

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ОЛЕСЯ ГОНЧАРА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Дяченко Анна Олександрівна

УДК 535.3, 535.212

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.07 — фізика твердого тіла

Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Дяченко А.О.

Науковий керівник доктор фізико-математичних наук, професор

Панченко Т.В.

Дніпро - 2017

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 (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (104 «Фізика та астрономія») – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, м. Дніпро, 2017 р.

У дисертації наведені результати комплексного експериментального дослідження впливу легування іонами Al, Ga, Sn на стаціонарні абсорбційно-оптичні та фотоіндуковані процеси, такі як фотохромний ефект (ФХЕ) і фотолюмінісценція (ФЛ) в кристалах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO). Дослідження проведені в спектральному діапазоні, що охоплює всю область оптичної прозорості BSO (довжини хвиль $\lambda = 0,37 \div 7,5$ мкм, $h\nu = 0,45 \div 3,5$ еВ), і в діапазоні температур $85 \div 650$ К. Для збудження ФХЕ і ФЛ використана фотоактивація світлом з енергією квантів $h\nu$ від 0,5 до 4 еВ. Кінетика формування та релаксація ФХЕ вивчались в квазістаціонарному і імпульсному режимах.

З урахуванням умов мікроізоморфізму визначені найбільш вірогідні місця локалізації домішкових іонів у вузлах кристалічної решітки BSO: іони Al^{3+} і Ga^{3+} переважно заміщують іони Si^{4+} ; Sn^{2+} і Sn^{4+} – іони Bi^{3+} , при цьому ймовірність заміщення іонами Sn^{4+} іонів Si^{4+} лише незначно менше. Найменш ймовірно заміщення іонами Sn^{2+} іонів Si^{4+} .

Показано, що загальною закономірністю впливу іонів Al, Ga і Sn на стаціонарне оптичне поглинання BSO є його різке зменшення поблизу фундаментального краю (0,37 мкм) за умови концентрації домішки до 0,05 мас.%. Різним – вплив на поглинання в області $0,45 \div 3$ мкм: іони Al, Ga його зменшують, а іони Sn – збільшують в інтервалі $0,5 \div 2,5$ мкм.

Встановлено, що на відміну від нелегованого BSO, де спектр ФХЕ характеризується інтенсивної 4-х компонентної смугою в діапазоні $1 \div 3,1$ еВ.

Спектри легованих кристалів охоплюють всю досліджену область $h\nu$ з двома структурованими смугами в діапазонах з $h\nu_1 = 0,5 \div 1,25$ eV і $h\nu_2 = 2,5 \div 3,45$ eV. Співвідношення інтенсивностей компонент цих смуг залежить від виду і концентрації домішки Al^{3+} , Ga^{3+} і Sn^{4+} . Запропоновано модель фотоіндукованих центрів забарвлення у вигляді молекулярних іонів $[Al_{Si}O_4]^0$, $[Ga_{Si}O_4]^0$ і $[Sn_{Si}O_4]^0$.

Виявлено особливу роль фотоактивації кристалів зеленим світлом з $h\nu^{36} \approx 1,8 \div 2,2$ eV. Ця енергія є нижньою межею функцій збудження і верхньою межею функції оптичного гасіння ФХЕ.

Запропоновано модель, що базується на залежності потенційної енергії фотоіндукованих молекулярних іонів від їх конфігураційної координати, і пояснює дану особливість ФХЕ. Запропоновано модель електронних переходів з заселенням і/або спустошенням локальних донорних (власні дефекти) і акцепторних (іони Al, Ga і Sn) рівнів забороненої енергетичної зони BSO в процесах оптичного і термічного гасіння ФХЕ.

Виявлено нестійкість фотоіндукованого поглинання в кристалах BSO:Al при імпульсному збудженні ФХЕ. Вона проявляється як спектральний перерозподіл і осцилюючі кінетичні залежності інтенсивності ФХЕ в процесі формування його спектру. Показано, що нестійкість фотоіндукованого поглинання обумовлена конкуренцією процесів утворення – руйнування фотохромних центрів $[Al_{Si}O_4]^0$.

Досліджено спектральні характеристики ФЛ в кристалах BSO, BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn. Показано, що ФЛ, збуджується в області оптичних переходів типу «валентна зона – зона провідності» BSO є рекомбінаційною і може бути описана в рамках моделі багатоцентрової рекомбінації; ФЛ, що збуджується в області високо енергетичні смуги спектра ФХЕ ($h\nu \approx 2,8 \div 2,9$ eV) є внутрішньоцентровою. Центрами рекомбінації можуть бути комплекси $Bi^{3+}_{Si} - O$. Визначено параметри оптично активних домішкових центрів, такі як енергія оптичної та термічної активації і сила електрон-фононної взаємодії. Вперше виявлено та інтерпретовано з єдиних позицій особливості впливу температури на стаціонарне і фотоіндуковане оптичне поглинання кристалів BSO, легованих Al, Ga. Сформувані уявлення про

природу, механізми та взаємозв'язк ФХЕ і ФЛ в чистих і легованих Al, Ga Sn кристалах BSO.

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 $[Al_{Si}O_4]^0$.

- 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/або прилеглих УФ та ІЧ-областях спектра шляхом дозованого легування іонами Al, Ga і Sn;

- виявлені шляхи модифікації фотохромних властивостей кристалів BSO, легованих іонами Al, Ga і Sn, що проявляються в зміщенні смуг фотоіндукованого

поглинання в ближню ІЧ-область і варіюванні їх інтенсивності при зміні енергії фотозбудження в діапазоні 1,5 ÷ 2,8 еВ;

- знайдені для температурних циклів «нагрів-охолодження» у діапазоні 85 ÷ 650 К температурні залежності стаціонарного і фотоіндукованого поглинання досліджених кристалів.

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

- про особливості кінетики формування та стирання фотохромного ефекту;
- про умови збудження і природу осцилюючої нестійкості фотоіндукованого поглинання;
- про рекомбінаційний і внутрішньо центровий механізми фотолюмінесценції;
- про значну електрон-фононній взаємодію;
- про параметри оптично активних центрів в чистих і легованих іонами Al, Ga і Sn кристалах BSO.

З метою розширення можливостей термоактиваційної спектроскопії запропоновано метод термоактиваційної оптичної спектроскопії, що дозволяє знаходити енергії оптичної та термічної активації фотохромних центрів.

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

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

ABSTRACT

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

Thesis for the academic degree of candidate of physical and mathematical science (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.07 “Physics of Solids” (104 “Physics and Astronomy”). – 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 $\lambda = 0.37 \div 7.5 \mu\text{m}$, $h\nu = 0.45 \div 3.5 \text{ eV}$). 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 photo-activated by light with quantum energy of $h\nu = 0.5 \div 4 \text{ eV}$. 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 ($\approx 0.37 \mu\text{m}$) under dopant concentration to 0.05 mass%. A difference is the effect on the absorption in the range of 0.45 to $3 \mu\text{m}$: 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 $h\nu_{\text{max}} = 2.37; 2.65; 2.9; \text{ and } 3.08 \text{ eV}$. 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 $h\nu^{\text{exc}} \approx 1.8 \div 2.2 \text{ eV}$ 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Panchenko T.V. Instability of Photoinduced Optical Absorption of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$ 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 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sn}$ 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 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 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.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	11
Вступ	12
Розділ 1. Літературний огляд	18
1.1. Хімічний склад і вирощування кристалів силенітів	18
1.2. Кристалічна структура	20
1.3. Зонна структура	23
1.4. Оптичні та електрофізичні властивості	27
1.5. Вплив легування на властивості силенітів	33
1.5. Практичне застосування силенітів	38
Розділ 2. Методи експериментальних досліджень	41
Розділ 3. Вплив іонів Al, Ga, Sn на стаціонарне оптичне поглинання кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	60
Розділ 4. Вплив іонів Al, Ga, Sn на фотохромний ефект кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	70
Розділ 5. Оптичне і термічне гасіння фотохромного ефекту в кристалах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$	85
Розділ 6. Кінетика збудження фотохромного ефекту в кристалах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$	92
Розділ 7. Фотолюмінесценція кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	99
Розділ 8. Вплив температури на стаціонарне оптичне поглинання та фотохромний ефект кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ga}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$	111
Основні результати та висновки	121
Список використаних джерел	123
Додаток А	136

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВМО	– кристали $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, де $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ та інші елементи
BSO, BGO, BTO	– кристали $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, відповідно
ФХЭ і ТХЭ	– фотохромний і термохромний ефекти
ОГ ФХЕ і ТГ ФХЕ	- оптичне і термічне гасіння фотохромного ефекту
ФЛ	– фотолюмінесценція
ІДФ	– індукована домішкова фотопровідність
ΔE_g	– ширина забороненої зони
α	– коефіцієнт поглинання світла
$\nu = 1/\lambda$	– хвильове число
λ	– довжина світлової хвилі
$I^{\text{PL}}, I^{\text{PLE}}$	– інтенсивність фотолюмінесценції в спектрах випромінювання і спектрах збудження, відповідно
T	– температура за шкалою Кельвіна
h, k	– постійна Планка і постійна Больцмана
$^{\text{O}}E_a, ^{\text{T}}E_a$	– енергія оптичної і термічної активації
$^{\text{C}}N$	– концентрація центрів забарвлення
t, τ	– поточний час і час релаксації
i_s	– ступінь іонності кристалічних зв'язків
S_{HR}	– фактор Хуанга-Ріса
θ	– сила електрон-фононної взаємодії

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. 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 $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ 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 ВТО 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, легуваних 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. Олеся 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 сенсоріки» (№ 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-фононої 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.

