективность $\tilde{\eta}(\Lambda)$ не должна падать с уменьшением Λ , как это наблюдается в опытах. Происходит ее сильное падение в кристаллах, легированных Fe (см. рис. 2), в которых принято считать, что запись голограмм в основном обусловлена фотогальваническим током.

Величина диффузионного поля зависит от шага решетки [9]: $E_D \sim kT/\Lambda$. К такой зависимости близки данные по E_c на отожженных образцах (см. рис. 1, 3), но по величине они много меньше E_D во всем интервале углов записи.

Ожидаемый модельный результат несколько изменится, если длины переноса r_ϕ, r_D, r_a большие. Однозначное представление имеется для случая диффузионного переноса заряда. Величина E_D будет зависеть от разности $(\Lambda - r_D)$. Ожидается следующий характер зависимости [3]: $\tilde{\eta}_D(\Lambda)$ с уменьшением Λ сначала растет (квадратично при выполнении условия $r_D \ll \Lambda$); максимум достигается при $\Lambda = r_D$, а в области $r_D > \Lambda$ эффективность падает. Подобных зависимостей для E_c в опытах не наблюдается.

В литературе описаны модели, в которых большая роль в процессах ФГ-эффекта, диффузии и дрейфа носителей отводится «горячим» (нетермализованным) электронам [3]. Предполагается, что величина диффузионного поля должна быть в T^*/T раз больше, чем в классической диффузии. Здесь T^* — средняя температура электрона в «горячем» состоянии, а T — в термализованном. Такое предположение еще больше не согласуется с экспериментальными данными.

В моделях длиной переноса r_ϕ тоже варьируют, но в меньшем диапазоне. По экспериментальным оценкам, сделанным еще в [10], средняя длина переноса r_ϕ равна одному ангстрему. Однако если учесть малый квантовый выход эффекта, r_ϕ может достигать сотен ангстрем [3]. Такие длины, как следует из обстоятельных численных расчетов (с апелляцией к результату в слабо легированных Fe кристаллах) [11], приводят к возникновению сдвиговой компоненты, рождаемой ФГ-током (распределение ФГ-тока сдвигается относитель-

но интерференционной картины). В этой модели с уменьшением Λ должна расти сдвиговая компонента. Другой механизм записи сдвиговых голограмм за счет ФГ-тока предложен в [6]. Он основан на том, что перераспределение заряда, производимое ФГ-током, из-за изменения зарядового состояния примесей пространственно модулирует коэффициент β . За счет этого генерируется дополнительный, промодулированный по пространству ФГ-ток. Он обеспечивает запись решеток с такими же характеристиками, как при диффузионном токе.

Мы видим большую несогласованность экспериментальных данных с существующими диффузионными моделями. Эта несогласованность усугубляется тем, что поле E_c может частично или полностью наводиться ФГ-током. Резкое падение (и тем более исчезновение) $\tilde{\eta}$ с уменьшением Λ не объясняется в рамках существующих моделей ФГ-эффекта.

В основу моделей фоторефрактивного эффекта положены известные апробированные представления, противоречия с экспериментом могут быть связаны с несоответствием каких-то реальных свойств кристалла предполагаемому. Неправильным, не соответствующим реальности является, на наш взгляд, предположение об однородности кристаллов. Считается, что дефекты распределены равномерно в виде одиночных микроскопических образований типа примесного атома. В моделях ФГ-эффекта [3] предполагается, что потенциал, связанный с возникновением дефекта, локализован в микроскопической области пространства атомного масштаба. Этот потенциал через фотогальванический тензор β_{ijk} обладает симметрией, которая определяется коллективным взаимодействием собственных (непримесных) атомов. Малые масштабы локализации потенциала позволяют применить идеи квантовой механики и найти неклассические способы генерации ФГ-токов. Новые экспериментальные факты из [4] вместе с другими данными приводят к выводу о том, что ФГ-ток в «однородных» кристаллах может быть связан с макроскопическими неоднородностями. Ниже мы попытаемся обосновать такую возможность более детально, предполагая, что в кристаллах LiNbO_3 существуют макроскопические дефекты.

