

are considered separately, and it is shown that the latter amounts to 10 % even if the dose equals 10^3 Mrad. Probable reasons are discussed for low efficiency of the dislocation loop formation despite high colourability of LiF crystals.

1. Гектин А. В. Роль радиационных точечных и линейных дефектов в механическом упрочнении кристаллов типа NaCl // ФТТ.—1985.—27, вып. 11.—С. 3254—3256.
2. Hobbs L. W., Hughes A. E., Pooley D. A study of interstitial clusters in irradiated alkali halides using direct electron microscopy // Proc. Roy. Soc. A.—1973.—332, N 1589.—P. 167—183.
3. Природа дислокационных петель в облученных нейтронами кристаллах LiF / Э. Л. Андроникашвили, М. В. Галусташвили, Д. Г. Дрияев, З. К. Саралидзе // Шестая Всесоюз. конф. по радиац. физике и химии твердого тела, Рига, 9—11 окт. 1986 г.—Рига: ИФ АН ЛатвССР, 1986.—С. 8—9.
4. Reppich B. Radiation hardening of alkali halides and magnesium oxide // Scr. met.—1971.—5, N 4.—P. 289—294.
5. Уланова В. В. X_3 -центры в кристаллах LiF // Шестая Всесоюз. конф. по радиац. физике и химии твердого тела, Рига, 9—11 окт. 1986 г.—Рига: ИФ АН ЛатвССР, 1986.—С. 339—340.
6. Гектин А. В., Забара А. С., Ширан Н. В. Дислокационные эффекты в термостимулированной люминесценции щелочногалогидных кристаллов // ФТТ.—1985.—27, вып. 11.—С. 3267—3269.
7. Оптическое поглощение кристаллов NaCl в области V-полос при изотермическом отжиге / А. В. Гектин, Г. В. Птицын, Г. Х. Розенберг, Н. В. Ширан // Опт. и спектр.—1984.—57, вып. 4.—С. 750—752.
8. Cailow C., Diller K., Norgett M. Interstitial defects in irradiated alkali halides // J. Phys. C.—1975.—8, N 3.—P. L34—L36.

ВНИИ монокристаллов, Харьков

Получено 31.03.87

УДК 539.143

А. В. Яценко, Н. А. Сергеев

ОСОБЕННОСТИ ЯМР ^{93}Nb в LiNbO_3 И ИХ СВЯЗЬ С ФОТОРЕФРАКТИВНЫМ ЭФФЕКТОМ

Одним из наиболее информативных методов исследования особенностей строения и пространственного распределения внутренних электрических полей кристаллических твердых тел является ЯМР ядер, обладающих электрическим квадрупольным моментом. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования ЯМР ядер ^{93}Nb в чистых и легированных образцах LiNbO_3 , обсуждается связь особенностей ЯМР с фоторефрактивным (ФР) эффектом в LiNbO_3 [1].

Согласно кристаллографическим данным [2], локальная симметрия положения ядра ^{93}Nb в LiNbO_3 — 3. В этом случае тензор градиента электрического поля (ГЭП) в местах локализации ядер ^{93}Nb должен быть аксиально-симметричным, причем главная ось Z тензора ГЭП направлена вдоль оси симметрии кристалла C . Однако нами ранее было показано, что в спектре ЯМР ^{93}Nb в слаболегированных и беспримесных образцах LiNbO_3 форма линии центрального перехода асимметрична, причем ширина линии значительно превышает ширину, обусловленную диполь-дипольными взаимодействиями между магнитными моментами ядер [3]. Это однозначно свидетельствует о наличии разброса параметров тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb и о случайном разбросе направления главной оси Z тензора ГЭП относительно оси C . Причиной такого разброса могут быть дефекты роста кристалла (например, вакансии лития и кислорода [4]) или другие кристаллографические особенности строения LiNbO_3 [3]. Возможны, по-видимому, и другие причины, приводящие к разбросу параметров ГЭП на ядрах ^{93}Nb в LiNbO_3 .

