

## ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 532 НМ НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ЛЕГИРОВАННОМ ВАНАДИЕМ КРИСТАЛЛЕ ТИТАНАТА ВИСМУТА

С.М. Шандаров<sup>1)</sup>, М.Г. Кистенева<sup>1)</sup>, В.Г. Дю<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, 634050 Томск, Россия

<sup>2)</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru, valeriya.dyu@gmail.com,  
serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  и их изменений, наблюдаемых при воздействии непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 нм и отжиге в воздушной атмосфере при температуре 200 °С. Показано, что отжиг кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  в воздушной атмосфере при температуре 200 °С приводит к увеличению показателя поглощения в спектральном диапазоне 515 – 1000 нм, а последующая засветка лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к его просветлению. Спектры оптического поглощения аппроксимировались в рамках модели примесного поглощения, учитывающей вклад как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов с гауссовым видом частотных зависимостей.

**Ключевые слова:** титанат висмута; оптическое поглощение; спектральная зависимость; лазерное излучение.

## THE INFLUENCE OF LASER IRRADIATION AT WAVELENGTH OF 532 nm ON OPTICAL ABSORPTION OF VANADIUM-DOPED BISMUTH TITANIUM OXIDE CRYSTAL

Stanislav Shandarov<sup>1)</sup>, Marina Kisteneva<sup>1)</sup>, Valeria Dyu, Serafim Smirnov<sup>1)</sup>, and Yuri Kargin<sup>2)</sup>

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

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

The results of experimental studies of the spectral dependences of optical absorption in a  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  crystal and their changes observed upon exposure to continuous laser radiation with a wavelength of 532 nm and annealing in air at 200 °C are presented. It is shown that annealing of the  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  crystal in an air atmosphere at a temperature of 200 °C leads to an increase in the absorption coefficient in the spectral range 515–1000 nm, and the subsequent illumination with laser radiation with a wavelength of 532 nm leads to its bleaching. The difference spectrum dependences of changes in the optical absorption coefficients demonstrate a resonance nature of absorption, due to intracenter transitions. The optical absorption spectra were approximated in the framework of the impurity absorption model, which takes into account the contribution of both photoexcitation of electrons to the conduction band from deep donor centers with a normal distribution law of concentrations in terms of ionization energy, and intracenter transitions with Gaussian type of frequency dependencies. We take into account four intracenter transitions with Gaussian spectral characteristics with maxima at quantum energies equal to 1.50; 1.63; 1.76; and 2.44 eV. For the transitions of electrons to the conduction band four deep donor centers were taken into account with average ionization energies of 1.01; 1.24; 1.90 and 2.67 eV. Calculations show that an increase in the absorption in the range from 515 nm to 1000 nm in the  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  crystal caused by annealing in air at 200 °C may be associated with an increase in the contributions of all intracenter transitions to it and with an increase of the electron filling of centers with an ionization energy of 1.90 eV. But there is a decrease of the electron filling of centers with an ionization energy of 1.24 and 2.67 eV. When an annealed crystal is irradiated by radiation with a quantum energy of ~ 2.33 eV, the decrease in optical absorption occurs due to a decrease in the contribution of all intracenter transitions and a decrease of the electron filling of centers with an ionization energy of 1.01; 1.24; 1.90 eV.

**Keywords:** bismuth titanium oxide; optical absorption; spectral dependence; laser radiation.

### Введение

Кубические 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), характеризующиеся сравнительно высокими значениями скорости фоторефрактивного отклика, хорошими электрооптическими, фотохромными и фотопроводящими свойствами, часто используются в качестве фоточувствительной среды в динамической голографии [1-3].

Воздействие оптического излучения на силлениты приводит к фотохромным изменениям их оптического поглощения, связанных с дефектными центрами, энергетические уровни которых локали-

зованы в запрещенной зоне. Диапазон длин волн лазерного излучения, которое чаще всего используется для исследования фоторефрактивных эффектов в силленитах и для различных приложений, простирается от 442 нм до 1064 нм и может быть отнесен к области примесного поглощения [4]. Считается установленным, что поглощение в силленитах в примесной области обусловлено, в первую очередь, собственными структурными дефектами [2, 3]. Фотовозбуждение электронов с этих глубоких центров обуславливает широкое плечо в спектре примесного поглощения силленитов, наблюдаемое в области энергии квантов светового

излучения 2.3 – 3.2 эВ [2, 3]. Эти центры, играющие роль доноров и ловушек для электронов и дырок, обуславливают перераспределение носителей заряда под действием различных внешних воздействий, таких как температурный отжиг и оптическая засветка [2, 5, 6]. В результате термо- или фотоиндуцированных изменений зарядовых состояний дефектных центров наблюдается изменение оптического поглощения, которое может оказывать значительное влияние на характеристики устройств, использующих кристаллы силленитов [7].

