

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

Дяченко Анна Олександрівна

УДК 535.3, 535.212

Фотоіндуковані явища в кристалах силікосиленітів, легованих Al, Ga, Sn

01.04.07 — фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дніпро — 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Панченко Тетяна Василівна,
Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,
професор кафедри фізики твердого тіла та оптоелектроніки.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Гіржон Василь Васильович,
Запорізький національний університет,
завідувач кафедри фізики металів;

доктор фізико-математичних наук, доцент
Штапенко Едуард Пилипович,
Дніпропетровський національний університет залізничного
транспорту імені академіка В. Лазаряна,
завідувач кафедри фізики.

Захист відбудеться «09» лютого 2018 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02 Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, пров. Науковий, 9, корпус 12, аудиторія 512.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара за адресою: 49010, м. Дніпро, вул. Казакова, 8.
Автореферат розісланий «05» січня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.051.02
кандидат фіз.-мат. наук



О. М. Галдіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Нині швидко розвивається оптоелектроніка – науково-технічний напрям, пов'язаний з обробкою, записом, зберіганням і передачею оптичної інформації. При цьому велику увагу приділяють завданням пошуку, синтезу і вивченню властивостей матеріалів, придатних для створення елементної бази приладів і пристроїв оптоелектроніки. Серед найбільш важливих фундаментальних і прикладних виділяються проблеми вивчення фотофізичних процесів у функціонально активних матеріалах. Важливу роль тут відіграють фоторефрактивні кристали сімейств перовскитів (наприклад, LiNbO_3 , BaTiO_3) та силенітів із формулою $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (ВМО, де $\text{M} = \text{Si, Ge, Ti}$ та ін.). Силеніти мають рідкісне поєднання різних практично корисних властивостей (п'єзоелектричний, електро- та акустооптичний ефекти, висока фоточутливість у видимій області спектру). Вони визнані найкращими матеріалами для реверсивного запису оптичної інформації в реальному часі.

Інтенсивні дослідження силенітів ведуть вже більше трьох десятиріч років США, Франція, Росія, Україна, Польща. Накопичено великий обсяг експериментальних і теоретичних даних, вдосконалені технології синтезу кристалів ВМО, розроблені численні прилади та пристрої з використанням ВМО. Однак увага до них не слабшає, нині до досліджень приєдналися й інші країни (Китай, Японія, Бразилія, Саудівська Аравія, Індія та інші).

Для більш ефективного використання силенітів необхідна модифікація їх властивостей, яка багато в чому пов'язана з модифікацією домішково-дефектного складу цих кристалів. За даними рентгеноструктурного аналізу досконалу кристалічну структуру мають кристали германосиленітів $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), а найбільшу кількість власних дефектів мають кристали титаносиленітів $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO), кристали силікосиленітів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) займають середнє положення. У той же час в прикладному плані вони найбільш перспективні для пристроїв оптичної обробки інформації. Це зумовило вибір кристалів BSO для легування і досліджень.

ВМО є чутливим до легування матеріалом. Наприклад, відомо, що введення домішок фосфору обумовлює зростання фоточутливості кристалів BTO в кілька разів, а домішки іонів *d*-елементів періодичної таблиці відповідальні за підсилення фотохромного ефекту (ФХЕ). В рамках теорії кристалічного поля обговорено питання про локалізацію і механізми фотоіндукованої зміни зарядового стану цих іонів. Навпаки, домішки *p*-елементів (неперехідних металів Al і Ga) зумовлюють зменшення стаціонарного оптичного поглинання, ослаблення ФХЕ. Однак виявленню спільних рис і особливостей впливу іонів *p*-елементів на оптичні та електрофізичні властивості силенітів приділено недостатньо уваги.

Приймаючи до уваги високу реакцію силенітів на слабкі зовнішні впливи (освітлення, температура, електричне поле), яка проявляється, зокрема, у виникненні фотоіндукованих явищ, сутність фундаментальної проблеми цілеспрямованого легування цих кристалів можна визначити як встановлення кореляційних зв'язків типу «домішково-дефектний склад – фотоіндуковані явища». Таким чином, вибір теми дисертаційної роботи «Фотоіндуковані явища в кристалах силікосиленітів, ле-

гованих Al, Ga, Sn» спирається на актуальну необхідність вирішення складових завдань цієї загальної проблеми.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами. Дисертація виконана в рамках державних програм фундаментальних досліджень, які проводилися на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету ім. Олесь Гончара в період з 2012 по 2017 рр. Основні результати отримані в ході виконання держбюджетних тем: «Фізичні принципи підвищення оптичної якості кристалів для функціональної електроніки» (№ державної реєстрації 012U000196, 2012 – 2014 рр.), «Активні діелектрики і широкозонні напівпровідники для твердотільної іоніки, акустооптики, п'єзотехніки та сенсорики» (№ державної реєстрації 0117U001205, 2017 – 2019 рр.).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – встановлення шляхом комплексного експериментального дослідження стаціонарних та фотоіндукованих спектроскопічних абсорбційних та фотолюмінесцентних властивостей кристалів BSO, легованих домішками *p*-елементів (Al, Ga і Sn). Для досягнення мети були поставлені наступні наукові завдання:

- Визначити місця переважної локалізації іонів домішок Al, Ga, Sn в вузлах кристалічної решітки BSO в рамках моделі енергетичного ізоморфізму.
- Дослідити вплив іонів Al, Ga, Sn на стаціонарні та фотоіндуковані спектральні характеристики оптичного поглинання кристалів BSO і виявити загальні закономірності.
- Дослідити кінетику збудження ФХЕ в квазістаціонарному та імпульсному режимах, а також процеси релаксації ФХЕ кристалів BSO, легованих Al, Ga, Sn.
- Дослідити оптико-люмінесцентні спектральні характеристики кристалів BSO, легованих іонів Al, Ga, Sn та визначити механізми світіння.
- Дослідити вплив температури на стаціонарні та фотоіндуковані спектральні характеристики оптичного поглинання легованих кристалів BSO.
- Визначити параметри оптично активних домішкових центрів і силу електрон-фононної взаємодії на базі аналізу отриманих результатів.
- Сформулювати уявлення про природу та взаємозв'язок фотохромного ефекту і фотолюмінесценції в чистих і легованих Al, Ga, Sn кристалів BSO, а також запропонувати якісні фізичні моделі для пояснення одержаних результатів.

Вирішення цих завдань спрямовано на розробку шляхів цілеспрямованої модифікації кристалів BSO, легованих іонами Al, Ga, Sn.

Об'єкт досліджень – стаціонарне та фотоіндуковане оптичне поглинання, фотолюмінесценція, кінетика формування фотохромного ефекту, його оптичне і термічне гасіння в номінально чистих і легованих іонами Al, Ga, Sn кристалах BSO.

Предмет досліджень – механізми зміни зарядового стану домішкових іонів та/або їх комплексів, перерозподілу заряду між локальними рівнями забороненої зони під дією фотоактивації і температури, механізми фотолюмінесценції і природа нестійкості фотоіндукованого поглинання в чистих і легованих іонами Al, Ga, Sn кристалах BSO.

Методи досліджень. Основним експериментальним методом була оптична абсорбційна та фотолюмінесцентна спектроскопія досліджуваних кристалів за умов

широкого варіювання дози, енергії квантів та режимів (імпульсного і квазістаціонарного) фотоактивації, зміни температури в діапазоні $85 \div 650$ К. До напівемпіричних і теоретичних методів і моделей залучалися: метод Глібовського для виділення індивідуальних компонент смуг оптичного поглинання; модель конфігураційних координат, рівняння теорії енергетичного ізоморфізму, а також методи визначення параметрів домішкових центрів та сили електрон-фононної взаємодії.

