

Научная статья

УДК 538.911

DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-4-95-102

Исследование влияния γ -облучения на оптические свойства ниобата лития методами оптического поглощения и рамановского рассеяния

**Закиржан Тахирович Азаматов¹, Муроджон Акбарали угли Йулдошев²,
Нурлан Ниятуллаевич Базарбаев³**

Научно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники
Ташкент, Узбекистан

¹zakir.azamatov@mail.ru

²murod.yuldoshev1993@gmail.com

³ofic.iaph2010@gmail.com

Аннотация

В работе приведены результаты исследований влияния γ -облучения на фоторефрактивные свойства ниобата лития (LiNbO_3) с использованием оптического поглощения и рамановской спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что при γ -облучении возрастает оптическая плотность кристалла ниобата лития, т. е. сдвиг края оптического поглощения в сторону длинных волн, с ростом дозы облучения возрастает показатель преломления, на интервале $1300 \div 1600 \text{ см}^{-1}$ при γ -облучении при частоте 1375 см^{-1} проявляются пики, обусловленные центрами значительных изменений частот рамановского рассеяния.

Ключевые слова

ниобат лития, комбинационное рассеяние света, γ -облучение, спектр поглощения, фоторефракция

Для цитирования

Азаматов З. Т., Йулдошев М. А., Базарбаев Н. Н. Исследование влияния γ -облучения на оптические свойства ниобата лития методами оптического поглощения и рамановского рассеяния // Сибирский физический журнал. 2022. Т. 17, № 4. С. 95–102. DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-4-95-102

Investigation of the Effect of γ -Irradiation on the Optical Properties of Lithium Niobate by Optical Absorption and Raman Scattering Methods

Zakirzhan T. Azamatov¹, Murodzhon A. Yuldoshev²,
Nurlan N. Bazarbayev³

Research Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics
Tashkent, Uzbekistan

¹zakir.azamatov@mail.ru

²murod.yuldoshev1993@gmail.com

³ofic.iaph2010@gmail.com

Abstract

The paper presents the results of studies of the effect of γ -irradiation on the photorefractive properties of lithium niobate (LiNbO_3), using optical absorption and Raman spectroscopy of Raman scattering. It is shown that with γ -irradiation, the optical density of the lithium niobate crystal increases, i.e. the shift of the optical absorption edge towards long waves, with an increase in the irradiation dose, the refractive index increases, in the interval $1300 \div 1600 \text{ cm}^{-1}$ with γ -irradiation at a frequency of 1375 cm^{-1} , peaks appear due to centers of significant changes in Raman scattering frequencies.

Keywords

lithium niobate, Raman scattering, γ -irradiation, absorption spectrum, photorefraction

For citation

Azamatov Z. T., Yuldoshev M. A., Bazarbaev N. N. Investigation of the Effect of γ -Irradiation on the Optical Properties of Lithium Niobate by Optical Absorption and Raman Scattering Methods. *Siberian Journal of Physics*, 2022, vol. 17, no. 4, pp. 95–102. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-4-95-102

Введение

Применение голографического метода хранения информации представляет собой один из эффективных путей решения проблемы надежного, долговременного хранения информации с высокой информационной плотностью носителей [1].

Как было сказано в работе [2], одним из самых важных элементов голографической записи информации является регистрирующая среда, требования к которой в реальных устройствах могут изменяться в весьма широких пределах по чувствительности, разрешающей способности, времени хранения информации, времени записи, дифракционной эффективности и другим параметрам голограмм. Возможность оперативного стирания записанной голограммы и записи новой определяется свойствами реверсивности (обратимости) исследуемых фоторефрактивных кристаллов ниобата лития (LiNbO_3).

Среди перспективных регистрирующих материалов для создания голографических систем оптической обработки информации особое место занимают фоторефрактивные кристаллы [2]. Запись информации в сегнетоэлектрических кристаллах основана на эффекте локального обратимого изменения показателя преломления в этих кристаллах при освещении лазерным лучом. На фотоэлектрические свойства сегнетоэлектриков влияет спонтанная поляризация, с изменением которой под воздействием света появляется внутреннее поле, способствующее перераспределению носителей и образованию пространственного заряда. Поле пространственного заряда вследствие электрооптического эффекта вызывает изменение показателей преломления вещества.

