

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА В ВАКУУМЕ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ СИЛИКАТА ВИСМУТА

М.Г. Кистенева¹⁾, А.С. Акрестина¹⁾, С.М. Шандаров¹⁾, А.Е. Мандель¹⁾,
А.Н. Гребенчуков¹⁾, Л.А. Кабанова¹⁾, Ю.Ф. Каргин²⁾

¹⁾Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
пр. Ленина, 40, 634050, Томск, Россия

²⁾Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Москва, Россия

shand@ed.tusur.ru, m-kisteneva@mail.ru, aka_83@mail.ru, mae@svch.rk.tusur.ru, i_i_iryuk@mail.ru,
ludamilka@t-sk.ru, yu.kargin@rambler.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей коэффициента поглощения при комнатной температуре в спектральном диапазоне 450 – 900 нм в нелегированном кристалле силиката висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, подвергнутом отжигу в вакууме при температуре 650 °С и последующим нескольким процессам отжига в воздушной атмосфере при различных температурах, в диапазоне 240 – 480 °С. Получено, что оптическое поглощение кристалла увеличивается в спектральном диапазоне 450 – 900 нм после температурного отжига в вакууме. Спектральная зависимость изменений в оптическом поглощении демонстрирует резонансный характер с широкой интенсивной полосой, имеющей максимум при $\lambda = 640$ нм. Дальнейший отжиг в воздушной атмосфере приводит к уменьшению наведенных изменений оптического поглощения с увеличением температуры отжига, что позволяет связать резонансную полосу в их спектре с вакансиями кислорода. Показано, что в отожженных в вакууме образцах не наблюдается изменений оптического поглощения после засветки излучением с длиной волны $\lambda = 1064$ нм. Проведена численная аппроксимация наблюдаемых спектральных зависимостей коэффициента поглощения в рамках модели, учитывающей вклад в примесное поглощение как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов.

Введение

Интерес к кристаллам класса силленитов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO), обладающим фоторефрактивными и фотопроводящими свойствами, обусловлен перспективностью их применения в качестве функциональной среды в устройствах когерентной оптики и динамической голографии [1]. Эти кристаллы характеризуются наличием глубоких дефектных центров, обладающих высокой концентрацией [2]. Облучение кристаллов силленитов светом из видимой области приводит к изменению их оптического поглощения [2, 3], что обусловлено перераспределением зарядов по глубоким центрам. Нарушение стехиометрии по кислороду и висмуту, происходящее в процессе отжига кристаллов в вакууме, приводит к увеличению их темновой проводимости и фоточувствительности в видимой области спектра [4]. В работе [5] показано, что отжиг кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) в атмосфере воздуха, также как и воздействие излучением из ближнего ИК-диапазона при комнатных температурах, приводит к обратимому уменьшению оптического поглощения в четырех широких полосах с максимумами при 570, 700, 760 и 830 нм.

В настоящем сообщении представлены результаты экспериментальных исследований изменений в спектре оптического поглощения кристалла BSO при его отжиге в вакууме и после нескольких этапов отжига в воздушной атмосфере. Наблюдаемые зависимости интерпретируются в рамках модели примесного поглощения, учитывающей как фотовозбуждение электронов с глубоких центров в зону проводимости [5], так и внутрицентровые переходы [4].

Методика эксперимента и экспериментальные результаты

В экспериментах исследовался образец BSO среза (100) толщиной 3,1 мм. В ходе эксперимента он подвергался нагреву в вакууме до фиксированной температуры $T_{AV} = 650$ °С со скоростью около 2,5 К/мин, выдерживался при этой температуре в течение 60 минут и затем охлаждался естественным образом в течение более 10 часов. Затем кристалл отжигался на воздухе в несколько этапов, продолжительностью 30 минут каждый. Они различались температурой отжига T_{AA} , которая увеличивалась последовательно от 240 до 480 °С. На каждом этапе после естественного охлаждения образец облучался в течение 15 минут импульсным лазерным излучением с длиной волны 1064 нм и интенсивностью 260 мВт/см². Спектры оптического пропускания в диапазоне 450 – 900 нм регистрировались на спектрофотометре Genesys 2 для исходного состояния кристалла после каждого температурного отжига и после воздействия ИК-излучением.

Получено, что отжиг в вакууме кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ при температуре 650 °С приводит к увеличению поглощения во всем исследованном диапазоне. Экспериментальные спектральные зависимости коэффициента поглощения $k(\lambda)$ в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, измеренные соответственно для исходного состояния кристалла (кривая 1) и после его отжига в вакууме (кривая 2), показаны кружками на рис. 1.

Спектральная зависимость наведенных изменений в поглощении $\Delta k(\lambda)$, полученная вычитанием из коэффициента поглощения кристалла после отжига (кривая 2 на рис. 1) его значений в

исходном состоянии (кривая 1 на рис. 1), показана на рис. 2.