Важно подчеркнуть, что из данных ЯМР следует, что в номинально «чистых» и слаболегированных образцах LiNbO_3 имеет место случайный разброс направления главной оси Z тензора ГЭП относительно оси симметрии кристалла C . Так как LiNbO_3 — сегнетоэлектрик типа смещения и его спонтанная поляризация определяется элементарными дипольными моментами p_i искаженных октаэдров NbO_6 и LiO_6 , то локальное направление главной оси Z тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb однозначно связано с направлением p_i искаженного октаэдра NbO_6 . Следовательно, исследуя зависимость разброса оси Z тензора ГЭП на ядрах

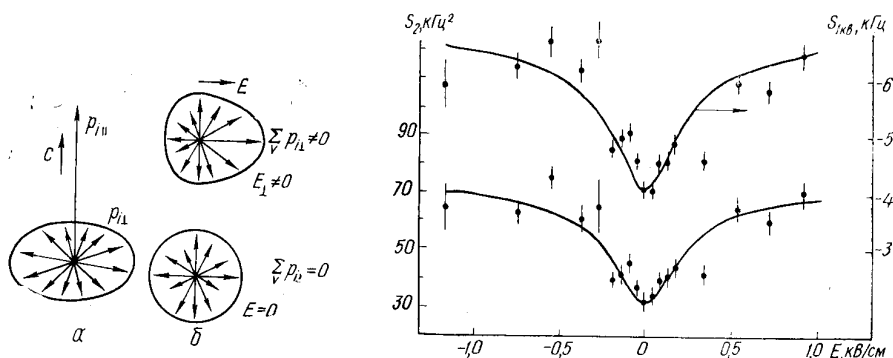


Рис. 1. Варианты разупорядочения элементарных дипольных моментов p_i октаэдров NbO_6 (а) и распределение $p_i \perp$ (б)

Рис. 2. Зависимости S_2 и $S_{1\text{кв}}$ от E для беспримесного монокристалла LiNbO_3 при $V_0 = 1,0$ Тл, $\theta = 0$ (θ — угол между осью C кристалла и индукцией магнитного поля V_0) и $E \perp C$

^{93}Nb от внешних воздействий (постоянных и переменных электрических полей, температуры и т. д.), можно получить важную информацию о динамике элементарных дипольных моментов октаэдров NbO_6 .

Предполагаемый разброс p_i октаэдров NbO_6 в LiNbO_3 допускает простую экспериментальную проверку при действии на образец постоянного электрического поля E [5]. Действительно, если в кристалле LiNbO_3 направление p_i октаэдров NbO_6 не совпадает с направлением оси C , то p_i должны иметь компоненты, перпендикулярные оси C ($p_i \perp$), которые при суммировании по всему объему кристалла усредняются до нуля. Действие внешнего постоянного электрического поля должно приводить к изменению функции распределения, описывающей ориентацию p_i октаэдров NbO_6 , и, следовательно, сказываться на форме спектров ЯМР ^{93}Nb . Наиболее сильного влияния следует ожидать при $E \perp C$ (рис. 1), а при $E \parallel C$ эффект должен быть минимальным.

Для подтверждения предположения о наличии компонент $p_i \perp$ нами проведено изучение влияния внешнего постоянного электрического поля с $E \perp C$ и $E \parallel C$ на параметры линии ЯМР перехода ($\mp 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) спектра ^{93}Nb в номинально беспримесном монокристалле LiNbO_3 . Поскольку LiNbO_3 является пьезоэлектриком, то действие постоянного электрического поля может привести к деформации кристалла и, как следствие, к изменению параметров тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb . Анализ уравнения обратного пьезоэффекта показывает, что в этом случае величина деформаций должна зависеть от ориентации вектора E в плоскости, перпендикулярной оси C .

