

СРЕДЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

УДК 537.226

Т. Р. ВОЛК

(Москва)

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Настоящая статья представляет собой обзор работ, посвященных исследованию влияния проникающих излучений (γ - и рентгеновского X) на оптические свойства кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков. Значительная часть этих исследований [1—5] выполнена в лаборатории фазовых переходов Института кристаллографии АН СССР.

Нами подробно исследованы X -индуцированные оптические эффекты в LiNbO_3 , чистом и легированном Fe или Ti, $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}:\text{Fe}$, Mo, $\text{LiTaO}_3:\text{Cu}$ и т. д., т. е. в кристаллах, обнаруживающих фоторефрактивные свойства [6—10]. Такое исследование представляет интерес по следующим причинам.

Во-первых, облучение приводит к изменению фотовольтаических (ФВ) и фоторефрактивных (ФР) свойств, т. е. может быть одним из способов управления голографической чувствительностью. Во-вторых, несмотря на имеющуюся обширную библиографию по ФВ- и ФР-свойствам кислородно-октаэдрических кристаллов, вопрос о природе ФВ-центров мало изучен. Исследование влияния облучения представляется перспективным, поскольку облучение, изменяя структуру и концентрацию центров, является в то же время не разрушающим решетку воздействием в отличие, например, от применяемого метода окислительно-восстановительного отжига [8].

Прежде всего, коснемся общей природы радиационных дефектов в оксидных кристаллах, в частности в ABO_3 . Влияние проникающего излучения (γ -, X -, электроны) принципиально отличается от воздействия корпускулярной радиации (нейтроны, тяжелые ионы и т. д.), вызывающей прямые смещения атомов в междоузлия [11]. Облучение в области энергий X -фотонов (10—100 кэВ) сопровождается фотоэлектрическим возбуждением; для γ -облучения (≥ 1 МэВ) возрастает вероятность комптоновского рассеяния фотонов [11]. Таким образом, в обоих случаях воздействие сводится к возбуждению вторичных электронов, определяющих характер образующихся точечных дефектов. При этом реакция оксидных кристаллов на γ - и X -облучения принципиально отличается от той же реакции щелочно-галлоидных кристаллов (ЩГК) в силу меньшей ковалентности связи и более низких зарядовых состояний ионов в последних. В ЩГК энергия образования стабильной пары анионная вакансия — анион в междоузлии вдоль [110] согласно расчету по механизму безызлучательного распада экситонов составляет 4—5 эВ, тогда как аналогичный расчет для MgO дает величину ~ 40 эВ [12, 13]. Соответственно в ЩГК F -центры образуются уже при воздействии УФ- и мягкого X -облучения, тогда как в оксидах фотоионизация при облучении

не может обеспечить энергию, необходимую для смещения аниона в междоузлие: в MgO F -центры образуются лишь под действием электронного пучка с энергией $\geq 0,7$ МэВ [13]. Таким образом, в ABO_3 основной структурный мотив решетки (кислородный октаэдр) X - и γ -облучениями не нарушается. Новые центры не могут быть созданы самим процессом облучения, и их возникновение обусловлено лишь присутствием исходных несовершенств решетки: примесей, кислородных вакансий и т. д.

В обзоре рассмотрены следующие радиационно-индуцированные оптические эффекты: 1) X -индуцированное изменение двупреломления; 2) изменение ФВ- и ФР-свойств при облучении. Эти эффекты связаны с возникновением радиационных центров, ответственных за X -индуцированные полосы поглощения. Поэтому вначале дан обзор работ, посвященных радиационным центрам в $LiNbO_3$ и его аналогах.

В таблице приведены основные результаты по X -индуцированным оптическим эффектам в исследованных кристаллах.

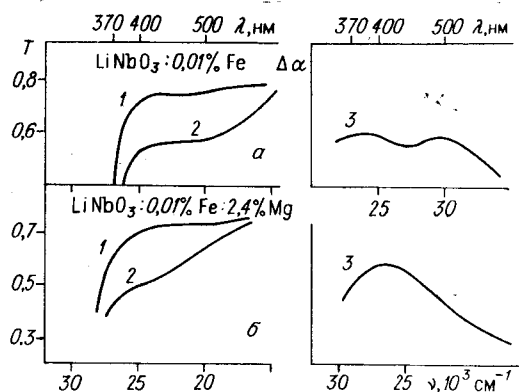
Методика эксперимента. Исследуемые кристаллы выращены методом Чохральского из конгруэнтного расплава. Приведены концентрации примесей в шихте. Облучение производилось излучением MoK_{α} (20 кэВ), для которого расчетный коэффициент ослабления составляет ~ 30 см $^{-1}$. Мощность дозы до $2 \cdot 10^4$ Р/мин; при времени облучения 1-2 ч поглощенные дозы составляли $\sim 10^7$ рад. Спектры оптического поглощения (неполяризованные) получены на (001) срезах кристаллов. Величина наведенного двупреломления δn определялась методом оптической компенсации путем сканирования облученной области тонким (20—30 мкм) лучом He—Ne-лазера.