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 ÷ 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-фононої 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 $[Al_{Si}O_4]^0$.

- 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. Олеся 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].

Апробація результатів дисертації. Основні результати доповідались та обговорювались на міжнародних конференціях: Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників («Люшкарьовські 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 («Лошкарьовські 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).

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 рисунків, 8 таблиць і список літератури зі 111 найменувань.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Хімічний склад і вирощування кристалів селенітів

Хімічний склад кристалів селенітів з аббревіатурою ВМО визначають або співвідношенням $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot [x\text{R}_1 + (1-x)\text{R}_2]$, де $x \leq 1$, а R_1 , R_2 – оксиди ряду елементів таблиці Менделєєва [1], або узагальненою формулою $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20} \pm \delta$, де δ – емпірично підібрана величина [2]. У першому визначенні виділяють сполуки постійного складу, де $x = 1$, а оксиди R_1 мають катіонами Ge, Si, Ti, Ga, Fe [3, 4, 5], і сполуки змінного складу з $x < 1$, в оксидах R_1 і R_2 яких катіони статистично розподілені так, щоб їх заряд в середньому дорівнював $4+$ [1]. В узагальненій формулі M_x – іон, ступінь окислення якого може мати значення від $2+$ до $5+$, а електронейтральність досягається за рахунок вісмут-кисневого оточення [2]. Основний компонент – Bi_2O_3 має стабільні α -, δ - і γ -кристалічні модифікації з моноклінною, кубічною гранецентрованою і об'ємно-центрованою структурами і температурами плавлення $T_{\text{пл.}} \approx 717, 824$ і 870 °C, відповідно. При певних режимах «нагрів – охолодження» виникають метастабільні фази, наприклад, тетрагональна β -фаза при нагріванні до 824 °C [3]. Питання про природу кристалів ВМО з $T_{\text{пл.}} \approx 895 \div 900$ °C дискутувалося. Оскільки вони, як і γ -фаза Bi_2O_3 , мають кубічну об'ємно центровану структуру і близькі значення параметра комірки a . Спочатку передбачалося, що селеніт – це γ -фаза Bi_2O_3 , стабілізована домішкою (селеніт-фаза) [3]. Однак цьому суперечив факт кристалізації бездомішкового γ - Bi_2O_3 і свідчення дискретності (індивідуальності) селеніт-фази [4]. Уявлення про зарядову компенсацію іонів, що займають М-тетраедричні позиції в ВМО, дозволили визначити і γ - Bi_2O_3 як індивідуальну фазу $\text{Bi}^{3+}_{24}[\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}]\text{O}^{2-}_{40}$. Зокрема, утворення селеніту з катіонами типу R_1 валентністю $\leq 3+$ можливо за умови, що частина М-тетраєдрів буде зайнята іонами Bi^{5+} типу R_2 , тобто такі сполуки є твердими розчинами γ - Bi_2O_3 . Спостерігається лінійна залежність параметра комірки a від усередненого радіусу М-катіонів [22]. Величина $a = (10,21 \pm 0,01)$ Å є верхньою межею існування стабільних ВМО, вище якого

силеніти метастабільні [7]. На базі цих уявлень розраховано склад і параметри близько 120 з'єднань типу ВМО та синтезовано більше 60 з них [1, 2].

До теперішнього часу використовують різні методи вирощування кристалів силенітів (Чохральського, Бріджмена, гідротермального синтезу та ін.). Для вирощування об'ємних монокристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) і $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) оптимальним визнано метод Чохральського (вперше в [5, 6]), що пов'язано з конгруентним характером плавлення цих сполук. Кристали $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) з інконгруентним плавленням вирощують з розчину в розплаві з надлишком оксиду вісмуту [9, 8]. Для отримання кристалічних плівок ВМО запропоновано золь-гельний метод [13].

Однією з основних проблем при вирощуванні сполук зі структурою силеніту є проблема власних дефектів, зокрема оптичної однорідності вирощених монокристалів. Можна виділити два найбільш характерних типи «оптичних» дефектів в цих кристалах: включення домішкових фаз і присутність в об'ємі областей з різною оптичною щільністю (смуги росту, «стовп росту»).

Оскільки функціональна електроніка висуває підвищені вимоги до досконалості кристалів, зусилля дослідників різних країн спрямовані на пошук шляхів оптимізації методів отримання високоякісних кристалів. Так, наприклад, в роботі [16] досліджувалися кристали $\text{BSO}:\text{Ce}$, вирощені на космічному кораблі Chinese Spacecraft-Shenzhou No.3. Автори повідомляють, що кристали, вирощені в умовах мікрогравітації, на відміну від кристалів, вирощених на Землі, мали більш досконалу структуру. Крім того, за останні п'ять років розроблено технологію вирощування кристалів ВМО низькоградієнтним методом Чохральського, коли варіації температури в зоні кристалізації не перевищують частки градусів [17]. Використання цього методу дозволило авторам [18] в 2012 році вперше отримати вільні від включень кристали $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ діаметром 85 мм, довжиною 200 мм і вагою 10 кг. При цьому щільність дислокацій в вирощених кристалах не перевищувала 10см^{-2} , а неоднорідність коефіцієнта заломлення була нижче 10^{-3} . Альтернативним методом Чохральського є синтез сполук зі структурою силеніта в гідротермальних

умовах [19, 20]. Цей метод успішно використовують для синтезу силенітів різного складу, які неможливо отримати з розплаву. Вирощування на затравку в гідротермальних розчинах дозволяє отримувати силеніти у вигляді епітаксійних шарів товщиною від 5 до 500 мкм і в вигляді об'ємних кристалів діаметром до 10мм.

Ефективним методом впливу на функціональні характеристики кристалів силенітів є їх легування. При вирощуванні легованих кристалів ВМО раніше використовувалася технологія надлишкового введення домішки (понад стехіометричного по співвідношенню Bi:M , де $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$). Останнім часом використовується інша технологія, згідно з якою легування ведеться за типом твердих розчинів заміщення в Bi- і в Si-підгратках [12, 2].

1.2. Кристалічна структура

Кристали силенітів мають точкову групу симетрії 23, структурний вид $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ і кристалізуються в об'ємно-центрованій кубічній (ОЦК) гратці просторової групи T^3 (I 23) (рис. 1.1) [20].

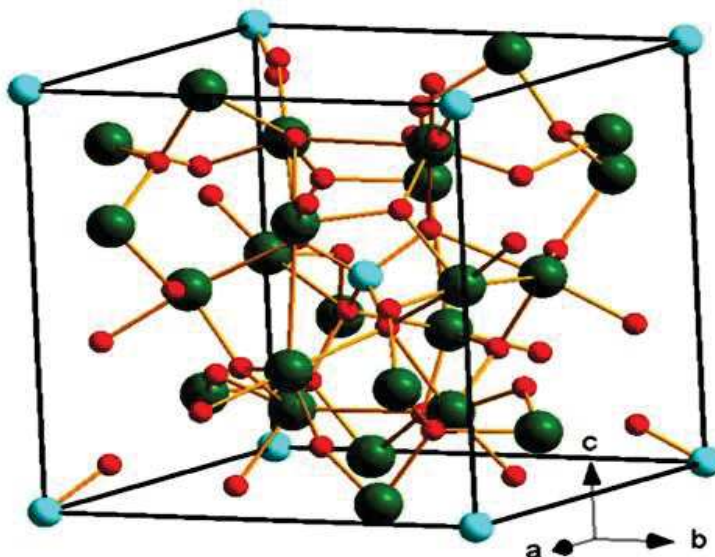


Рис. 1.1. Модель елементарної комірки кристалів $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$. Зелені, блакитні й червоні сфери являють собою атоми Bi, M і O відповідно

Структура ВМО вивчена методами рентгено- та нейтронографії, найбільш детально для кристалів BGO, BSO і ВТО [22, 23, 24, 25]. Параметр комірки a й щільність ρ вказані в табл. 1. Елементарна ОЦК комірка ВМО містить дві фор-

мольні одиниці і складається з тетраедрів $[\text{MO}_4]$ і Ві-поліедрів. У кристалах BSO, наприклад, в центрі геометрично правильних М-тетраедрів знаходиться Si, в вершинах – атоми кисню (рис. 1.2). Тетраедри займають вузли та центр комірки (рис. 1.3). М-атомі розділені великими відстанями ($\sim 8 \text{ \AA}$), проте відіграють визначальну роль у формуванні структури ВМО [23].

