

УДК 535.417

М.Г. КИСТЕНЕВА*, А.С. АКРЕСТИНА*, С.М. ШАНДАРОВ*, А.Е. МАНДЕЛЬ*,
А.Н. ГРЕБЕНЧУКОВ*, Э.В. ПОЗДЕЕВА**, Ю.Ф. КАРГИН***

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ ГЕРМАНАТА ВИСМУТА, ПОДВЕРГНУТОМ ОТЖИГУ В ВАКУУМЕ¹

Представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей коэффициента поглощения света в диапазоне 400–1100 нм, наблюдаемых при комнатной температуре в нелегированном кристалле $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, подвергнутом как отжигу в вакууме при температуре 650 °С, так и последующему отжигу в воздушной атмосфере при различных температурах в диапазоне $T_{\text{отж}} = 315 - 590$ °С. Получено, что оптическое поглощение кристалла после температурного отжига в вакууме увеличивается во всем исследованном спектральном диапазоне. Дальнейший отжиг на воздухе приводит к постепенному восстановлению исходного спектра примесного поглощения в диапазоне от 530 до 1100 нм. Обнаружена широкая полоса в спектре наведенных отжигом в вакууме изменений в поглощении, которая может быть обусловлена кислородными вакансиями.

Ключевые слова: оптическое поглощение, германат висмута, примесное поглощение, отжиг в вакууме.

Введение

Кристаллы класса силленитов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) обладают фоторефрактивными и фотопроводящими свойствами и находят применение в качестве функциональной среды в устройствах когерентной оптики и динамической голографии [1]. Многие свойства, в частности оптические (например, наличие «плеча» поглощения в диапазоне $\lambda = 380-500$ нм) и фотоэлектрические, определяются локальными центрами, уровни которых расположены в запрещенной зоне силленитов [2–4]. Облучение этих кристаллов светом из видимой области и ближнего инфракрасного диапазона приводит к возбуждению носителей заряда с глубоких уровней в запрещенной зоне и перезарядке дефектных центров с различными сечениями фотоионизации, что является причиной изменения их оптического поглощения [2, 4–7]. Наблюдаемые экспериментально [7–16] зависимости оптического поглощения кристаллов BTO и BSO от температуры свидетельствуют, что ее изменение также приводит к перераспределению электронов по донорным и ловушечным центрам.

Природа центров, образующих уровни в запрещенной зоне, и их роль в оптических и фотоэлектрических процессах в кристаллах силленитов до конца не выяснены. Авторы [3] предполагают, что локальные центры в запрещенной зоне, обладающие высокой концентрацией, имеют не примесную природу, а связаны с нарушениями структуры или стехиометрии. Так, в [3] показано, что нарушение стехиометрии по кислороду и висмуту в процессе отжига кристаллов силленитов в вакууме приводит к увеличению темновой проводимости и фоточувствительности в видимой области спектра.

Исследование спектральных зависимостей оптического поглощения в кристаллах силленитов, подвергнутых различным воздействиям (облучение светом из видимой области и ближнего инфракрасного диапазона [5–7], отжиг в воздушной атмосфере [7] и в вакууме) даёт важную информацию о параметрах глубоких центров в этих кристаллах.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований изменений в спектральных зависимостях оптического поглощения кристалла германата висмута (BGO) после его отжига в вакууме при температуре $T_{\text{отж}} = 650$ °С в течение 60 мин и последующего отжига в воздушной атмосфере в несколько этапов с длительностью каждого 30 мин, при различных температурах в диапазоне $T_{\text{отж}} = 315-590$ °С.

¹ Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контракт № 02.740.11.0553) и Госзадания Минобрнауки РФ на 2012 г. (проект № 7.2647.2011).

Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Исследования проводились для нелегированного образца германата висмута, имеющего толщину 1,8 мм вдоль кристаллографического направления [100]. На начальной стадии экспериментов он подвергался нагреву в вакууме до фиксированной температуры $T_{AV} = 650^\circ\text{C}$ со скоростью около 2,5 К/мин, выдерживался при этой температуре в течение 60 мин и затем охлаждался естественным образом в течение более 10 ч. Затем кристалл отжигался на воздухе в несколько этапов продолжительностью 30 мин каждый. Они различались температурой отжига T_{AA} , которая увеличивалась последовательно от 315 до 590 $^\circ\text{C}$. На каждом этапе после естественного охлаждения образец облучался в течение 15 мин импульсным лазерным излучением с длиной волны 1064 нм и средней интенсивностью 260 мВт/см². Спектры оптического пропускания в диапазоне 400–1100 нм регистрировались на спектрофотометре Genesys-2 для исходного состояния кристалла, после каждого температурного отжига и после воздействия ИК-излучением. Все эксперименты по исследованию спектральных зависимостей коэффициента поглощения проводились при комнатной температуре в отсутствие внешнего освещения.

Эксперименты показали, что отжиг в вакууме кристалла ВГО при температуре 650 $^\circ\text{C}$ в течение 60 мин приводит к увеличению поглощения в исследуемой спектральной области $\lambda = 400$ –1100 нм. Экспериментальные зависимости коэффициента поглощения $k(\lambda)$ показаны кружками на рис. 1, а, где кривая 1 соответствует исходному состоянию образца ВГО, а кривая 2 получена после его отжига в вакууме.

Спектральная зависимость наведенных изменений в поглощении $\Delta k_T(\lambda)$, полученная вычитанием из коэффициента поглощения кристалла после отжига (кривая 2 на рис. 1, а) его значений в исходном состоянии (кривая 1 на рис. 1, а), показана на рис. 1, б. Зависимость $\Delta k_T(\lambda)$ демонстрирует значительное увеличение поглощения для спектральной области от 400 до 530 нм. Кроме того, в этом разностном спектре выделяется широкая полоса с максимумом при $\lambda = 660$ нм. Изменение оптического поглощения, наблюдаемое на длине волны $\lambda = 660$ нм, составило $\sim 0,7 \text{ см}^{-1}$ при его исходном значении $0,18 \text{ см}^{-1}$.

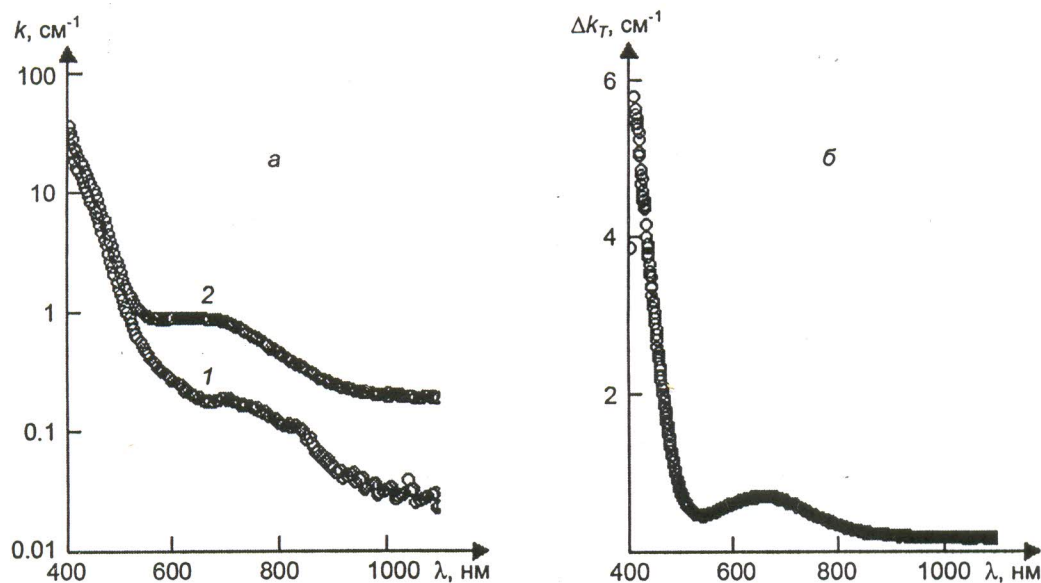


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения и его изменения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: кр. 1 – до отжига; кр. 2 – после отжига в вакууме