Радиационные центры в $LiNbO_3$. В последующих разделах описаны радиационно-индуцированные оптические эффекты, связанные с радиационными центрами. Имеется ряд работ [14—19], посвященных исследованию природы радиационных центров в $LiNbO_3$, однако в настоящей работе обсуждение проводится применительно к исследованию природы ФР- и ФВ-центров. Еще раз подчеркнем, что в ABO_3 образование радиационных центров связано с захватом фотоносителей несовершенствами решетки; образование F -центров, т. е. возникновение новых (неростовых) кислородных вакансий разного зарядового состояния, наблюдается лишь в результате «жестких» воздействий [13]. При X -облучении в качестве центров захвата электронов, как правило, выступают многозарядные примесные ионы, тогда как дырочные центры возникают в результате захвата дырок катионными вакансиями: V^- -центры (катионные вакансии, захватившие дырку, «поделив» ее с соседним атомом кислорода), парные центры типа V_{OH} ($V-OH^-$) и т. д. [13].

Согласно общепринятой схеме [6, 8, 9] в модельном ФВ-кристалле $LiNbO_3:Fe$ при примесном сине-зеленом возбуждении ФВ-эффект обусловлен процессом $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ (Fe^{2+} — донор, Fe^{3+} — акцептор электронов). ФВ-ток, определяемый концентрацией Fe^{2+} [20], имеет электронную природу и в случае дырочного характера фотопроводимости (возникающей в окисленном слабелегированном кристалле $LiNbO_3:Fe$) не наблюдается [21]. Отметим, что сходная схема оптической перезарядки привлекается рядом авторов (бездоказательно) для описания ФВ-тока на других примесях (Cu, Mn) [6, 19, 22]. Следует ожидать, что при облучении захват межзонных электронов акцептором Fe^{3+} приведет к возрастанию концентрации доноров Fe^{2+} с последующим изменением ФВ- и ФР-свойств, что и было продемонстрировано [4, 23, 24]. В [4] одновременно исследовалось влияние X -облучения на оптические и ЭПР-спектры $LiNbO_3:Fe$ (при $T_{ком}$). На рис. 1 показано X -индуцированное изменение спектров оптического поглощения в видимой области в $LiNbO_3:Fe$. Наблюдаются возрастание интенсивности исходно присутствующих полос поглощения при 485 и 1100 нм (указывающее на увеличение концентрации Fe^{2+} [8, 9]) и одновременное уменьшение интенсивности линий спектра ЭПР, соответствующих аксиальным центрам

Рис. 1. Влияние X-облучения на спектры поглощения $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$:

a — $\text{LiNbO}_3:0,01\% \text{Fe}$; b — $\text{LiNbO}_3:0,01\% \text{Fe}; 2,4\% \text{Mg}$ («нефоторефрактивный»); 1, 2 — спектры поглощения исходного и облученного кристалла; 3 — разностные спектры, полученные вычитанием кривой 1 из 2



Fe^{3+} . В [23, 24] методом ЯГР-спектроскопии наблюдалось возрастание концентрации Fe^{2+} . При X- и УФ-облучении $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ при низких температурах. Изменение концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} приводит к изменению ФВ- и ФР-свойств $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, описанному в следующих разделах.

В $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ X-индуцированные полосы поглощения связываются с конверсией $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ [49]. Исследование влияния облучения на спектры ЭПР $\text{LiNbO}_3:\text{Ni}$ обнаруживает перезарядку $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ [25]. В некоторых кристаллах (LiNbO_3 , $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$) наблюдаемое возрастание ФР-чувствительности при облучении (см. таблицу), вероятно, следует отнести за счет присутствия неконтролируемой многозарядной примеси, в качестве которой предлагается Fe [6, 10] или Mn [18].

Таким образом, спектральные исследования в облученных кристаллах дают информацию о природе центров, ответственных за ФВ- и ФР-свойства кристаллов (о природе доноров и акцепторов и т. д.). В этой связи интересно упомянуть проведенные нами исследования радиационных эффектов в «нефоторефрактивном» кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ (при введении Mg величина фоторефракции падает не менее чем на два порядка [26]). Исследования спектров поглощения в облученных $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ показали, что X-индуцированная полоса поглощения 485 нм (см. рис. 1), характерная для LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и обусловленная возрастанием $[\text{Fe}^{2+}]$, в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Mg}$ не возникает. Очевидно, при введении Mg центр Fe^{3+} теряет акцепторные свойства; авторы [27] предполагают, что в данном случае акцептором электронов служит Mg^{2+} , заместивший Li^+ . Таким образом, резкое изменение ФР-свойств в $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ объясняется, по-видимому, изменением характера акцептора и, как следствие, увеличением фотопроводимости. Однозначно утверждать [27], что введение Mg изменяет характер вхождения Fe^{3+} в решетку LiNbO_3 , преждевременно, поскольку вопрос о локализации Fe в решетке LiNbO_3 является дискуссионным (замещение Li^+ [9] или Nb [28]?).