II. Будем считать, что в кристалле имеется пространственная сеть дефектов, определение которой дано во введении. Пусть свет поглощается только элементами D -сети: они являются поставщиками свободных электронов, а также областями, где свободные электроны могут рекомбинировать. Ячейки D -сети, представляющие собой объемы со структурой, близкой к идеальной, свет не поглощают. Диффузионные токи в таком случае следуют из соотношения

$$J_d \sim \nabla \chi I = I \nabla \chi + \chi \nabla I, \quad (2)$$

которое показывает новые возможности проявления процессов диффузии в фоторефракции. Во-первых, понятно, что диффузия может вообще не давать вклад в запись голограмм. Наведенные диффузией поля E_D будут оконтуривать элементы D -сети. Имеется возможность записи несдвиговой решетки за счет первого члена в (2). Этот вклад определяется не величиной поля E_D , а изменением Δn , связанным с перезарядкой дефектов, которая появится при диффузионном переносе электронов. Запись сдвиговой решетки определяется вторым членом, которым обычно описываются диффузионные токи при однородном χ . При неоднородном χ транспорт электронов может быть разрешен в основном по дефектным каналам, т. е. элементам D -сети. В направлениях, в которых размеры дефекта очень малы (по сравнению с $\Lambda/2$), диффузионный ток незначителен вследствие небольшого падения интенсивности на этом размере (т. е. из-за малости величины $\text{grad} I$). Диффузия зарядов по каналам приводит к возникновению неоднородных полей E_D , локализованных в ближайших окрестностях каждого канала. Периодическая составляющая среднего действующего диффузионного поля при этом может быть очень мала. Его величина зависит от многих факторов, в частности, от количества неоднородностей (т. е. размера ячейки D -сети), их пространственной ориентации и

протяженности. В сегнетоэлектрических кристаллах структурные неоднородности изменяют поляризацию, вследствие чего образуются электрические потенциалы. Их мы учтем при выяснении процессов диффузии, описываемых первым членом уравнения (2), за счет которого возможны большие диффузионные токи.

Как можно понять из многочисленных работ, в частности с подробным теоретическим расчетом [12], одиночный атом примеси вносит искажение в десять и более периодов атомного потенциала кристаллической решетки. Это означает, что возмущение, т. е. отклонение от идеального строения, происходит в объеме, намного превышающем объем близлежащих сил одного атома. Следовательно, изменения спонтанной поляризации ΔP_s занимают макроскопический объем (несколько периодов кристаллической решетки).

Существует, по-видимому, характеристика, показывающая изменение ΔP_s при том или ином способе создания дефекта. Будем для примера создавать дефект самым сильным способом: убирать последовательно собственные атомы кристалла в области идеальной структуры. Ясно, что удаление одного собственного атома изменит P_s в точке нахождения атома на конечную величину, $\Delta P_s < P_s$. Для того чтобы изменить ΔP_s до максимальной величины (равной P_s), необходимо убрать из объема все атомы одной элементарной ячейки кристалла, поскольку они определяют P_s ячейки и всего кристалла, сложенного из таких ячеек. Мы приходим к выводу, что при одноатомном дефекте изменения ΔP_s занимают объем макроскопических размеров и величина ΔP_s может быть мала. Чтобы сделать большие ΔP_s , необходимы сильные изменения многих соседних периодов решетки, что возможно при относительно близком размещении одноатомных дефектов. Преимущество макроскопических дефектов в плане влияния на процессы диффузии заключается в том, что они могут обеспечить относительно высокие потенциальные барьеры (выше энергии термализованных электронов). Потенциал, наводимый изменением ΔP_s , определяется произведением $l_d \Delta P_s / \epsilon$, где l_d — толщина дефекта (вдоль z). Для LiNbO_3 $l_d \Delta P_s / \epsilon$ равна 1 В при $l_d \approx 30$ нм и $\Delta P_s \approx P_s$ (при одинаковых проницаемостях дефекта и кристалла). В теориях, описанных в [3], предполагается, что асимметричный потенциал в 1, 2 В локализован в области в 50—100 раз меньшей.