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].

Таким образом, регистрация изменений в спектрах как нелегированных, так и легированных кристаллов, обусловленных влиянием внешних воздействий в результате термо- или фотоиндуцированных изменений зарядовых состояний дефектных центров, позволяет определить энергетические параметры соответствующих дефектов, являющихся структурными и развить существующие модели фоторефрактивного эффекта в кристаллах силленитов.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в легированном ванадием кристалле титаната висмута  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  и их изменений, наблюдаемых после воздействия непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 нм и в результате отжига в воздушной атмосфере при температуре 200 °С. Полученные спектры оптического поглощения аппроксимировались в рамках модели примесного поглощения, учитывающей вклад в него как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов с гауссовым видом частотных зависимостей [4].

### Методика эксперимента

В экспериментах использовался легированный ванадием кристалл титаната висмута  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$ . Исследованный образец был выращен TSSG-методом [3], имел полированные грани и толщину  $d = 4.6$  мм вдоль кристаллографического направления [100]. Его спектры пропускания регистрировались в исходном состоянии и после каждого этапа воздействия с помощью спектрофотометра Genesys-2 в диапазоне 515 – 1000 нм. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в отсутствие внешнего освещения.

### Результаты и их обсуждение

Экспериментальная спектральная зависимость оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$ , предварительно выдержанном в темновых условиях при комнатной температуре в течение нескольких суток, представлена кружками на рис. 1 (зави-

симость 1). Эксперименты по влиянию воздействия лазерного излучения с длинами волн 532 и 655 нм на такой кристалл не выявили заметных изменений в спектре оптического поглощения.

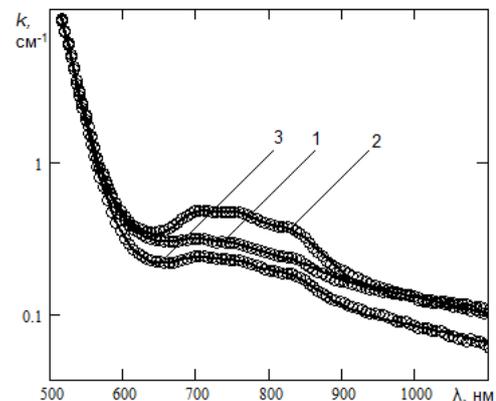


Рис. 1. Экспериментальные спектральные зависимости показателя оптического поглощения кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  в исходном состоянии (1), подвергнутого отжигу в воздушной атмосфере (2) и экспонированного лазерным излучением с длиной волны 532 нм (3). Кружки – экспериментальные зависимости, сплошные линии – расчетные зависимости

Fig. 1. Experimental optical absorption spectra of the  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  crystal in the initial state (1), subjected to annealing in an air atmosphere (2) and exposed to laser radiation with the wavelength of 532 nm (3). The circles represent the experimental data and the solid lines show a theoretical fit to the data

После этого исследуемый образец был подвергнут отжигу в воздушной атмосфере при температуре 200 °С продолжительностью 60 минут, с последующим охлаждением в используемой печи естественным образом до комнатной температуры в течение ~24 часов. Экспериментальная спектральная зависимость 2 оптического поглощения в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$ , полученная после его отжига, показана кружками на рис. 1.

Далее кристалл был подвергнут облучению непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм с интенсивностью 10 мВт/см<sup>2</sup> на входной грани кристалла. Облучение кристалла осуществлялось до насыщения в спектрах оптического поглощения  $k(\lambda)$  в 12 этапов с суммарной продолжительностью 15 часов. Спектральная зависимость 3 оптического поглощения кристалла, после его засветки зеленым светом, также представлена кружками на рис. 1.

