

## ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ЗАСВЕТКИ КОРОТКОВОЛНОВЫМ И ДЛИННОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ КРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА ВИСМУТА

М.Г. Кистенева<sup>1)</sup>, В.Г. Дю<sup>1)</sup>, С.М. Шандаров<sup>1)</sup>, Е.С. Худякова<sup>1)</sup>, С.В. Смирнов<sup>1)</sup>, Ю.Ф. Каргин<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
пр. Ленина, 40, Томск, 634050, Россия, *m-kisteneva@mail.ru, shand@ed.tusur.ru,*  
*valeriya.dyu@gmail.com, skleppoffa@mail.ru, serafim.smirnov@mail.ru*

<sup>2)</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия, *yu.kargin@rambler.ru*

Исследованы изменения в спектральных зависимостях оптического поглощения, наведенные в легированном алюминем кристалле титаната висмута в результате последовательной засветки непрерывным лазерным излучением, вначале с длиной волны  $\lambda_i = 532$  нм, а затем более длинноволновым, с  $\lambda_n = 633, 655, 658, 780, 871$  или  $1064$  нм. Из экспериментов получено, что после коротковолновой засветки с  $\lambda_i = 532$  нм оптическое поглощение кристалла увеличивается и приводит в диапазоне  $470 - 1000$  нм к спектру, форма которого не зависит от его исходного состояния. Последующая экспозиция более длинноволновым излучением приводит к просветлению кристалла в данной спектральной области. Максимальное уменьшение оптического поглощения наблюдается при экспозиции кристалла излучением с длиной волны  $\lambda_n = 658$  нм.

### 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 высокой чувствительностью к оптическому излучению, проявляющейся в фотопроводимости, фоторефрактивном и фотохромном эффектах [1–3]. Благодаря высоким значениям показателя преломления и скорости фоторефрактивного отклика, хорошим электрооптическим, фотохромным и фотопроводящим свойствам, эти кристаллы часто используются в качестве фоточувствительной среды в динамической голографии [1–3].

Край фундаментального поглощения кристаллов BSO, BGO и BTO при 300 К находится на  $\lambda_f = 385, 385$  и  $403$  нм, соответственно [4]. Перед основным краем имеется интенсивная полоса  $\lambda = 380 - 500$  нм, называемая в литературе «плечом», где показатель поглощения на длине волны  $420$  нм составляет соответственно около  $20, 40$  и  $100 \text{ см}^{-1}$  для BSO, BGO и BTO [2, 3]. Считается, что существование такой интенсивной полосы примесного поглощения обусловлено собственными структурными дефектами [2, 3]. Воздействие на кристаллы класса силленитов светом из видимой и ближней УФ области приводит к фотохромному эффекту, который связан с фотовозбуждением электронов в зону проводимости с дефектов, являющихся глубокими донорными центрами, и с последующей рекомбинацией электронов на ловушки с большим сечением фотоионизации, чем у доноров [5]. При этом может происходить обратимое изменение и фоторефрактивных параметров кристалла. Например, в работе [6] было экспериментально продемонстрировано, что предварительная экспозиция нелегированных кристаллов титаната висмута видимым излучением существенно увеличивает эффективность двухволнового взаимодействия на формируемых в них световыми пучками из ближней ИК-области фоторефрактивных голограммах.

В то же время, как отмечается в [2, 3], примеси оказывают значительное влияние на фоторефрактивные параметры кристаллов силленитов. Это может быть связано с тем, что легирование кристаллов может приводить как к появлению новых глубоких уровней, так и к изменению параметров структурных дефектов, характерных для нелегированных образцов [3]. Так, высокое значение оптического поглощения в легированных кальцием кристаллах титаната висмута ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ ) в сине-зеленой области спектра считается обусловленным наличием «плеча» в спектре поглощения, которое предполагается связанным со структурными дефектами кристаллической решетки [2, 3]. Значительное поглощение кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$  ограничивает его применение в качестве фоторефрактивного материала в устройствах, использующих лазерное излучение с длинами волн  $532, 514,5$  и  $488$  нм. Отсутствие «плеча», или его незначительная интенсивность, наблюдается в кристаллах BTO, легированных элементами Al, Ga, Zn, P, Cd, V [3].