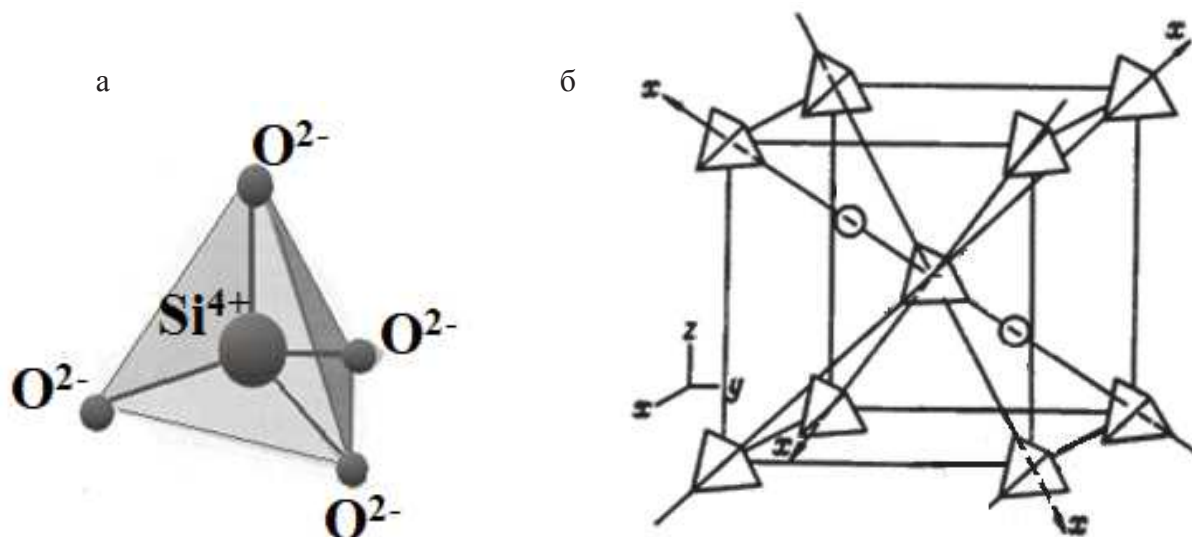


Рис. 1.2. а) Кисневий тетраедр з атомом Si в

Рис. 1.2. б) Кисневі тетраедри в елементарній комірці BSO

Ві-поліедр представляють гептаедром $[\text{BiO}_7]$ або деформованим октаедром. Гептаедр складається з вісмуту і семи атомів кисню: O (1a), O (1c), O (1b), O (2), O (3), O (1d), O (1e) (рис. 1.4). З них п'ять утворюють неповний октаедр, в якому довжина зв'язку Ві-О змінюється в межах $2,07 \div 2,64 \text{ \AA}$, два інших електронно координовані $6s^2$ -електронною парою Ві (рис. 1.5). У BGO вони знаходяться на відстані $3,08 \text{ \AA}$ (Bi-O (1d)) і $3,17 \text{ \AA}$ (Bi-O (1e)) [23]. Оточення Ві близьке до октаедричного з симетрією C_{2v} і одним зв'язком заміщеним двома більш довгими, ніж інші п'ять. Протилежний цій парі зв'язок Ві-О (1a) найкоротший. Він зміщує центральний іон Ві з середньої площини, утвореної екваторіальними атомами кисню (в BGO на $0,197 \text{ \AA}$). Якщо враховувати тільки п'ять більш коротких зв'язків, то середня довжина зв'язку Ві-О в BGO дорівнює $2,357 \text{ \AA}$, що характерно для октаедричної координації Ві. З точки зору балансу валентних зусиль більш оптимальною структурною одиницею ВМО вважають октаедр, побудований

непоподіленою парою $6s^2$ -електронів, в якому виключені віддалені атоми кисню (рис. 1.5).

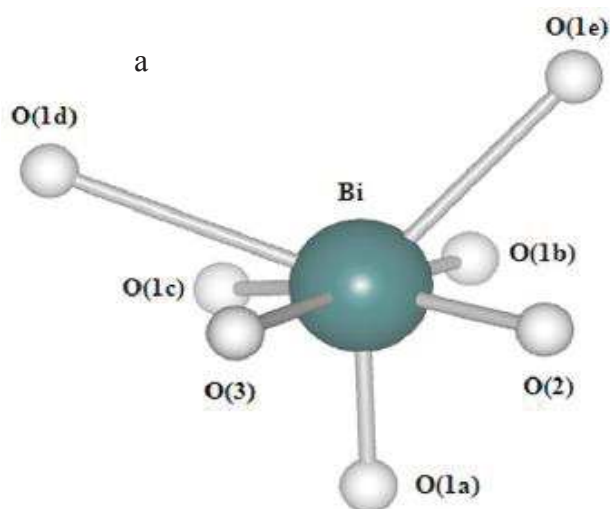


Рис. 1.3. а) Кисневий гептаедр з атомом Ві поблизу екваторіальної площини

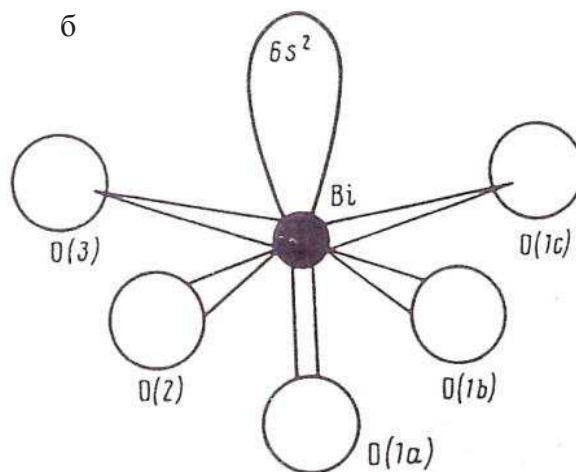


Рис. 1.3. б) Ві-деформований октаедр з $6s^2$ -електронною парою Ві

Каркас структури силеніту побудований з Ві-поліедрів, пов'язаних по ребрах в димери, які з'єднують трансляційно-ідентичні тетраедри $[\text{MO}(3)_4]$. Димери відіграють визначальну роль при підстроюванні каркаса до заселення тетраедричних позицій М-катіонами різної величини, електронної структури і валентності. Ві-поліедри, з'єднуючись, мають загальне ребро, а вільні пари електронів розташовані по одну сторону від площини підстави [2].

Дослідження структури силеніту показали, що іон Ge за розмірами, валентністю і електронною структурою є оптимальним для утворення ідеальної структури силеніту. Присутність в структурі більших катіонів Ti^{4+} призводить до виникнення напружень, скидання яких здійснюється за рахунок утворення дефектних $[\text{MO}_4]$ -тетраедрів, концентрація яких в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ велика ($\approx 10\%$) [2, 23]. Кристали $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ в плані дефектів займають середнє положення. Катіонна дефектність добре корелює з результатами досліджень спектрів кругового дихроїзму кристалів ВМО [28].

1.3. Зонна структура

Експериментальні дослідження. Особливості енергетичної зонної структури кристалів BGO, BSO і BTO експериментально вивчені в [29–35]. В області вакуумного ультрафіолету в інтервалі $h\nu = 1 \div 35$ еВ, де $h\nu$ – енергія квантів світла, виміряні спектри відбиття $R(h\nu)$, в яких спостерігалось від 10 до 17 піків. За ними

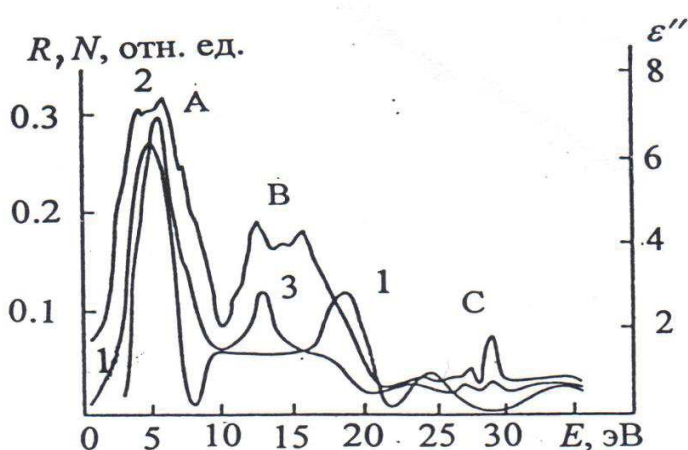


Рис. 1.4. Щільність електронних станів $N(E)$ (1), спектри відбиття $R(E)$ (2) і уявної (3) частини діелектричної проникності кристалів BGO при $T=300\text{K}$

розраховано спектральні залежності дійсної $\epsilon_1(h\nu)$ та уявної $\epsilon_2(h\nu)$ частин діелектричної проникності (рис. 1.4).

