УДК 535.343.2

Е.С. Худякова, А.Н. Гребенчуков, М.Г. Кистенева, Ю.Ф. Каргин

Исследование спектральных зависимостей оптического поглощения в кристаллах силленитов, подвергнутых отжигу

Представлены результаты экспериментальных исследований и численной аппроксимации спектральных зависимостей оптического поглощения в спектральном диапазоне 400–1100 нм в кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$, подвергнутых отжигу в вакууме при температурах от 620 до 785 °С и последующему поэтапному отжигу в воздушной атмосфере в диапазоне температур 160–390 °С, а также облучению лазерными импульсами с длиной волны $\lambda = 1064$ нм. Обнаружены различия в спектральных зависимостях оптического поглощения и чувствительности к вакуумному отжигу и ИК-засветке для нелегированных кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$, имеющих разное происхождение. Проведена численная аппроксимация наблюдаемых спектральных зависимостей коэффициента поглощения.

Ключевые слова: силикат висмута, спектральная зависимость, оптическое поглощение, отжиг в вакууме.

Кристаллы силленитов являются фоторефрактивными и фоточувствительными материалами, применяемыми в динамической голографии [1]. Сложный состав силленитов и характерная структура кристаллической решетки способствуют образованию собственных дефектов, которые имеют не только примесную природу, но и связаны с нарушениями структуры или стехиометрии [2]. Эти дефектные центры, уровни которых расположены в запрещенной зоне, оказывают влияние на оптические, фотоэлектрические и другие свойства специально нелегированных кристаллов силленитов. Нарушение стехиометрии по кислороду и висмуту в процессе отжига в вакууме приводит к изменениям в распределении и структуре дефектов, которые, в свою очередь, изменяют спектр оптического поглощения.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований и численной аппроксимации спектральных зависимостей оптического поглощения в спектральном диапазоне 400–1100 нм в нелегированных кристаллах силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO), подвергнутых отжигу в вакууме при температурах от 620 до 785 °С и последующему поэтапному отжигу в воздушной атмосфере в диапазоне температур 160–390 °С, а также лазерной засветке с длиной волны $\lambda = 1064$ нм.

Методика эксперимента. В экспериментах использовалась серия образцов среза (100), нарезанных из двух пластин номинально нелегированного монокристаллического силиката висмута, выращенного методом Чохральского, с толщиной $d_1 = 0{,}75$ мм (образец типа 1) и $d_2 = 0{,}9$ мм (образец типа 2), имеющих различное происхождение.

В ходе эксперимента образцы нагревались в вакууме и в воздушной атмосфере до заданной температуры со скоростью ~3 К/мин. Образцы типа 1 подвергались отжигу в вакууме в диапазоне температур T_{VA1} = 720–785 °С, а затем последующим этапам отжига в воздушной атмосфере при различных температурах в диапазоне T_{AA} = 160 – 350 °С. Образцы типа 2 были подвергнуты отжигу в вакууме в диапазоне температур T_{VA2} = 620–680 °С. По достижении заданной температуры отжига образцы выдерживались при этой температуре в течение определенного времени, от 30 до 90 мин, а затем остывали в естественных условиях в течение более 10 ч. После охлаждения каждый из образцов облучался в течение 15 мин импульсным лазерным излучением с длиной волны 1064 нм и интенсивностью 230 мВт/см^2. Спектры оптического пропускания в диапазоне 400–1100 нм регистрировались на спектрофотометре Genesys 2 для исходного состояния кристалла, после отжига в вакууме и воздушной атмосфере, и после ИК-облучения.

Экспериментальные результаты. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $k(\lambda)$ в исследованных образцах BSO типа 1 и 2 для исходного состояния представлены на рис. 1, *а*. Как видно из данного рисунка, имеются различия в спектрах оптического поглощения в образцах типа 1 и 2, заметные в спектральном диапазоне 390–500 нм. Спектральная зависимость отличия в погло-

щении кристаллов этих типов, полученная вычитанием из данных для кривой 1 данных для кривой 2, представлена на рис. 1, *б*.