В связи с этим представляет интерес исследование изменений в спектрах, обусловленных влиянием внешних воздействий на оптическое поглощение как в нелегированных, так и в легированных кристаллах, что позволяет определить энергетические параметры соответствующих дефектов, являющихся структурными и развить существующие модели фоторефрактивного эффекта в кристаллах силленитов.

В настоящем сообщении представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  и их изменений, наблюдаемых после нескольких этапов засветки непрерывным лазерным излучением: на первом из них с самой короткой длиной волны  $\lambda_i = 532$  нм, а на последующих – с большей длиной волны  $\lambda_n$ , в различных экспериментах принимающих одно из значений:  $633, 655, 658, 780, 871$  или  $1064$  нм.

Наблюдаемые зависимости интерпретируются в рамках модели примесного поглощения, учитывающей как фотовозбуждение электронов с глубоких центров в зону проводимости [7], так и внутрицентровые переходы [8].

### Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Исследованный образец  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  был выращен TSSG-методом [3], имел полированные грани и толщину  $d = 6.6$  мм вдоль кристаллографического направления [100]. Его спектры пропускания регистрировались для исходного состояния кристалла и после каждой экспозиции с помощью спектрофотометра СФ-56 в диапазоне 470–1000 нм. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в отсутствие внешнего освещения. Размеры засвечиваемой области образца на каждой из используемых длин волн непрерывного лазерного излучения превышал таковой для светового пучка, используемого для измерения пропускания в спектрофотометре. Промежутки между экспериментами, проводимыми для различных значений  $\lambda_n$ , составляли несколько дней, в течение которых кристалл содержался в светонепроницаемом боксе.

Экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ , полученные в результате последовательной засветки непрерывным лазерным излучением, вначале с длиной волны  $\lambda_i = 532$  нм, а затем с длинами волн  $\lambda_n = 633$ , 655, 871 и 1064 нм, представлены на рис. 1.

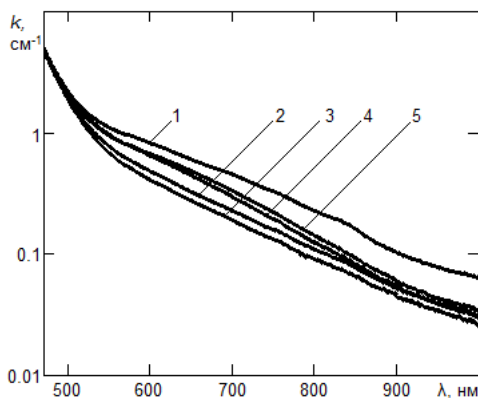


Рис. 1. Экспериментальные спектральные зависимости показателя оптического поглощения кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ , экспонированного лазерным излучением с длиной волны 532 нм (1), и подвергнутого последующей насыщающей засветке на длинах волн 633 (2), 655 (3), 871 (4) и 1064 нм (5).

Получено, что хотя в исходном состоянии спектр оптического поглощения  $k(\lambda)$  исследуемого образца  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  изменялся от эксперимента к эксперименту, экспозиция светом с длиной волны  $\lambda_i = 532$  нм и интенсивностью  $I_i = 15.4$  мВт/см<sup>2</sup> на входной грани кристалла в течение 1930 с, используемая на первом этапе, каждый раз приводила его к неизменной форме (зависимость 1 на рис. 1), с максимальными наблюдаемыми значе-