Для количественных оценок необходимо ввести конкретное пространственное распределение макроскопических дефектов. Положим, что это распределение подобно тому, которое имеется в керамике, спрессованной из мелких кристаллов. Макроскопическими дефектами являются границы между кристаллическими зернами. Будем считать, что зерно в выращенном кристалле имеет очень близкую или одинаковую ориентацию P_s и существуют многочисленные разрывы границ (участки, где зерна соединены без нарушения структуры). Двигающийся вдоль оси z заряд пересечет $N_z = \frac{l_k}{l_z + l_d}$ границ (потенциальных барьеров), здесь l_z — средний размер зерна (ячейки D -сети); l_d — толщина граничного слоя (элемента D -сети); l_k — толщина кристалла вдоль оси z . Это равносильно тому, что в кристалле поперек оси z имеется N_z неоднородных слоев толщиной l_d с расстоянием между ними, равным l_z . В этих слоях имеются дыры, количество и размеры которых зависят от многих параметров (типа и количества примесей, условий выращивания). Дефектный слой может состоять лишь из конечного числа дефектных островков. Для лучшего сопоставления реальной структуры со слоистой граничной области, имеющие наклон к оси z , можно проецировать на дефектный слой, к которому примыкает эта область. Наличие дыр приводит к тому, что часть зарядов может продвигаться в направлениях $\pm z$ по путям, не пересекающим потенциальные барьеры. Суммарная площадь этих путей (усредненная по сечениям кристалла поперек z в разных точках z) будет определять площадь S_D протекания дрейфового и диффузионного токов в условиях без барьеров. Площадь S_Φ характеризует сечение, где выполнены условия протекания ФГ-тока (пути движения через барьер). В общем случае $S_D + S_\Phi$, по-видимому, меньше площади

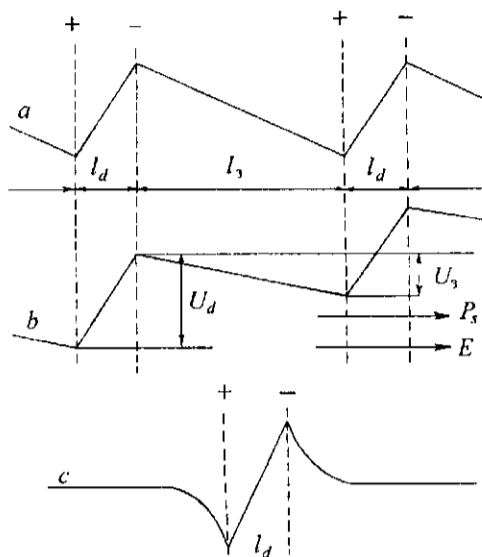


Рис. 5. Распределение электрического потенциала (*+, → — заряды поляризации):
 а — случай дефектных (l_d) и недефектных (l_n) слоев с бесконечными площадями; б — то же во внешнем поле; в — случай дефекта с малой площадью

сечения кристалла, поскольку есть пути (с каким-то количеством барьеров) с плохими условиями для протекания как дрейфового, так и ФГ-тока.

В идеальной ситуации, когда плоскости дефектов непрерывны и чередуются с недефектными плоскостями и среднее действующее в кристалле поле равно нулю, распределение потенциала, обусловленного модуляцией P_s , показано на рис. 5, а. Одиночные островки дефектов дают более локализованное распределение (рис. 5, в). Здесь все силовые линии поля могут быть замкнуты на зарядах, окаймляющих дефектную область. Часто предполагается, что поля, связанные с нарушениями поляризации, компенсируются зарядами проводимости. Это, по-видимому, возможно только в случае, когда из единицы объема кристалла для компенсации удаляется небольшое количество носителей. При наличии N дефектных плоскостей может потребоваться удаление такого количества зарядов из недефектных областей, которое приведет к изменению поляризации внутри этих областей. Поэтому следует полагать, что компенсация производится зарядами дефектной области. При этом компенсирующие заряды приближаются к недефектным плоскостям (на расстояния, определяющиеся радиусом экранировки). При большой толщине дефектной области (l_d больше радиуса экранирования) на ее $\pm z$ -торцах сосредоточатся заряды разного знака; вместо одного барьера $l_d \Delta P$ образуются два $l_{+z} \Delta P$, $l_{-z} \Delta P$ с меньшей толщиной $l_{+z} + l_{-z} < l_d$ (здесь $l_{\pm z}$ — расстояние между зарядами поляризации и компенсации).