Природа центра захвата дырок при межзонном возбуждении не выяснена. При примесном фотовозбуждении центром захвата дырок считается Fe^{2+} [21]; однако поскольку при X-облучении величина приращенной концентрации Fe^{2+} существенно превышает одновременное уменьшение $[\text{Fe}^{3+}]$ [4], очевидно, имеется другой (помимо Fe^{2+}) центр захвата дырок. Возможно, вторая X-индуцированная полоса поглощения 375 нм (см. рис. 1) соответствует захвату дырки этим вторым центром. Природа дырочного центра в чистом LiNbO_3 , являющегося, по-видимому, собственным, связанным с определенным структурным нарушением решетки, обсуждается в ряде работ. В пользу предположения о его собственной природе свидетельствует сходство спектрального положения X-индуцированных полос поглощения 370–380 нм в LiNbO_3 независимо от типа имеющейся примеси: LiNbO_3 , $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ [4], $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ [19], $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$. Исследованию дырочных центров в LiNbO_3 посвящено несколько работ [18, 19, 27, 29]. В [18, 29] обсуждается вопрос о возможности создания собственного ФР-центра в LiNbO_3 .

Сравнение результатов исследования влияния низкотемпературного облучения на оптические [18, 19] и ЭПР [18, 27, 29]-спектры чистого LiNbO_3 приводит к следующим заключениям. Облучение сопровождается формированием двух типов собственных радиационных центров, устой-

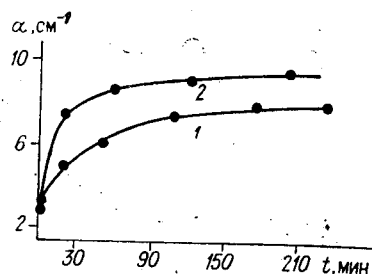


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения для 500 нм от времени X-облучения для $\text{LiNbO}_3:0,1\% \text{ Fe}$:
1 — 8 кР/мин; 2 — 10 и 12 кР/мин

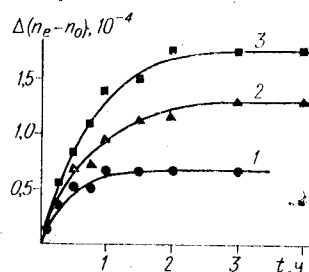


Рис. 3. Зависимость рентгенорефракции от времени X-облучения в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$:
1 — $\text{LiNbO}_3:0,01\% \text{ Fe}$; 2 — $\text{LiNbO}_3:0,03\% \text{ Fe}$; 3 — $\text{LiNbO}_3:0,1\% \text{ Fe}$ (20 кР/мин)

чивых при $T \leq 150 \text{ K}$. В результате захвата электрона на Nb^{5+} возникает парамагнитный центр Nb^{4+} [18, 19, 27, 29], который согласно [19] ответствен за полосу поглощения 760 нм (корректнее рассматривать этот центр как комплексный из-за сильной делокализации электрона). Дырочный парамагнитный центр, определяющий поглощение в видимой области [18] (при 380 и 490 нм [19]), образуется благодаря захвату дырки на O^{2-} с образованием O^- [18, 27, 29]. Стабилизация такого центра в оксидах обеспечивается прилегающим дефектом [13]. Именно центр O^- по данным [18] является собственным ФР-центром в LiNbO_3 . Высказывается предположение [18], что возникновение такого промежуточного короткоживущего центра может быть необходимым условием возникновения ФР в LiNbO_3 и при $T_{\text{комп}}$.

Остановимся на общих чертах поведения X-индуцированных полос поглощения, устойчивых при $T \geq 300 \text{ K}$ [2, 4, 5].

Итак, в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ усиливается полоса поглощения 485 нм (см. рис. 1), обусловленная ростом $[\text{Fe}^{2+}]$ [4]; в $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}:\text{Fe}$, Mo возрастает исходная широкая полоса при $\sim 500 \text{ нм}$; в LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$ появляются широкие полосы при $\sim 500 \text{ нм}$. Во всех случаях эти полосы отжигаются при $T \geq 400 \text{ K}$ или оптически видимым светом.

