

掺杂 KNSBN 晶体中的电子-空穴竞争*

李艳秋 李焱 周忠祥 孙秀冬 许克彬

(哈尔滨工业大学应用物理系, 哈尔滨 150001)

周耕夫 掌蕴东

(哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要 通过测量掺杂 KNSBN 晶体光折变光栅记录和擦除动态特性, 首次分析了掺杂 KNSBN 晶体中的电子-空穴竞争。根据耦合波理论, 指出, 响应时间越快的晶体, 电子-空穴竞争越激烈, 因而导致净调制折射率越小, 衍射效率越低。最后, 分析了空穴产生的原因, 并估算有效载流子浓度为 $10^{15}/\text{cm}^3$ 量级。

关键词 电子-空穴竞争, KNSBN 晶体。

1 引 言

根据 Lind 光折变模型^[1], 光照射晶体时, 从施主中激发载流子, 这些光生载流子通过扩散、漂移、被受主陷阱俘获, 形成周期分布的空间电荷场, 该电荷场通过电光效应调制晶体折射率, 产生光折变效应。因而, 电荷的激发、种类、浓度、迁移特性, 直接影响光折变效应的强弱、灵敏度、以及相关特性。

通常, 用于描述光折变效应的带导模型^[2]和跃迁模型^[3]认为: 在电荷的激发和迁移过程中, 载流子的种类是单一的(电子或空穴)。Feinberg 等人^[3~6]利用耦合波理论和二波耦合实验, 根据能量转移方向相对光轴的取向, 确定了在不同晶体中占优势的光折变载流子的符号, 例如: SBN 晶体的光生载流子主要是电子, 而 BaTiO₃ 晶体的光生载流子主要是空穴。Tyminski 等人^[7]通过分析 LiNbO₃ 晶体光折变光栅擦除动态特性, 首次提出 LiNbO₃ 晶体中有两种类型的光生载流子。之后, Strohkendl^[8] 和 Velly^[9] 等人也研究了 BSO 和 BaTiO₃ 晶体中的电子-空穴竞争对空间电荷场的影响。Wang^[10] 和 Deng^[11] 等人确认了高掺杂 Mg : LiNbO₃ 和 Zn : LiNbO₃ 晶体中主要载流子是空穴。Tayebati^[12] 等人在研究快速响应光折变材料 CdS 时, 对其空间电荷场是由被俘获的电子还是空穴产生的未能确定。KNSBN 晶体中的光生载流子一直被认为是电子^[13~14], 而且, 对其光栅记录和擦除动态特性的研究尚未见报道。

本文利用掺杂 KNSBN 晶体, 通过研究其光栅记录和擦除动态特性, 分析了晶体中的电子-空穴竞争, 根据耦合波理论进一步指出, 正是由于电子-空穴的竞争, 导致响应时间越快的晶体, 光折变净调制折射率越低, 相应的衍射效率也越低, 沿 $\pm c$ 轴方向上的光栅擦除动态特

* 国家科委 863 高科技项目及哈工大科研基金资助课题。

收稿日期: 1995年8月11日

性越对称。同时分析了晶体被高温还原产生的大量氧空位缺陷作为空穴的施主和电子的受主对光栅动态特性和响应速度的影响。最后，由光栅擦除速率和写入光束夹角之间的关系，估算有效载流子浓度为 $10^{15}/\text{cm}^3$ 量级。

2 实验装置与结果

实验装置如图 1 所示。两束波长为 488nm、水平偏振的相干光以 2θ 角入射 KNSBN 晶体，晶体光轴 +c 方向如图所示。同时打开两束记录光，开始记录光栅，稳定的饱和光栅记录后，挡上其中一束光，由另一束写入光擦除光栅。用波长为 633 nm、垂直偏振的弱光读出并监测光栅的建立和衰减过程。三块分别制备的 Co : KNSBN、Cu : KNSBN、Co : KNSBN(经还原处理)晶体，其透射光谱如图 2 所示，考虑晶体前后表面反射的影响，晶体对 488 nm 光的吸收系数分别为 1.32/cm、1.12/cm、14.9/cm。