В фоторефрактивном монокристалле дефекты возникают под действием лазерного излучения в освещенной области кристалла, через который проходит лазерный луч, чего нет вне освещенной области кристалла. Эти дефекты представляют собой флуктуирующие микро- и наноструктуры с измененными физическими параметрами (такими как показатель преломления, дифракционная эффективность, фото- и электропроводимость и др.) [3–4]. Рассеяние лазерно-

го излучения на лазерно-индуцированных флуктуирующих дефектах в микро- и наноструктурах называется фоторефрактивным рассеянием света (ФРС) [5]. ФРС является динамическим процессом: оно интерферирует с лазерным излучением и вызывает сильное изменение лазерного луча, выходящего из кристалла. Наряду с разупорядочением кристаллической решетки и появлением дефектов ФРС является одним из наиболее значимых факторов, ухудшающих качество голограмм, сеток и преобразователей частотных параметров лазерного излучения [6]. Исследование зависимости ФРС в реальных монокристаллах зависит от особенностей состава и структуры кристалла и представляет большой интерес для создания материалов с заданными фоторефрактивными свойствами. В связи с этим исследования, проводимые для оптимизации фоторефрактивных свойств, имеют большую актуальность. Повышения чувствительности и скорости записи голографической информации можно добиться изменением состава кристалла и особенностей его структуры. Наиболее интересной его частью является влияние порядка звеньев катионной подрешетки вдоль полярной оси на свойства фоторефрактивного эффекта и ФРС. Отметим, что порядок звеньев катионной подрешетки определяет величину спонтанной поляризации в оптически нелинейных кристаллах с кислородно-октаэдрической структурой, отмечено в работе [7].

Нами, в данной работе, исследовалось влияние γ -облучения на оптические свойства кристаллов ниобата лития. При голографической записи на кристаллах ниобата лития и танталата лития основную роль играет фоторефрактивный эффект. Фоторефрактивный эффект – локальное изменение показателя преломления (Δn) кристаллов под действием лазерного излучения – впервые был обнаружен в кристаллах ниобата и танталата лития [8]. Обнаруженное явление препятствует широкому практическому применению этих кристаллов в традиционной оптике, однако эффект фоторефракции создает основу для записи объемных фазовых голограмм в сегнетоэлектрических кристаллах. Оптически индуцированное изменение показателя преломления происходит в сегнетоэлектрических кристаллах за счет возникновения сильных электрических полей, которые возникают за счет электрооптического эффекта. Но, несмотря на хорошее состояние теории фоторефрактивного эффекта, связь фоторефрактивного эффекта с особенностями порядка в решетке реальных монокристаллов изучена недостаточно полно.

Широкое применение в науке и технике сегнетоэлектрического кристалла LiNbO_3 связано с использованием на его основе ряда оптических устройств под действием γ -излучения. В связи с этим изучение влияния γ -излучения на кристаллы ниобата лития становится актуальной задачей. Облучение кристалла LiNbO_3 частицами и фотонами высокой энергии приводит к созданию точечных и электронных дефектов, например, γ -излучение может привести к окрашиванию кристаллов, увеличению фоторефракции, значительному изменению оптического поглощения.

В ряде работ приведены эмпирические формулы для расчета зависимости показателей преломления от ширины запрещенной зоны (E_g) [9], ниже приведены эти эмпирические формулы, которые мы использовали при анализе результатов нашей работы.