Наукова новизна отриманих результатів визначається тим, що вперше проведено комплексне дослідження впливу іонів неперехідних металів (Al, Ga і Sn) на спектрально-оптичні і температурні характеристики стаціонарного оптичного поглинання, а також фотоіндукованих явищ в кристалах BSO.

- Встановлено кореляційні зв'язки між характеристиками домішок *p*-елементів (Al, Ga і Sn) і особливостями спектральних залежностей фотоіндукованого оптичного поглинання кристалів BSO.

- Вперше виявлено та пояснено з використанням моделі конфігураційних координат особливості збудження і оптичного гасіння ФХЕ.

- Показано, що осциляції фотоіндукованого поглинання (нестійкість) при імпульсному збудженні ФХЕ у кристалах BSO:Al обумовлені конкуренцією процесів утворення – руйнування комплексів $[AlSiO_4]^0$.

- Отримано нову інформацію про спектри збудження фотолюмінесценції в області фундаментального оптичного поглинання та спектри світіння нелегованих та легованих іонами Al, Ga, Sn кристалів BSO.

- Вперше виявлено сходинково-спадаючі температурні залежності оптичного поглинання та кореляцію температурних позицій сходинок із позиціями піків термостимульованих струмів досліджуваних кристалів.

Практичне значення отриманих результатів полягає в наступному. Для поліпшення умов функціонування та оптимізації параметрів пристроїв оптичної обробки інформації можуть бути використані:

- встановлені можливості цілеспрямованого послаблення стаціонарного оптичного поглинання кристалів BSO у видимому і прилеглих УФ-, ІЧ-областях спектра шляхом дозованого легування іонами Al, Ga і Sn;

- виявлені шляхи модифікації ФХЕ кристалів BSO за рахунок домішок Al, Ga і Sn, які дозволяють розширити діапазон амплітудного запису оптичної інформації до ближньої ІЧ-області;

- знайдені температурні залежності стаціонарного і фотоіндукованого поглинання досліджених кристалів в інтервалі $T = 85 \div 650$ К.

Для розвитку теорії фотоіндукованих процесів у фоторефрактивних кристалах отримано комплекс експериментальних даних:

- про особливості формування та стирання фотохромного ефекту;
- про природу осциляцій фотоіндукованого поглинання;
- про рекомбінаційний і внутрішньоцентровий механізми фотолюмінесценції;
- про значну електрон-фононну взаємодію;
- про енергію оптичної та термічної активації домішкових центрів в чистих і легованих іонами Al, Ga і Sn кристалах BSO.

З метою розширення можливостей спектроскопічних методів запропоновано метод термоактиваційної оптичної спектроскопії, який об'єднує можливості оптичної та струмової спектроскопії.

Отримані результати використовуються в навчальному процесі на кафедрі фізики твердого тіла і оптоелектроніки ДНУ ім. Олеса Гончара при проведенні семінарських занять з дисципліни «Функціональні та інтелектуальні матеріали» (для спеціальності 104 «Фізика та астрономія»).

Особистий внесок здобувача. Тематика досліджень запропонована науковим керівником доктором фіз.-мат. наук, професором Т.В. Панченко. Ідеї та методи вирішення наукових задач обговорювались з науковим керівником. Результати отримано здобувачем особисто або при її безпосередній участі. Особистий внесок складається у виготовленні зразків, проведенні експериментальних досліджень, обробці й аналізі результатів, їх обговоренні та розрахунках, написанні статей [1 – 5] та тез доповідей [6 – 13].

Ступінь достовірності результатів. Достовірність отриманих результатів визначається комплексним характером проведених досліджень, використанням сучасних експериментальних методів, узгодженістю результатів. Обробка експериментальних даних проведена на підставі сучасних підходів з використанням комп'ютерних технологій. Результати дисертації узгоджуються з існуючими літературними даними, пройшли апробацію на міжнародних конференціях, опубліковані в реферованих наукових журналах.

Апробація результатів дисертації. Основні результати доповідались та обговорювались на міжнародних конференціях: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників («Лошкар'євські читання – 2012», Київ, Україна, 3 – 5 квітня 2012 р.); Українсько-Польсько-Литовська конференція з фізики сегнетоелектриків (UPL – 2012, Львів, Україна, 10 – 13 вересня 2012 р.); VIII Міжнародна школа-конференція з фізики напівпровідників («Актуальні проблеми фізики напівпровідників», м. Дрогобич, Україна, 25 – 28 червня 2013 р.); VI Міжнародна науково-практична конференція («Инновационное развитие естественных наук», Санкт-Петербург, Російська Федерація, 20 – 21 лютого 2015 р.); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників («Лошкар'євські читання – 2015», Київ, Україна, 1 – 3 квітня 2015 р.); Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених («Шевченківська весна 2015: Радіофізика. Електроніка. Комп'ютерні системи», Київ, Україна, 1 – 3 квітня 2015 р.); Литовсько-Українсько-Польська конференція з фізики сегнетоелектриків (LUP – 2016, Паланга, Литва, 5 – 9 вересня 2016 р.); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (Lviv, Ukraine, May 29 – June 2, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 13 робіт, у тому числі 5 статей у наукових фахових журналах, які входять до наукометричної бази даних «Scopus», а також 8 тез доповідей у матеріалах міжнародних наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 8 розділів і додатків. Повний обсяг дисертації складає 137 стор., включаючи основний текст на 110 стор., 34 рисунка, 8 таблиць і список літератури зі 111 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи з наукової і практичної точки зору, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено новизну отриманих результатів, їх наукову і практичну значущість, виділено особистий внесок автора, вказаний зв'язок роботи з науковими програмами, наведені відомості про апробації та публікації отриманих результатів.

Перший розділ присвячено аналітичному огляду літератури з фізичних властивостей кристалів силенітів (кристалічна і енергетична структури, електрооптичний ефект, оптичне поглинання, фотопровідність, фотолюмінесценція, фотохромний ефект і ін.). Показано, що складність кристалічної структури силенітів обумовлює труднощі тих теоретичних методів, які використовують для атомарних або бінарних напівпровідників. Тому необхідні експериментальні дослідження структури локальних рівнів забороненої зони, ролі перерозподілу електронів за цими рівнями і процесів зміни зарядового стану домішкових центрів в фотоіндукованих явищах.

Визначено наукові передумови подальших досліджень впливу легування на фотоіндуковані явища в кристалах BSO: розрізненість і недостатність відомостей щодо впливу легуючих іонів неперехідних металів, що не дозволяє зробити їх узагальнення, виявити роль у таких явищах як фотохромізм і фотолюмінісценція.

В даному розділі також розглянуті приклади практичного застосування кристалів силенітів в оптоелектроніці, динамічній голографії та інтегральній оптиці.

В другому розділі описана загальна методика і експериментальні методи досліджень, технологія вирощування номінально чистих і легованих іонами Al, Ga, Sn кристалів BSO, методика приготування зразків.

Структурно-методична блок-схема загальної методики досліджень містить два напрямки. Перший складається з блоків, присвячених технології вирощування і легування кристалів BSO за методом Чохральського, поляризаційно-оптичного контролю якості кристалів. Другий напрямок містить блоки, що представляють експериментальні методи абсорбційної і фотолюмінісцентної спектроскопії в діапазоні енергії квантів світла від 0,5 до 4,0 еВ в інтервалі температур 85 ÷ 650 К при варіюванні енергії квантів світла фотоактивації у межах $h\nu = 0,5 \div 3,3$ еВ.