В результате последующего отжига в воздушной атмосфере происходит уменьшение изменений в поглощении, наведенных отжигом в вакууме. Спектральные зависимости для таких изменений коэффициента поглощения $\Delta k_T(\lambda, T_{AA})$ кристалла ВГО, зафиксированные после отжига в вакууме при $T_{AV} = 650^\circ\text{C}$ и после каждого этапа отжига на воздухе, при последовательном увеличении T_{AA} , представлены на рис. 2. Анализ приведенных здесь экспериментальных данных показывает, что при использованной методике с увеличением температуры отжига от 315 до 590 $^\circ\text{C}$ интенсивность полосы поглощения при $\lambda = 660$ нм значительно снижается, и для области 530–1100 нм наблюдается постепенное приближение к исходному спектру примесного поглощения.

Известно, что отжиг кристаллов ВГО в вакууме приводит к образованию вакансий кислорода и висмута [2–4], в то время как последующий отжиг на воздухе уменьшает концентрацию только кислородных вакансий. Поэтому можно предположить, что широкая полоса ($\Delta\lambda > 100$ нм для кривой 1 на рис. 2) при $\lambda = 660$ нм в спектре наведенных изменений в поглощении может быть связана с дефектами, обусловленными вакансиями кислорода, возникающими после отжига образца в вакууме. Последующий отжиг кристалла в воздушной атмосфере приводит к насыщению его кислородом и, как следствие, к снижению поглощения в полосе, обусловленной значительным количеством кислородных вакансий.

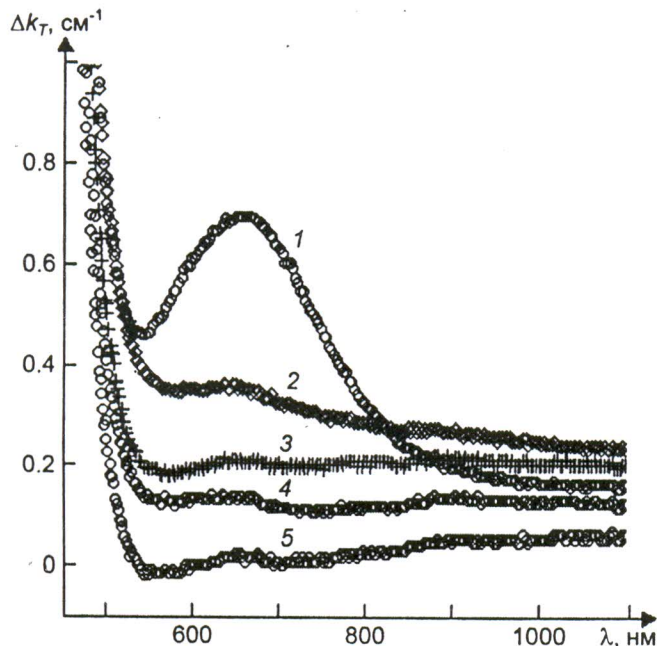


Рис. 2. Спектральные зависимости изменения в оптическом поглощении в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$: кр. 1 – после отжига в вакууме; после его отжига в воздушной атмосфере при температуре отжига $T_{\text{АА}}$: кр. 2 – 315 °С; кр. 3 – 465 °С; кр. 4 – 535 °С; кр. 5 – 590 °С

Как отмечалось выше, отжиг в воздушной атмосфере не приводит к изменению концентрации вакансий Vi , возникающих после отжига в вакууме. Из спектральных зависимостей, представленных на рис. 2, следует, что наведенные изменения в поглощении испытывают слабые вариации в коротковолновой области, от 400 до 530 нм, в процессе отжига в воздушной атмосфере. Можно предположить, что наведенное отжигом в вакууме дополнительное поглощение в данной области спектра, примыкающей к краю фундаментального поглощения, обусловлено именно вакансиями Vi .