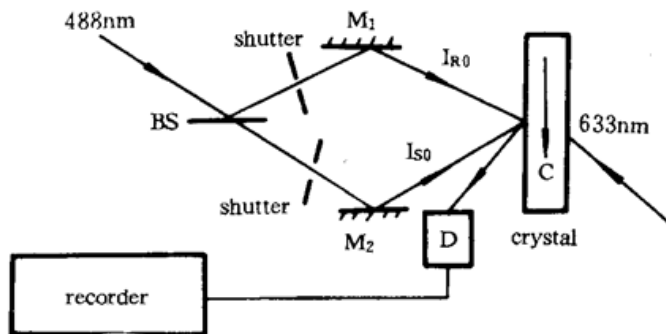


Fig. 1 The set-up of experiment

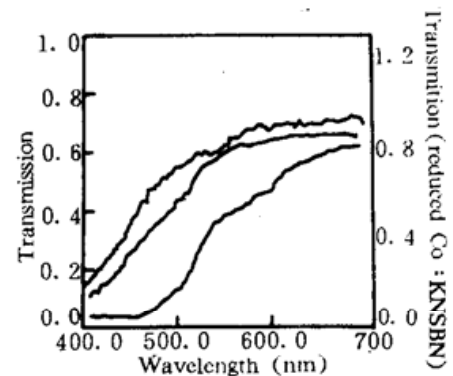


Fig. 2 Transmission of KNSBN crystals

在写入光强 $I_{S0} = I_{R0} = 10 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $2\theta = 20^\circ$ 时，测量三块晶体光栅建立和擦除动态特性如图 3、4、5 所示。AC 表示光栅的写入过程。记录饱和光栅后，挡住 I_{S0} ，由 I_{R0} 擦除光栅，其光栅衰减的过程标记为 CR。挡住 I_{R0} ，由 I_{S0} 擦除光栅，光栅衰减的过程标记为 CS。定义衍射效率上升到饱和值的 $1 - e^{-1}$ 所需时间为光栅写入响应时间，衍射效率衰减到饱和值的 e^{-1} 时所需时间定义为其衰减时间常数，写入响应时间和衰减时间常数的倒数为相应的记录和擦除速率。