Вимірювальний комплекс для абсорбційної спектроскопії включав двопробневі спектрофотометри Specord M-40, Specord NIR61, Cary 5E, азотний кріостат, блок регулювання температури, освітлювальні лампи (ртутно-гелієва, ксенонова) з набором інтерференційних світлофільтрів. Комплекс для дослідження спектрів збудження і фотолюмінесценції створений на базі обчислювального комплексу САМАС, сполученого з персональним комп'ютером IBM - 486 DX. Комплекс складається з монохроматорів МДР-2 і МДР-12, фотоелектронного підсилювача ФСУ-136, ксенонової лампи ДКСШ-1000.

Третій розділ присвячено дослідженням впливу іонів Al, Ga, Sn на стаціонарне оптичне поглинання кристалів BSO. Отримані спектри вказують на зменшення поглинання (ефект просвітлення) за рахунок Al і Ga у всьому діапазоні прозорості BSO, тоді як Sn послаблює поглинання лише поблизу його фундаментального краю.

Існують граничні концентрації домішкових іонів, з перевищенням яких ефект просвітлення зникає.

Для обговорення результатів оцінені місця переважної локалізації іонів Al, Ga і Sn у вузлах кристалічної решітки BSO. Оцінки зроблені у межах теорії енергетичного ізоморфізму з урахуванням двох ступенів окислення іонів стануму: Sn^{2+} і Sn^{4+} . Показано, що Al^{3+} , Ga^{3+} переважно заміщують Si^{4+} в кисневих тетраедрах решітки. Sn^{2+} з найбільшою ймовірністю заміщує Bi^{3+} в кисневих октаедрах. Ймовірність заміщення іонами Sn^{4+} іонів Si^{4+} або Bi^{3+} майже однакова.

Приймаючи до уваги ці дані, можна стверджувати, що загальний для домішок Al, Ga і Sn ефект просвітлення обумовлений акцепторною роллю іонів Al^{3+} , Ga^{3+} і Sn^{2+} , що заміщують іони Si^{4+} , коли вони в тій чи іншій мірі (найменший для Sn^{2+}) компенсують глибокі донорні центри, створені власними дефектами кристалів BSO.

У четвертому розділі вивчено вплив Al, Ga і Sn на фотоіндуковане поглинання і ФХЕ в кристалах BSO. Загальним для даних домішок є істотне ослаблення інтегрального ФХЕ. За характером спектрального розподілу спектри ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ легованих кристалів відрізняються від таких для чистого BSO (рис. 1). В BSO ФХЕ має місце в А-діапазоні ($3,5 \div 1,6$ еВ), а в легованих кристалах – в обох, А- і В- ($1,6 \div 0,5$ еВ) діапазонах. Можливість збудження в В-діапазоні теж є загальною характеристикою впливу іонів Al, Ga і Sn на ФХЕ BSO. Вона становить практичний інтерес для амплітудного запису оптичної інформації.

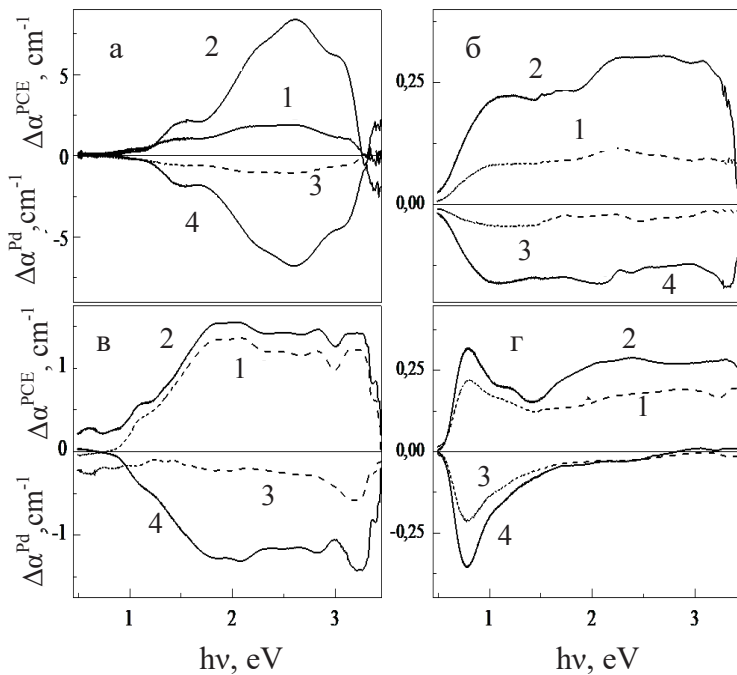


Рис. 1. Спектри ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ (1, 2) після опромінення світлом з $h\nu_1 = 2,1$ еВ (1); $3,3$ еВ (2). Спектри оптичного гасіння ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{Pd}}(h\nu)$ (3, 4) після опромінення світлом з $h\nu_2 = 1,8$ еВ (3); $0,5$ еВ (4) кристалів BSO (а); BSO:Ga (б); BSO:Sn (в); BSO:Al (г)

Розкладання спектрів ФХЕ за методом Глібовського виявило індивідуальні гаусові компоненти. Серед них є компоненти з найменшою енергією оптичної активації ${}^0E_a = 0,8; 0,78$ і $0,58$ еВ в кристалах BSO:Al, BSO:Ga і BSO:Sn відповідно. ІЧ-зміщення цих компонент у спектрах ФХЕ корелює зі збільшенням іонних радіусів: $0,57; 0,62$ і $0,67$ Å і значень головного квантового числа: 3, 4 і 5 для $3s3p$, $4s4p$ і $5s5p$ електронних оболонок Al, Ga і Sn. Така кореляція укладається в межі теоретичних уявлень про неглибокі акцепторні воднеподібні рівні в забороненій зоні BSO, поява яких обумовлена домішками Al, Ga і Sn, відповідно.

Дослідження функцій збудження фотохромного ефекту від енергій квантів фотоактивації $h\nu_1$

$$f_1(h\nu_1) = \int_{0,5}^{3,5} \Delta\alpha^{\text{PCE}} dh\nu(h\nu_1) \text{ виявило "гранич-$$

не" значення енергії квантів $h\nu_1^* \approx 1,8 \div 2,1$ еВ (зелене світло). Таке світло збуджує

чного гасіння ФХЕ дала сімейство спектрів $\Delta\alpha^{Td}(h\nu, T^h) = \alpha^{PCE}(h\nu) - \alpha^{Td}_i(h\nu)$, кожний з яких має структуровану обвідну, тобто складається з декількох компонент (рис. 4). Функція термічного гасіння ФХЕ $f_2(T^h) = \int_{0.5}^{3.5} \Delta\alpha^{Td} dh\nu(T^h)$, проходить через мінімуми при $T^h = 152$ і 208 К та максимуми при $T^h = 171$ і 258 К, тобто термічне гасіння ФХЕ ініціює збудження слабких смуг нестійкого термохромного ефекту. Це вказує на наявність термоіндукованого дефектоутворення.