ниями  $k(\lambda)$ . Облучение кристалла на последующих этапах осуществлялось до насыщения в спектрах оптического поглощения  $k(\lambda)$ , излучением с  $\lambda_n = 633$  нм ( $I_n = 6$  мВт/см<sup>2</sup>, 11 этапов с суммарной продолжительностью  $t_n = 3060$  с; зависимость 2 на рис.1); 655 нм ( $I_n = 10$  мВт/см<sup>2</sup>, 11 этапов,  $t_n = 3060$  с; зависимость 3); 658 нм ( $I_n = 20$  мВт/см<sup>2</sup>, 6 этапов,  $t_n = 1620$  с); 780 нм ( $I_n = 4$  мВт/см<sup>2</sup>, 22 этапов,  $t_n = 6420$  с); 871 нм ( $I_n = 6$  мВт/см<sup>2</sup>, 14 этапов,  $t_n = 3960$  с; зависимость 4) и 1064 нм ( $I_n = 64$  мВт/см<sup>2</sup>, 7 этапов,  $t_n = 1860$  с; зависимость 5). Как видно из рис. 1, экспозиция кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  более длинноволновым излучением после облучения светом с  $\lambda_i = 532$  нм приводит к его просветлению во всем исследованном диапазоне, от 470 до 1000 нм.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости, характеризующие максимальные изменения оптического поглощения  $\Delta k(\lambda)$  при просветлении кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ , предварительно экспонированного лазерным светом ( $\lambda_i = 532$  нм), достигаемого его последующей засветкой более длинноволновым излучением с  $\lambda_n = 658$  (кривая 1), 655 (кривая 2), 633 (кривая 3), 780 (кривая 4), 871 (кривая 5) и 1064 нм (кривая 6).

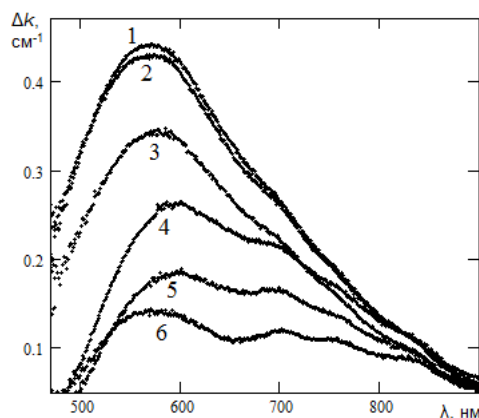


Рис. 2. Экспериментальные спектральные зависимости оптического просветления кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ , предварительно экспонированного лазерным излучением с длиной волны 532 нм, наблюдаемые после насыщающей засветки на длинах волн 658 (1), 655 (2), 633 (3), 780 (4) 871 (5) и 1064 нм (6).

Следует отметить, что наибольшее уменьшение оптического поглощения кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  наблюдалось при засветке его излучением с длиной волны  $\lambda_n = 658$  нм.

### Анализ и обсуждение результатов

Анализ представленных на рис. 1 и 2 зависимостей и их сравнение с результатами работы [9, 10] показывает, что они могут быть описаны в рамках модели, учитывающей вклад в примесное поглощение как фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации [7], так и внутрицентровых переходов [8]. Однако, в отличие от данных [9, 10], вклад в поглощение внутрицентровых переходов, который должен иметь резонансный характер и спектральные характеристики оптиче-

ского поглощения, не зависящие от условий экспозиции образца, можно описать только тремя кривыми Гаусса с максимумами при  $\lambda_{m1} = 827$  нм (при энергии кванта  $\hbar\omega_{m1} = 1,5$  эВ),  $\lambda_{m2} = 761$  нм ( $\hbar\omega_{m2} = 1,63$  эВ) и  $\lambda_{m3} = 704$  нм ( $\hbar\omega_{m3} = 1,76$  эВ). В работах [9, 10] для описания резонансного характера зависимостей  $\Delta k(\lambda)$  при просветлении кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  излучением с длинами волн  $\lambda_n = 660$  и  $1064$  нм принимались во внимание и два других внутрицентровых перехода, с максимумами при энергиях кванта 2,13 и 2,44 эВ (582 и 508 нм). Из проведенного анализа результатов для шести просветляющих образец излучений следует, что включение в рассмотрение данных переходов связано с недостаточностью использованных авторами [9, 10] экспериментальных данных. Наблюдаемые для  $\Delta k(\lambda)$  максимумы при  $\lambda \approx 577$  нм для зависимостей 1, 2, 3 и 6 и при  $\lambda \approx 600$  нм для зависимостей 4 и 5 (рис. 2) могут быть описаны изменениями вклада процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, связанными с их фотоиндуцированным перераспределением по глубоким донорным центрам.