Зіставлення спектрів $R(h\nu)$ для BGO, BSO і BTO вказує на їх схожість, що обумовлено наявністю спільних структурних елементів: поліедрів BiO_7 і тетраедрів MO_4 (GeO_4 , SiO_4 , TiO_4). Зокрема, всі піки зосереджені в 3-х широких смугах: А ($1 \div 10$ еВ) з максимумом R при $h\nu \approx 5,2$ еВ; В ($1 \div 22$ еВ) з максимумом R при

$h\nu \approx 16$ еВ і С ($22 \div 35$ еВ) з максимумом при $h\nu \approx 28$ еВ. З огляду на схожість структури А- і В-смуг, а також наявність великого спектрального зміщення їх максимумів (~ 10 еВ) автори [30 – 33] вважають, що основний внесок у формування енергетичного спектра електронів вносять комплекси BiO_7 . Далі з аналізу рентгенівських емісійних спектрів кристала $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [33] роблять висновок, що валентна зона $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, утворена, в основному, p -орбіталями кисню, вироджена і складається з трьох підзон. У кристалах BGO, BSO і BTO, де оточення вісмута близьке до відповідного в кристалах $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, виродження знімається кристалічним полем низької симетрії поліедрів. Підтвердженням служать характерні триплети (3,55; 3,65; 3,75 еВ), (5,1; 5,22; 5,33 еВ) і (6,85; 7; 7,18 еВ), на які розщеплюється А-смуга в спектрах відбиття BTO [31], BSO [33] і BGO [30].

Зона ж провідності утворена бр-орбіталями вісмута і розщеплена на дві підзони, віддалені один від одного на ~ 10 еВ [31]. Внесок тетраедрів MO_4 в зонну структуру невеликий і, в основному, проявляється при $10 \div 15$ еВ, так як саме в цій області енергій спостерігаються найбільші відмінності в спектральному положенні піків спектрів $R(h\nu)$ BGO, BSO і BTO [31].

Теоретичні розрахунки. Досьгодні точні теоретичні розрахунки енергетичної структури ВМО відсутні у зв'язку зі складністю їх кристалічної структури. Однак є наближені розрахунки, результати яких корелюють з даними експериментів [34, 35]. В роботі [34] використана аналогія кристалічної структури BGO з шаруватою структурою Bi_2X_3 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Елементарна комірка Bi_2X_3 ромбічна, проте її розміри ($\sim 10\text{\AA}$) близькі до розмірів комірки BGO. Якщо формування кристала BGO уявити як заміщення шарів $\text{X} = \text{O}$ ланцюжками $-\text{O}-\text{Ge}-\text{O}-$, то вздовж діагоналей комірки BGO отримаємо шарувату структуру, подібну до шаруватої структури кристала Bi_2O_3 уздовж c -осей його комірки. На підставі даних для Bi_2X_3 отримані зонні діаграми, однакові для BTO, BSO і BGO, які підтверджуються схожістю зі спектрами $R(h\nu)$.

Кластерний підхід до структурних елементів BiO_7 і MO_4 застосований в [35]. З використанням методу сильного зв'язку в [35] показано, що щілина між валентною зоною і зоною провідності становить $\sim 3,6$ еВ і утворюється за рахунок розщеплення брBi- і 2pO-станів. Вершина валентної зони сформована брBi- і 2pO-станами, розщепленими за рахунок спин-орбітальної взаємодії на $1,4 \div 1,7$ еВ. Для BGO нижче розташовані 3pGe- і 6sBi-зони. Електронні переходи для описаних зон формують А-смуго спектрів $R(h\nu)$. В роботі [35] використаний кластер, центрований тетраедром GeO_4 і, який включає квазісферичну підсистему Bi-O(1). Така підсистема утворена чотирма вісмутовими і чотирма кисневими рівносторонніми трикутниками. У розрахованому енергетичному спектрі верхня частина валентної зони також, як в [35], складається з гібритизованих брBi- і 2pO(1)-станів, що відповідають за утворення Bi-O підґратки, але крім того містить 2s-орбіталі O(1, 2, 3). В В-зоні розташовані Bi6s-, O(2)2p- і O(1, 2, 3)2s-гібритизовані орбіталі. У

нижній частині валентної зони знаходяться $\text{Ge}4s$ -, $\text{Ge}4p$ - і $\text{O}(3)2s$ -стани. Розрахована діаграма відповідає спектрам $R(h\nu)$ в А- і В-областях. Отримано також високу щільність енергетичних станів $N(E)$.

Важливо відзначити, що гібритизація $\text{Bi}6p$ - і $\text{O}(1)2p$ -станів Bi-O підґратки призводить до того, що ефективний заряд Bi $Z_{\text{Bi}} = +1,94$, а кисню $Z_{\text{O}} = -1,45$ (в одиницях заряду електрона), що вказує на іонний характер зв'язку Bi-O .

Заборонена зона. Наведені вище дані експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків показують, що поліедр BiO_7 визначає верхню межу валентної зони та найнижчу – зони провідності. Ширина забороненої зони між ними ΔE_g для кристалів BSO і BGO практично однакова і становить близько $3,2 \div 3,25$ еВ ($T = 300$ К) [15, 20]. Ширина забороненої зони кристалів ВТО за даними [36] становить 3,08 еВ. Природа рівнів у забороненій зоні силленітів не домішкова, а дефектна. Спектр рівнів у забороненій зоні цих матеріалів дуже складний [27].

Підводячи підсумок можна виділити такі характерні особливості кристалічної і енергетичної структури ВМО : ацентричність, асиметрія кисневих поліедрів з нецентрального розташуванням Bi ; формування верху валентної зони і дна зони провідності за рахунок гібритизованих Bi-O зв'язків, значний ступінь іонності цих зв'язків, розщеплення валентної зони і висока щільність станів в зоні провідності; складний спектр локальних рівнів у забороненій зоні.

1.4. Оптичні та електрофізичні властивості

Заломлення. Дані про коефіцієнт заломлення n наведений [34, 37–39] (табл. 1.1). Дисперсійні криві $n(\lambda)$ кристалів BSO і BGO близькі, в широкому діапазоні довжин хвиль з точністю $\sim 5 \times 10^{-5}$ описуються наступним співвідношенням [39]:

$$n^2 = A + B\lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_{01}^2) + C\lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_{02}^2), \quad (1.1)$$

де $A, B, C = \text{const}$, $\lambda_{01} = 0,25$ і $\lambda_{02} = 0,38$ мкм.

Вираз $n - n_0 = a_1 / (\lambda^2 - \lambda_0^2) + a_2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2) + a_3 \lambda^2 + a_4 \lambda^4$ [37]: з $\lambda_0 = 0,1675$ мкм, $n_0 = 2,4098$ ($a_1, a_2, a_3, a_4 = \text{const}$) добре описує експериментальні $n(\lambda)$ для BGO у видимому діапазоні.

Електрооптичний ефект. При накладенні електричного поля E силеніти демонструють значний лінійний електрооптичний ефект (Поккельса):

$$\Delta a_{ik} = r_{ikl} E_l, \quad (1.2)$$

де E_l – компонента вектора напруженості поля E , a_{ik} – компоненти симетричного тензора другого рангу (поляризаційні константи), r_{ikl} – симетричний за двома першим індексам тензор електрооптичних коефіцієнтів з компонентами (в матричному записі): $r_{41} = r_{52} = r_{63} = r \neq 0$. На базі мікроскопічної моделі спрощенно r_{41} оцінювалося в [40] як:

$$r_{41} = \left(0,036 \sum_j i_s 10^2 / (\omega_{0j})^2 + 0,69 \times 10^{-8} / i_s \right) \text{од. CGSE}, \quad (1.3)$$

де i_s – ступінь іонності, $a_i(\omega)$ – електронна поляризованість i -ого з N іонів для високочастотного електричного поля, ω_0 – частота поперечної оптичної моди коливання. Була виявлена необхідність врахування не тільки електрон-іонного, а й електрон-електронної взаємодії, звідки випливає, що при варіюванні ступеня

іонності i_s в межах $0,1 \div 1$ значення r_{41} для BGO і BSO близькі до експериментальних. Великий внесок електрон-електронної взаємодії пов'язаний з високою електронною поляризуємістю іонів Ві, яка в основному визначається r_{41} . Значення r_{41} і його дисперсія у різних авторів істотно відрізняються (табл. 1.1). Одна з причин – неврахування об'ємного заряду [41, 38]. Послабити вплив об'ємного заряду на розподіл поля E дозволяють запропоновані методики вимірювання поздовжнього [41] і поперечного [38] електрооптичних ефекту.

Діелектрична проникність і втрати. Для силенітів характерна висока діелектрична проникність ϵ та спостерігається залежність ϵ і тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ від умов синтезу кристалів. Температурний хід ϵ і $\text{tg}\delta$ в області СВЧ свідчать про термостабільність ϵ : температурні коефіцієнти $\text{TK}\epsilon = +4 \times 10^{-5}$ (BSO, ВТО), $-12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (BGO). Поєднання підвищеної ϵ , малого $\text{tg}\delta$ і термостабільності, типове для «жорстких» сегнетоелектриків (LiNbO_3 , LiTaO_3), робить силеніти перспективними для техніки СВЧ [42].