Во многих широко известных в физике явлениях механизм фотогенерации направленных токов связывают с градиентом концентрации носителей вдоль направления тока (концентрационный диффузионно-дрейфовый механизм [13]). Электродвижущей силой является диффузия. В «однородных» сегнетоэлектриках соответствующего распределения концентрации по длине кристалла нет. Однако концентрационная диффузионно-дрейфовая модель применена для объяснения ФГ-тока в сегнетоэлектрических кристаллах ZnS со слоистой структурой [14]. Доказывается, что электрическое поле, вызванное модуляцией поляризации, меняет (в разных направлениях) энергетические уровни валентных зон сегнето- и несегнетоэлектрических слоев. В результате основные носители зарядов оказываются разными (либо дырки, либо электроны). Образуется специфическая цепочка последовательно соединенных $p-n$ -переходов, передвигающая фотовозбужденные носители в зависимости от их

знака в $\pm z$ -направлениях. С таким объяснением выражают согласие авторы многих работ, но при этом добавляют, например, в [1, 3], что модель применима только для слоистых сегнетоэлектрических структур. Некоторые модельные разработки ФГ-тока в слоистых структурах имеются в [15]. Пример на ZnS приведен здесь для того, чтобы напомнить, что модели ФГ-явления, основанные на диффузионно-дрейфовом механизме, имеются, они признаны и следует выяснить их применимость к так называемым однородным сегнетоэлектрикам. Выше показано, что такие сегнетоэлектрики в плане модуляции спонтанной поляризации могут быть отнесены к слоистым.

Будем рассматривать случай, когда основными носителями остаются электроны, дефектный слой представляет собой диэлектрик, P_s которого равна нулю, диэлектрические проницаемости дефектного ϵ_d и недефектного ϵ_s слоев разные, толщины дефектных слоев меньше недефектных: $l_d < l_s$, поглощение света происходит только в дефектном слое, заряды поляризации остаются некомпенсированными.

Рассмотрим идеальную ситуацию, когда плоскости дефектов непрерывны (их сечения поперек z равны сечению кристалла) и среднее вдоль z поле равно нулю. Последнее означает равенство нулю потенциала на слое $l_s + l_d$:

$$E_s l_s \epsilon_s + E_d l_d \epsilon_d = U_s + U_d = 0. \quad (3)$$

Действующие в дефектном и недефектном слоях поля E_d , E_s должны подчиняться условию

$$(P_s - \Delta P_s) + \epsilon_s E_s = P_s + \epsilon_s E_s.$$

Поскольку мы считаем, что спонтанная поляризация дефектного слоя ($P_s - \Delta P_s$) равна нулю, то

$$\epsilon_d E_d = P_s + \epsilon_s E_s. \quad (4)$$

Из (3) и (4) найдем

$$E_s = -\frac{P_s l_d}{\epsilon_s (l_d + l_s)}, \quad E_d = \frac{P_s l_s}{\epsilon_d (l_d + l_s)}. \quad (5)$$