### Заключение

Таким образом, облучение кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  непрерывным лазерным излучением с длиной волны  $\lambda_l = 532$  нм приводит к максимальным значениям оптического поглощения в диапазоне 470–1000 нм со спектральной зависимостью  $k(\lambda)$ , не зависящей от его исходного состояния. Последующая засветка исследованного образца более длинноволновым лазерным излучением с длиной волны  $\lambda_n = 633, 655, 658, 780, 871$  и  $1064$  нм приводит к его просветлению с насыщением при экспозициях, зависящих от используемой длины волны. Минимальные значения  $k(\lambda)$  на-

блюдались после экспозиции кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  светом с длиной волны 658 нм.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ на 2015 год и НИР по проектной части госзадания № 3.878.2014/ИК.

### 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. Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20-6}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: Изд-во ИОНХ РАН, 2004. 316 с.
4. Егорышева А.В. // Журн. неорг. химии. 2005. Т. 50. № 3. С. 461–466.
5. Шандаров С.М., Шандаров В.М., Мандель А.Е., Буримов Н. И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах. Томск: ТУСУР, 2007. 242 с.
6. Odoulov S.G., Shcherbin K.V., Shumeljuk A.N. // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V.11. № 9. P. 1780–1785.
7. Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Иткин С.И., Мандель А.Е., Каргин Ю.Ф., Кульчин Ю.Н., Ромашко Р.В. // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 11. С. 1027–1032.
8. Kisteneva M.G., A.S. Akrestina A.S., Shandarov S.M., Smirnov S.V., Bikeev O.N., Lovetskii K.P., Kargin Yu. // J. Holography and Speckle. 2009. № 5. P.280–285.
9. Акрестина А.С., Попугаева В.В., Дю В.Г., Русякина О.А., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Толстик А.Л. // Изв. вузов. Физика. 2012. № 8/3. С. 76–77.
10. Шандаров С.М., Кистенева М.Г., Акрестина А.С., Мандель А.Е., Худякова Е.С., Толстик А.Л., Корниенко Т.А., Каргин Ю.Ф. // Материалы 10-й Международной конференции «Взаимодействие излучения с твердым телом». Минск, 24-27 сентября 2013 г. Минск: Издательский центр БГУ, 2013. С. 67–69.

## EFFECT OF SEQUENTIAL SHOT-WAVE AND LONG-WAVE IRRADIATION ON THE OPTICAL ABSORPTION IN ALUMINIUM DOPED BISMUTH TITANIUM OXIDE CRYSTALS

Stanislav Shandarov<sup>1</sup>, Marina Kisteneva<sup>1</sup>, Valeria Dyu, Elena Khudyakova<sup>1</sup>,  
Serafim Smirnov<sup>1</sup>, and Yuryi Kargin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State University of Control System and Radioelectronics, 40, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia

<sup>2</sup>Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences of the RAS, Moscow, 119991, Russia  
shand@ed.tusur.ru, m-kisteneva@mail.ru, valeriya.dyu@gmail.com, skleppoffa@mail.ru, serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

The changes of the spectral dependences of optical absorption in aluminum doped bismuth titanium oxide crystal exposed to sequential continuous laser radiation at first with the wavelength of  $\lambda_l = 532$  nm, and then with the wavelengths of  $\lambda_n = 633, 655, 658, 780, 871$  or  $1064$  nm are investigated. It is experimentally obtained that the optical absorption of the crystal is increased in the range of 470 – 1000 nm after irradiation with wavelengths of  $\lambda_l = 532$  nm. The form of spectral dependence of optical absorption after irradiation with wavelengths of  $\lambda_l = 532$  nm is the same and does not depend on initial state of the crystal. Subsequent exposure of the long-wave irradiation leads to bleaching of the crystal in this spectral region. The maximum decrease in optical absorption is observed when the crystal is exposed to radiation with a wavelength of  $\lambda_n = 658$  nm.