Залежності $\epsilon(T)$ і $\text{tg}\delta(T)$ при $T_1 > 200 \text{ K}$ не містять аномалій, які вказували б на фазові переходи [43, 44], однак з пониженням температури в області $T_2 < 200 \text{ K}$ на частоті $f = 10 \text{ ГГц}$ спостерігалось зростання ϵ і максимуми $\text{tg}\delta(T)$ [42]. Подібна поведінка притаманна «віртуальним» сегнетоелектрикам, які прагнучи перейти в сегнетоелектричний стан, залишаються параелектриками аж до 0 K ($\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, TiO_2 , PbF_2). Зростання ϵ і максимуми $\text{tg}\delta(T)$ приписують релаксаційним процесам з малим потенційним бар'єром $E_a \approx 0,05 \text{ eV}$ [42]. Цей бар'єр близький до енергії активації дипольних домішок, що обумовлюють релаксаційний максимум $\epsilon(T)$ на звукових частотах при $T < 60 \text{ K}$ в кристалах BGO. Відзначено взаємозв'язок між інтенсивністю забарвлення BGO і концентрацією дипольної домішки [44].

Електропровідність. Стаціонарна темнова електропровідність σ_T , її температурні і частотні залежності в кристалах ВМО були детально вивчені в ранніх роботах [45–49]. Встановлено, що σ_T варіюється в широких межах в залежності від типу контактів, виду дефектів і передісторії (відпал, освітлення, дія поля E) кристалів ВМО. При однакових умовах значення σ_T для BGO, BSO, ВТО лежать в

межах одного порядку величини ($10^{-14} \div 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$, табл. 1.1). Внесок іонної компоненти в електропровідність BSO і BGO малий, хоча може збільшуватися в твердих розчинах [45]. Вклади дірок і електронів однозначно не визначено, тому, що використання традиційних методик ускладнено. Наприклад, ні в темноті, ні на світлі не реєструється ефект Холла [46]. За знаком термо-е.р.с. основними темновими носіями заряду названі дірки, а на світлі домінують електрони. Практично важливо (оптична обробка інформації) визначення n-типу носіїв домішкового фотоструму в області $\lambda = 0,4 \div 0,5 \text{ мкм}$. Оптичний метод вивчення перекачування інтенсивності лазерних пучків під час запису об'ємної фазової голограми за рахунок дифузійного механізму теж виявив n-тип фотоносіїв [46]. Електрони визнані основними носіями заряду і в темряві. Рухливість електронів і дірок μ в силенітах низька ($5 \times 10^{-6} \div 2 \times 10^{-2} \text{ см}^2 \times (\text{В} \times \text{с})^{-1}$) [47]. Причиною сильного розкиду значень μ є її залежність від ступеня заповнення пасток (дрейфова рухливість електронів μ_d зростає на $3 \div 4$ порядки величини в міру заповнення пасток при освітленні BSO, BGO синьо-зеленим світлом), а також похибки методів її вимірювання. Найбільш надійні результати дав часово-пролітний метод – вивчення імпульсного фототока $I^{\Phi}(t)$ при зона-зонному збудженні. Значення $\mu_d = (2,4 \div 4) \times 10^{-2} \text{ см}^2 \times (\text{В} \times \text{с})^{-1}$, отримані цим методом при заповнених пастках в [48], близькі і корелюють з μ_d , знайденими оптичними методами. У постійному електричному полі E температурна залежність $\sigma^T(T)$ має активаційний характер з енергією активації ΔE_{σ} , яка залежить від передісторії зразків і величини E . Особливістю кривих $\sigma^T(T)$ є температурний гістерезис (зворотний хід вище прямого) [49]. При $T \geq 400 \text{ К}$ і величини поля E з області зверхлінійної вольт-амперної характеристики (ВАХ) спостерігається стимуляція – різке зростання σ^T (на $5 \div 7$ порядків).

Незважаючи на значний обсяг виконаних досліджень вивчення σ^T залишається актуальним у зв'язку з неясним механізмом переносу заряду: зонний (з пере захопленням носіїв на пастки) або стрибковий струмоперенос (тільки по пасткам або вузлам решітки). На користь стрибкового механізму свідчать результати роботи [50], де досліджувався процес переносу заряду в кристалах

BSO:Ge в діапазоні $T = 300 \div 370$ К. Було виявлено, що в усьому температурному інтервалі відбуваються переходи носіїв заряду з одного дефектного вузла кристалічної решітки на інший. Результати корелюють з даними, отриманими раніше для кристалів BSO, легованих Rh, Re, Ru, Os [51].

Температурно-частотні залежності темної електропровідності в змінному полі $\sigma_{\sim}^T(T, f)$ дійсної частини $\text{Re}\sigma_{\sim}^T$ різні в областях: $290 \leq T_1 \leq 470$ К і $470 < T_2 \leq 730$ К. В області T_1 $\text{Re}\sigma_{\sim}^T$ експоненціальні з $\Delta E_{\sigma} = 0,84 \div 1$ еВ [52]. Уявна частина $\text{Im}\sigma_{\sim}^T$ слабо залежить від температури в обох областях. Частотні залежності – степенні: $\text{Re}\sigma_{\sim}^T(f) \sim \omega^s$, де $s = 0,6 \div 2$ при $T = 293$ К і зменшується з ростом T ; $\text{Im}\sigma_{\sim}^T$ від частоти не залежить ($f = 1 \div 5 \times 10^7$ Гц) [53]. Ці закономірності свідчать про стрибковий механізм перенесення заряду або по локалізованим станам поблизу рівня Фермі, або по станам поблизу краю однієї з дозволених зон (сильна залежність $\text{Re}\sigma_{\sim}^T$, область T_2 , кристалл BGO, BGO:Cr [52]).

Оптичне поглинання. Силеніти прозорі в діапазоні $\lambda = 0,38 \div 7,5$ мкм ($h\nu = 3,5 \div 0,45$ еВ). Спектри поглинання $\alpha(\lambda)$ BSO, BGO, BTO подібні, мають «затягнутий» край і прилегле до нього «плече». Висновки про механізм крайового поглинання суперечливі. В [54] вважають електронні переходи прямими. В [55] в інтервалі $h\nu = 2,8 \div 3$ еВ крайове поглинання описують правилом Урбаха:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left[U \sigma(T)(h\nu - h\nu_0)/k_B T\right], \quad (1.4)$$

де α_0 , $h\nu_0$ - емпіричні константи, $U \sigma(T)$ - характеризує нахил краю поглинаючій. Згідно [54], в інтервалах $h\nu = 2,8 \div 3,5$ і $3,5 \div 4,5$ еВ мають місце відповідно непрямі і прямі переходи. Цікаво, що крайове поглинання в областях кристала з різною інтенсивністю жовтого забарвлення (поблизу осі росту або граней) характеризується правилом (1.4) з різними параметрами, тобто вони залежать від власних дефектів ВМО [55]. Неоднозначні і дані дослідження модульованих спектрів електровідбиття $\Delta R/R = f(h\nu)$. Ці спектри повинні виявляти диференціальні особливості, обумовлені ефектом Франка-Келдиша, різні для прямих і непрямих

переходів (зокрема, для непрямих переходів сигнал $\Delta R/R$ не спостерігається). В [56] показано, що в області $h\nu \leq 3,5$ еВ екситонних піків в спектрі $\Delta R/R = f(h\nu)$ кристалів BSO немає, тому вважають, що край поглинання BMO формується непрямыми переходами. Однак в спектрах $\Delta R/R = f(h\nu)$, отриманих в [57], виявлено позитивні піки при $h\nu_{\max} = 3,25; 2,8$ і $2,45$ еВ. Це ставить під сумнів висновок [56] про непрямі оптичних переходах і про роль домішкових центрів в появі піків з $h\nu_{\max} = 2,8$ і $2,45$ еВ.

Плеche поглинання слабо структуроване, залежить від технологічних факторів: при гідротермальному синтезі BMO воно менше, ніж при синтезі за Чохральським [58], при інших рівних умовах – в BTO вище, ніж в BSO і BGO [21]. Порушення стехіометрії по співвідношенню Ві:М теж впливає на «плечове» поглинання. В області кристала з більш інтенсивним жовтим забарвленням воно вище, ніж поблизу граней [57]. Відпал BSO і BGO у вакуумі супроводжується дифузією Ві і його виділенням у вигляді плівки на поверхні кристала. Процес веде до просвітлення кристала в «плечі», але на початковій стадії відпалу, коли утворення кисневих вакансій переважає над дифузією Ві, поглинання в плечі зростає [21].