X-индуцированное поглощение во всех кристаллах обнаруживает следующие экспозиционные зависимости (рис. 2). Величина изменения поглощения $\Delta\alpha$ выходит на насыщение за время, исчисляемое десятками минут, причем насыщенная величина $\Delta\alpha$ возрастает с ростом мощности дозы до 10–12 кР/мин. При дальнейшем увеличении поглощенной дозы (т. е. для доз $\geq 10^7$ рад) величина $\Delta\alpha$ практически не зависит от мощности дозы и времени облучения.

Эффект рентгенорефракции. Локальное X-облучение кристаллов перпендикулярно полярной оси приводит к изменению двупреломления в облученной области (эффект рентгенорефракции по аналогии с фоторефракцией) [1–3]. Впервые этот эффект упоминался в [30]. Нами рентгенорефракция наблюдалась практически во всех ФР-кристаллах (см. таблицу), что позволяет говорить о ее общности для этого класса кристаллов.

Выделим наблюдаемые закономерности. Величина рентгенорефракции $\delta\Delta n_x$ растет экспоненциально в процессе облучения, выходя на насыщение за время порядка десятков минут, причем насыщенная величина $\delta\Delta n_x$ возрастает с ростом мощности дозы излучения, достигая «абсолютного» насыщения при 10–12 кР/мин (т. е. при поглощенных дозах порядка 10 Мрад). Величина $\delta\Delta n_x$ устойчива и практически не релаксирует в темноте. Эффект рентгенорефракции стирается термически (в LiNbO_3 при $T \geq 400 \text{ K}$) и оптически видимым светом. Величина рентгенорефракции в наиболее «чувствительном» кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ не превосходит $\delta\Delta n_x \sim (1-2) \cdot 10^{-4}$ и, как правило, ниже фоторефракции (см. таблицу).

Рентгеновски-индуцированные оптические эффекты в сегнетоэлектрических ниобатах

Кристалл	ФР, 10 ⁻⁴	РР, 10 ⁻⁴	$\alpha_{исх}$	$\alpha_{обл}$	$\Delta\alpha$	$S_{исх}$	$S_{обл}$
LiNbO ₃ : 0,1 % Fe	13	2	6,8	8,8	2,0	260	310
LiNbO ₃ : 0,03 % Fe	13	1,5	3,2	5,4	2,2	180	330
LiNbO ₃ : 0,01 % Fe	3	0,5	0,1	2,3	2,2	2—4	40—60
LiNbO ₃	0,5	0,1	0,08	0,4	0,3	0,4	2,5—3,5
LiNbO ₃ : 0,5 % Ti	2,5	0,05	0,08	0,5	0,4	0,5—1	6—12
LiTaO ₃ : 0,2 % Cu	10	1					
Ba ₂ NaNb ₃ O ₁₅ : Fe	2	1	5	29			

Примечание. ФР и РР — фоторефракция и рентгенорефракция в насыщении; α , см⁻¹ — коэффициент поглощения для 500 нм; S , см²/Дж — фоторефрактивная чувствительность; индекс «исх» и «обл» соответствуют исходному и облученному состоянию; доза облучения $\sim 10^7$ рад.

Обратим внимание на качественную корреляцию экспозиционных зависимостей рентгенорефракции (рис. 3) и X-индуцированных полос поглощения (см. рис. 2), наблюдаемую во всех кристаллах.

Пространственное распределение и ориентационная зависимость рентгенорефракции относительно кристаллографических направлений в кристалле [2] свидетельствуют о том, что эффект рентгенорефракции подобно эффекту фоторефракции обусловлен локальным полем, возникшим вдоль полярной оси в облученной области. Как известно, поле фоторефракции в кристаллах LiNbO₃ формируется по механизму объемного фотовольтаического эффекта, требующего выполнения известного феноменологического соотношения [6]

$$E = j_{фв} / (\sigma_t + \sigma_f),$$

где $j_{фв}$ — фотовольтаический ток; σ_t и σ_f — темновая и фотопроводимости. Эффект рентгенорефракции, на первый взгляд, идентичен эффекту фоторефракции, и следовало бы ожидать полной аналогии в поведении обоих эффектов. Однако исследования выявляют ряд отличий эффекта рентгенорефракции от фоторефракции. В частности, можно было бы предположить, что при рентгеновском облучении возникновение локального поля обусловлено «рентгеновольтаическим» током, возникающим при межзонном возбуждении фотоносителей. Однако независимые измерения рентгеновольтаического тока и рентгенопроводимости показали [1, 3], что соответствующие соотношения j/σ_x не могут обеспечить значение поля $E \sim 10^4$ В/см, рассчитанного из величин рентгенорефракции. Об этом же свидетельствуют результаты работы [29], согласно которой X-индуцированная ЭДС в LiNbO₃ не превышает 3 В, и работа [31], в которой показано, что γ -индуцированная ЭДС в LiNbO₃ составляет ~ 10 В в насыщении.