Методика эксперимента

В работе проведены сравнительные исследования спектральных характеристик необлученных и облученных γ -излучением кристаллов LiNbO_3 . Образцы для исследований были изготовлены из номинально чистых кристаллов LiNbO_3 в виде параллелепипедов с размерами $2 \times 3 \times 10$ мм, ребра которых ориентированы по направлению кристаллографических осей. Выращивание монокристаллов LiNbO_3 производилось методом Чохральского в воздушной атмосфере. Подробно методика роста кристаллов и приготовления шихты описаны в [10]. Мощность γ -излучения составляла ~ 106 Р/с. Облучение кристаллов производилось на установке – Со-60 (ИЯФ АН РУз). Дозы облучения составляли 10^4 , 10^5 , 10^6 и 10^7 Р. Исследования спектров поглощения проведены с помощью спектрометра Shimadzu. Измерения проводились в диапа-

зоне 320–1100 нм с шагом 1 нм. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрометре Ocean Optics QEPro с лазером 785 нм и временем интегрирования 500 мс. Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Origin 8.1. Ширина запрещенной зоны определялась по формуле:

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

где λ – длина волны, соответствующая краю поглощения, h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме.

Изменение показателя преломления измерялось по голографической методике [11, 12]. При этом запись голограмм производилась лазерным излучением по обычной двухлучевой схеме. В качестве голограммы записывалась интерференционная картина двух плоских волн. Образцы для записи голограмм изготавливались в виде пластин со срезом толщиной 2 мм по оси ординат. Изменение показателя преломления Δn вычислялось из величины дифракционной эффективности η по формуле:

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi d \Delta n}{\lambda \cos \frac{\theta}{2}}\right), \quad (2)$$

где d – толщина кристалла, θ – угол между записываемыми пучками. При этом величина η определялась как отношение интенсивности дифрагировавшего пучка к интенсивности прошедшего пучка [11].

Результаты и их обсуждения

Из рис. 1 видно, что спектры поглощения LiNbO_3 , полученные до гамма-облучения и после этого, не меняют форму и расположены друг над другом в соответствии с дозами γ -облучения, что указывает на возрастание оптической плотности.

Для выяснения свойств радиационных центров и их влияния на фоторефракцию были проведены исследования оптических спектров кристаллов ниобата лития. Приведены поляризованные спектры поглощения кристаллов (поляризация света была перпендикулярна оптической оси кристалла). Параллельность спектральных линий остается практически неизменной от 400 нм до ближней инфракрасной области. Поглощение начинает интенсивно возрастать с 400 нм. Поэтому на рисунке взят диапазон от коротковолнового диапазона до 500 нм.

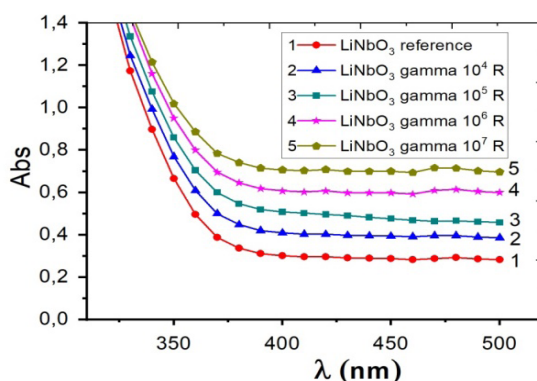


Рис. 1. Спектр поглощения облученного и необлученного LiNbO_3
 Fig. 1. Absorption spectrum of irradiated and non-irradiated LiNbO_3

Из представленных спектров видно, что γ -облучение приводит к появлению широкой полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра. При этом радиационная окраска имеет различный характер в чистых кристаллах. Анализ изменений, происходящих в спектрах, показывает, что γ -облучение номинально чистых кристаллов приводит к значительному изменению поглощения в основном в области 350 ÷ 380 нм. Для которых характерно максимальное изменение оптического поглощения под действием γ -излучения, наблюдается также существенный сдвиг фундаментального края поглощения в область длинных волн по сравнению как с номинально чистыми, так и облученными кристаллами. Это свидетельствует об образовании значительного количества заряженных дефектов в структуре кристалла. Последнее, по-видимому, и определяет весьма высокую чувствительность оптических характеристик этих кристаллов к γ -облучению.

Равиндра и др. [13] предложили различные соотношения между шириной запрещенной зоны и высокочастотным показателем преломления и представили линейную форму n как функцию E_g :

$$n = \alpha + \beta E_g, \quad (3)$$

где $\alpha = 4,048$ и $\beta = -0,62 \text{ эВ}^{-1}$.