С обеднением исследованного образца ВГО при отжиге в вакууме ионами Vi могут быть связаны и полученные в экспериментах данные по отсутствию в нем эффекта уменьшения оптического поглощения в спектральной области от 400 до 1100 нм после засветки излучением с длиной волны $\lambda = 1064$ нм. Кроме того, данный эффект просветления кристалла не наблюдался и после всех последующих этапов отжига в воздушной атмосфере. Ранее в работах [6, 7, 17] было показано, что такое воздействие лазерным излучением ближнего ИК-диапазона на кристаллы BSO и ВГО, которые не подвергались отжигу в вакууме, приводит к уменьшению их оптического поглощения в спектральном диапазоне 490–900 нм. В связи с резонансным характером наблюдаемых изменений в примесном поглощении авторами [7] было сделано предположение, что они могут быть связаны с индуцированным ИК-излучением распадом некоторых дефектов, допускающих внутрицентровые переходы. Этими дефектами могут быть ассоциаты двух центров, в частности донорно-акцепторные пары. Известно [18], что именно для дефектов в виде донорно-акцепторных пар внутрицентровые переходы являются характерными. В качестве таких дефектов в кристаллах BSO и ВГО могут выступать, например, междоузельные молекулы BiO , которые рассматривались в работе [19] как центры широкополосной люминесценции в стекле $\text{Bi}:\text{SiO}_2$. В этом случае отсутствие влияния ИК-засветки на спектр поглощения кристалла ВГО, отожженного в вакууме, легко

объясняется значительным уменьшением концентрации подобных междоузельных молекул, обусловленным, как отмечалось выше, снижением концентраций как кислорода, так и висмута. После отжига образца в воздушной атмосфере междоузельные молекулы BiO также не могут образоваться в заметном количестве вследствие дефицита Bi в кристаллической решетке.

Таким образом, наличие эффекта индуцированного ИК-излучением уменьшения оптического поглощения в обычных образцах силиката и германата висмута и его отсутствие в кристалле ВГО, отожженном в вакууме, свидетельствует о наиболее вероятной связи такого фотоиндуцированного просветления с ионами висмута.

Следует отметить, что в работе [19] указывалось также на важную роль, которую играет окружение иона Bi в поглощении и люминесценции в кварцевом стекле, легированном висмутом ($\text{Bi}:\text{SiO}_2$). В кристаллах силленитов изменение в результате отжига стехиометрии образца приводит к изменению окружения атома Bi кислородом в комплексном ионе BiO_7 , с которым связано поглощение в области «плеча» [2]. Это приводит к большому разнообразию возможных реализаций новых метастабильных центров в силу сложности как самого комплекса BiO_7 , так и его окружения. В результате этого может наблюдаться как перераспределение электронов по достаточно глубоким донорным центрам, так и перераспределение самих дефектов в процессе отжига на воздухе. С этими сложными процессами могут быть связаны такие из наблюдаемых нами в экспериментах особенности, как немонотонное поведение изменений в поглощении с увеличением температуры отжига в спектральной области от 830 до 1100 нм (см. кривые 1 и 2–5 на рис. 2) и отрицательные значения $\Delta k_T(\lambda)$ после отжига при температуре $T_{\text{отж}} = 590$ °С для спектральной области $\lambda = 535\text{--}600$ нм (см. рис. 2, кривая 5). Природа таких процессов, их механизмы и возможный вклад в примесное поглощение в кристаллах ВГО требуют дальнейшего изучения.

Заключение

Таким образом, отжиг в вакууме кристалла $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при температуре 650 °С приводит к увеличению коэффициента поглощения в спектральном диапазоне 400–1100 нм, особенно заметному для области от 400 до 530 нм, примыкающей к краю фундаментального поглощения, и для широкой полосы с максимумом при $\lambda = 660$ нм. Последующий отжиг в воздушной атмосфере с увеличением его температуры в диапазоне $T_{\text{отж}} = 315\text{--}590$ °С приводит к значительному уменьшению коэффициента поглощения в этой полосе и приближению спектра примесного поглощения к исходному для области 530–1100 нм.