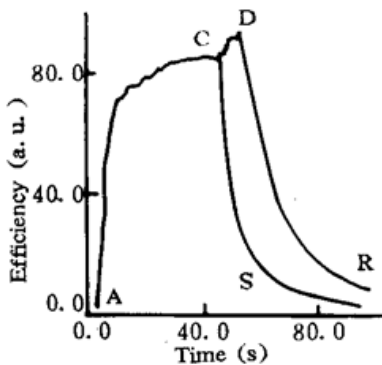


Fig. 3 Dynamic behavior of grating in Co : KNSBN crystal

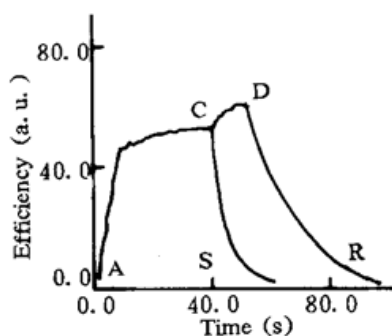


Fig. 4 Dynamic behavior of grating in Cu : KNSBN crystal

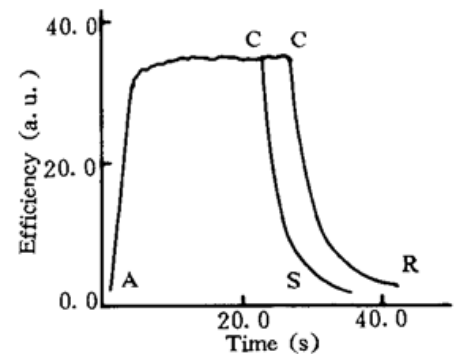


Fig. 5 Dynamic behavior of grating in Co : KNSBN (reduced) crystal

按上述定义和规定，由 AC 过程求得 Co : KNSBN、Cu : KNSBN 和 Co : KNSBN(还原)晶体的写入响应时间分别为 $\tau_{r1} = 6.5 \text{ s}$ 、 $\tau_{r2} = 3.2 \text{ s}$ 、 $\tau_{r3} = 1.6 \text{ s}$ 。挡住 I_{S0} ，由 I_{R0} 擦除光栅，其光栅衰减时间常数分别为 $\tau_{R1} = 23.0 \text{ s}$ 、 $\tau_{R2} = 35.5 \text{ s}$ 、 $\tau_{R3} = 1.6 \text{ s}$ 。挡住 I_{R0} ，由 I_{S0} 擦除光栅，其光栅衰减时间常数分别为 $\tau_{S1} = 6.5 \text{ s}$ 、 $\tau_{S2} = 3.2 \text{ s}$ 、 $\tau_{S3} = 1.6 \text{ s}$ 。对前两块晶体，在 CR 过程的初始

阶段出现明显的衍射自增强现象,相应衍射效率的衰减速率比 CS 过程衍射效率的衰减速率慢,而对于 Co:KNSBN(还原)晶体,CS 和 CR 过程的衰减速率和衍射效率无明显的差别。

当光束分别垂直入射三块晶体时,稳定的光扇分布照片如图 6、7、8 所示,对于 Co:KNSBN 和 Cu:KNSBN 晶体,光扇明显沿 $-c$ 方向分布,而 Co:KNSBN 晶体(还原)的光扇沿光轴分布几乎对称。



Fig. 6 Fanning of Co:KNSBN crystal



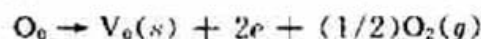
Fig. 7 Fanning of Cu:KNSBN crystal



Fig. 8 Fanning of Co:KNSBN (reduced) crystal

3 机理分析及讨论

根据耦合波理论,当一束写入光被挡住,由另一束写入光照射晶体,对晶体中已记录的光栅进行擦除时,由于擦除光与其被光栅衍射的光之间的耦合使之在晶体中将记录新的光栅,若新的光栅和原光栅相位相同时,使晶体中光栅增强,擦除的初始阶段衍射效率将继续增加,然后再逐渐减小^[6],造成光栅擦除速率较慢,如图 3、图 4 中的 CDR 段所示,若新的光栅和原光栅相位相反,将使晶体中光栅减弱,衍射效率将减小,光栅的擦除速率较快,如图 3、图 4 中的 CS 段所示,这取决于光轴和读出光的相对取向及载流子的符号。对于载流子为电子的晶体, $+c$ 轴方向如图 1 所示,挡住 I_{s0} ,由 I_{r0} 擦除光栅,可出现图 3、图 4 所示的衍射自增强现象,衍射效率将增加,用 η_r 表示该方向的衍射效率最大值,若挡上 I_{r0} ,由 I_{s0} 擦除光栅,可使衍射效率比较迅速地减少,用 η_s 表示该方向的衍射效率,即 $\eta_r > \eta_s$,这使 η_r 的衰减时间常数大于 η_s 的衰减时间常数,即 $\tau_r > \tau_s$ 。若载流子为空穴,则情况与上面相反^[10,11]。可见,光栅擦除动态特性可以反映电子-空穴竞争程度, τ_r 和 τ_s 相差越小,两种载流子竞争越激烈。可以利用相对时间常数 $\Delta\tau/\tau$ 和相对衍射效率 $\Delta\eta/\eta$ 来估计电子-空穴竞争程度,其中, $\Delta\tau = \tau_r - \tau_s$, $\tau = (\tau_r + \tau_s)/2$, $\Delta\eta = \eta_r - \eta_s$, $\eta = (\eta_r + \eta_s)/2$,如果 $\Delta\tau > 0$,则主要载流子为电子; $\Delta\tau < 0$,主要载流子为空穴。 $|\Delta\tau|$ 越小,表明电子-空穴竞争越激烈,两种载流子迁移电流密度相差越小。实验表明,对于读-写响应时间较慢的 Co:KNSBN 和 Cu:KNSBN 晶体(见图 3、图 4 和表 1), $\Delta\tau > 0$,并且 $\Delta\tau$ 值较大,电子载流子占优势。而对于读-写响应时间较快的 Co:KNSBN(还原处理)晶体,如图 5 和表 1 所示, $\Delta\tau \approx 0$,这说明响应时间较快的晶体中,空穴载流子作用增强,电子-空穴竞争激烈,两种载流子迁移电流密度相差甚小。通常,空穴的产生有两种途径,一种是光激发,另一种是热激发^[15,16]。高温还原处理的 Co:KNSBN 晶体,会产生大量的氧空位缺陷^[17,18] ($\text{Co}^{3+} + \text{V}_\text{O}$),这一过程可简单地表示为:



式中 O_O 为晶格位上的氧, V_O 为带两个正电荷的氧空位缺陷。光入射晶体时, V_O 可以成为电子的受主,也可以是空穴的施主。此外,图 2 表明 Co:KNSBN(还原处理)对 488 nm 光的吸收较大,也有利于晶体中空穴的产生。这也是 Co:KNSBN(还原)晶体空穴载流子作用增强的

原因之一。正是由于以上因素,使该晶体的读-写响应速度明显高于其它两块晶体。

Table 1

sample	$\tau_R(s)$	$\tau_S(s)$	$\Delta\tau(s)$	$\Delta\tau/\tau$	$\eta_R\%$	$\eta_S\%$	$\Delta\eta$	$\Delta\eta/\eta$
Co : KNSBN	23.0	6.5	16.5	1.1	12.19	11.40	0.79	0.07
Cu : KNSBN	35.5	3.2	32.3	1.7	11.04	9.20	1.82	0.18
Co : KNSBN(reduced)	1.6	1.6	0.0	0.0	1.44	1.42	0.02	0.01

扇效应是一束激光入射到光折变晶体时,由于入射光与晶体中前向散射光之间耦合所形成的、具有一定空间分布的、被放大的散射光。由于能量转移的方向取决于占优势的光生载流子电荷的符号,若载流子为电子,能量向 $-c$ 方向转移;若载流子为空穴,能量向 $+c$ 方向转移。因此,虽然入射光与周围散射光均可写入噪音栅,但是,载流子为电子时,只在 $-c$ 方向的散射光被放大,在该方向上形成光扇。载流子为空穴时,只在 $+c$ 方向的散射光被放大,在该方向上形成光扇^[19]。因此,从拍下的三块晶体的光扇照片可以看出,对于读-写响应时间较慢的 Co : KNSBN 和 Cu : KNSBN 晶体,光扇明显沿 $-c$ 方向分布,如图 6、图 7 所示,说明电子载流子明显占优势。而对于读-写响应时间较快的 Co : KNSBN(还原处理)晶体,光扇沿光轴分布几乎对称,如图 8 所示。再次说明快速响应的晶体中,电子-空穴共存,且竞争激烈。这正是快速响应的光折变晶体中衍射效率明显下降的一个主要原因。

根据耦合波理论^[6],对于电荷场调制的相位光栅,调制折射率正比于电流密度,载流子符号相反时,调制折射率相位相反。电子-空穴共存时,净的调制折射率为 $\Delta n_t = \Delta n_e - |\Delta n_h|$,其中, Δn_e 是电子传输形成的调制折射率, Δn_h 是空穴传输形成的调制折射率。对于快速响应的光折变晶体,由于电子和空穴竞争激烈,其电流密度相差甚小,故 Δn_e 和 Δn_h 值相差甚小,使净的调制折射率 Δn_t 甚小,导致衍射效率很低。表 1 给出了三块晶体的衍射效率。