Потенциальные барьеры U_s , U_d ($U_s = -U_d$) препятствуют выходу темновых свободных зарядов из области $l_s + l_d$, если энергия теплового движения носителей $kT \ll |U_{s,d}|$. Фотовозбужденные электроны могут быть переброшены через барьер за счет двух факторов: большой начальной энергии $kT > |U_{s,d}|$ и локализации исходной концентрации носителей в области короткого по длине барьера l_d . Первый фактор определяет большую длину диффузионного переноса в начальные моменты времени свободного состояния электрона, что обеспечивает большую вероятность переброса через короткий (l_d) барьер. Последнее обеспечивается и вторым фактором, но по причине различия градиентов концентрации; в область длинного барьера (l_s) электроны приходят за счет диффузии, их концентрация и соответственно градиент концентрации значительно меньше, чем в области l_d . Это обеспечивает различие, можно сказать, виртуальных термодинамических потенциалов диффузии $E_{D_s} l_s$, $E_{D_d} l_d$ в зонах l_s и l_d , $E_{D_d} l_d > E_{D_s} l_s$. При этом $E_{D_s} l_s < |U_{s,d}|$. Разница числа электронов, переброшенных через короткий и длинный барьеры, обеспечивает ФГ-ток. Количественно асимметрия переброса через длинный и короткий барьеры включена в параметр φ , называемый квантовым выходом ФГ-тока.

Физическую схему генерации ФГ-тока легко понять, рассматривая не распределение потенциала, а распределение полей (рис. б). Фотовозбужденные электроны за счет диффузии выходят из зоны l_d направо и налево. Налево поток электронов может быть больше из-за действующего в зоне l_d поля. Этот поток возвращается назад полем, действующим в зоне l_s . Электроны, выброшенные из l_d направо, уходят под действием поля E_s в соседнюю дефектную

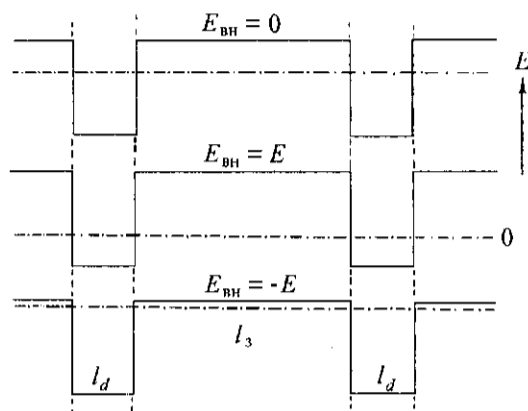


Рис. 6. Распределение локальных полей в закороченном кристалле ($E_{\text{вн}} = 0$) и при наличии внешних полей $\pm E$ (штрихпунктирные линии — нулевые уровни)

зону. Работа электродвижущих сил диффузии выражается в перебросе электронов через потенциал U_d . За счет направленного потока электронов в кристалле наводится поле E и соответствующий потенциал EL_{κ} . При этом величины локальных барьеров U_3 , U_d меняются, причем U_d растет, а U_3 падает (рис. 5, б). Ясно, что при каком-то значении $E = E_{\Phi}^*$ между U_3 и U_d наступит различие, при котором диффузионные потоки в $\pm z$ -направлениях симметризируются. Один из упрощенных вариантов обращения ФГ-тока в нуль заключается в компенсации поля E_3 , т. е. при

$$E_{\Phi}^* = -E_3 = \frac{P_s l_d}{\varepsilon_3 (l_d + l_3)}. \quad (6)$$

Как видно из рис. 6, на выброшенные из зоны l_d электроны при этом не действует поле, вероятности ухода электронов на соседние слои l_d и возвращения назад одинаковы. При этом будем считать, что вероятности выброса фотовозбужденных электронов из зоны l_d вправо и влево одинаковы.

Темновой ток при наличии идеальных барьерных слоев тоже должен проявлять нелинейность и асимметричность в $\pm z$ -направлениях. Ясно, что он близок к нулю в полях $E \leq E_3$, E_d . Его зависимость становится линейной при $E \geq E_d$ для одного и $E \geq E_3$ для другого знака приложенного поля. В сегнетоэлектриках наблюдается асимметрия темновой проводимости [16].