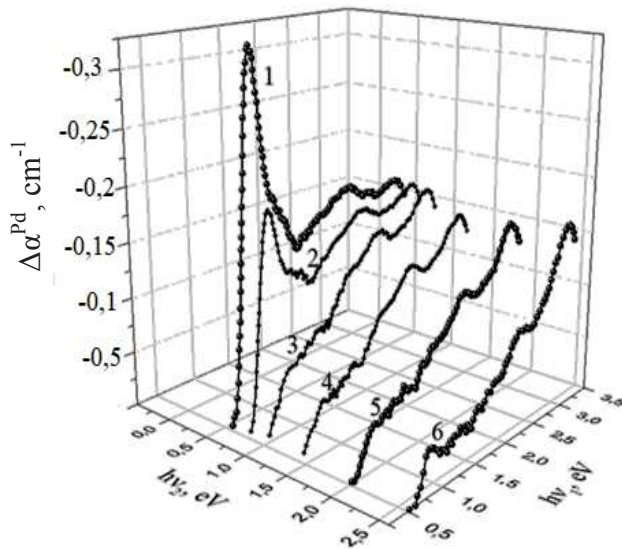


Рис. 3. Спектри оптичного гасіння ФХЕ, яке було отримано при опроміненні кристалів світлом з $h\nu_{2,i} = 0,5$ eV (1); 0,8 eV (2); 1 eV (3); 1,4 eV (4); 1,8 eV (5) і 2,6 eV (6)

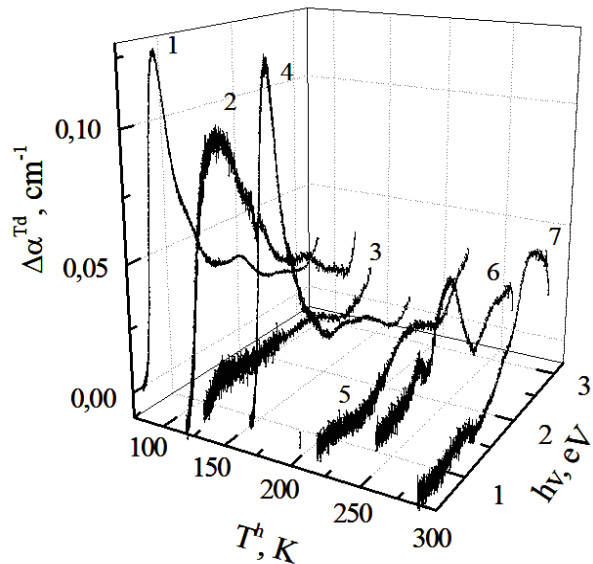


Рис. 4. Спектри ФХЕ після опромінення кристалів світлом з $h\nu \approx 3,3$ eV (1); спектри термічного гасіння ФХЕ, отримані після нагрівання до $T^h = 128$ К (2), 158 К (3), 171 К (4), 229 К (5), 258 К (6) і 286 К (7)

Отримані результати пояснюються за допомогою зонної моделі (рис. 5) на прикладі кристалів BSO:Al, де іони Al^{3+}_{Si} відіграють роль акцепторів.

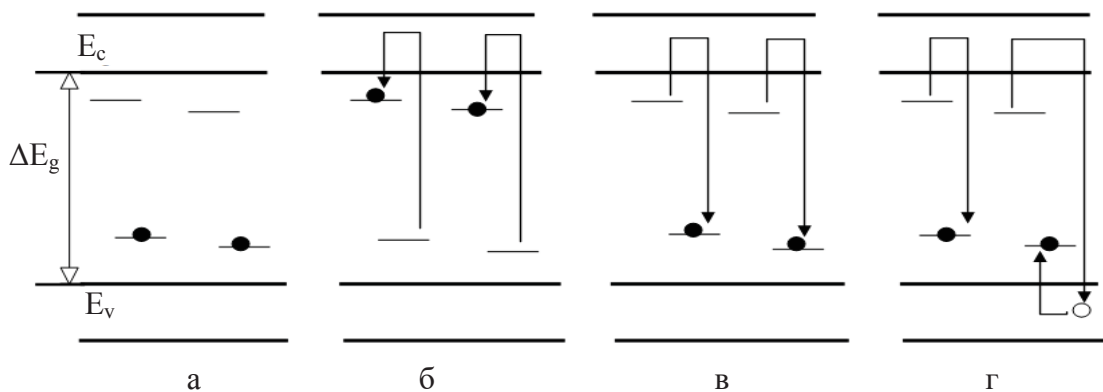


Рис. 5. а – вихідний стаціонарний стан (іонізовані акцептори та донори); б – фотоіонізація з появою ФХЕ (заповнення донорів, нейтралізація акцепторів); в – оптичне гасіння ФХЕ; г – термічне гасіння ФХЕ.

Просвітлення кристалів вказує на часткову компенсацію цими акцепторами донорних центрів, створених власними дефектами BSO. Ними можуть бути антиструктурні іони Bi^{5+} , які заміщують іони Si^{4+} ($\text{Bi}^{5+}_{\text{Si}}$). У стаціонарному стані кристали BSO:Al містять іонізовані акцептори і донори (рис. 5, а). При фотоактивації з виникненням ФХЕ електрони, залишаючи акцептори, переходять через зону провідності на донори (рис. 5, б). Оптичне гасіння ФХЕ означає повернення під дією квантів світла з енергією меншою, ніж необхідно для збудження ФХЕ, електронів з донорних рівнів через зону провідності на акцепторні рівні (рис. 5, в). Термічне гасіння ФХЕ, аналогічно оптичному гасінню, повертає електрони на акцепторні рівні. Але термоіонізація електронів з валентної зони теж може забезпечити заселення акцепторних рівнів (рис. 5, г). Таким чином, механізми оптичного і термічного гасіння ФХЕ відрізняються.

У шостому розділі на прикладі кристалів BSO:Al досліджено особливості кінетики формування ФХЕ при імпульсному збудженні УФ та синім світлом. Після насичення ФХЕ спостерігали його релаксацію. Встановлено, що на початковому етапі формування ФХЕ має місце нестійкість спектрального розподілу фотоіндукованого поглинання $\Delta\alpha^{\text{ph}}(h\nu, t)$, коли в одному і тому ж спектральному діапазоні збільшення

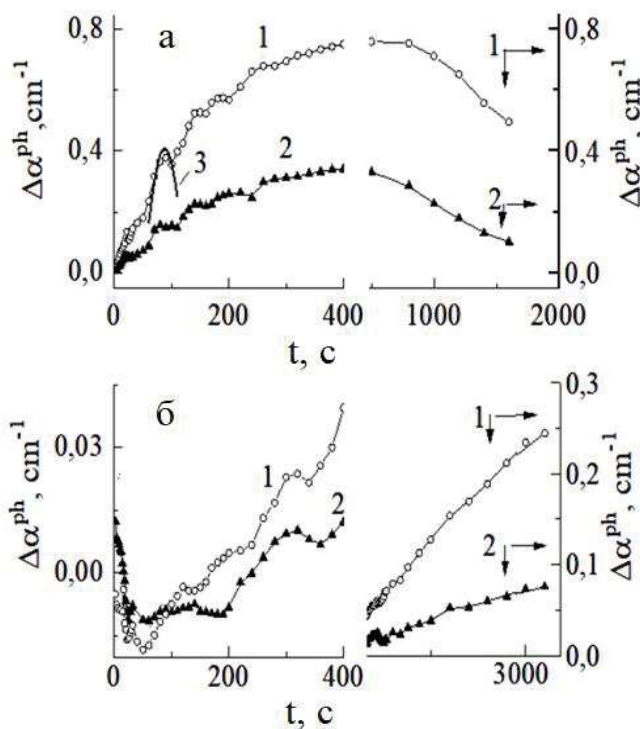


Рис. 6. Кінетичні залежності ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{ph}}(t, h\nu_{\text{max},i})$ (а, б) у смугах фотоіндукованого поглинання з $h\nu_{\text{max}1} = 0,8$ еВ (а, 1; б, 2) і $h\nu_{\text{max}2} = 3,12$ еВ (а, 2) для кристалів BSO:Al* (а) і BSO:Al** (б). Апроксимація проходження через максимум кінетичної залежності ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{ph}}(t)$ в полісі з $h\nu_{\text{max}1} = 0,8$ еВ (а, 3)

поглинання змінюється його зменшенням, потім знову — збільшенням (осциляції кривих $\Delta\alpha^{\text{ph}}(h\nu, t)$) у слід за збільшенням часу t (доза) фотоактивації. Наближено кінетичні (дозові) залежності інтенсивності ФХЕ описуються виразом $\Delta\alpha^{\text{ph}}(t) = \Delta\alpha^{\text{ph}}_{\text{max}} \times [1 - \exp(1 - t/\tau_1)]$, де τ_1 — константа. Залежності $\Delta\alpha^{\text{ph}}(t)$ для А і В діапазонів спектру демонструють загасаючий характер осциляцій (рис. 6).