Тем не менее экспериментальные зависимости второго момента S_2 и квадратурного вклада в первый момент $S_{1\text{кв}}$ линии ЯМР перехода ($\mp 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) спектра ^{93}Nb , приведенные на рис. 2, в пределах экспериментальных ошибок не зависят от ориентации вектора E в плоскости, перпендикулярной оси C кристалла. Это свидетельствует о том,

что изменения параметров тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb за счет пьезоэлектрических деформаций малы (что подтверждается также и расчетами), и приведенные на рис. 2 зависимости отражают изменение функции распределения разориентированных \mathbf{p}_i октаэдров NbO_6 под действием постоянного электрического поля. Предполагая, что значение дисперсии распределения ориентации оси \mathbf{Z} тензора ГЭП $\overline{\alpha^2}$ [3] на ядрах ^{93}Nb описывает в первом приближении и разориентацию \mathbf{p}_i , можно оценить изменение спонтанной поляризации кристалла ΔP_s [6]. Зависимости $(\overline{\alpha^2})^{1/2}$ и ΔP_s от E приведены на рис. 3. В экспериментах с $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ нами были зафиксированы лишь незначительные изменения параметров формы линии ЯМР ^{93}Nb [5].

Справедливость предлагаемой интерпретации изменения формы линии ЯМР ^{93}Nb при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ нахо-

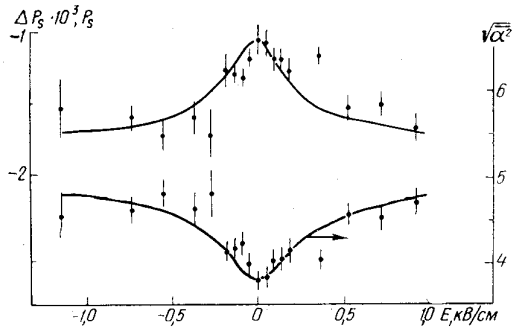


Рис. 3. Зависимости $(\overline{\alpha^2})^{1/2}$ и ΔP_s (относительно $P_{s\text{max}}$) от E при $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ для беспримесного LiNbO_3

дит подтверждение в работах по изучению ФР-эффекта в монокристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ при их освещении световыми пятнами различной конфигурации [7, 8]. В частности, наблюдалось резкое уменьшение фотоиндуцированного изменения разности показателей преломления необыкновенного n_e и обыкновенного n_o лучей $\Delta(n_e - n_o)$ при ориентации узкой световой полоски вдоль оси \mathbf{C} кристалла. Принимая во внимание наши результаты, можно дать следующую трактовку этим экспериментам. При ориентации узкой световой полоски вдоль оси \mathbf{C} внутрикристаллическое электрическое поле, возникающее за счет фотовольтаического эффекта, должно быть сильно неоднородным, причем возникают значительные компоненты $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (особенно вблизи границ освещенной зоны, перпендикулярных оси \mathbf{C}). Это приводит к дополнительному по сравнению с исходным разупорядочению \mathbf{p}_i , соответствующему уменьшению P_s (рис. 3) и, как следствие, к уменьшению изменения $\Delta(n_e - n_o)$.

В плане изучения возможных механизмов ФР-эффекта в LiNbO_3 представляет интерес исследование особенностей трансформации спектров ЯМР ^{93}Nb при освещении образцов с различной степенью легирования. Результаты экспериментов для некоторых образцов приведены в таблице. Режим освещения аналогичен примененному в [6]. Отметим, что при освещении $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ He—Ne-лазером с плотностью мощности засветки $0,6 \text{ Вт/см}^2$ изменения $S_{1\text{Nb}}$, S_2 и $(\overline{\alpha^2})^{1/2}$ выходили за пределы погрешностей эксперимента. Из таблицы видно, что дисперсия константы квадрупольной связи $D(C_z)$ (а также и само значение C_z) тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb одинакова до и после освещения образца.

Таким образом, эффект воздействия освещения на параметры тензора ГЭП сводится к уменьшению среднего разброса ориентации оси \mathbf{Z} . При освещении примесных монокристаллов LiNbO_3 было также установлено, что через 30 ч после окончания засветки параметры линии ЯМР ^{93}Nb в образце с массовым содержанием примеси Fe 0,07 % возвращались к исходным значениям, а в образцах с 0,005 % Fe через 2 мес после засветки (хранение в темноте) наблюдались остаточные изменения параметров формы линии ЯМР ^{93}Nb . Эти цифры коррелируют с временами релаксации ФР-эффекта для образцов с соответствующей концентрацией примеси Fe [9, 10].