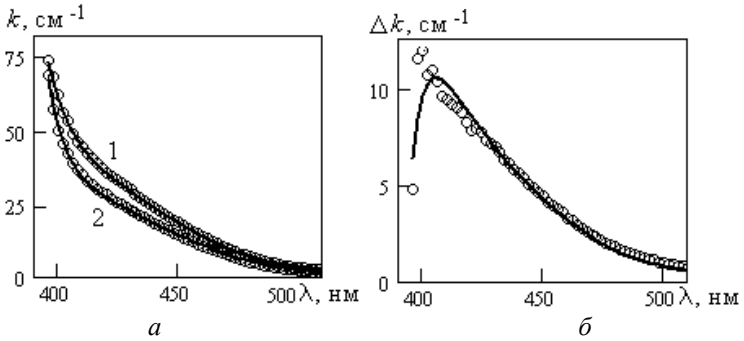

Рис. 1. Спектральные зависимости оптического поглощения (*а*) и отличия в оптическом поглощении (*б*) в кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$ в исходном состоянии: *1* – образец типа 1; *2* – образец типа 2. Кружки – экспериментальные данные; сплошные линии – расчетные зависимости

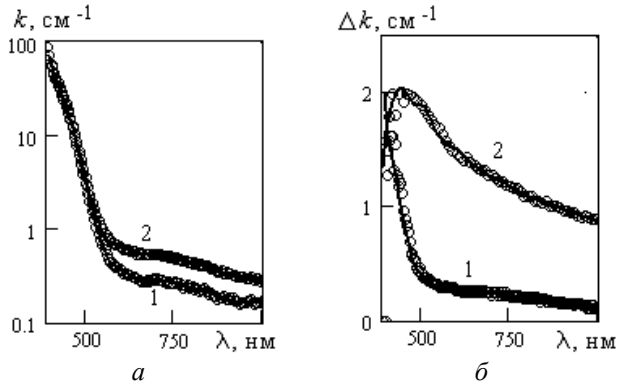

Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения (*а*) и его изменений (*б*) в образце BSO типа 1: *а* – *1* – в исходном состоянии; *2* – после отжига в вакууме при температуре T_{VA} = 720 ˚С; *б* – после вакуумного отжига при температурах: 720 ˚С – *1* и 785 ˚С – *2*. Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

Эксперименты по исследованию вращения плоскости поляризации показали, что значения постоянных вращения для кристаллов BSO типа 1 и 2 одинаковы и равны $\alpha_{\lambda 1}$ = 20 угл.град/мм на длине волны λ_1 = 632 нм и $\alpha_{\lambda 2}$= 30 угл. град/мм для λ_2 = 532 нм.

После отжига в вакууме при температуре T_{VA1} = 720 °С образца типа 1 наблюдается увеличение оптического поглощения отожженного кристалла во всем исследованном диапазоне (рис. 2, *а*). Спектральные зависимости наведенных изменений в поглощении $\Delta k = k_{отж} - k_{исх}$, полученные вычитанием из коэффициента поглощения после отжига в вакууме $k_{отж}$ коэффициента поглощения в исходном состоянии $k_{исх}$, представлены на рис. 2, *б* для двух значений температуры отжига: 720 и 785 °С. Из рис. 2, *б* видно, что увеличение температуры отжига приводит к увеличению наведенных изменений в спектре оптического поглощения. После отжига в вакууме при T_{VA2} = 785 °С в спектре наведенных изменений в оптическом поглощении появляется широкая полоса с максимумом при λ=450 нм и значением $\Delta k \sim 2$ см$^{-1}$ при значении коэффициента поглощения на этой длине волны k = 16 см$^{-1}$.

Исследования спектральных зависимостей коэффициента поглощения в образцах типа 2, подвергнутых отжигу в вакууме в диапазоне температур T_{VA} = 620–680 °С, показали, что отжиг в вакууме не приводит к изменениям в оптическом поглощении.

