

## ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФОТОРЕФРАКТИВНОГО КРИСТАЛЛА КЛАССА СИЛЛЕНИТОВ

© 2016 г. В.Т. АВАНЕСЯН, К.И. ПАЙМА

Российский государственный педагогический университет  
им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург  
e-mail: avanesyan@mail.ru

В последнее время исследованию фоторефрактивных кристаллов класса силленитов уделяется особое внимание. Среди материалов указанного типа титанат висмута  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (ВТО) обладает наиболее высокой фотопроводимостью, меньшим оптическим вращением, большими значениями показателя преломления и электрооптического коэффициента. Сочетание отмеченных свойств позволяет активно использовать монокристаллы ВТО в качестве оптических сред для записи и хранения информации. Основой для применения силленитов  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (здесь М – Ti, Si, Ge и др.) в динамической голографии является фоторефрактивный эффект, представляющий собой обратимое изменение показателя преломления среды под действием видимого и ультрафиолетового излучения. Указанный процесс обусловлен захватом фотовозбужденных носителей заряда на глубокие центры и мелкие ловушки, связанные, главным образом, с присутствием собственных дефектов кристаллической решетки, формирование которых является возможным из-за характерных особенностей структуры исследуемых монокристаллов.

Элементарная кристаллическая ячейка силленита состоит из двух структурных фрагментов: тетраэдров  $\text{TiO}_4$ , в которых Ti-атомы, расположенные в вершинах и в центре ячейки, окружены четырьмя равноудаленными атомами кислорода O и многогранников  $\text{BiO}_5$  таким образом, что каждый из 24 ионов висмута находится в окружении пяти атомов O. Кроме этого, известно, что для беспримесных кристаллов указанного класса характерно наличие собственных дефектов различного типа, формирующих определенную систему дополнительных уровней в запрещенной зоне.

Для изучения энергетического спектра локальных состояний, а также возможных электронных переходов в конденсированных средах широко применяется оптическая спектроскопия. Особенностью данного метода является то, что большинство структурно организованных взаимосвязанных и взаимодействующих элементов резонансно взаимодействуют с электромагнитным полем именно в оптическом диапазоне частот.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования оптических свойств фоторефрактивных кубических кристаллов ВТО среза (100), выращенных методом TSSGM (top seeded solution growth method) [1]. Толщина образцов в виде оптически полированных пластин составляла величину порядка  $d = 4$  мм. С помощью однолучевого спектрофотометра СФ-56 регистрировались спектры оптической плотности исследуемых материалов с шагом 1 нм в диапазоне длин волн  $\lambda = 200\text{--}1100$  нм.

На рис. 1. представлены спектральные зависимости оптической плотности  $D(\lambda)$  исследуемых кристаллов. Полученная характеристика в ультрафиолетовой области имеет ярко выраженную полосу поглощения и характеризуется резким спадом в области  $\lambda > 500$  нм.

Поглощение света в начальной области спектра можно объяснить наличием нескольких типов глубоких центров с различным сечением и энергией ионизации, а также

высокой степенью разупорядочения кристаллической решетки в приповерхностной области, которая приводит к случайным флуктуациям концентрации дефектов, вызывающим изменения потенциала ионизации.

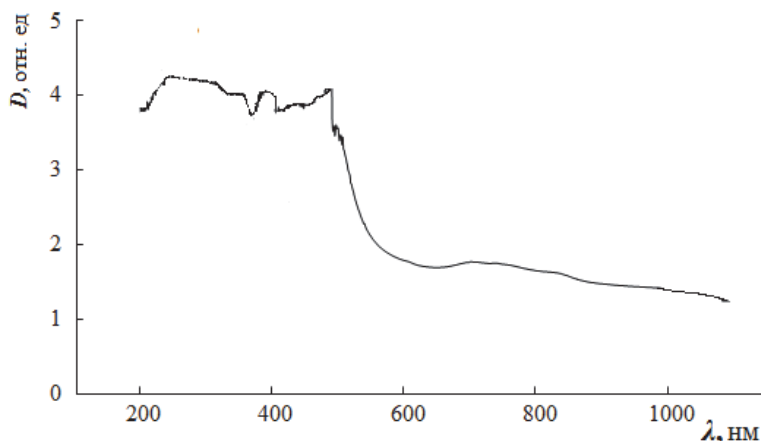


Рис. 1. Спектральная зависимость оптической плотности кристалла ВТО.

С учетом известных соотношений, включающих закон Бугера-Ламберта, связь между коэффициентом поглощения  $\alpha$  и оптической плотностью определяется соотношением:

$$\alpha = 2.3 (D/d), \quad (1)$$

В свою очередь, спектральная зависимость коэффициента поглощения для прямых разрешенных переходов характеризуется формулой [2]:

$$\alpha(\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu, \quad (2)$$

где  $A$  – частотно-независимый коэффициент,  $\nu$  – частота оптического излучения,  $h$  – постоянная Планка и  $E_g$  – оптическая ширина запрещенной зоны. Для количественной обработки данных выражение (2) можно представить в виде:

$$[\alpha(\nu)h\nu]^2 = A^2(h\nu - E_g). \quad (3)$$

Экстраполяция линейного участка функции  $[\alpha(\nu)]^2(h\nu)$  к оси  $h\nu$  позволяет найти значение ширины запрещенной зоны полупроводника как длину отрезка  $h\nu$ , отсекаемого на оси энергий (рис. 2). В нашем случае полученное значение энергии кванта  $\sim 2.30$  эВ (длина волны  $\sim 535$  нм) не соответствует прямому межзонному переходу в зону проводимости с энергией 3.08 эВ [3], а определяется перебросом электронов из локальных состояний, расположенных примерно на 0.70 эВ выше верхнего уровня валентной зоны. При этом необходимо учитывать влияние толщины образца, возможность возникновения флуктуаций энергетических уровней за счет влияния фононного спектра, а также наличие дефектной структуры кристаллической решетки.