Эрве и Вандамм [14], учитывая простоту физики преломления и рассеивания света, предложили эмпирическое соотношение:

$$n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2}, \quad (4)$$

где $A = 13,6 \text{ эВ}$ и $B = 3,4 \text{ эВ}$.

Рассмотрев зонную структуру и квантово-диэлектрическую формулировку, Пенна и Ван Вехтена [15], Гош и др. [16] по-иному подошли к проблеме. Они, приняв A – как вклад валентных электронов, B – как постоянную добавку к наименьшей запрещенной зоне E_g , получили выражение для высокочастотного показателя преломления:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{(E_g + B)^2}, \quad (5)$$

где $A = 25E_g + 212$, $B = 0,21E_g + 4,25$ и $(E_g + B)$ относятся к соответствующей ширине запрещенной зоны материала.

Таким образом, индийскими и другими исследователями были предложены три эмпирические формулы для изменения n в зависимости от ширины запрещенной зоны – E_g .

Используя рис. 1 по формуле (1), геометрически рассчитаны ширины запрещенных зон E_g . В таблице приведены результаты определенных с помощью приведенных эмпирических формул (3), (4), и (5) показателей преломления и их изменений с ростом доз γ -облучения. Видно, что при повышении дозы γ -облучения показатели преломления меняются в абсолютных величинах пределах 0,0273 ÷ 0,0868. По формуле (2) мы рассчитали изменение показателя преломления Δn в эксперименте голографическим методом и получили следующий результат (0,0028 ÷ 0,0117), что подтверждают многочисленные эксперименты с ниобатом лития в голографии, проводимые по всему миру.

Спектры комбинационного рассеяния монокристаллических образцов облученных и необлученных кристаллов LiNbO_3 представлены на рис. 3 и 4. Можно заметить, что смещения катионов Li влияют только на частоты в диапазоне 270–400 см^{-1} . Диапазон 550–670 см^{-1} отнесен к валентным модам Nb-O , включающим в основном сдвиги атомов кислорода; изгибные моды

O–Nb–O появляются при 432 см^{-1} и ниже, таким образом, видно, что изменения часто сильно связаны и с валентными модами Li–O, и с изгибными модами O–Li–O. Самая высокая интенсивность при частоте 245 см^{-1} связана в основном с деформацией Nb–O-каркаса. При снятии спектров рамановского рассеяния с γ -облученных кристаллов в низкочастотной части спектра пики на частотах 250 см^{-1} и 600 см^{-1} не меняются, а в высокочастотной части спектра при частоте 1375 см^{-1} проявляются пики, увеличивающиеся соответственно дозам γ -облучения.

Результаты определенных: геометрически – E_g и эмпирически – показателей преломления необлученных и облученных кристаллов ниобата лития
The Results of Determined: Geometrically – E_g and Empirically – the Refractive Indices of Non-Irradiated and Irradiated Lithium Niobate Crystals

| LiNbO ₃ | E_g (эВ) | $n = \alpha + \beta E_g$ | $n = \sqrt{1 + \left(\frac{A}{E_g + B}\right)^2}$ | $n^2 - 1 = \frac{A}{(E_g + B)^2}$ |
|--------------------|------------|--------------------------|---|-----------------------------------|
| не облучен | 3,39 | 1,9462 | 2,2387 | 2,2922 |
| 10 ⁴ P | 3,34 | 1,9772 | 2,2520 | 2,3018 |
| 10 ⁵ P | 3,31 | 1,9958 | 2,2600 | 2,3076 |
| 10 ⁶ P | 3,28 | 2,0144 | 2,2682 | 2,3135 |
| 10 ⁷ P | 3,25 | 2,033 | 2,2765 | 2,3195 |

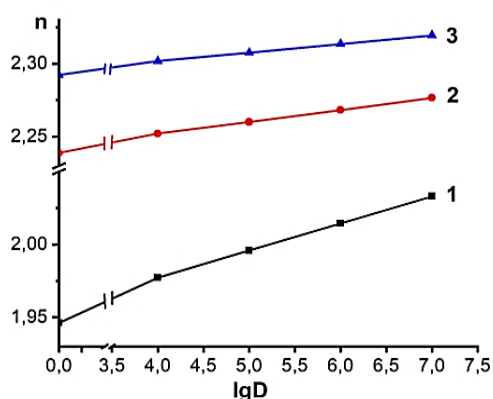


Рис. 2. График изменений показателя преломления с ростом дозы облучения

1 – формула (1), 2 – формула (2), 3 – формула (3)