Облучение исходных образцов типа 1 импульсным излучением (λ = 1064 нм) привело к уменьшению их оптического поглощения в диапазоне 400–550 нм, однако после отжига в вакууме они теряли чувствительность к ИК-засветке. Образцы типа 2 на ИК-засветку не реагировали как в исходном состоянии, так и после отжига в вакууме.

Последующий отжиг в воздушной атмосфере образцов типа 1 привел к уменьшению изменений в оптическом поглощении. На рис. 3 представлены спектральные зависимости наведенных изменений в поглощении $\Delta k(\lambda)$ в образце типа 1, полученные вычитанием коэффициентов поглощения кристалла до и после отжига. С увеличением температуры отжига от 160 до 350 °С интенсивность полосы поглощения при λ ~ 450 нм значительно снижается, и для области 500÷1100 нм наблюдается постепенное приближение к исходному спектру примесного поглощения.

Известно [2], что отжиг кристаллов силленитов в вакууме приводит к образованию вакансий кислорода и висмута, в то время как последующий отжиг на воздухе уменьшает концентрацию только кислородных вакансий. Можно предположить, что широкая полоса с максимумом на длине

волны λ ~ 450 нм, появляющаяся в спектре наведенных изменений в поглощении после вакуумного отжига, может быть связана с дефектами, обусловленными вакансиями кислорода.

Последующий отжиг кристалла в воздушной атмосфере приводит к насыщению его кислородом, и как следствие, к снижению поглощения в полосе, обусловленной значительным количеством кислородных вакансий. Полученные в экспериментах данные по отсутствию эффекта уменьшения оптического поглощения в образце типа 1 после засветки излучением с длиной волны λ=1064 нм могут быть связаны с обеднением ионами Bi исследованного образца BSO при отжиге в вакууме. Кроме того, данный эффект просветления кристалла не наблюдался и после всех последующих этапов отжига в воздушной атмосфере.

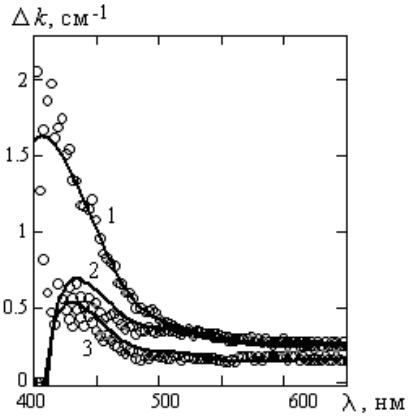

Рис. 3. Спектральные зависимости изменений в оптическом поглощении в образце BSO типа 1: *1* – после отжига в вакууме при температуре 720 °С и после отжига в воздушной атмосфере при температурах: *2* – 160 °С; *3* – 350 °С. Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

Анализ и обсуждение результатов. Для аппроксимации экспериментальных зависимостей $k(\lambda)$ и $\Delta k(\lambda)$ мы учитывали вклад в примесное поглощение как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации [3], так и внутрицентровых переходов [4]. Сплошные кривые на рис. 1–3 учитывают шесть внутрицентровых переходов с гауссовскими спектральными характеристиками с максимумами при энергиях 1,50; 1,64; 1,76; 2,16, 2,41 и 2,70 эВ. Считалось также, что переходы электронов в зону проводимости возможны с пяти центров со средними значениями энергии ионизации 0,82; 1,22; 1,60; 1,94 и 2,70 эВ.

Согласно численной аппроксимации получено, что с ростом температуры отжига в вакууме происходит увеличение заполнения электронами глубоких донорных центров в образце типа 1. Уменьшается вклад внутрицентровых переходов с энергиями, близкими к Em_1~1,5; Em_3~1,76 и Em_6~2,7 эВ. Последующий отжиг в воздушной атмосфере приводит к уменьшению заполнения глубоких центров и уменьшению наведенных изменений в поглощении.