Из данных измерения ЯМР следует, что динамика возникновения [6] и релаксации ФР-эффекта с достаточно хорошей точностью соответствует динамике изменения $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$ и распределения p_i . Отметим также, что $(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$ при освещении $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ изменяется слабее, чем при освещении $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, а освещение в аналогичном режиме беспримесных образцов не приводит к изменению параметров тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb . Как известно, в идентичных условиях освещения

Параметры линии центрального перехода спектра ЯМР ^{93}Nb и параметры тензора ГЭП на ядрах ^{93}Nb в примесных образцах LiNbO_3 при $B_0 = 1,4$ Тл до (—) и после (+) освещения He — Ne-лазером ЛГ 52-2. Плотность мощности засветки — $0,15$ Вт/см², время засветки каждого элемента грани, параллельной оси С, — 30 мин

Освещение	$S_{1\text{кв}}$, кГц ($\theta=0$)	S_2 , кГц ² ($\theta=0$)	$(\bar{\alpha}^2)^{1/2}$	$D^{1/2}(C_2)$, МГц
0,05 % Cu				
—	$-2,92 \pm 0,08$	$25,9 \pm 1,1$	$3^\circ 45' \pm 4'$	$1,92 \pm 0,07$
+	$-2,82 \pm 0,08$	$22,3 \pm 0,8$	$3^\circ 40' \pm 4'$	$1,81 \pm 0,05$
0,003 % Fe				
—	$-3,09 \pm 0,17$	$23,8 \pm 1,4$	$3^\circ 52' \pm 10'$	$1,69 \pm 0,05$
+	$-2,80 \pm 0,12$	$22,1 \pm 1,2$	$3^\circ 39' \pm 7'$	$1,63 \pm 0,04$
0,005 % Fe				
—	$-2,89 \pm 0,08$	$21,5 \pm 0,6$	$3^\circ 44' \pm 4'$	$1,59 \pm 0,04$
+	$-2,44 \pm 0,12$	$20,0 \pm 1,1$	$3^\circ 26' \pm 6'$	$1,61 \pm 0,04$
0,007 % Fe				
—	$-3,06 \pm 0,10$	$28,5 \pm 2,0$	$3^\circ 50' \pm 5'$	$1,68 \pm 0,07$
+	$-2,55 \pm 0,12$	$22,4 \pm 1,6$	$3^\circ 31' \pm 6'$	$1,60 \pm 0,05$

фототоки короткого замыкания (и соответственно фотоиндуцированное электрическое поле с $E \parallel C$ в разомкнутом освещаемом кристалле) в $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ в несколько раз меньше, чем в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, а в беспримесном — меньше на несколько порядков [11].

На основании изложенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы. В монокристаллах LiNbO_3 имеет место исходная разориентация p_i октаэдров NbO_6 , которая увеличивается при возникновении в кристалле макроскопического электрического поля с $E \perp C$. Увеличение разброса p_i приводит к уменьшению P_s и соответственно уменьшению $\Delta(n_e - n_o)$. Влияние светового облучения на динамику октаэдров NbO_6 в LiNbO_3 не поддается однозначной трактовке. Однако можно считать установленным, что возникающее вследствие фотовольтаического эффекта фотоиндуцированное электрическое поле с градиентом вдоль оси С делает преимущественной (энергетически более выгодной) ориентацию p_i вдоль фотоиндуцированного поля, т. е. вдоль оси С. Следствием этого является уменьшение разброса p_i , увеличение $P_s = \sum p_i$ и $\Delta(n_e - n_o)$.

В заключение отметим, что фотовольтаический ток в LiNbO_3 имеет тензорный характер [12], поэтому при освещении разомкнутого кристалла внутри образца возникает неоднородное фотоиндуцированное электрическое поле, которое сильно зависит от ориентации плоскости поляризации света относительно кристаллографических осей. Следовательно, эффекты упорядочения и разупорядочения p_i должны зависеть от ориентации плоскости поляризации света относительно оси С кристалла и при этом должны наблюдаться сложные зависимости S_2 и $S_{1\text{кв}}$ от угла между плоскостью поляризации и осью С. Предварительные эксперименты, проведенные нами, подтверждают это предположение.