Помимо невыполнимости соотношения Гласса, приведем следующий результат, демонстрирующий различие рентгенорефракции и фоторефракции. Известно, что кинетики записи и стирания фоторефракции светом равной интенсивности характеризуются близкими временами $\tau_m \sim \epsilon\epsilon_0/\sigma$ [6, 8, 30], определяющими кинетику формирования и распада поля пространственного заряда.

Рентгенорефракция не обнаруживает такой симметрии цикла «запись — стирание». На рис. 4 приведены кривые записи рентгенорефракции и ее стирания; стирание осуществлялось

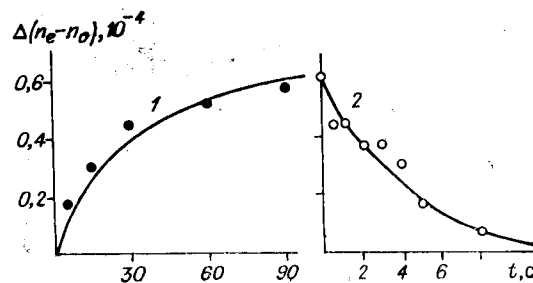


Рис. 4. Кинетики записи (1) и стирания (2) рентгенорефракции

путем однородного облучения всего кристалла X-пучком (той же интенсивности). Время записи практически на порядок превышает время стирания. Для сравнения в этом же кристалле проводилось стирание фоторефракции однородным облучением кристалла X-пучком. Оказалось, что времена стирания фоторефракции и рентгенорефракции X-излучением совпадают, т. е. определяются величиной рентгенопроводимости σ_x . Формирование же рентгенорефракции (см. рис. 4) лимитируется каким-то более медленным процессом, чем распад поля пространственного заряда.

Наблюдаемые отличия эффекта рентгенорефракции от фоторефракции, по-видимому, объясняются участием в случае рентгенорефракции возникающих метастабильных радиационных центров. На их роль указывают наблюдаемые корреляции экспозиционных зависимостей рентгенорефракции с теми же зависимостями X-индуцированного окрашивания кристаллов.

Радиационно-индуцированное изменение фоторефрактивных и фотовольтаических свойств. В ряде работ отмечалось возрастание ФР-чувствительности LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ при X- и γ -облучениях [32—34]. Неприведенная ФР-чувствительность, как известно, определяется из начального линейного участка зависимости $\delta\Delta n(t)$:

$$S = d(\delta\Delta n)/dt(1/I), \quad (1)$$

где I — интенсивность света. В случае формирования поля по механизму объемного фотовольтаического эффекта можно записать следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \delta\Delta n(t) &= RE_0 \exp(1 - t/\tau_M); \\ E_0 &= k\alpha I/\sigma; \quad \tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma; \quad \sigma = \sigma_r + \sigma_\phi; \\ S &= Rk\alpha/\varepsilon\varepsilon_0, \end{aligned} \quad (2)$$

где R — обобщенный электрооптический коэффициент. Эксперимент показывает, что в LiNbO_3 константа Гласса k при облучении не изменяется, поскольку облучение приводит лишь к увеличению $[\text{Fe}^{2+}]$ [4]. Поэтому ФР-чувствительность в примесной области определяется лишь величиной поглощения α , зависящей от концентрации Fe^{2+} [6, 8]. Таблица иллюстрирует X-индуцированный рост S в некоторых кристаллах, коррелирующий с X-индуцированным ростом α .

Величина X-индуцированного увеличения поглощения $\Delta\alpha$ в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ не зависит от исходного значения α (см. таблицу), т. е. от исходной концентрации Fe^{2+} . Соответственно возрастание S наиболее эффективно в слабопоглощающих (слаболегированных или окисленных) кристаллах, где при облучении $\Delta\alpha > \alpha_0$ (LiNbO_3 , $\text{LiNbO}_3:0,01\% \text{ Fe}$, $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$). Кристаллы LiNbO_3 с концентрацией $[\text{Fe}] \geq 0,1\%$, а также восстановленные кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ нечувствительны к облучению.

Таким образом, облучение, увеличивая S , приближает ее к величине, характерной для обычно применяемых в оптической записи составов $\text{LiNbO}_3:(0,025—0,03)\% \text{ Fe}$ [6, 32]. Очевидно, облучение, являясь эффективным способом повышения S в слабочувствительных кристаллах, тем не менее не обладает широкими практическими возможностями, поскольку в любом случае имеет место насыщение α и S по дозе облучения (см. рис. 2).