也正是由于在快速响应的光折变晶体中电子-空穴竞争比较激烈,使 $\Delta\eta$ 和 $\Delta\tau$ 较小,光栅擦除动态特性沿 $\pm c$ 轴方向较对称。根据 Steabler. 等人^[6]提出的理论,若载流子为电子,那么挡住 I_{S0} ,用 I_{R0} 擦除光栅时,擦除光与其衍射光记录的新光栅 $\delta n'_e$ 将同饱和光栅 Δn_e 相位相同,使该方向净调制折射率 $\Delta n'_{te}$ 增加,即: $-c$ 轴方向 $\Delta n'_{te} = \Delta n_e + |\delta n'_e|$ 。反之,挡住 I_{R0} ,用 I_{S0} 擦除光栅,擦除光与其衍射光记录的新光栅 δn_e 将同饱和光栅 Δn_e 相位相反,使该方向净调制折射率 Δn_{te} 减小,即: $+c$ 轴方向 $\Delta n_{te} = \Delta n_e - |\delta n_e|$,沿两方向擦除引起的净调折率差为 $\delta n_{te} = \Delta n'_{te} - \Delta n_{te} = |\delta n_e| + |\delta n'_e|$ 。对于空穴载流子,情况相反,即: $-c$ 方向上净调制折射率 $\Delta n'_{th} = \Delta n_h - |\delta n'_h|$, $+c$ 方向净调制折射率 $\Delta n_{th} = \Delta n_h + |\delta n_h|$,沿两方向擦除引起的净调折率差为 $\delta n_{th} = \Delta n'_{th} - \Delta n_{th} = -(|\delta n_h| + |\delta n'_h|)$ 。若两种载流子共存,沿两方向擦除时,净的调制折射率差为 $\delta n_t = \delta n_{te} + \delta n_{th} = (|\delta n_e| - |\delta n_h|) + (|\delta n'_e| - |\delta n'_h|)$ 可见,电子-空穴竞争激烈时,两种载流子电流密度相差很小, $|\delta n_h|$ 和 $|\delta n_e|$ 以及 $|\delta n'_e|$ 和 $|\delta n'_h|$ 相差越小,沿 $\pm c$ 两方向擦除时,净的调制折射率差 δn_t 值越小,于是,沿 $\pm c$ 轴方向读出的衍射效率差值 $|\Delta\eta|$ 也越小,相应光栅的衰减时间常数差值 $|\Delta\tau|$ 越小。表 1 给出了三块 KNSBN 晶体的 $\Delta\eta$ 和 $\Delta\tau$ 值。据此可以解释,正是由于电子和空穴竞争比较激烈,Co : KNSBN(还原)晶体在光栅擦除过程中几乎观测不到衍射自增强效应,而 Co : KNSBN 和 Cu : KNSBN 晶体中,电子载流子占主导地位, $\Delta\eta$ 较大,在 CR 过程中呈现明显的衍射自增强。