В нелегированных кристаллах ВТО собственными дефектами, ответственными за поглощение, могут являться антиструктурные ионы  $\text{Vi}_{\text{Ti}}^{3+}$  и  $\text{Vi}_{\text{Ti}}^{5+}$ , которые замещают ионы  $\text{Ti}^{4+}$  в кислородных тетраэдрах, образуя дефект  $(\text{Vi}^{3+} + h)$  [4]. Варьирование соотношения между дефектными центрами в связи с изменением их зарядового состояния по схеме:  $\text{Vi}^{5+} + 2e \rightarrow \text{Vi}^{3+}$  приводит к фотохромизму, наблюдаемому в исследуемых материалах. Зарядовая компенсация ионов  $\text{Vi}^{5+}$  и  $\text{Vi}^{3+}$  обеспечивается дырочными центрами  $\text{O}^-$ , кроме того, средний заряд ионов титана 4+ приводит к чередованию ионов  $\text{Vi}^{3+}$  и  $\text{Vi}^{5+}$ . Одной из особенностей структуры исследуемых кристаллов является наличие стереохимически активной электронной одиночной пары  $6s^2$  ио-

на  $\text{Bi}^{3+}$  [5], размещённой в больших полостях, образованных четырьмя пирамидами  $\text{BiO}_5$  неправильной формы и двумя правильными тетраэдрами  $\text{TiO}_4$ .

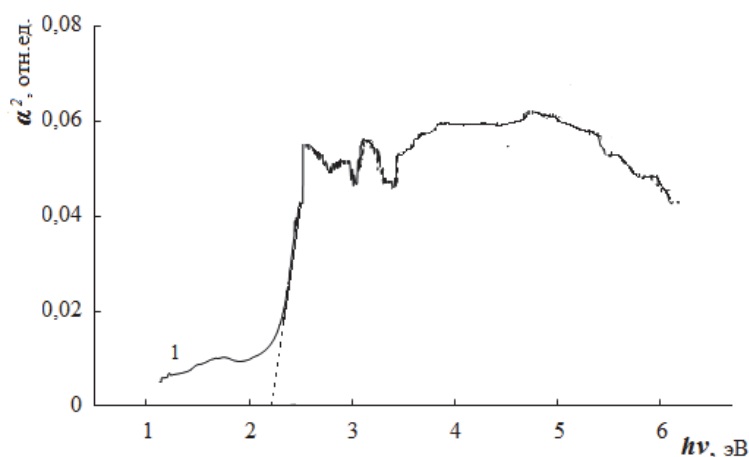


Рис. 2. Зависимость  $\alpha^2(h\nu)$  для нелегированного монокристалла ВТО.

В этом случае не исключена возможность образования дефекта  $\text{BiMO}_3$  при замещении титана ионами трехвалентного висмута, которые координируются тремя атомами О и обладают неподеленной парой электронов в направлении четвертого отсутствующего атома кислорода. В процессе роста кристаллов позиция  $\text{Ti}^{4+}$  может оставаться вакантной, образуя дефект, вносящий вклад в процесс оптического поглощения. Совокупность указанных антиструктурных дефектов в кристаллах ВТО обуславливает наличие спектра локальных состояний, по которым осуществляется перенос носителей заряда, вносящих вклад в фоторефрактивный эффект.

Анализ полученных экспериментальных данных для фоторефрактивных нелегированных монокристаллов ВТО позволяет сделать вывод о том, что при рассмотрении механизмов оптического поглощения, необходимо учитывать наличие в исследуемом силлените дефектной структуры, обуславливающий дополнительное поглощение и вероятность реализации непрямых оптических переходов.

Авторы выражают признательность профессору М.М. Господинову (Институт физики твердого тела Болгарской академии наук) за предоставленные образцы монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания 24/14-ПГЗ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *M. Gospodinov, S. Haussühl, P. Sveshtarov, S. Dobрева, A. Sampil. Mater. Res. Bull.* 27, 12, 1415 (1992).
2. *Тауц Я.* Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. // *Успехи физических наук.* – 1968, т.94, № 3, с. 501-534.
3. *Толстик, А.Л.* Ханон Хайдер Камел. Динамика фотоиндуцированного поглощения в кристаллах титаната висмута. // *Вестник БГУ.* – 2012, №2, с. 3-7.
4. *Marinova V., Lin S.H., Sainov V., Gospodinov M., Hsu K.Y.* Light-Induced Absorption of Ru-Doped  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  Crystals. // *Journal of Optics A-Pure and Applied Optics.* – 2003, v.5, p. S500 - S506.
5. *Аванесян В.Т., Пайма К.И.* Диэлектрический отклик легированных кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ru}$  в переменном электрическом поле. // *Физика твердого тела.* – 2016, т.58, № 8, с. 1510-1512.