Фотопроводимость кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ в примесной области определяется соотношением концентраций доноров и акцепторов электронов $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ [21], причем в «as grown» кристаллах эта величина не превышает 0,1 [8, 9]. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:0,01\% \text{ Fe}$ поглощение в примесной области (т. е. концентрация Fe^{2+}) при облучении возрастает более чем на порядок (см. таблицу), тогда как одновременно концентрация Fe^{3+} уменьшается не более чем на 10% [4]. Соответственно резкое возрастание отношения $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ при облучении приводит к значительному увеличению σ_ϕ в LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3:0,01\% \text{ Fe}$ (в последнем случае более чем на порядок), причем при оптическом стирании полосы

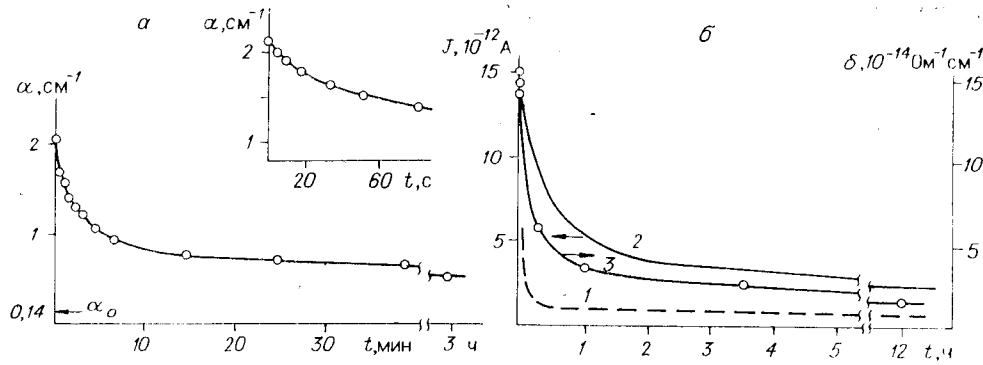


Рис. 5. Оптическое стирание X-индуцированной полосы поглощения (а) и переходный фотовольтаический ток (б) в облученном кристалле $\text{LiNbO}_3 : 0,01\% \text{ Fe}$: а: α — коэффициент поглощения на 500 нм; б: 1 — ФВ-ток в исходном состоянии; 2 — ФВ-ток в облученном кристалле; 3 — высвечивание фотопроводимости в облученном кристалле

поглощения наблюдается спад σ_ϕ к исходному равновесному значению. В кристаллах с большей концентрацией Fe возрастание σ_ϕ при облучении незначительно.

Помимо возрастания ФР-чувствительности S при X-облучении наблюдается ряд особенностей ФР- и ФВ-свойств, связанных с неравновесной природой возникших радиационных центров.

Кинетику распада центров (т. е. кинетику оптического стирания X-индуцированных полос поглощения) (рис. 5) можно в первом приближении представить в виде

$$N = N_0 \exp(-sIt), \quad (3)$$

где N_0 — исходная концентрация радиационных центров; I — интенсивность стирающего света; s — сечение взаимодействия центра с оптическим фотоном. Если X-индуцированный центр фотовольтаически активен, его распад при освещении приводит к появлению объемного ФВ-тока j_{tr} , который в отличие от стационарного фотовольтаического тока j_{st} является переходным, поскольку концентрация ответственных за него центров N уменьшается согласно (3):

$$j_{tr}(t) = j_0 \exp(-sIt). \quad (4)$$

Таким образом, в исходно фотовольтаическом кристалле после облучения протекает ток $j = j_{st} + j_{tr}$. Переходный ФВ-ток (при условии неоднородного облучения) приводит к возникновению поля пространственного заряда E_{tr} в облученной области и соответственно к фоторефракции [2]:

$$-\varepsilon/4\pi \frac{dE_{tr}}{dt} = j_{tr} + \sigma E_{tr}; \quad \Delta n_{tr} = RE_{tr}. \quad (5)$$

В ряде случаев облучение способствует возрастанию фотопроводимости, релаксирующей при освещении к исходному значению

$$\sigma_\phi = \sigma_0 + \Delta\sigma \exp(-sIt), \quad (6)$$

где σ_0 — исходная фотопроводимость кристалла; $\Delta\sigma$ — X-индуцированная «добавка». Уравнения (4) — (6) при машинном решении дают зависимости $E_{tr}(t)$, проходящие через максимум при любых соотношениях j_0/j_{st} и $\Delta\sigma/\sigma_0$. В частном случае (например, $\text{LiNbO}_3 : 0,03\% \text{ Fe}$) σ_ϕ не зависит от облучения и система имеет решение [2]

$$E_{tr} = A (e^{-sIt} - e^{-t/\tau_M}), \quad (7)$$

здесь $A = -j_0/\sigma(\tau_M sI - 1)$, $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\sigma$, $\sigma = \sigma_\tau + \sigma_\phi$.