SUMMARY. The ^{93}Nb nuclear magnetic resonance was studied in doped LiNbO_3 crystals. The influence of the external electric fields and illumination on the EFG tensor ^{93}Nb nuclei parameters was investigated. It is shown that disordering of the dipole moments of the NbO_6 octahedra is changed by external factors making contribution to the spontaneous polarization value.

1. Воронов В. В., Кузьминов Ю. С., Осико В. В. Оптически индуцированное изменение показателя преломления в сегнетоэлектрических кристаллах и его использование для создания обратимой голографической памяти // Квантовая электрон.— М., 1976.—3, № 10.— С. 2101—2126.
2. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики.— М.: Наука, 1975.—275 с.
3. Яценко А. В., Сергеев Н. А. Исследование эффектов разупорядочения в $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$, Cu методом ЯМР // ФТТ.— 1986.—28, вып. 8.— С. 2547—2549.
4. Ширина и интенсивность линий ЭПР примесей группы железа в нестехиометрических кристаллах LiNbO_3 / Г. И. Маловичко, В. Г. Грачев, В. Т. Габриелян, Э. П. Коканян // Там же.— Вып. 9.— С. 2593—2596.
5. Яценко А. В., Сергеев Н. А. Фоторефрактивный эффект в LiNbO_3 и его связь с ЯМР ^{93}Nb // ДАН УССР. Сер. А.— 1985.— № 12.— С. 58—60.
6. Яценко А. В., Сергеев Н. А. Наведенная оптическая неоднородность в LiNbO_3 и разупорядочение ионов Nb^{5+} // ФТТ.— 1985.—27, вып. 4.— С. 1239—1241.
7. Механизм фоторефрактивного эффекта в ниобате лития с железом / А. П. Леванюк, Е. М. Уюкин, В. А. Пашков, Н. М. Соловьева // Там же.— 1980.—22, вып. 4.— С. 1161—1169.
8. Электрические поля при фоторефракции в кристаллах $\text{LiNbO}_3 - \text{Fe}$ / Т. Р. Волк, А. В. Гинзберг, В. И. Ковалевич, Л. А. Шувалов // Изв. АН СССР. Сер. физ.— 1977.—41, № 4.— С. 783—787.
9. Barkan I. B., Entin M. V., Marennikov S. I. Dynamic optical storage in LiNbO_3 crystals // Phys. status solidi A.— 1978.—45, N 1.— P. K17—K22.
10. Куликов В. В., Петров М. П., Степанов С. Н. Механизмы старения объемных фазовых голограмм // Автометрия.— 1980.— № 1.— С. 39—45.
11. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики.— М.: Наука, 1979.—264 с.
12. Investigations of the photovoltaic tensor in doped LiNbO_3 / H. G. Festl, P. Hertel, E. Krätzig, R. von Baltz // Phys. status solidi B.— 1982.—113, N 1.— P. 157—164.

Симферополь, ун-т
им. М. В. Фрунзе

Получено 10.04.86,
в окончательном варианте — 02.04.87

УДК 535.215

А. Х. Рожко

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ФОТО-ЭДС СУЛЬФИДА КАДМИЯ

При распространении в полупроводниковых кристаллах ультразвуковых волн (УЗВ) может иметь место изменение темновой проводимости [1], фотопроводимости и фотолюминесценции [2, 3], а также возбуждение акустолюминесценции [4]. Следует ожидать, что распространяющиеся в кристалле УЗВ будут оказывать влияние и на фотovoltaические свойства полупроводника. Цель настоящей работы — установление характера влияния УЗВ Лэмба на величину и спектральное распределение фото-эдс ϕ в монокристаллах CdS .

Исследовались выращенные из газовой фазы монокристаллические пластинки CdS средних размеров $7 \times 3 \times 0,2$ мм. Возбуждение УЗВ осуществлялось, как и в [3, 4], за счет собственного пьезоэффекта CdS . Частота подводимого от генератора ГЗ-41 ВЧ-напряжения U устанавливалась в соответствии с механическим резонансом по толщине кристалла и находилась в диапазоне 1—6 МГц для различных кристаллов. Измерения проводились при комнатной температуре с использованием монохроматора МДР-6. Источник излучения — лампа накаливания. Освещение кристаллов монохроматическим светом осуществлялось через прозрачный электрод, отделенный от полупро-