最后,根据光栅擦除动力学理论,由测得的光栅擦除速率与两写入光束夹角的关系,估算有效载流子浓度为 $10^{15}/\text{cm}^3$ 量级。

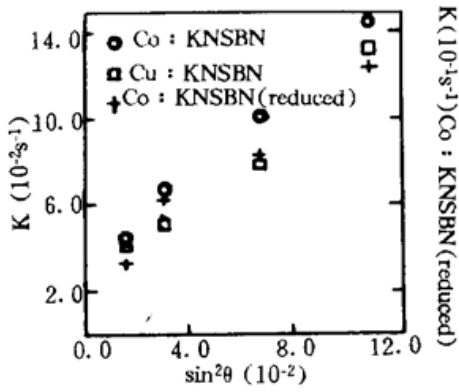


Fig. 9 k vs $\sin^2 \theta$

根据 Feinberg 模型, 光折变光栅擦除过程中, 衍射光信号强度随时间指数衰减^[7], $I_s = I_0 \exp(-kt)$, 衰减速率 $k = k_0 + k_\theta \sin^2 \theta$, θ 是两入射光束夹角的一半, k 是 I_s 衰减到 $I_0 e^{-1}$ 时所需时间的倒数。本文 $k = \tau^{-1}$ 。其中, $k_0 = 2Rd^2 Nq^2 / \epsilon \epsilon_0 k_B T$, $k_\theta = 2Rd^2 (4\pi/\lambda)^2$, ϵ 为相对介电常数, k_B 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度, N 为有效电荷数, q 为电荷电量, $R = I_0 D$ 是电荷通过距离为 d 的复合速率, D 为扩散系数, k_0 为描述电荷被陷阱俘获和再俘获的速率对光折变光栅擦除的贡献。它在电荷迁移距离比光栅波长小很多时占主导地位, k_θ 为电荷通过距离为 $\Lambda/2\pi$ 时的复合速率, $\Lambda = \lambda/2 \sin \theta$ 为光栅波长。在图 9 所示的

$k - \sin^2 \theta$ 曲线中, 从其截距和斜率, 可独立得到 k_0 和 k_θ :

$$k_0/k_\theta = Nq^2 \lambda^2 / 16\pi^2 \epsilon \epsilon_0 k_B T, \quad dk/d\sin^2 \theta = 32\pi^2 R d^2 / \lambda^2 = k_\theta.$$

据此, 可以计算有效载流子浓度和与载流子复合速率有关的量 Rd^2 , 见表 2, 结果表明, 三块晶体的有效载流子浓度相差不大, 而 Rd^2 相差较大, 随晶体的响应时间的加快, Rd^2 值也加大。

Table 2

sample	k_0 (10^{-2})	k_θ (10^{-2})	N (10^{15}cm^{-3})	Rd^2 (10^{-11}ms^{-1})
Co : KNSBN	2.50	1.53	2.50	1.17
Cu : KNSBN	2.52	0.73	5.24	0.55
Co : KNSBN(reduced)	2.00	9.03	3.43	6.82

结 论 本文通过测量掺杂 KNSBN 晶体光折变光栅记录和擦除动态特性指出: 掺杂 KNSBN 晶体光折变效应中电子和空穴共存, 响应时间越快的晶体, 电子和空穴竞争越激烈, 两种载流子形成的电流密度相差越小, 因而导致衍射效率下降, 沿 $\pm c$ 轴方向读出的衍射效率相差也越小, 两个方向上光栅衰减时间常数相差越小, 光扇分布越趋对称, 分析 Co : KNSBN(还原)晶体空穴产生的原因, 一方面是由于高温还原, 使晶体中出现带有两个正电荷的氧空位缺陷, 该缺陷是空穴的施主和电子的陷阱, 另一方面是由于高温还原, 使晶体吸收增强, 这也是该晶体响应之快的原因之一。最后, 根据光栅擦除动力学理论, 由两入射光束夹角和擦除速率之间的关系, 估算有效载流子浓度约为 10^{15}cm^{-3} 量级。

感谢山东大学晶体所提供 KNSBN 晶体

参 考 文 献

[1] M. E. Linde, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* Oxford: Clarendon Press, 1977: 123~124

[2] N. V. Kukhtarev, Kinetics of hologram recording and erasure in electrooptic crystals. *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 1976, 18(2): 438~440

[3] J. Feinberg, D. Heiman, A. R. Tanguay *et al.*, Photorefractive effect and light induced charge migration in barium. *J. Appl. Phys.*, 1980, 51(3): 1297~1305