Таким образом, если в облученной области кристалла при освещении возникает переходный ФВ-ток, может иметь место суперпозиция

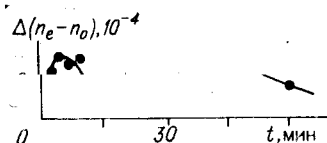


Рис. 6. Кинетика оптического стирания рентгенорефракции в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$:

проходящей через максимум $\text{LiNbO}_3 : 0.01\% \text{ Fe}$, $0.02\% \text{ Fe}$, $0.03\% \text{ Fe}$

Такая кинетика двупреломления в облученной области наблюдалась при оптическом стирании рентгенорефракции в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ с различной концентрацией Fe (рис. 6). Рентгенорефракция (созданная в малой области кристалла) стиралась путем однородного освещения кристалла синим светом. Различный вид кривых $\delta\Delta n(t)$ в кристаллах с различным содержанием Fe (см. рис. 6) определяется различием соотношений j_0/j_{st} и $\Delta\sigma/\sigma_0$.

Измерения ФВ-токов в X- и γ -облученных кристаллах в соответствии с рассмотренной моделью обнаруживают нестационарную составляющую тока j_{ir} [2, 34], время спада которой к исходному стационарному значению j_{st} определяется концентрацией Fe.

Приведенные выше данные относятся к исходно фотовольтаическому кристаллу $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, где переходные ФВ-токи при освещении обусловлены распадом X-индуцированных «традиционных» ФВ-центров Fe^{2+} . Возникновение переходных ФВ-токов в результате X-облучения наблюдалось также в исходно нефотовольтаическом кристалле $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}$ [2]. Спектр оптического поглощения $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}$ после X-облучения обнаруживает X-индуцированную полосу поглощения 460—480 нм [2] (возможно, Cr^{4+} по аналогии с облученным рубином). Стирание этой полосы синим светом сопровождается появлением в кристалле переходного тока, спадающего в процессе высвечивания до нуля. Таким образом, в данном случае облучение привело к «очувствлению» кристалла к ФВ-эффекту за счет создания в нем новых ФВ-центров.

Отметим, что рассмотренная модель переходного ФВ-тока имеет, по-видимому, общий характер и может быть применена для случая не только неравновесных радиационных центров, но и короткоживущих промежуточных ФВ-центров, возникновением которых, в частности, пытаются объяснить процесс оптической записи при двухфотонном возбуждении в LiNbO_3 и $\text{LiNbO}_3 : \text{Cr}$ [18, 35].

Приведенный обзор работ по влиянию X- и γ -облучений на оптические свойства полярных кристаллов, как мы надеемся, показал, что исследования в облученных кристаллах могут, в частности, дать информацию о микроскопике ФВ- и ФР-эффектов.

В заключение выражаю благодарность Н. М. Рубининой за предоставленные кристаллы ниобата лития, С. А. Шрамченко и М. А. Иванову за участие в работе, В. М. Фридкину за плодотворные дискуссии, Л. А. Шувалову за поддержку данного направления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волк Т. Р., Шрамченко С. А., Шувалов Л. А. Изменение двупреломления ниобата лития под действием рентгеновского излучения // ФТТ.— 1984.— Т. 26, вып. 12.
2. Волк Т. Р., Шрамченко С. А., Шувалов Л. А., Фридкин В. М. Метастабильные фоторефрактивные центры, индуцированные в ниобате лития рентгеновским излучением // ФТТ.— 1985.— Т. 27, вып. 8.
3. Volk T. R., Shramchenko S. A., Kuzminov Yu. S., Shuvalov L. A. X-ray induced change of birefringence in $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ // *Ferroelectrics Lett.*— 1985.— V. 3, N 6.— P. 155.
4. Волк Т. Р., Иванов М. А., Мейльман М. Л., Рубинина Н. М. К интерпретации радиационных оптических эффектов в ниобате лития // ФТТ.— 1987.— Т. 29, вып. 8.
5. Volk T. R., Ivanov M. A., Meilman M. L. e. a. X-irradiation influence on some optical properties of LiNbO_3 // *Ferroelectrics.*— 1986.— V. 68.— P. 325.