Проведенные измерения спектров оптического пропускания при 300 К в диапазоне 515 – 1000 нм показали, что в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  температурный отжиг приводит к увеличению поглощения, а проведенная после отжига засветка зеленым излучением – к его уменьшению. Полученные экспериментальные результаты для кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  существенно отличаются от таковых, полученных для нелегированных и легированных кристаллов силленитов. Так, проведенные ранее [4] измерения спектров оптического пропускания в легированном алюминием кристалле титаната висмута  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$  при 300 К в диапазоне 486 –

1000 нм показали, что температурный отжиг приводит к уменьшению поглощения, а засветка зеленым излучением – к его увеличению.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости, характеризующие изменения оптического поглощения  $\Delta k(\lambda)$  при затемнении кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  в результате отжига в воздушной атмосфере (зависимость 1), и изменения оптического поглощения при просветлении отожженного кристалла, экспонированного зеленым светом с  $\lambda_1 = 532$  нм (зависимость 2). Спектральные зависимости  $\Delta k(\lambda)$  получены вычитанием показателей поглощения для отожженного кристалла и для его исходного состояния (зависимость 1). Зависимость 2 на рис. 2 получена вычитанием данных для показателя поглощения отожженного кристалла, и его значений, наблюдаемых после экспонирования зеленым светом.

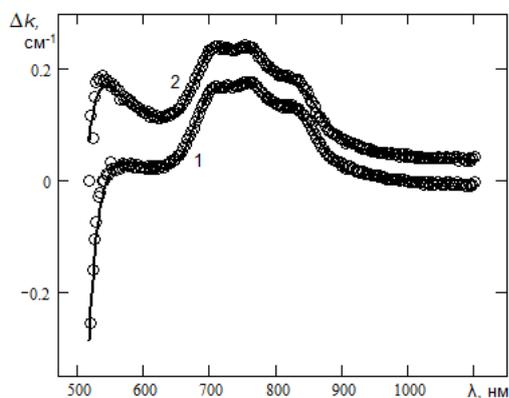


Рис. 2. Экспериментальные спектральные зависимости изменений в оптическом поглощении кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  после отжига в воздушной атмосфере (1) и после облучения отожженного образца лазерным излучением с длиной волны 532 нм (2). Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

Fig. 2. Experimental spectral dependences of changes in the optical absorption coefficient of the  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  crystal after annealing in an air atmosphere (1) and after laser irradiation with the wavelength of 532 nm of annealed sample. The circles represent the experimental data and the solid lines show a theoretical fit to the data

Спектральные зависимости 1 и 2 на рис. 2 для изменений в поглощении в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  демонстрируют резонансный характер с четырьмя выделяющимися максимумами при  $\lambda = 540, 710, 750$  и  $830$  нм. Такое резонансное поведение оптического поглощения свидетельствует о присутствии в кристалле дефектов, для которых возможны внутрицентровые переходы между различными уровнями.

Анализ представленных на рис. 1 и 2 зависимостей 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, так и внутрицентровых переходов [4].

Представленные на рис. 1 и 2 расчетные сплошные кривые, полученные в рамках модели [4], учитывают для исследуемого кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  четыре внутрицентровых перехода с гауссовскими спектральными характеристиками с максимумами при энергиях кванта, равных 1.50; 1.63; 1.76; и 2.44 эВ. Для переходов электронов в зону проводимости были учтены четыре глубоких донорных центра со средними энергиями ионизации 1.01; 1.24; 1.90 и 2.67 эВ.

Расчеты показывают, что вызываемый отжигом в воздушной атмосфере при температуре  $200$  °С рост поглощения в диапазоне от 515 нм до 1000 нм в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  может быть связано с увеличением вкладов в него всех внутрицентровых переходов и с возрастанием заполнения электронами центров с энергией ионизации 1.90 эВ. При этом наблюдается уменьшение такого заполнения электронами для центров с энергией ионизации 1.24 и 2.67 эВ. При облучении отожженного кристалла излучением из зеленой области спектра с энергией кванта  $\sim 2.33$  эВ его просветление происходит за счет уменьшения как вклада всех внутрицентровых переходов, так и степени заполнения электронами центров с энергией ионизации 1.01; 1.24 и 1.90 эВ.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе экспериментально исследованы спектральные зависимости оптического поглощения в диапазоне 515 – 1000 нм в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$ , подвергнутом таким воздействиям, как отжиг в воздушной атмосфере при температуре от  $200$  °С и экспозиция непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Показано, что отжиг кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}_2\text{O}_5$  в воздушной атмосфере при температуре  $200$  °С приводит к увеличению показателя поглощения в спектральном диапазоне 515 – 1000 нм, а последующая засветка непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к его просветлению. Наведенные изменения в спектре примесного оптического поглощения обнаруживают резонансный характер с четырьмя максимумами при  $\lambda = 540, 710, 750$  и  $830$  нм. Полученные экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения, относящиеся к области примесного поглощения, аппроксимировались и количественно сопоставлялись в рамках модели, учитывающей вклад в него процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с четырех глубоких доноров, и четырех внутрицентровых переходов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках Госзадания на 2017-2019 годы (№ 3.8898.2017/8.9) и РФФИ (Проект № 16-29-14046-офи\_м).