Вид кінетичних кривих, значення τ_1 , глибина і тривалість загасання осциляції різні для кристалів BSO:Al* (0,012 мас % Al_2O_3) і BSO:Al** (0,046 мас % Al_2O_3), діапазонів А і В, а також залежать від енергії квантів фотоактивації. При $T_0 = 85$ К у В діапазоні релаксація ФХЕ незначна, тоді як смуга ФХЕ в А діапазоні повністю зникає.

Для пояснення отриманих результатів взято до уваги наступне. ФХЕ в кристалах BSO:Al не супроводжується зростанням фотопровідності в області смуг фотоіндукованого поглинання, отже, механізм поглинання — внутрішньоцентровий. Магнітооптичні дослідження показу-

ли, що за А і В смуги ФХЕ відповідальні два види парамагнітних центрів $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$ зі значеннями g-фактора 2,01 і 2,05, які залежать від оточення центрів. Значення $g > 2$ вказує на дірковий характер центрів. Такі центри утворюються під дією квантів світла $h\nu$ за рахунок захоплення іоном $\text{Al}_{\text{Si}}^{3+}$ дірки p: $\text{Al}_{\text{Si}}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Al}_{\text{Si}}^{3+} + p$. Дірка делокалізована на 4-х атомах кисню, що займають вершини кисневого тетраедра.

Для кристалів BSO:Al можна пояснити осциляції фотоіндукованого поглинання конкуренцією процесів утворення і розпаду центрів $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$. Тоді кожне проходження фотоіндукованого поглинання через максимум пов'язано зі зміною концентрації центрів $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$, яке описується рівнянням:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\gamma_1 N_1(t) + \gamma_2 N_{01} \exp\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

де γ_1 і γ_2 – коефіцієнти, що характеризують, відповідно, зменшення концентрації центрів (за рахунок захоплення дірки і утворення центрів $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$) і відновлення їх концентрації (за рахунок розпаду центрів $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$), N_{01} і $N_1(t)$ – початкова і поточна концентрація центрів $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$, τ – час релаксації. Фотоіндуковане поглинання $\Delta\alpha^{\text{ph}}(t) \sim \sigma N_2$ визначається концентрацією N_2 центрів ($N_2 = N_{01} - N_1$) і перетином захоплення електронів σ . Вирішуючи рівняння (1), отримуємо рівняння для N_2 :

$$N_2(t) = N_{01} \left[1 - \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2 + \tau^{-1}} \right) \times \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) + C \times \exp(-pt) \right], \quad (2)$$

де C і p – постійні величини, різні для різних смуг поглинання в спектрах ФХЕ.

Використовуючи значення $\sigma = 5,5 \times 10^{-18} \text{ см}^2$, типове за порядком величини для глибоких центрів, і рівняння (2) з параметрами $N_{01} = 1,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\tau = 150 \text{ с}$, $\gamma_1 = 0,57 \text{ с}^{-1}$, $\gamma_2 = 0,123 \text{ с}^{-1}$, $C = 9 \times 10^{-3}$, $p = 3 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, отримуємо задовільний опис одного з коливань фотоіндукованого поглинання, які спостерігалися експериментально (крива 3, рис. 6, а).

7 розділ присвячений дослідженню фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів BSO, BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn. Отримано набір спектрів ФЛ $I^{\text{PL}}(h\nu)$ і спектрів збудження ФЛ $I^{\text{PLE}}(h\nu)$. Встановлено, що вид спектрів $I^{\text{PL}}(h\nu)$ та інтенсивність світіння залежать від енергії збудження $h\nu^{36}$ (рис. 7, криві 4 – 6).

При збудженні з $h\nu^{36} \geq 3,4 \text{ еВ}$ (за краєм фундаментального оптичного поглинання BSO) спектри $I^{\text{PL}}(h\nu)$ займають діапазон $h\nu_1 = 1,5 \div 2,7 \text{ еВ}$ (І-й тип ФЛ) і складаються з 4 компонент (рис. 7). Відстань між еквідистантними піками на довгохвильових схилах спектрів $I^{\text{PL}}(h\nu)$ $\Delta_1 h\nu = 0,063 \text{ еВ}$ відповідає енергії поздовжніх оптичних фононів 508 см^{-1} . Спектри збудження $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ І-ого типу ФЛ мають вигляд дублетів зі смуг з $h\nu_{\text{max}} = 3,75$ і $3,4 \text{ еВ}$. Особливістю даної ФЛ є значний стоксівський зсув $1,25 \div 2 \text{ еВ}$ між спектрами $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ і $I^{\text{PL}}(h\nu)$, який свідчить про електрон-фононну взаємодію із фактором Хуанга-Риса $10 \div 12$.

При збудженні з $h\nu^{36} \approx 2,8 \div 2,9 \text{ еВ}$ з'являються дві смуги ФЛ в інтервалах $h\nu_2 = 2 \div 2,9$ і $h\nu_3 = 1 \div 1,7 \text{ еВ}$ (ІІ-тип ФЛ) (рис. 7, крива 6).

Підвищення температури до 85 К тягне за собою падіння інтенсивності та звуження спектрального діапазону світіння, форма обвідних спектрів $I^{\text{PL}}(h\nu)$ стає близькою до симетричної як для чистих, так і для легованих кристалів. У спектрах

збудження BSO має місце вузька смуга поблизу $h\nu_{\max} = 3,4$ еВ (рис. 8). Вона зсунута у довгохвильовий бік відповідно до зменшення ширини забороненої зони.