Широкая полоса при $\lambda = 660$ нм в спектре наведенных изменений в поглощении, возникающая после отжига образца в вакууме, может быть связана с дефектами, обусловленными вакансиями кислорода, а наведенное отжигом в вакууме дополнительное поглощение в коротковолновой области, от 400 до 530 нм, примыкающей к краю фундаментального поглощения, – с вакансиями Bi . Фотоиндуцированное просветление ИК-излучением обычных образцов силиката и германата висмута и отсутствие такого эффекта в отожженном в вакууме кристалле ВГО свидетельствует о наиболее вероятной связи этих явлений с ионами висмута.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. – СПб.: Наука, 1992. – 320 с.
2. Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. – Новосибирск: Наука, 1990. – 160 с.
3. Гудаев О.А., Детиненко В.А., Малиновский В.К. // ФТТ. – 1981. – Т. 23. – № 1. – С. 195–201.
4. Гудаев О.А., Гусев В.А., Детиненко В.А. и др. // Автометрия. – 1981. – № 5. – С. 38–47.
5. Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г. и др. // Квантовая электроника. – 2007. – Т. 37. – № 11. – С. 1027–1032.
6. Шандаров С.М., Кистенева М.Г., Акрестина А.С., Толстик А.Л. // Материалы VII Междунар. науч.-технич. конф. «Квантовая электроника-2008». Минск, 13–16 октября 2008 г. – Минск, 2008. – С. 40.
7. Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Shandarov S.M., et al. // J. Holography and Speckle. – 2009. – V. 5. – No. 3. – P. 280–285.
8. Кистенева М.Г., Вишнев А.С., Акрестина А.С. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 6. – С. 12–16.
9. Shandarov S., Polyakova L., Mandel A., et al. // Proc. SPIE. – 2007. – V. 6595. – P. 124–131.
10. Uhrich S. and Hesselink L. // Opt. Lett. – 1990. – V. 15. – No. 9. – P. 455–457.
11. Панченко Т.В. // ФТТ. – 1998. – Т. 40. – № 3. – С. 452–457.

12. Панченко Т.В. // ФТТ. – 1998. – Т. 40. – № 7. – С. 1246–1251.
13. Панченко Т.В. // ФТТ. – 1999. – Т. 41. – № 6. – С. 1006–1011.
14. Панченко Т.В. // ФТТ. – 2000. – Т. 42. – № 4. – С. 641–646.
15. Полякова Л.Е., Иткин С.И., Кистенева М.Г. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 3. – С. 164–165.
16. Дубровин А.Н., Мандель А.Е., Шандаров С.М. и др. // Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40. – № 12. – С. 1459–1462.
17. Сивун Д.О., Акрестина А.С. // Материалы докл. Всерос. науч.-технич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. 12–15 мая 2009 г.: в пяти частях. Ч. 1. – Томск: В-Спектр, 2009. – С. 297–300.
18. Kartheuser E., Evrad R., and Williams F. // Phys. Rev. B. – 1980. – V. 21. – P. 486.
19. Соколов В.О., Плотниченко В.Г., Дианов Е.М. // Квантовая электроника. – 2011. – Т. 41. – № 12. – С. 1080–1082.

*Томский государственный университет систем управления
и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

***Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия
E-mail: M-kisteneva@mail.ru

Поступила в редакцию 12.10.11,
после доработки – 27.01.12.

Кистенева Марина Григорьевна, к.ф.-м.н., доцент каф. КУДР, электронные приборы;
Акрестина Анна Сергеевна, ассистент каф. электронные приборы;
Шандаров Станислав Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. электронные приборы;
Мандель Аркадий Евсеевич, д.ф.-м.н., профессор;
Гребенчуков Александр Николаевич, студент;
Поздеева Эльвира Вадимовна, к.ф.-м.н., доцент каф. общей физики;
Каргин Юрий Федорович, д.х.н., профессор.