Fig. 2. Graph of the change in the refractive index with increasing radiation dose

1–formula (1), 2–formula (2), 3–formula (3)

Из спектров видно, что в интервале $1300 \div 1600 \text{ см}^{-1}$ при γ -облучении на частоте 1375 см^{-1} проявляются пики, высота которых растет с ростом дозы облучения (левая часть спектра на рис. 4 не показана ввиду идентичности с рис. 3). Появление пиков вызвано радиационными дефектами, очагами значительных изменений частот комбинационного рассеяния, которые возникают под воздействием γ -излучения, что в какой-то мере влияет на фоторефрактивные свойства γ -облученных кристаллов ниобата лития.

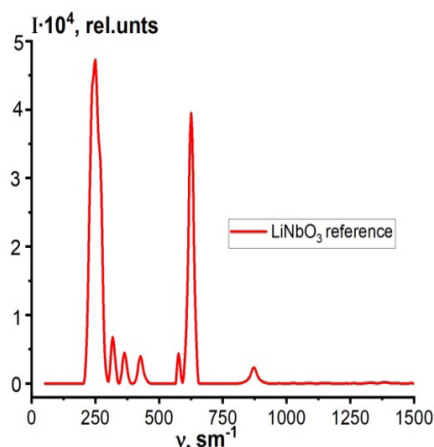


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния на ниобате лития без γ -облучения
 Fig. 3. Raman scattering spectra on lithium niobate without γ -irradiation

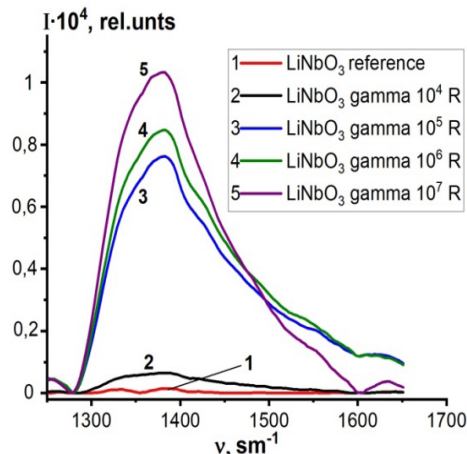


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния на ниобате лития до (1) и после γ -облучения при различных его дозах (2, 3, 4, 5)
 Fig. 4. Raman scattering spectra on lithium niobate before (1) and after γ -irradiation at various doses (2, 3, 4, 5)

Выводы

- при γ -облучении возрастает оптическая плотность кристалла ниобата лития, что вызвано сдвигом края оптического поглощения;
- с ростом дозы облучения в интервале $10^4 \div 10^7$ Р возрастает показатель преломления, что, несомненно, вызывает изменения фоторефрактивных свойств кристаллов ниобата лития;
- на интервале $1300 \div 1600$ cm^{-1} при γ -облучении при частоте 1375 cm^{-1} проявляются пики, обусловленные центрами значительных изменений частот рамановского рассеяния, что в какой-то мере влияет на фоторефрактивные свойства γ -облученных кристаллов ниобата лития.

Список литературы

1. Азаматов З. Т., Йўлдошев М. А., Базарбаев Н. Н. Перспективы голографических систем хранения информации // ДАН АН РУз., № 1. Ташкент, 2022 г. С. 17–21.
2. Азаматов З. Т., Утамурадова Ш. Б., Базарбаев Н. Н., Бекчанова М. Р., Азаматов Т. З., Бахромов А. Б. Голографические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводниковых пленок // Прикладная физика, № 2, Москва, 2022. С. 39–45.
3. Volk T. and Wohlecke M. *Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*. Berlin: // Springer; 2008.
4. Wong K. K. 2002 *Properties of lithium niobate* // The Institution of Electrical Engineers (London, United Kingdom) Book. P. 411.
5. Maksimenko V. A., Syuy A. V. and Karpets U. M. *Photoinduced Processes in Niobate Crystals*. // Moscow: FIZMATLIT; 2008. (in Russian).
6. Sidorov N. V., Evstratova D. V., Palatnikov M. N., Syuy A. V., Gaponov A. Yu. and Antonycheva E. A. *Investigation of lithium niobate photorefractive properties by photorefractive light scattering and raman spectroscopy*. // Ferroelectrics. Copenhagen University Library 2011, pp. 148–155.