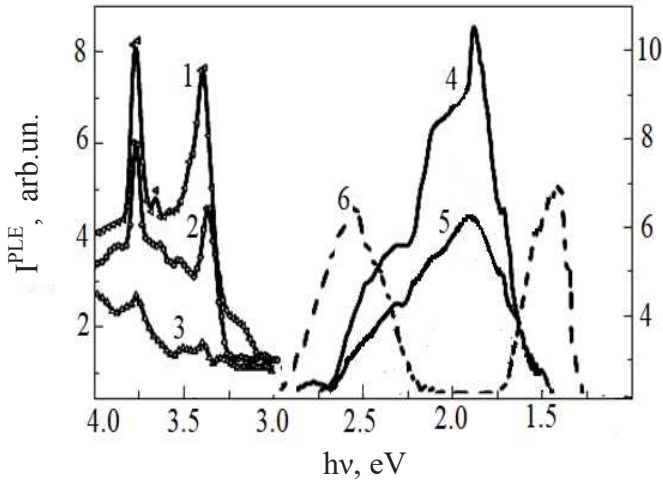


Рис. 7. Спектри збудження $\Gamma^{\text{PLE}}(h\nu)$ у смугах ФЛ з $h\nu_{\max} = 1,9$ еВ (1); 2,1 еВ (2) і 2,4 еВ (3); спектри ФЛ $\Gamma^{\text{PL}}(h\nu)$ при опроміненні світлом з $h\nu^{36} = 3,3$ еВ (4); 3,5 еВ (5) і 2,8 еВ (6)

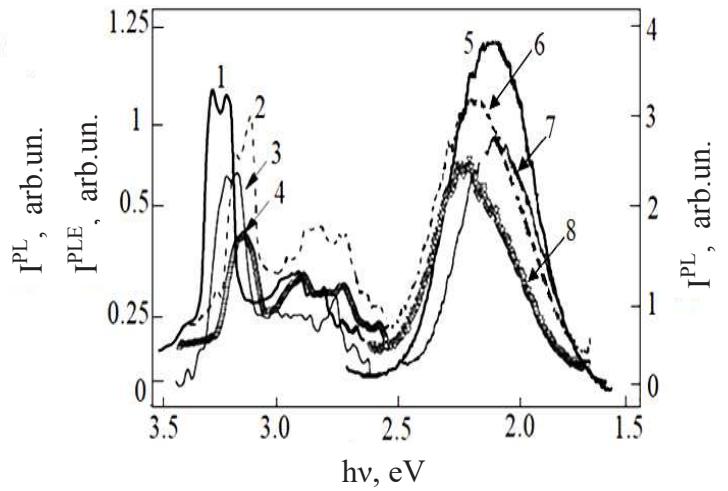


Рис. 8. Спектри $\Gamma^{\text{PLE}}(h\nu)$ (1 – 4) смуги ФЛ з $h\nu_{\max} = 2,1$ еВ; спектри $\Gamma^{\text{PL}}(h\nu)$ (5 – 8) при збудженні світлом з $h\nu^{36} = 3,3$ еВ кристалів BSO (1, 5), BSO:Al (2, 6), BSO:Sn (3, 7), BSO:Ga (4, 8)

Спектри збудження $\Gamma^{\text{PLE}}(h\nu)$ легованих кристалів мають широку структуровану смугу в області домішкової фотопровідності та «плеча» оптичного нелегованих BSO (рис. 8). Зіставлення спектрів збудження ФЛ, оптичного поглинання, власної та домішкової фотопровідності дозволяє визначити механізм ФЛ I-типу як рекомбінаційний, а механізм ФЛ II-типу як внутрішньоцентровий.

У 8 розділі досліджено вплив температури на оптичне поглинання. В діапазоні $\Delta T_1 = 290 \div 650$ К вивчався вплив температури (в режимі її циклічної зміни) на стаціонарне поглинання, оскільки ФХЕ тут послаблений. В діапазоні $\Delta T_2 = 85 \div 300$ К – вплив температури (в режимі її лінійного росту з часом від $T_0^* = 85$ К) на інтенсивність ФХЕ.

Спектрально-температурні залежності $\alpha^{\text{st}}(h\nu, T)$ в діапазоні ΔT_1 є гістерезисними: поглинання до нагрівання істотно вище, ніж після. У кристалах BSO після прогріву до $T_1 \leq 620$ К поглинання падає, відбувається термічне руйнування власних дефектів BSO з енергією оптичної активації ${}^0E_a = h\nu_{\max} = 1,55 \div 2,5$ еВ. Однак при прогріванні до 650 К поглинання в смузі з $h\nu_{\max} = {}^0E_a = 1,7$ еВ збільшується (рис. 9, а, крива 1), потім в процесі охолодження до кімнатної температури знову спадає (рис. 9, а, крива 1'). Таким чином, $T_1 = 620$ К є граничною температурою, при якій руйнування центрів поглинання змінюється їх термоіндукованою появою. Для легованих кристалів отримані аналогічні результати. ТХЕ проявляється лише при $T_1 \geq 630$ К поблизу краю поглинання. Температурні залежності $\Delta\alpha^{\text{PI}}(T)$ для смуг поглинання $h\nu_{\max} = 1,7$ та 2,6 еВ виявилися сходинково-спадаючими (рис. 9, а). У припущенні, що сходинки обумовлені падінням концентрації центрів поглинання були знайдені диференціальні залежності $d\Delta\alpha^{\text{PI}}(T)/dT$. Вони виявили піки з $T_{\max} = 375$ і 475 К, за яких швидкість зміни концентрації центрів поглинання макси-

мальна (рис. 9, б). Ці температури близькі до температур проходження через максимуми кривих термостимульованого струму в кристалах BSO.

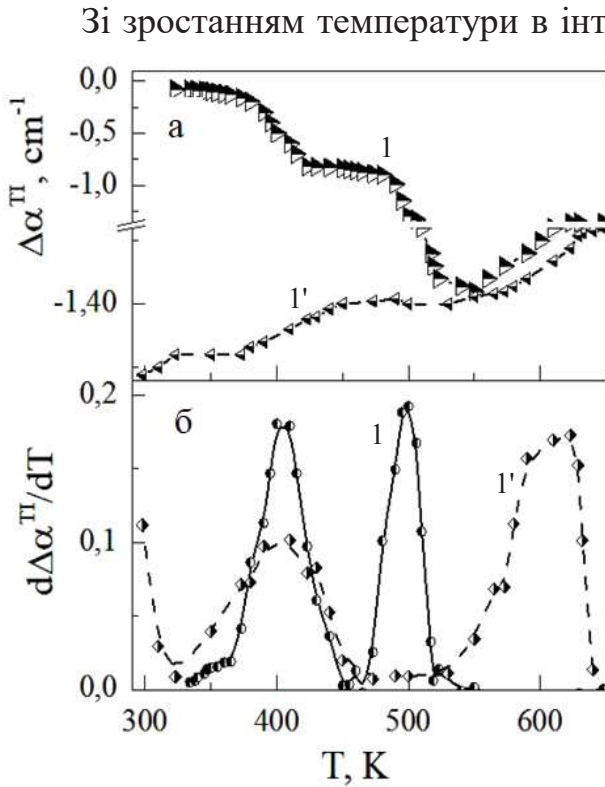


Рис. 9. а) залежність термоіндукованого знебарвлення $\Delta\alpha^{\text{PI}}(h\nu, T)$ у смугі поглинання з $h\nu_{\text{max}} = 1,7$ eV при нагріванні (1) та охолодженні (1') кристала BSO; б) відповідні похідні $d\Delta\alpha^{\text{PI}}(h\nu, T)/dT$

талом. Зміна концентрації іонізованих донорів або акцепторів буде відповідати сходинці в температурній залежності інтенсивності смуг поглинання, проходженню через максимуми кривих $d\Delta\alpha^{\text{PCE}}(T)/dT$ і $d\Delta\alpha^{\text{st}}(T)/dT$ і пікам термостимульованого струму. Таким чином, сукупність струмових методів термоактиваційної спектроскопії можна доповнити методом «оптичної термоактиваційної спектроскопії». В межах цього методу з'являється можливість одночасного визначення значень для оптично активних дефектів термічної та оптичної енергій активації, тобто й сили електрон-фононної взаємодії $\theta = {}^0E_a / {}^T E_a$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Аналіз отриманих в дисертаційній роботі результатів дозволяє зробити наступні висновки.

1. В межах теорії енергетичного ізоморфізму встановлено локалізацію домішок Al, Ga, Sn в кристалічній решітці BSO: Al^{3+} і Ga^{3+} заміщують позиції Si^{4+} , в той час як іони Sn^{2+} і Sn^{4+} переважно заміщають іони Bi^{3+} .