Поле E_{Φ}^* будем называть виртуальным ФГ-полем, его можно представить в виде

$$E_{\Phi}^* = \frac{P_s l_d N_z}{\varepsilon_3 (l_d + l_3) N_z} = \frac{P_s L_d}{\varepsilon L_{\kappa}}. \quad (7)$$

Здесь L_d — суммарная толщина дефектных слоев; L_{κ} — толщина кристалла. Видно, что виртуальное поле E_{Φ}^* может служить показателем качества кристалла, его величина пропорциональна уменьшению поляризации. Действительно, усредненную по объему поляризацию \tilde{P}_s можно получить из выражения $\tilde{P}_s = P_s - P_s L_d / L_{\kappa}$. Вывод несколько неожиданный, но его физическая суть понятна: оптимальные условия возникают при чередовании дефектных и недефектных слоев с определенными толщинами, что достигается нарушением поляризации в относительно большом объеме. Этот объем, конечно, не должен быть равным объему кристалла. Непосредственное участие в ФГ-эффекте принимает не поляризация P_s , а поле P_s / ε . Если в дефектных слоях происходит компенсация поля на толщинах $l_d^{\pm} = l_d - (l_+ + l_-)$, то действующие в барьерах

поля уменьшаются в среднем на величину $(L_k - L_d^0)/L_k$ (здесь L_d^0 — суммарная толщина областей, в которых нет поля). Учитывая это, можно представить (7) в виде

$$E_\Phi^* = \frac{P_s L_d (L_k - L_d^0)}{\epsilon L_k^2}. \quad (8)$$

Здесь L_d , как и ранее, представляет суммарную толщину дефектных слоев, в которых имеются потенциальные барьеры. Видно, что E_Φ^* не может быть больше поля спонтанной поляризации $E_s = P_s/\epsilon$. Этот вывод естествен в рамках моделей, опирающихся на свойства сегнетоэлектриков. В моделях, привлекающих потенциалы с микроскопической локализацией, такого ограничения нет. В этих моделях ФГ-ток остается постоянным при любых (меньше атомных) внешне приложенных или наведенных полях. Имеется еще одно принципиальное различие. В доказательствах «баллистического» ФГ-тока [3] асимметричный потенциал примесного центра аналогичен потенциалу, изображенному на рис. 5, с. Предполагается, что ФГ-ток создается электронами, отраженными от потенциального горба (барьера). Мы предполагаем обратное: ФГ-ток образуют электроны, переброшенные через потенциальный барьер, расположенный на примесном слое. Различие предположений отражается на знаке ФГ-тока и наведенного им поля. В наших объяснениях есть согласованность знаков с экспериментально наблюдаемыми.

Как показано выше, высота барьеров, а следовательно, и величина ФГ-тока зависят от наведенного или приложенного поля E . Положим зависимость j_Φ от поля линейной:

$$j_\Phi = \beta \chi I = \beta^* (E_\Phi^* - E) \chi I.$$

Здесь $\beta = \beta^* (E_\Phi^* - E)$ представляет экспериментально определяемый коэффициент ФГ-тока. В процессе обсуждения мы уже выяснили, что он зависит от квантового выхода φ , площади протекания S_Φ и поля. В условиях закороченного кристалла ($E = 0$)

$$j_\Phi = \beta^* E_\Phi^* \chi I.$$

Если в дефектных плоскостях имеются разрывы и S_Φ стремится к нулю, то j_Φ тоже будет падать до нуля. В незакороченном кристалле при достижении стационарного состояния $j_\Phi = 0$, и если $S_\Phi = S_k$, то наведенное поле равно виртуальному E_Φ^* . При отличии от нуля сечения проводимости S_D стационарное состояние найдем из условия $j_\Phi = \sigma E_\Phi$:

$$\beta^* (E_\Phi^* - E_\Phi) \chi I = \sigma E_\Phi = \gamma \chi I E_\Phi,$$

$$E_\Phi = \frac{\beta^*}{\beta^* + \gamma} E_\Phi^*.$$

Здесь предполагается, что фотопроводимость $\sigma = \gamma \chi I$ больше темновой. Коэффициент β^* , как мы видим, теперь имеет понятный физический смысл; он, как и γ , является коэффициентом фотопроводимости. Однако β^* в отличие от γ определяет фотопроводимость по областям кристалла, где имеется густая сеть анизотропных, подчеркнем, одинаково ориентированных потенциальных барьеров. Поскольку большинство элементов D -сети имеют ненулевую проекцию на оси x, z , то существует и сеть барьеров с полями, направленными поперек z . В результате хаотической направленности полей (в x, y -плоскости) в дефектах ФГ-ток $j_{\Phi, x, y}$ должен отсутствовать. Эксперименты показывают положительный результат: в многочисленных прямых измерениях найдено, что $j_{\Phi, x, y} \leq 0,1 j_{\Phi z}$. Такие малые токи, надо полагать, могут возникать из-за

случайной «квазиориентированности» полей в дефектах. Токи $j_{\phi, y}$ привлекаются как доказательства справедливости описания ФГ-эффекта через ФГ-тензор β_{ijk} [3]. Следует подчеркнуть, что малость $j_{\phi y}$ в теории не предусмотрена. Кроме того, теория предсказывает равенство нулю компоненты $j_{\phi x}$, однако на практике наблюдается и $j_{\phi x}$, и $j_{\phi y}$ [6].

В [17] обнаружена высокоэффективная запись голограмм при ориентации световых интерференционных полос параллельно z . Величины измеряемых ФГ-токов $j_{\phi, y}$ оказываются меньше токов, необходимых для объяснения полей записанных решеток. Предполагается, что запись обеспечивается за счет дрейфа фотовозбужденных электронов в шумовых полях $E_{ш}$ $\left(\int_0^{L_x} E_{ш} d(x, y) = 0 \right)$,

наведенных фотогальваническим током $j_{\phi x}$. Теперь механизм записи вырисовывается четче: запись возможна за счет ФГ-токов $\tilde{j}_{\phi y}$ в локальных областях. Действительно, в сечении xu из-за случайных ориентаций плоскостей дефектов должно сосуществовать много областей размером $\geq \Lambda$, характеризующихся направленным (в плоскостях xu) ФГ-током. Противоположные направления поля в разных объемах одинаково участвуют в записи элементов решетки ввиду квадратичной связи эффективности решетки с наводимым полем. Напомним, что в теории [3] есть запрет на запись из-за равенства нулю коэффициента β_{11} .

Дефектные слои одновременно являются истоками (источниками) и стоками свободных электронов. Это означает, что длины переноса r_{ϕ} электрона за счет ФГ-эффекта (как диффузионные и дрейфовые длины) равны расстоянию между дефектами, т. е. $r_{\phi} \approx l_d + l_s$. Исходя из приведенных данных, они оказываются различными в кристаллах с разными дефектными структурами и главное могут быть очень большими (до нескольких десятых долей микрона). Раньше было нелогично предполагать такие большие длины переноса, теперь для этого имеются основания. По-видимому, большие r_{ϕ} являются причиной записи сдвиговых решеток.

Рассмотрим вопрос о падении эффективности голограммы с уменьшением шага решетки Λ . В реальном кристалле имеется большой разброс размеров ячеек D -сети. В результате этого не происходит резкого исчезновения записи с уменьшением шага интерференционной картины. С уменьшением Λ запись происходит только в областях, где расстояния между барьерами меньше Λ . При этом уменьшается средний объем записи, что для дифракционной эффективности равносильно уменьшению толщины кристалла.