References

1. Azamatov Z. T., Yuldoshev M. A., Bazarbayev N. N. Prospects for holographic information storage systems. *Lectures of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan*, 2022, no. 1, pp. 17–21.

2. **Azamatov Z. T., Utamuradova Sh. B., Bazarbaev N. N., Bekchanova M. R., Azamatov T. Z., Bakhromov A. B.** Holographic properties of chalcogenide glassy semiconductor films. *Applied Physics*, 2022, no. 2, pp. 39–45.
3. **Volk T., Wohlecke M.** Lithium Niobate. Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer; 2008.
4. **Wong K. K.** Properties of lithium niobate. The Institution of Electrical Engineers. London, 2002. 411 p.
5. **Maksimenco V. A., Syuy A. V., Karpets U. M.** Photoinduced Processes in Niobate Crystals. Moscow: FIZMATLIT; 2008. (in Russ.)
6. **Sidorov N. V., Evstratova D. V., Palatnikov M. N., Syuy A. V., Gaponov A. Yu., Antonycheva E. A.** Investigation of lithium niobate photorefractive properties by photorefractive light scattering and raman spectroscopy. *Ferroelectrics*, 2011, pp. 148–155.
7. **Khruk A. A.** Structural disorder and optical processes in lithium niobate crystals with a low photorefraction effect. *Apatity*, 2015. 149 p.
8. **Ashkin A. A., Boyd G. D., Dziedzic J. H. et al.** *Appl. Phys. Lett.*, 1966, vol. 9, no. 1, pp. 72–74.
9. **Fakhri M. A., Al-Douri Y., Hashim U., Salim E. T.** Optical investigation of nanophotonic lithium niobate-based optical waveguide. *Applied physics B, Lasers and Optics*, 2015.
10. **Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Makarova O. V., Biryukova I. V.** Fundamental aspects of the technology of highly doped lithium niobate crystals. Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and mineral raw materials; Ed. I. V. Tananaeva. 2017. 241 p.
11. **Von der Linde D., Glass A. M.** *Appl. Phys.*, 1975, vol. 8, no. 1, pp. 85–100.
12. **Phillips W., Amodei J. J., Staebler D. L.** *RCA Rev.*, 1972, vol 33, no. 1, pp. 94–106.
13. **Ravindra N. M., Auluck S., Srivastava V. K.** On the Penn gap in semiconductors.. *Phys. Status Solidi (B)*, 1979, vol. 93, pp. 155–160.
14. **Herve P. J. L., Vandamme L. K. J.** Empirical temperature dependence of the refractive index of semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, pp. 5476–5477.
15. **Penn D. R.** Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.*, 1962, vol. 128, pp. 2093–2097.
16. **Ghosh D. K., Samanta L. K., Bhar G. C.** A simple model for evaluation of refractive indices of some binary and ternary mixed crystals. *Infrared Phys.*, 1984, vol. 24, pp. 43–47.

Информация об авторах

Азаматов Закиржан Тахирович, доктор физико-математических наук

Йулдошев Муроджон Акбарали угли, докторант

Базарбаев Нурлан Ниятуллаевич, старший научный сотрудник

Information about the Authors

Zakirzhan T. Azamatov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Murodzhon A. Yuldoshev, doctoral student

Nurlan N. Bazarbaev, Senior Researcher

*Статья поступила в редакцию 16.11.2022; одобрена после рецензирования 13.01.2023;
принята к публикации 13.01.2023*

*The article was submitted 16.11.2022; approved after reviewing 13.01.2023;
accepted for publication 13.01.2023*