Зі зростанням температури в інтервалі ΔT_2 відбувається гасіння ФХЕ для всіх досліджених кристалів. Температурні залежності $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(T)$ для смуг ФХЕ з $h\nu_{\text{max}} = 1,7$ і $2,6$ eV зі зростанням T також є сходинково-спадаючими. Диференціювання кривих $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(T)$ в цих смугах дає піки, температурні позиції яких $T_{\text{max}} = 106; 155; 230$ K (BSO:Al) і $T_{\text{max}} = 150; 210; 275$ K (BSO) також корелюють з піками, які отримано при вимірюванні термостимульованого струму. За методом початкового нахилу для цих піків визначено енергію термічної активації ${}^T E_a = 0,21 \div 0,44$ eV.

Отримані результати пояснюються наступним чином. Коефіцієнт поглинання визначається концентрацією поглинаючих центрів N , $\alpha \sim \sigma N(T)$, де σ – перетин захоплення фотонів, слабо залежить від температури. Тоді $d\alpha/dT \sim \sigma dN(T)/dT$. Якщо центри заряджені (іонізовані донори та/або акцептори), то зміна їх концентрації, тобто їх загального заряду Q з температурою $dQ(T)/dT \sim e dN(T)/dT$, де e – заряд електрона, еквівалентна появі термостимульованого струму в електричному ланцюзі з кристалом.

2. Виявлено спільні та відмінні риси впливу іонів Al, Ga і Sn на стаціонарне оптичне поглинання кристалів BSO в повному спектральному діапазоні ($0,45 \div 3,5$ eV) їх оптичної прозорості. Спільним є ефект просвітлення поблизу фундаментального краю поглинання ($\approx 3,45$ eV) за умови концентрації домішки до 0,05 мас.%. Різним є вплив на поглинання у видимому та ІЧ-діапазонах.

3. Одержано нові відомості щодо спектральних характеристик ФХЕ в кристалах BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn. На відміну від BSO, де спектри ФХЕ спостерігаються в діапазоні $1,55 \div 3,1$ eV, спектри легованих кристалів охоплюють всю область оптичної прозорості BSO. В них можна виділити дві структуровані смуги ФХЕ в діапазонах з $h\nu_1 = 0,5 \div 1$ eV і $h\nu_2 = 2,5 \div 3,4$ eV. Співвідношення інтенсивності цих смуг залежить від виду і концентрації домішок.

4. Виявлено, що енергія квантів зеленого світла ($h\nu^{36} \approx 1,8 \div 2,1$ eV) є нижньою межею функцій збудження і верхньою межею функції оптичного гасіння ФХЕ. Пояснення базується на залежностях потенціальної енергії стаціонарних та фотоіндукованих центрів поглинання від конфігураційних координат.

5. Виявлено осциляції фотоіндукованого поглинання в процесі формування спектру ФХЕ в кристалах BSO:Al при імпульсному режимі фотоактивації. Показано, що глибина осциляцій і тривалість їх загасання залежать від концентрації Al і спектрального положення смуг ФХЕ. Осциляції пояснені конкуренцією процесів накопичення і руйнування фотохромних центрів $[Al_{Si}O_4]^0$.

6. Отримано нову інформацію про фотолюмінесценцію в кристалах BSO, BSO:Al, BSO:Ga. Показано, що фотолюмінесценція, що збуджується за рахунок електронних переходів типу «валентна зона – зона провідності» BSO є рекомбінаційною, а та, що збуджується в області домішкового поглинання ($h\nu = 2,8 \div 2,9$ eV) є внутрішньоцентровою.

7. Встановлено кореляцію температурних позицій піків термостимульованого струму з позиціями піків похідних від температурних залежностей домішкового поглинання. Кореляція обумовлена спільністю механізмів термоіндукованої зміни концентрації іонізованих донорів та/або акцепторів.

8. Виявлено значну електрон-фононну взаємодію, сила якої визначена через константу Хуанга-Риса і відношення енергій оптичної та термічної активації оптично активних дефектів і становить $\theta = 10 \div 12$ та $\theta^* = 8 \div 10$, відповідно.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Panchenko T.V. Instability of Photoinduced Optical Absorption of $Bi_{12}SiO_{20}:Al$ Crystals / T.V. Panchenko, A.O. Dyachenko, O.V. Khmelenko // *Physics of the Solid State*. – 2015. – V. 57, № 4. – P. 771-775.
2. Panchenko T.V. Optical absorption of $Bi_{12}SiO_{20}:Sn$ crystals / T.V. Panchenko, A.O. Dyachenko // *Functional materials*. – 2015. – V. 22, № 2. – P. 169-174.
3. Dyachenko A.O. Excitation and erasure of photochromic effect in the $Bi_{12}SiO_{20}$ crystals doped with Al, Ga and Sn / A.O. Dyachenko, T.V. Panchenko // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. – 2015. – V. 16, №3. – P. 127-133.

4. Dyachenko A.O. Optical and thermal reducing of photochromic effect in Al doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals / A.O. Dyachenko, T.V. Panchenko // Functional materials. – 2016. – V. 23, № 2. – P. 197-201.
5. Panchenko T.V. Photoluminescence of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals / T.V. Panchenko, A.O. Dyachenko, O.V. Khmelenko // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2016. – V. 17, № 1. – P. 39-45.
6. Дяченко А.О. Вплив легування на фотохромний ефект та фотолюмінесценцію у кристалах силікосиленітів / А.О. Дяченко, Т.В. Панченко // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників, 3 – 5 квітня 2012, Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лошкарьова, Київ, Україна: Збірник тез. – С. 268.
7. Panchenko T.V. Photoinduced phenomena in the doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals / T.V. Panchenko, A.O. Dyachenko // II Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics, 9 – 13 September 2012, Institute of Physical Optics, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. – P. 17.
8. Dyachenko A.O. Photoinduced absorption and photoluminescence in doped sillenite crystals / A.O. Dyachenko, T.V. Panchenko // VIII International conference on actual problems of semiconductor physics, 25 – 28 June 2013, Drohobych, Ukraine: Book of Abstracts. – P. 53.
9. Дяченко А.О. Фотохромний ефект у кристалах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sn}$ / А.О. Дяченко, Т.В. Панченко // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників, 1 – 3 квітня 2015, Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лошкарьова, Київ, Україна: Збірник тез. – С. 55.
10. Дяченко А.А. Модификация фотохромных свойств кристаллов силикосилленитов легированием ионами Al, Ga, Sn / А.А. Дяченко, Т.В. Панченко // VI Международная научно-практическая конференция по инновационному развитию естественных наук, 20 – 21 февраля 2015, Санкт-Петербург, Россия: Сборник материалов конференции. – С. 23.
11. Дяченко А.О. Леговані кристали силікосиленітів як матеріали для оптоелектроніки / А.О. Дяченко, Т.В. Панченко // Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна 2015: Радіофізика. Електроніка. Комп'ютерні системи», 1 – 3 квітня 2015, Київ, Україна: Збірник тез. – С. 36.
12. Panchenko T.V. Photoluminescence and photoconductivity of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals doped by Al, Ga, Sn / T.V. Panchenko, A.O. Dyachenko // IV Lithuanian –Ukrainian - Polish meeting physics of ferroelectrics, 5 – 9 September 2016, Palanga, Lithuania: Book of Abstracts. – P. 59.
13. Dyachenko A.O. Thermochromic effect in doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / A.O. Dyachenko, T.V. Panchenko // International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application, May 29 – June 2, 2017, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts. – P. 164 .