## Библиографические ссылки

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. Санкт-Петербург: 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., Мар'ин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20-5}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. Москва: Изд-во ИОНХ РАН; 2004. 316 с.
4. Кистенева М.Г., Худякова Е.С., Шандаров С.М., Акрестина А.С., Дю В.Г., Каргин Ю.Ф. Спектральные зависимости примесного поглощения в кристаллах силленитов. *Квантовая электроника* 2015; 45(7): 685-690.
5. Шандаров С.М., Шандаров В.М., Мандель А.Е., Буримов Н. И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах. Томск: ТУСУР; 2007. 242 с.
6. Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Иткин С.И., Мандель А.Е. и др. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  импульсным излучением с длиной волны 532 нм. *Квантовая электроника* 2007; 37(11): 1027-1032.
7. Сим Е.С., Кистенева М.Г., Журин Т.А., Шандаров С.М. Анализ оптического пропускания кристалла силиката висмута при временной модуляции зондирующего излучения по длине волны. *Известия вузов. Физика* 2019; (1): 117-123.
3. Kargin Yu.F., Burkov V.I., Mar'in A.A., Egorysheva A.V. Kristally  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20-5}$  so strukturoy sillenita. Sintez, stroenie, svoystva [ $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20-5}$  sillenite structure crystals. Synthesis, structure, properties]. Moscow: Izdatel'stvo IONKh RAN; 2004. 316 p. (In Russian).
4. Kisteneva M.G., Khudyakova E.S., Shandarov S.M., Akrestina A.S., Dyu V.G., Kargin Yu.F. Spektral'nye zavisimosti primesnogo pogloshcheniya v kristallakh sillenitov [Spectral dependences of extrinsic optical absorption in sillenite crystals]. *Kvantovaya elektronika* 2015; 45(7): 685-690. (In Russian).
5. Shandarov S.M., Shandarov V.M., Mandel' A.E., Burimov N. I. Fotorefraktivnye efekty v elektroopticheskikh kristallakh [Photorefractive effects in electro-optical crystals]. Tomsk: TUSUR; 2007. 242 s. (In Russian).
6. Tolstik A.L., Matusevich A.Yu., Kisteneva M.G., Shandarov S.M., Itkin S.I., Mandel' A.E. i dr. Spektral'naya zavisimost' fotoindutsirovannogo pogloshcheniya, nave-dennogo v kristalle  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  impul'snym izlucheniem s dlinoy volny 532 nm [Spectral dependence of absorption photoinduced in a  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  crystal by 532-nm laser pulses]. *Kvantovaya elektronika* 2007; 37(11): 1027-1032. (In Russian).
7. Sim E.S., Kisteneva M.G., Zhurin T.A., Shandarov S.M. Analiz opticheskogo propuskaniya kristalla silikata vismuta pri vremennoy modulyatsii zondiruyushchego izlucheniya po dline volny [Analysis of the optical transmission of a bismuth silicon oxide crystal with temporal-wavelength modulation of probe radiation]. *Izvestiya vuzov. Fizika* 2019; (1): 117-123. (In Russian).

## References

1. Petrov M.P., Stepanov S.I., Khomenko A.V. Fotorefraktivnye kristally v kogerentnoy optike [Photorefractive crystals in coherent optics]. St.Petersburg: Nauka; 1992. 320 p. (In Russian).
2. Malinovskiy V.K., Gudaev O.A., Gusev V.A., Demenko S.I. Fotoindutsirovannyye yavleniya v sillenitakh [Photoinduced phenomena in sillenite crystals]. Novosibirsk: Nauka; 1990. 160 p. (In Russian).