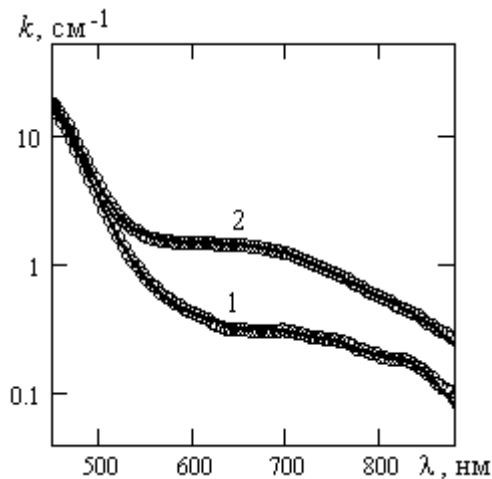


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: 1 – до отжига, 2 – после отжига в вакууме при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$. Кружки – эксперимент, сплошные линии – расчетные зависимости

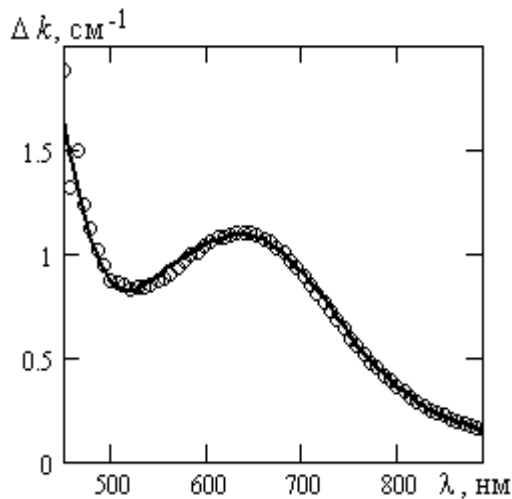


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные спектральные зависимости изменений в оптическом поглощении в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, подвергнутом отжигу в вакууме. Кружки – эксперимент, сплошные линии – расчетные зависимости

Зависимость $\Delta k(\lambda)$ демонстрирует выраженный резонансный характер. В этом спектре выделяется широкая интенсивная полоса с максимумом при $\lambda = 640\text{ nm}$. Изменение оптического поглощения, наблюдаемое на длине волны $\lambda = 640\text{ nm}$, составило $\sim 1,1\text{ cm}^{-1}$, при значении коэффициента поглощения для исходного состояния $0,31\text{ cm}^{-1}$.

После отжига на воздухе величина изменений в спектре оптического поглощения, наведенных при отжиге в вакууме, уменьшается с увеличением T_{AA} . Спектральные зависимости для изменений коэффициента поглощения $\Delta k(\lambda, T_{AA})$ кристалла BSO, зафиксированные после отжига в вакууме при $T_{AV} = 650\text{ }^\circ\text{C}$ и после каждого этапа

отжига на воздухе при последовательном увеличении T_{AA} , представлены на рис. 3. При $T_{AA} = 305\text{ }^\circ\text{C}$ полоса с максимумом при $\lambda = 640\text{ nm}$ исчезает, а при $T_{AA} = 450\text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент поглощения практически возвращается в исходное состояние. С увеличением T_{AA} до $480\text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент поглощения становится меньшим, чем для исходного состояния, до отжига в вакууме.

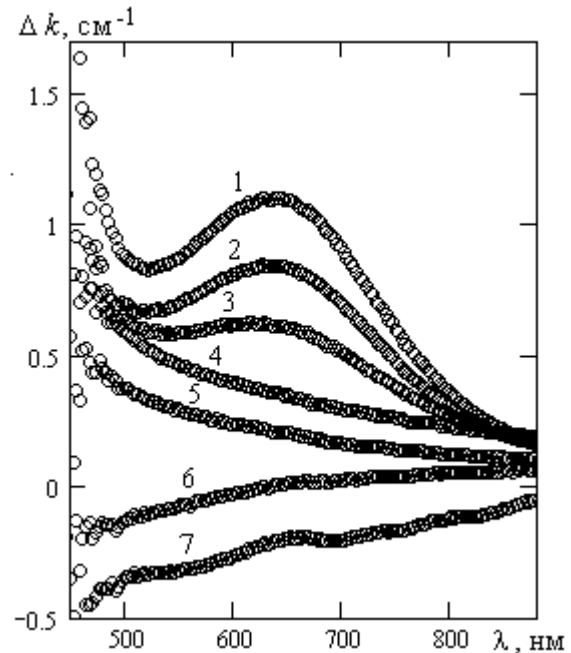


Рис. 3. Спектральные зависимости изменения в оптическом поглощении в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: после отжига в вакууме (1); после его отжига в воздушной атмосфере при температуре отжига T_{AA} : $240\text{ }^\circ\text{C}$ (2); $280\text{ }^\circ\text{C}$ (3); $305\text{ }^\circ\text{C}$ (4); $400\text{ }^\circ\text{C}$ (5); $450\text{ }^\circ\text{C}$ (6); $480\text{ }^\circ\text{C}$ (7)

Эксперименты по влиянию ИК облучения показали, что в отожженных в вакууме образцах не наблюдается изменений оптического поглощения после засветки импульсным лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 1064\text{ nm}$, обнаруженных в [5] для обычных образцов BSO.