АНОТАЦІЯ

Дяченко А.О. Фотоіндуковані явища в кристалах силікосиленітів, легованих Al, Ga, Sn. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла». – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро, 2017 р.

У дисертації представлені результати комплексного експериментального дослідження фотохромного ефекту, фотолюмінесценції, а також стаціонарного поглинання в нелегованих та легованих домішками Al, Ga, Sn кристалах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Основним експериментальним методом була оптична абсорбційна та фотолюмінесцентна спектроскопія досліджуваних кристалів за умов широкого варіювання дози, енергії квантів та режимів (імпульсного і квазістаціонарного) фотоактивації, зміни температури в діапазоні $85 \div 650$ К. На підставі отриманих результатів обговорюються механізми зміни зарядового стану домішкових іонів та їх комплексів, перерозподілу заряду між локальними рівнями забороненої зони під дією фотоактивації і температури, механізми фотолюмінесценції і природа нестійкості фотоіндукованого поглинання в чистих і легованих іонами Al, Ga, Sn кристалах BSO. Визначено найбільш ймовірні місця локалізації домішкових іонів у вузлах кристалічної решітки $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, енергію оптичної і термічної активації домішкових центрів, силу електрон-фононної взаємодії в досліджених кристалах.

Ключові слова: кристали $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легування Al, Ga, Sn, оптичне поглинання, фотохромний ефект, фотолюмінесценція, температура.

АННОТАЦИЯ

Дяченко А.А. Фотоиндуцированные явления в кристаллах силикосилленитов, легированных Al, Ga, Sn. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела». – Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепр, 2017 г.

В диссертации представлены результаты комплексного экспериментального исследования фотохромного эффекта, фотолюминесценции, а также стационарного оптического поглощения в нелегированных и легированных примесями Al, Ga, Sn кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Основным экспериментальным методом была оптическая абсорбционная и фотолюминесцентная спектроскопия в условиях широкого варьирования дозы, энергии квантов и режимов (импульсного и квазистационарного) фотоактивации, изменения температуры в диапазоне $85 \div 650$ К. На основании полученных результатов обсуждаются механизмы фотоактивированной перезарядки примесных ионов, образования комплексных ионов, перераспределения заряда между локальными уровнями запрещенной зоны, механизмы фотолюминесценции и природа неустойчивости фотоиндуцированного поглощения в чистых и легированных ионами Al, Ga, Sn кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Определена вероятность замещения Al, Ga, Sn структурообразующих ионов (Si, Bi) в узлах кристаллической решетки $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$,

энергия оптической и термической активации примесных центров, сила электрон-фононного взаимодействия в исследованных кристаллах.

Ключевые слова: кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легирование Al, Ga, Sn, оптическое поглощение, фотохромный эффект, фотолюминесценция, температура.

ABSTRACT

Dyachenko A.O. Photoinduced Phenomena in Sillenite Crystals, Doped by Al, Ga, Sn. – Manuscript.

Thesis for the academic degree of candidate of physical and mathematical science, specialty 01.04.07 “Physics of Solids”. – Oles Gonchar Dnipro National University, Dnipro, 2017.

In the thesis, results of a complex experimental studying the effect of Al, Ga, and Sn ion doping on stationary absorption-optical and photoinduced processes (photochromic effect and photoluminescence) in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals are presented. The investigations were carried out in the whole range of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ optical transparency (wavelength $\lambda = 0.4 \div 7.5 \mu\text{m}$, $h\nu = 0.17 \div 3.5 \text{ eV}$). The range of temperature examinations was from 85 to 650 K. To excite the photochromic effect and photoluminescence, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals were photoactivated by light with quantum energy of $h\nu = 0.5 \div 3.5 \text{ eV}$. Kinetics of photochromic effect formation and relaxation processes were studied in continuous-wave and pulse irradiation operation modes.

In the framework of the energy isomorphism theory, the most probable points of doping ion localization in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystalline lattice sites were found. It was established that Al^{3+} and Ga^{3+} ions preferentially substitute Si^{4+} ions; whereas Bi^{3+} ions are replaced by Sn^{2+} and Sn^{4+} . Though, the probability of Si^{4+} substitution by Sn^{4+} ions is only slightly lower. The substitution of Si^{4+} ions by Sn^{2+} is least probable.

Common and different features of Al, Ga and Sn ion influence on the $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ stationary optical absorption have been revealed. A common feature is absorption abrupt decrease near the fundamental edge ($0.37 \approx \mu\text{m}$) under dopant concentration to 0.05 mass%. A difference is the effect on the absorption in the range of 0.45 to 3 μm : Al and Ga ions lower absorption, whereas Sn ions increase it in the micron range. Spectral characteristics of the photochromic effect in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ga}$, and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sn}$ crystals have been established. In undoped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals, the spectrum of the photochromic effect is observed only in the $h\nu$ range from 1 to 3.1 eV and consists of components with $h\nu_{\text{max}} = 1.55; 2.37; 2.65; 2.9; \text{ and } 3.08 \text{ eV}$. Spectra of the doped crystals cover the whole studied $h\nu$ range from 0.5 to 3.4 eV. The relation of absorption band intensities depends on the type and concentration of Al^{3+} , Ga^{3+} and Sn^{4+} dopants. A model for photoinduced color centers in the form of $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$, $[\text{Ga}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$ and $[\text{Sn}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$ molecular ions is proposed.

A specific role of crystal photoactivation with green light with $h\nu^{\text{exc}} \approx 2 \text{ eV}$ has been revealed. This energy is the lower limit of the excitation function and the upper limit of the optical quenching (deletion) function in the photochromic effect. The explanation is based on the dependence of potential energy of photoinduced molecular ions on their configuration coordinate.

A model is proposed for electron transitions with occupation and/or depletion of local donor (intrinsic defects) and acceptor (Al, Ga, and Sn ions) levels of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ band gap in the processes of optical and thermal deletion of the photochromic effect.

Instability of the photoinduced absorption in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$ crystals under photochromic effect pulse excitation has been found. The instability shows itself as a spectral redistribution and oscillating kinetic dependences of spectral component intensities in the photochromic effect. It has been shown that the photoinduced absorption instability is caused by competing formation–destruction processes of $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$ photochromic centers. Spectral characteristics of photoluminescence and excitation of photoluminescence in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ga}$, and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sn}$ crystals have been studied. Mechanisms of photoluminescence in these crystals have been established. It was shown that photoluminescence excited in the range of optical transitions of “valence band – conduction band” in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ is of recombination type. The description of this phenomenon is given in the framework of the multi-center recombination model. The photoluminescence excited in the spectral band of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ photochromic effect ($h\nu \approx 2.8\ldots 2.9$ eV) is of intracenter type. Parameters of optically active doping centers, such as optical and thermal activation energies and electron-phonon interaction force have been determined. Peculiarities of temperature effect on stationary and photoinduced optical absorption in Al, Ga doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals have been revealed and interpreted in the common context. The conceptions about the nature, mechanisms and interrelation of the photochromic effect and photoluminescence in pure and Al, Ga, Sn doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals are formulated. A prediction on possible practical applications of the obtained results is given.

Key words: $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals, Al, Ga, Sn doping, optical absorption, photochromic effect, photoluminescence, temperature.

Підписано до друку 03.01.2018 р.
Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 0,9.
Наклад 100 пр. Зам. № 001.

Видавництво і друкарня «Ліра»
49050, м. Дніпро, вул. Наукова, 5
Свідоцтво про внесення до Держреєстру
ДК №188 від 19.09.2000