Фотопровідність. Спектри стаціонарної фотопровідності $\Delta\sigma^{\Phi}(h\nu)$ кристалів BSO, BGO і BTO мають широкий пік домішкової фоточутливості з $h\nu_{\max1} = 2,5 \div 2,6$ еВ і пік на краю фундаментального поглинання $h\nu_{\max2} = 3 \div 3,3$ еВ [15, 21]. Спектри чутливі до передісторії кристала: прогрів до ~ 500 К призводить до падіння $\Delta\sigma^{\Phi}$ [21]. Температурні залежності фотопровідності $\sigma^{\Phi}(T)$ демонструють ефекти активації і гасіння, проходячи через максимуми ($T_{\max1} = 150 \div 190$ К – BSO, BTO, BGO [59] і $T_{\max2} = 330 \div 360$ К – BSO [60]). Ці ефекти описуються в рамках зонного перенесення в умовах багатоцентрової рекомбінації і прилипання на пастки.

У таблиці 1.1 підсумовано дані про фізичні властивості основних представників сімейства силенітів.

Таблиця 1.1. Основні фізичні параметри кристалів BGO, BSO і BTO

Параметри	BGO	BSO	BTO
Постійна решітки, a (Å)	10,145 [5, 46] 10,161 [17]	10,104 [6] 10,1 [17]	10,17 [5] 10,188 [10]
Щільність, ρ (г/см ³)	9,232 [8] 9,26 [7, 46]	9,14 [6, 46] 9,19 ÷ 9,20 [5]	8,94 [5] 9,1 [10]
Показник заломлення, n для $\lambda = 630$ нм	2,51 [8] 2,5450 [11]	2,54 [8] 2,5288 [11]	2,58 [30]
Відносна діелектрична проникливість, ϵ (частота, Гц)	40 (10^3) [17] 140 (10^5) [46]	54 (10^3) [17] 160 (10^5) [46]	47 (10^3) [50] 50 (10^5) [71]
Тангенс кута діелектричних втрат, $\text{tg}\delta$ (частота, Гц)	0,04 (10^5) [46] 0,001 (10^3)[17]	0,06 (10^5) [46] 0,001 (10^3) [75]	0,006 [1]
Темнова електропровідність, σ^T (Ом ⁻¹ × см ⁻¹)	$\sim 10^{-13}$ [90] $\sim 10^{-16}$ [104]	$\sim 10^{-14}$ [46] $\sim 10^{-16}$ [104]	$10^{-14} \div 10^{-15}$ [113]
Електрооптичний коефіцієнт, $r_{41} \times 10^{-10}$ (см/В) (λ , нм)	3,67 (589) [13] 3,4 (660) [175]	2,5 (589) [13] 1,67 (660) [173]	5,17 (630) [50]
Діапазон пропускання, мкм	0,4 ÷ 6 [8]	0,4 ÷ 7 [8]	0,45 ÷ 7,5 [1]
Ширина забороненої зони, ΔE_g (eV)	3,25 [12]	3,25 (298K) [12] 3,40 (80 K) [26]	3,08 [7] 3,4 (80 K) [26]

Фотоіндуковані ефекти

Фотохромний ефект. Фотохромний ефект в силенітах яскраво виражений при освітленні світлом із УФ і синьо-зеленого діапазону. Спектр фотоіндукованого поглинання $\Delta\alpha^\Phi(h\nu) = \alpha_i(h\nu) - \alpha_0(h\nu)$, де $\alpha_0(h\nu)$, $\alpha_i(h\nu)$ – спектри стаціонарного і збудженого стану кристалів ВМО, складається з широких смуг з $\lambda_{\max} = 0,41; 0,48$;

0,53; 0,85 мкм [61]. ФХЕ може бути ослаблений освітленням з $\lambda \leq 0,54$ мкм або повністю стертий прогрівом до 350 К при спустошенні рівнів з $^T E_a = 0,5 \div 1,2$ еВ [62]. ФХЕ супроводжується появою інтенсивних смуг магнітного циркулярного дихроїзму [63].

Індукована домішкова фотопровідність. Індукована домішкова фотопровідність (ІДФ) виникає при освітленні ВМО світлом з $h\nu \geq h\nu_{gr} \approx 2,2$ еВ [64]. Зростання $\Delta\sigma^{\Phi}(h\nu)$ найбільш помітно в ІЧ області, де межа фоточутливості відсувається до $2 \div 2,5$ мкм. При $T = 300$ К ІДФ зберігається в темряві більше місяця. У стані ІДФ темнова провідність $\sigma_{\square}^T$ підвищена на два порядки, залежність $\sigma_{\square}^T(T)$ має максимуми (при $T_{max} = 360, 390, 420, 460$ К). Перехід до ІДФ супроводжується зростанням μ_d [65], зміною ЛАХ [66] і кінетики релаксації [67]. Ці факти не можна пояснити, як передбачалося в [65–67], лише заповненням донорних рівнів за рахунок спустошення акцепторних світлом з $h\nu \geq h\nu_{gr}$, необхідно враховувати процеси рекомбінації, які залишилися не дослідженими. Світло червоного і ближнього ІЧ-діапазону обумовлює зменшення фотопровідності ВМО в десятки разів по всьому спектру [68]. Знижена фоточутливість зберігається в темряві годинами. В початковий стан кристали можна повернути освітленням білим світлом.

Фотолюмінісценція. Фотолюмінесценція (ФЛ) кристалів ВМО мало вивчена. Однак показано, що в спектрах ФЛ спостерігаються широкі смуги з $\lambda_{max} = 0,45; 0,7; 0,85; 0,95; 1,05$ і $1,1$ мкм [26, 69, 70]. Активаторне збудження ефективне в області плеча поглинання. При активаторному механізмі всі смуги ФЛ мають свої спектри збудження, які виявили рівні з $^0 E_a = 2,95; 1,87; 1,72$ еВ [26]. Інтенсивність і спектральний склад ФЛ сильно залежать від температури. Її підвищення від 1,6 до 450 К призводить до гасіння ФЛ, при 300 К світіння можна спостерігати тільки в області $\lambda > 0,9$ мкм. При активаторному збудженні спостерігалися залежності $J^{\Phi L}(T)$, що проходять через максимум при $T = 150 \div 170$ К для світіння в області $\lambda > 0,9$ мкм, при цьому спад ФЛ відповідає зростанню фототоку $I^{\Phi}(T)$.

Аналізуючи інформацію по фотоіндукованим явищам в силенітах можна помітити їх взаємозв'язок, але обговорити це питання по розрізненим, отриманим в

різних експериментальних умовах, характеристикам ФХЕ, ІДФ, ФЛ не уявляється можливим.

1.5. Вплив легування на властивості силенітів

Властивості ВМО, які відіграють важливу роль в процесах запису, обробки та зберігання оптичної інформації (фотопровідність, оптичне поглинання, фотоіндуковані ефекти) дуже чутливі до легування цих кристалів. До теперішнього часу накопичено великий обсяг експериментальних даних про можливості модифікації названих властивостей за рахунок легування. Отримані результати можна систематизувати за типом легуючих домішок, виділяючи вплив іонів перехідних металів з незаповненими d-оболонками, рідкоземельних іонів з незаповненими f-оболонками і деяких іонів з p- або s-оболонками валентних електронів.

Іони d-елементів. Вплив широкого ряду 3d- (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn), 4d- (Ag, Mo, Rd, Rh) і 5d- (Re, Os) елементів зводиться, перш за все, до появи в спектрах стаціонарного і фотоіндукованого поглинання смуг, характерних для внутрішньоцентрових d-d-електронних переходів. Показано, що d-елементи (крім іонів Fe) істотно посилюють ФХЕ і/або змінюють спектральні позиції його смуг поглинання. ФХЕ обумовлений зміною зарядового стану цих іонів при збудженні світлом з видимого та ближнього УФ діапазонів [71–79]. Питання про ступені окислення і координаційне оточення d-іонів в кристалічній решітці ВМО залишається дискусійним. Експериментальні дослідження кристалів ВТО із залученням даних по спектрах кругового дихроїзму (КД) і електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) дозволяють вважати, на даний момент, що 3d-елементи та іони Cu входять в тетраедри $[\text{MO}_4]$. Вони заміщають М-іони в ступенях окислення V^{5+} , Cr^{5+} , Cr^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Проведено розрахунок енергій електронних переходів в кристалічному полі відповідних $[\text{MO}_4]$ -тетраедрів. Однак велика кількість дефектних М-вузлів (до 10% вакансій), яка характерна для кристалів ВТО, дозволяє вважати, що отримані висновки не поширюються на кристали BGO і BSO, де така дефектність істотно менша [2]. Автори [63],

використовуючи результати дослідження спектрів магнітного циркулярного дихроїзму (МЦД) приходять до висновку, що іони Pd, Rh, Re і Os заміщають іони Bi в кисневих псевдооктаерах. З ростом концентрації майже всі d-елементи зумовлюють зменшення фотопровідності в кристалах ВМО в області $h\nu = 2,2 \div 3,0$ еВ (максимальної фоточутливості нелегованих ВМО) [2]. Очевидно, це зумовлено впливом d-елементів на структуру та заповнення електронами глибоких локальних рівнів забороненої зони силенітів, проте це питання практично не вивчалось.