Анализ и обсуждение результатов

Для аппроксимации наблюдаемых спектральных зависимостей $k(\lambda)$ 1 и 2 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 [5]. Сплошные кривые на рис. 1 и 2 учитывают пять внутрицентровых переходов с гауссовскими спектральными характеристиками с максимумами при энергиях 1,51; 1,63; 1,77; 2,16 и 2,41 эВ. Для переходов электронов в зону проводимости были учтены пять центров со средними значениями энергии ионизации 1,22; 1,60; 1,91; 2,17 и 2,70 эВ.

Расчеты показывают, что в результате отжига в вакууме уменьшаются вклады в поглощение, связанные как с внутрицентровыми переходами, инициируемые квантами с энергией, близкой к

1,63; 1,77; 2,16 и 2,41 эВ, так и обусловленные фотовозбуждением электронов с глубоких центров с энергиями ионизации 2,17 и 2,70 эВ. Последнее свидетельствует об уменьшении заполнения электронами данных центров. В то же время, из расчетов следует, что заполнение электронами глубоких фотоактивных центров с энергиями ионизации 1,22; 1,60; 1,91 эВ возрастает.

Отжиг кристаллов BSO в вакууме приводит к образованию вакансий кислорода и висмута, в то время как последующий отжиг на воздухе уменьшает концентрацию только кислородных вакансий. Поэтому резонансная полоса в спектре наведенных изменений в поглощении может быть обусловлена именно вакансиями кислорода. Влияние засветки ИК излучением ($\lambda = 1064$ нм) на спектр поглощения BSO [4], отсутствующее для отожженных в вакууме образцов, свидетельствует о тесной связи данного эффекта с ионами висмута.

Заключение

Таким образом, отжиг кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ в вакууме при температуре 650 °С приводит к увеличению коэффициента поглощения в спектральном диапазоне 450 – 900 нм. Наведенные после отжига в вакууме изменения в спектре оптического поглощения демонстрируют резонансный характер с широкой интенсивной полосой, имеющей максимум при $\lambda = 640$ нм.

Последующий отжиг на воздухе в диапазоне температур 240 – 480 °С приводит к уменьшению

изменений в оптическом поглощении кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

Отжиг кристаллов BSO в вакууме делает их нечувствительными к засветке ИК излучением с длиной волны 1064 нм.

Резонансная полоса в спектре изменений в поглощении может быть обусловлена вакансиями O, а отсутствие влияния ИК облучения на отожженный в вакууме образец связано с изменением стехиометрии кристалла по висмуту.

Работа выполнена при поддержке программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Гос. контракт № 02.740.11.0553).

Список литературы

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фото-рефрактивные 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. 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.
4. Гудаев О.А., Детиненко В.А., Малиновский В.К. // ФТТ. – 1991. – Т. 23. – 1. – С. 195.
5. 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.

EFFECT OF VACUUM ANNEALING ON THE SPECTRAL DEPENDENCES OF OPTICAL ABSORPTION IN BISMUTH SILICON OXIDE CRYSTAL

Marina Kisteneva¹⁾, Anna Akrestina¹⁾, Stanislav Shandarov¹⁾, Arkady Mandel¹⁾,
Alexander Grebenchukov¹⁾, Ludmila Kabanova¹⁾, and Yuri Kargin²⁾

¹⁾State University of Control System and Radioelectronics, 40, Lenin Avenue, Tomsk 634050, Russia

²⁾Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences of the RAS, Moscow 119991, Russia

shand@ed.tusur.ru, m-kisteneva@mail.ru, aka_83@mail.ru, mae@svch.rk.tusur.ru, i_i_iryuk@mail.ru,
ludamiika@t-sk.ru, yu.kargin@rambler.ru

We have investigated the spectral dependences of optical absorption for bismuth silicon oxide crystal $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), which was annealed in vacuum at temperature of 650 °С and in what follows in air atmosphere in several stages at different temperatures from the range of 240 – 480 °С. The experiments have demonstrated that vacuum annealing of the BSO crystal at temperature of 650 °С results in an increase of optical absorption for examined spectral range 450 – 900 nm. The spectral dependence of changes in optical absorption demonstrates a resonant character with broad intensive band having the maximum centered at $\lambda \sim 640$ nm. The changes in the spectrum of the optical absorption for vacuum-annealed crystals decreases after their air annealing. The changes in the optical absorption after irradiation at $\lambda = 1064$ nm, which have been registered for conventional BSO samples, are not observed for ones annealed in vacuum. We assume that resonance peak in the spectrum of induced changes of the optical absorption can be due to oxygen vacancies. The effect of IR radiation ($\lambda = 1064$ nm) on the spectrum of absorption for conventional BSO crystal, which is absent for vacuum annealed BSO samples, indicates the close link of given effect with the Bi ions. To approximate the spectral dependences of the absorption coefficient and its induced changes observed for the BSO crystal, we have assumed that both the electron photoexcitation into the conduction band from deep donor centers with a normal distribution of concentrations over the ionization energy and the intracenter transitions contribute to the impurity absorption.