6. Glass A. M., Von der Linde D., Auston D. H., Negran T. I. Excited state polarisation, bulk photovoltaic effect and the photorefractive effect in electrically polarized media // *J. Electron. Mater.*—1975.—V. 4, N 5.—P. 915.
7. Amodè J. J., Staebler D. L. Holographic recording in LiNbO_3 // *RCA Rev.*—1972.—V. 33.—P. 71.
8. Kurz H., Krätzig E., Keune W. e. a. Photorefractive centers in LiNbO_3 studied by optical, Mossbauer and EPR methods // *Appl. Phys.*—1977.—V. 12, N 4.—P. 355.
9. Clark M. G., DiSalvo F. L., Glass A. M., Peterson G. E. Electronic structure and optical index damage in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ // *J. Chem. Phys.*—1973.—V. 59, N 12.—P. 6209.
10. Glass A. M., Kaminov I. P., Ballman A. A., Olson D. H. Absorption loss and photorefractive index change in $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$ crystals // *Appl. Opt.*—1980.—V. 19, N 2.—P. 276.
11. Динс Дж., Виньярд Дж. Радиационные эффекты в твердых телах.—М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
12. Луцкий Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах // *УФН.*—1977.—Т. 122, № 2.
13. Henderson B., Wertz J. E. Defects in the Alkaline Earth Oxides.—London: Taylor and Francis, 1977.
14. Bernhardt H. On the polaron character of the coloration centers in LiNbO_3 // *Phys. Stat. Sol. (a).*—1979.—V. 54, N 2.—P. 597.
15. Рубинина И. М. Механизм внедрения железа в решетку пиробата лития: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.—М., 1977.
16. Karaseva L. G., Bondarenko G. P., Gromov V. V. Investigation of optical active centers of irradiated LiNbO_3 // *Radiat. Phys. Chem.*—1977.—V. 10.—P. 241.
17. Antonov V. A., Arsenev P. A., Baranov B. A. e. a. Radiation defects research in single crystals of LiNbO_3 // *Kryst. und Techn.*—1974.—Bd 9, N 12.—S. 1403.
18. Von der Linde D., Shirmer O. F., Kurz H. Intrinsic photorefractive effect in LiNbO_3 // *Appl. Phys.*—1978.—V. 15.—P. 153.
19. Arizmendi L., Cabrera J. M., Agullo-Lopez F. Defects in pure and doped LiNbO_3 by irradiation and thermal reduction // *J. Phys. C: Solid State Phys.*—1984.—V. 17.—P. 515.
20. Krätzig E., Orlovski R. Light-induced charge transport in doped LiNbO_3 and LiTaO_3 // *Ferroelectrics.*—1980.—V. 27.—P. 241.
21. Orlovski R., Krätzig E. Holographic method for the determination of photoinduced electron and hole transport // *Solid State Commun.*—1978.—V. 27.—P. 1351.
22. Krätzig E. Photorefractive effects and photoconductivity in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ // *Ferroelectrics.*—1978.—V. 21.—P. 635.
23. Pfannes H. D., Lauer J., Keune W. e. a. Influence of X-rays and annealing on the Fe-charge states in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ // *J. de Phys.*—1980.—V. 41.—Coll. C1.—P. 453.
24. Engelmann H., Gonser U. $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ -charge states after irradiation // *Ferroelectrics.*—1980.—V. 23.—P. 27.
25. Rosa I., Polak K., Kubatovs I. ESR and optical studies of impurity centers in γ - and X-irradiated LiNbO_3 // *Phys. Stat. Sol. (b).*—1982.—V. 111.—P. K85.
26. Bryan D. A., Gerson R., Tomaschke. Increased optical damage resistance in LiNbO_3 // *Appl. Phys. Lett.*—1984.—V. 44.—P. 847.
27. Sweeney K. L., Halliburton L. E., Bryan D. A. e. a. Point defects in Mg-doped LiNbO_3 // *J. Appl. Phys.*—1985.—V. 57.—P. 1036.
28. Маловичко Г. И., Грачев В. Г., Лукин С. Н. ЭПР аксиальных и низкосимметричных центров Cr^{3+} , Fe^{3+} и Mn^{2+} в LiNbO_3 // *ФТТ.*—1986.—Т. 28, вып. 4.
29. Shirmer O. F. X-ray photovoltaic effect in undoped LiNbO_3 and its correlation with ESR // *J. Appl. Phys.*—1976.—V. 50.—P. 3404.
30. Ohmori M., Yamaguchi M., Yochino K., Inuishi Y. Optical damage in LiNbO_3 induced by X-ray irradiation // *Jap. J. Appl. Phys.*—1977.—V. 16.—P. 79.
31. Левин Б. А. Токи и ЭДС, генерируемые при γ -облучении в широком интервале мощностей доз.—М., 1982.—(Препринт/ИАЭ; 3598/9).
32. Glass A. M., Peterson G. E., Negran T. I. Optical index damage in electrooptic crystals // *Laser Induced Damage in Opt. Mat.*—N. Y.: NBS Spec. Publ., 1972.—V. 372.
33. Staebler D. L., Phillips E. Fe-doped LiNbO_3 for read-write applications // *Appl. Opt.*—1974.—V. 13.—P. 788.
34. Варгапан Э. С., Овсенян Р. К., Погорсян А. Р., Тимофеев А. Л. Влияние γ -облучения на фоторефрактивные и фотоэлектрические свойства LiNbO_3 // *ФТТ.*—1984.—Т. 26, вып. 8.
35. Ming Ye, Krätzig E., Orlovski R. Photorefractive effects in $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}$ induced by two-step excitation // *Phys. Stat. Sol. (a).*—1985.—V. 92.—P. 221.

Поступила в редакцию 22 января 1988 г.