Рідкоземельні елементи. Домішки Nd, Eu, Ho, Dy, Er вводилися з метою отримання лазерних кристалів на основі ВМО [80 – 84]. Наприклад, в [83] описана інтенсивна ФЛ на рівнях Nd в BSO:Nd, яка по квантовому виходу зрівнюється з ФЛ в алюмоітрієвому гранаті з Nd (АІГ:Nd). Спектральні позиції смуг ФЛ збігаються з відповідними в АІГ:Nd, тобто, незалежно від матриці, світіння обумовлене f-f-переходами в іонах Nd^{3+} . Їм відповідають смуги домішкового циркулярного дихроїзму BSO:Nd ($\lambda = 0,5 \div 1$ мкм). Великий дихроїзм слабких смуг поглинання пояснюють тим, що Nd^{3+} заміщає Bi^{3+} в молекулі BiO_7 , де локальне поле має симетрію C_{2v} , яка дозволяє електро- і магніtodипольні переходи [80, 81]. Інтенсивна ФЛ спостерігалася на іонах Er^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} в BSO і BGO [84]. Однак конкуренцію відомим лазерним кристалам ці силеніти не складають.

Іони p- і s- елементів. Вплив s- і p-елементів Al, Ga, B, Ca, Sn, Mg, Sr вивчено найменше, хоча окремі характеристики встановлені. У науковій літературі ці іони в кристалах ВМО називають «просвітлюючими», так як при легуванні відбувається істотне зменшення оптичного поглинання поблизу краю фундаментальної смуги ($\lambda = 370$ нм), яке називають короткохвильовим зміщенням краю, а також поглинання і фотопровідності ($\Delta\sigma^{\Phi}$) в області «плеча» поглинання ВМО ($\lambda = 400 \div 480$ нм). Хоча в цій же області при легуванні поверхні зразків ВМО оловом дифузійним способом спостерігалось збільшення фотопровідності в ~ 100 разів [26]. В кристалах BSO:Ca $\Delta\sigma^{\Phi}$ зростає або зменшується в залежності від концентрації Ca [59, 60]. При легуванні ВМО іонами фосфору в малих концентраціях фототок зростає до 3-х порядків величини (при 0,055 мас% P) [2].

В кристалах ВТО, легованих Са і Al, вивчалися фотоіндуковані зміни спектрів оптичного поглинання при опроміненні зеленим і ІЧ-світлом (ВТО:Са), безперервним лазерним випромінюванням з червоної області спектра і імпульсним ІЧ-випромінюванням (ВТО:Al) [86, 87]. Досліджувалися температурні залежності фотоіндукованого поглинання в діапазоні $T = 27 \div 100$ °С [86, 88]. У кристалах ВГО:Al ФХЕ вивчався при 10 К. На відміну від нелегованого ВГО, в спектрі ФХЕ $\Delta\alpha^{ph}(h\nu)$ в області $h\nu = 0,5 \div 1,5$ еВ спостерігалися додаткові смуги поглинання [61]. Встановлено, що в результаті легування ВГО іонами Al, Ga, Са змінюється тип і рухливість, зростає величина темної провідності. Її значення при кімнатній температурі $\sim 10^{-16}$ для кристалів ВГО і $\sim 10^{-12}$, 10^{-10} відповідно для ВГО:Al, ВГО:Ga [60].

Оскільки внутрішньоцентрові переходи в іонах р- і s-елементів відсутні, їх вплив зводиться до зміни спектра і/або ступеня заповнення локальних рівнів забороненої зони кристалів ВМО. Ці рівні досліджувалися методами термоактиваційної спектроскопії. В спектрах струмів термостимульованої про-
 провідності (ТСПр) кристалів ВГО прописується широкий пік з двох компонент ($T_{max} = 120$ і 160 К) і ряд піків з $T_{max} = 180, 193, 209, 230, 278$ К. У кристалах ВГО:Ga спостерігалася гасіння інтенсивності або зникнення компонент цих піків. Піки при $T < 160$ К пов'язують з рівнями, термічна енергія активації яких $T_{E_a} \sim 0,24$ і $0,29$ еВ (ВГО), $\sim 0,29$ еВ (ВГО:Ga) [85].

В діапазоні $T = 170 \div 870$ К вимірювалися спектри струмів термостимульованої деполяризації (ТСД) кристалів BSO, BSO:Ga. В спектрах ТСД BSO виділяють групи піків при $T = 200 \div 320, 320 \div 450$ і $450 \div 800$ К, а в спектрах BSO:Al і BSO:Ga має місце перерозподіл їх інтенсивності, зникнення піків в області $T = 200 \div 280$ К і поява дискретного піка при $T_{max} = 300$ К. Відповідні значення енергії T_{E_a} лежать в інтервалі $0,15 \div 1,23$ еВ. В цій роботі піки ТСД пов'язують з квазідиполями, утвореними за участю іонів Al та Ga [89].

1.6. Практичне застосування силенітів

Нині в багатьох областях науки і техніки головним завданням є передача, обробка та зберігання інформації. В оптоелектроніці в якості носія інформації використовується світло. Це забезпечує такі переваги як паралельність обробки великих масивів інформації ($10^6 \div 10^7$ елементів в зображенні); швидкодія передачі сигналу по каналу обробки (до 10^{-9} с); простота реалізації складних для ЕОМ двовимірних перетворень сигналів; висока продуктивність обробки даних ($\sim 10^9 \div 10^{12}$ біт/сек) [90, 91].

Кристали силенітів завдяки унікальному поєднанню яскраво виражених практично корисних властивостей (електро-, акусто-, магнітооптичні, фоторефрактивні, п'єзоелектричні та ін.) успішно використовуються як базові елементи в багатьох областях функціональної електроніки. Однак пріоритетною є оптоелектроніка. Тут можна виділити наступні основні напрямки застосування силенітів: просторова модуляція світла, динамічна голографія, інтегральна оптика, обробка інформації оптичними процесорами.

Просторові модулятори світла. Просторово-часові модулятори світла (ПЧМС) є найважливішим функціональними елементами передачі, обробки і запису інформації, носієм якої є світло. Модуляція здійснюється в результаті взаємодії світла з речовиною модулятора. Оптичними модулюючими параметрами речовини є: коефіцієнти поглинання, відбиття і розсіювання світла; оптична різниця ходу; зміна спектрального складу і характеристик поляризації світла, зміна напрямку поширення світла в результаті зміни показника заломлення. Просторовий перерозподіл вказаних параметрів отримують в результаті додаткових зовнішніх впливів (електричне поле, температура та ін.). ПЧМС застосовують в системах введення-виведення двовимірних масивів інформації в цифровій або аналоговій формі (двовимірні корелятори, спектроаналізатори, пристрої ідентифікації зображень), в пристроях перетворення оптичної інформації по амплітуді і фазі, в системах ідентифікації зображень на дисплеях і великих екранах, в оптичних запам'ятовуючих пристроях постійної пам'яті великої ємності ($10^{11} \div 10^{13}$ біт).

Розглянемо ПВМС типу ПРОМ (ПРОМ – Pockels Readout Optical Modulator) на кристалі BSO. Конструктивно ПРОМ – структура Ме-Д-П-Д-Ме, де Ме – метал – прозорий електрод, Д – діелектрик, П – напівпровідник – пластинка BSO. Принцип його дії простий (рис. 1.5).

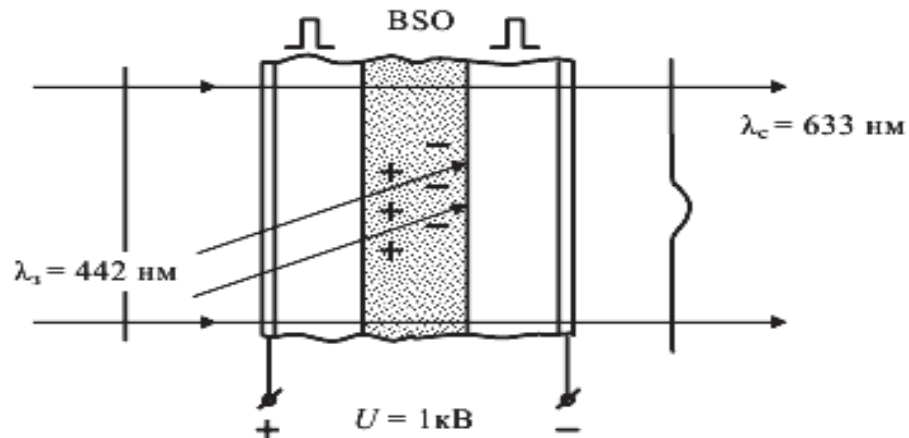


Рис. 1.5. Пристрій ПРОМ з використанням кристалічної пластинки з BSO

Кристал BSO має одночасно електрооптичні (ефект Поккельса) і фотопровідні властивості. Кристалічну пластину з BSO покривають тонкими шарами (~ 3 мкм) діелектрика (перилену). Зверху наносяться прозорі електроди, до яких прикладають високу напругу. Предмет, зображення якого необхідно записати, висвітлюється He-Cd лазером з довжиною хвилі $\lambda = 442$ нм. До такого світла кристал BSO має максимальну фоточутливість. Освітлення, відповідно до зображення об'єкта, через прозорі шари діелектрику і електродів падає на передню поверхню кристала, який знаходиться під дією електричного поля E . Інтенсивність освітлення поверхні розподілена просторово неоднорідно відповідно до зображення. Так само неоднорідно змінюється і електричне поле E (внаслідок просторово неоднорідного фотозбудження носіїв заряду). Ці носії захоплюються на локальні рівні забороненої зони кристала BMO і формують локалізований зарядовий рельєф, який перерозподіляє напруженість поля E . В освітлених ділянках опір і напруженість поля падають, а в темних – навпаки збільшуються. Далі спрацьовує ефект Покельса: в різних ділянках кристала коефіцієнт заломлення n змінюється пропорційно