[4] R. A. Vazquez, R. R. Neurgaonkar, M. D. Ewbank Photorefractive properties of SBN:60 systematically doped with ruthenium. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1992, 9(8): 1416~1427

[5] G. C. Valley, M. B. Klein, Optimal properties of photorefractive materials for optical data processing. *Opt. Engng.*, 1983, 22(6): 704~711

[6] D. I. Steabler, J. J. Amodei, Coupled-wave analysis of holographic storage in LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1972, 43(3): 1042~1049

- [7] Jack. K. Tyminski, Richard C. Powell Analysis of the decay dynamics of laser induced gratings in LiNbO₃. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1985, **12**(3): 440~446
- [8] F. P. Strohkendl, J. M. G. Jonathan, R. W. Hellwarth Hole-electron competition in photorefractive gratings. *Opt. Lett.*, 1986, **11**(5): 312~314
F. P. Strohkendl, J. M. G. Jonathan, R. W. Hellwarth, Comparative study of photorefractive BSO crystals. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(12): 6024~6029
- [9] G. C. Valley, Simultaneous electr/hole transport in photorefractive materials. *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**(10): 3363~3367
- [10] Hong Wang, Jinke Wen, Jiang Liand *et al.*, Photoinduced hole carriers and enhanced resistance to photorefractive in LiNbO₃ crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(4): 344~345
- [11] Jiachun Deng, Jinke Wen, Zhongkang Wu *et al.*, Decay dynamics of laser induced gratings in LiNbO₃: Zn. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**(20): 2622~2624
- [12] P. Tayebati, J. Kumer, S. Scott, Photorefractive effect at 633nm in semi-insulating Cadmium sulfide. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(26): 3366~3368
- [13] 孙大亮, 陈焕鑫, 守永远等 KNSBN: Co 晶体的无外场自泵浦相位共轭. *光学学报*, 1992, **12**(4): 313~317
- [14] Zhou Zhongxiang, Sun Wanjun, Sun Xiudong *et al.*, Effect of light induced scattering on diffraction efficiency in photorefractive crystals. *Acta Physica Sinica*, 1995, **4**(6): 420~427
- [15] Seruey G. Odoulov, K. V. Shcherbin, A. N. Shumeljuk Photorefractive recording in BTO in the near infrared. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1994, **11**(9): 1780~1785
- [16] G. Mountemezzanj, M. Zgonik, P. Gunter Photorefractive charge compensation at elevated temperatures and application to KNbO₃. *Opt. Soc. Am. (B)*, 1993, **10**(2): 171~184
- [17] J. L. Ketchum, K. L. Sweeney, L. E. Halliburton Vacuum annealing effect in lithium niobat. *Phys. Lett.*, 1983, **94**(9): 450~452
- [18] Daniel Rytz, Barry A. Wechaler, Mark H. Garret *et al.*, Photorefractive properties of BaTiO₃: Co. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1990, **7**(12): 2245~2254
- [19] Jack. Feinber, Asymmetric self-defocusing of an optical beam from the photorefractive effect. *J. Opt. Soc. Am.*, 1982, **72**(1): 46~51

Electron-Hole Competition in Doped KNSBN Crystal

Li Yangqiu Li Yan Zhou Zhongxiang Shun Xiudong Xu Kebin

(Department of Applied Physics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Zhou Gengfu Zhang Yundong

(Institute of Optical and Electrical Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(Received 11 August 1995)

Abstract The electron-hole competition in doped KNSBN crystal is analyzed for the first time by measuring the recording and erasing kinetics of doped KNSBN crystals. It is shown that the shorter the response time, the sharper is the competition between electrons and holes in doped KNSBN crystals. So it leads to the net index modulation and the diffraction efficiency smaller. The reason of the hole carriers increasing has been analysed in reduced Co: KNSBN crystals. The effective carrier densities are estimated as the order of 10^{15}cm^{-3} .

Key words electron-hole competition, KNSBN crystal.