В фотогальваническом процессе участвуют только те дефекты, на которых величина потенциала $l_d E_d$ больше тепловой энергии электронов. Для оценок положим эту величину 0,3 В, что соответствует $11kT$ ($T = T_{комн}$). Из равенств $l_d E_d = 0,3$ В и $\Delta P_s / \epsilon = P_s / \epsilon = 3 \cdot 10^5$ В/см $\approx E_d$ находим $l_d \approx 100$ Å. Большие неоднородности, у которых $l_d E_d \geq 1$ В, могут не участвовать в ФГ-токе из-за малой вероятности переброса электронов через барьер l_d , следовательно, оптимальные толщины неоднородностей составляют 100—300 Å. Размеры неповрежденных областей (вдоль z) можно получить из (5): $l_d / (l_d + l_s) = E_{\phi}^* / (P_s / \epsilon)$, зная l_d и E_{ϕ}^* . Максимальные наведенные поля 10^5 В/см наблюдались в кристаллах, легированных Fe. Можно полагать, что в них наилучшие условия модуляции P_s и S_{ϕ} близка S_k . В этом случае $E_{\phi}^* \approx 10^5$ В/см и $l_d / (l_s + l_d) = 1/3$. Видно, что спонтанная поляризация должна быть нарушена в 30 % объема кристалла. Это очень большая величина, но она может соответствовать действительности, если учитывать большую чувствительность P_s к структурным несовершенствам. Если роль неоднородностей l_d будут исполнять домены обратного знака, то они должны заполнить всего 15 % объема кристалла.

Заключение. Предложена новая модель явлений переноса заряда в «однородных» сегнетоэлектрических кристаллах. В отличие от других моделей в ней учитываются не одиночные примесные центры, а их групповые образования,

приводящие к глубокой модуляции спонтанной поляризации. При наличии сети потенциальных барьеров (образованных за счет модуляции P_z) нельзя рассматривать диффузионные и фотогальванические токи как два независимых механизма транспорта носителей: они оказываются связанными. ФГ-ток является следствием асимметрии диффузии носителей в пространстве встречно ориентированных локальных полей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гласс А., Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы: Пер. с англ. М.: Мир, 1981.
2. Петров М. П., Степанов С. Н., Хоменко А. В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. Л.: Наука, 1983.
3. Стурман Б. И., Фридкин В. М. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные им явления. М.: Наука, 1992.
4. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Аномально сильное влияние электродов на фотогальванический ток в кристаллах LiNbO_3 // Автометрия. 1995. № 5.
5. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Механизм рассеяния света в фоторефрактивных средах // Автометрия. 1991. № 4.
6. Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Пугачев А. М. Исследование вклада горячих электронов в процессы переноса в кристаллах LiNbO_3 // ФТТ. 1987. 29, № 3.
7. Винецкий В. Л., Кухтарев И. В., Марков В. Б., Одулов С. Г., Соскин М. С. Механизмы записи голограмм в кристаллах и усиление когерентных световых пучков. Киев, 1976. (Препр. /АН УССР, ИФ).
8. Rupp R. A., Sommerfeldt R., Ringhofer K. H., Kratzig E. Space charge field limitations in photorefractive $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ crystals // Appl. Phys. 1990. B51. P. 364.
9. Amodey J. J. Electron diffusion effect during holographic recording insulators // Appl. Phys. 1971. 18, N 1.
10. Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J. High-voltage bulk photovoltaic effect and photorefractive process in LiNbO_3 // Appl. Phys. Lett. 1974. 25, N 4. P. 233.
11. Moharan M. G., Gaylord J. K., Magnusson R., Yong L. J. // Appl. Phys. 1979. 50, N 9; Moharan M. G., Guibaly F. E., Lun E., Yong L. J. // Ibid. N 6.
12. Flinn P. A., Maradudin A. A. Distortion of crystals by point defects // Annals Phys. 1962. 18.
13. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.
14. Neumark G. F. Theory of the anomalous photovoltaic effect of ZnS // Phys. Rev. 1962. 125, N 3. P. 838.
15. Сандомирский В. В., Халилов Ш. С., Ченский Е. В. $p-n$ -переход в сегнетоэлектрическом полупроводнике // ФТП. 1982. 16, № 3.
16. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Асимметрия проводимости вдоль оси поляризации в сегнетоэлектрических кристаллах // ДАН СССР. 1982. № 6.
17. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Механизм записи голограмм в пучках с ортогональными поляризациями // ФТТ. 1992. 34, № 8.

Поступила в редакцию 28 марта 1996 г.