В образце типа 2 практически отсутствуют вклады в примесное поглощение внутрицентровых переходов и имеет место меньшее заполнение электронами глубоких центров, по сравнению с образцом типа 1. При этом спектральные зависимости вблизи края поглощения в образцах обоих типов описываются правилом Урбаха, но с существенно различающимися параметрами, характеризующими крутизну этих зависимостей.

Заключение. Таким образом, отжиг в вакууме кристалла $Bi_{12}SiO_{20}$ (образец типа 1) при температурах от 620 до 785 °С приводит к увеличению коэффициента поглощения в спектральном диапазоне 400–1100 нм и появлению широкой полосы с максимумом на длине волны λ = 450 нм в спектре наведенных изменений в оптическом поглощении. Последующий отжиг в воздушной атмосфере при температурах T_{AA} = 160–350 °С приводит к уменьшению коэффициента поглощения в этой полосе и приближению спектра примесного поглощения к исходному для области 500–1100 нм.

Обнаружены различия в спектральных зависимостях оптического поглощения и в их чувствительности к вакуумному отжигу и ИК-засветке, для нелегированных кристаллов BSO, имеющих разное происхождение. Эти различия могут быть связаны с разной стехиометрией исследованных кристаллов в исходном состоянии. Однако остается невыясненным до конца влияние изменения стехиометрии на параметры дефектных центров. Природа таких процессов, их механизмы и возможный вклад в примесное поглощение в кристаллах требуют дальнейшего изучения.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ на 2012 г. (проект № 7.2647.2011) и при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Госконтракт № 02.740.11.0553). Авторы благодарят С.М. Шандарова за постановку задачи и С.В. Смирнова за полезные консультации.

Литература

1. Петров М.П. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике / М.П. Петров, С.В. Степанов, А.В. Хоменко. – СПб.: Наука, 1992. – 320 с.

2. Малиновский В.К. Фотоиндуцированные явления в силленитах / В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев. – Новосибирск: Наука, 1990. – 160 с.

2. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$ импульсным излучением с длиной волны 532 нм / А.Л. Толстик, А.Ю. Матусевич, М.Г. Кистенева и др. // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37, № 11. – С. 1027–1032.

3. Photo- and thermoinduced changes of the optical absorption in $Bi_{12}SiO_{20}$ crystals / M.G. Kisteneva, A.S. Akrestina, S.M. Shandarov, S.V. Smirnov // J. Journal of Holography and Specle. – 2009. – Vol. 5. – P. 1–6.

Худякова Елена Сергеевна
Студентка каф. электронных приборов ТУСУРа
Эл. почта: lenoliya@rambler.ru

Гребенчуков Александр Николаевич
Студент каф. электронных приборов
Эл. почта: i_i_iyruk@mail.ru

Кистенева Марина Григорьевна
Канд. физ.-мат. наук, доцент каф. электронных приборов
Тел.: (382-2) 41-38-87
Эл. почта: m-kisteneva@mail.ru

Каргин Юрий Федорович
Д-р хим. наук, зав. лаб. физико-химического анализа керамических материалов
Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва
Тел.: (495) 718-16-55
Эл. почта: yu.kargin@rambler.ru

Khudyakova E.S., Grebenchukov A.N., Kisteneva M.G., Kargin Yu.F.

The study of spectrum dependence of the absorption coefficient in sillenite crystals subjected to annealing

In the research there are presented the results of experimental investigations and approximation of the spectral dependence of optical absorption in the spectral range of 400 – 1100 nm in bismuth silicon oxide crystals annealed in vacuum at temperatures from 620 to 785°C and in air atmosphere in several stages at different temperatures from the range of 160 – 390 °C, as well as IR-radiation. Differences in the spectral dependence of the optical absorption and in sensitivity to the vacuum annealing and IR radiation for undoped $Bi_{12}SiO_{20}$ crystals with different origin are shown. These differences can be the reason of the different stoichiometry of the crystals in the initial state. The approximation of the spectral dependences are carried out.

Keywords: bismuth silicon oxide, spectrum dependences, optical absorption, vacuum annealing.