напруженості поля E на величину $\Delta n(E)$. Розподіл $\Delta n(E)$ в кристалі просторово неоднорідний і відповідає розподілу світлового потоку в зображенні предмета. Цей розподіл миттєво зникає і може бути зчитаним He-Ne лазером з $\lambda = 633$ нм. До цього світла кристал BSO малочутливий. Промінь He-Ne лазера направляють на задню поверхню кристала, при цьому він проходить через кристал і відбивається від передньої поверхні, покритої дзеркальною плівкою. Кут відображення і інтенсивність світла залежать від коефіцієнта заломлення і напруженості поля в кожній точці кристала. Таким чином, у відбитому світлі бачать (зчитують) записану інформацію – зображення предмета. По суті ПРОМ є двомірним запам'ятовуючим пристроєм, робота якого є послідовність циклів запис – зчитування – стирання (білим світлом). Оптична інформація, як правило, записується у вигляді голограм.

Динамічна голографія. Фоторефрактивні кристали BMO разом з LiNbO_3 , KNbO_3 , BaTiO_3 , BSN, BMO, GaAs, InP, CdS, CdTe [92–97] становлять значний інтерес для запису об'ємних фазових голограм. Важливою властивістю таких голограм є їх динамічний характер, тобто здатність перезаписуватися при зміні світлових пучків, які їх формують. При записі динамічних голограм спостерігається явище самодифракції [94]. Її можна описати як взаємодію пучків світла в нелінійному середовищі. Наприклад, якщо на нелінійне середовище падають, перетинаючись два когерентних пучка світла однієї частоти, вони утворюють інтерференційне поле. Під його дією в середовищі виникає зміна діелектричної проникності, яка представляє собою дифракційну решітку. У відсутності зовнішнього засвічення динамічні голограми в силенітах можуть зберігатися в часі від 3 до 10^3 с для BGO [95], який визначається часом діелектричної релаксації в темнових умовах [96]. При самодифракції в напрямку поширення кожного з взаємодіючих пучків поширюються дві колінеарні хвилі: хвиля нульового порядку, яка проходить від одного пучка і дифрагована хвиля першого порядку від другого пучка. У нелінійних кристалах BMO самодифракція відбувається на фазово зміщеній решітці. Вона призводить до посилення того пучка, в сторону якого зміщена решітка. Це означає, що фоторефрактивні кристали є підсилювачами світла.

При цьому коефіцієнт посилення для кристалів BSO і ВТО перевищує коефіцієнт посилення більшості активних середовищ твердотільних лазерів.

Фоторефрактивні кристали мають здатність до адаптації, тобто можуть безперервно перезаписувати голограму, якщо час зміни інтерференційної картини під дією зовнішніх факторів менше характерного часу формування голограми. Такі адаптивні інтерферометри реалізовані на ВТО [97, 98].

Оптичні планарні хвилеводи. Інтенсивно розвиваються планарні технології. Нині вони дозволяють створювати планарні хвилеводи на фоторефрактивних кристалах. Такі хвилеводи проявляють подібні з об'ємними кристалами фоторефрактивні властивості і, в ряді випадків, є кращими для інтегральної оптоелектроніки. Важливою перевагою планарних структур є висока інтенсивність світла, що поширюється в хвилеводному шарі. Це забезпечує зниження часу фоторефрактивного відгуку і збільшення фоторефрактивного нелінійності, що досягається в хвилеводі. Довгий час основними матеріалами для хвилеводної оптоелектроніки були LiNbO_3 та GaAs . Останнім часом актуальними тут є кристали силенітів [99–102]. На рис. 1.6 приведена конструкція пристрою, реалізованого на основі легованого галієм $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

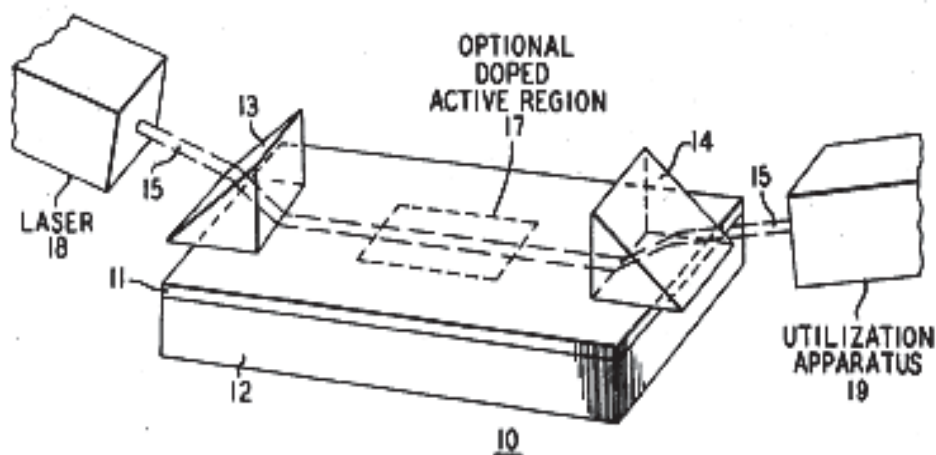


Рис. 1.6. Тонкоплівковий оптичний хвилевод [102]

Тонкоплівковий оптичний хвилевод 10 містить плівку 11 з прозорого монокристалічного оксиду силеніту вісмуту ($12\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$), нанесеного на підкладку 12 також з оксиду силеніту вісмуту, але з меншим коефіцієнтом

заломлення ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$). Плівка 11 має товщину, що наближається до довжини хвилі випромінювання, яка в ній розповсюджується. Товщина плівки 11 може мати значення в межах від 0,1 до 100 довжин хвиль. Призми 13 і 14 (зроблені з фосфіду галію) служать для введення і виведення променя 15 в плівку 11. Промінь 15, що виходить від лазера 18 подається на один кінець плівки, когерентний і має довжину хвилі в оптичному діапазоні спектра. Пристрій 19 використовується для прийому випромінювання, що виходить з призми 14. Можуть бути використані також пристрої для поляризації вхідного і вихідного променя в випадках, коли використовуються поляризовані хвилі. Через розсіювання світла уздовж поверхні плівки хвилі, які розповсюджуються, виглядають як розтягнута вздовж плівки яскрава смуга і можуть бути сфотографовані. Фотографії плівок показали, що світло розповсюджується уздовж всієї плівки, потім входить до повітряного простору на протилежному кінці плівки, залишаючи яскраву пляму в цій точці. У плівці галлату вісмуту товщиною 1,73 мкм спостерігали 2 поперечно-електричні хвильові моди і 2 поперечно-магнітні моди при довжині хвилі лазера 0,6328 мкм і 3 поперечно-електричні і 3 поперечно-магнітні моди при довжинах хвиль лазера 0,5145 і 0,4880 мкм. Крім того, можна отримати оптичне підсилення при проходженні світла через силенітову плівку. Силенітова плівка 11 на рис. 1.6 може включати додаткову область 17, куди вводиться необхідна концентрація активних іонів, таких як Nd^{3+} . Тоді пристрій 10 може служити і хвилеводом, і тонкоплівковим підсилювачем.

Таким чином, фізичні властивості ВМО та характеристики пристроїв на їх основі необхідні для актуальних областей практичного застосування, які зараз розвиваються. Це обумовлює постійно зростаючий інтерес дослідників до кристалів зі структурою силеніту. Зокрема, важливим є вивчення можливостей оптимізації властивостей силенітів з метою їх найбільш ефективного використання.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Рішення задач даної роботи спрямовано на вивчення фото індукованих явищ, таких як фотохромний ефект та фотолюмінесценція, у номінально чистих та легованих домішками Al, Ga, Sn кристалах BSO. Це зумовило вибір комплексу методів експериментальних досліджень, структурна блок-схема якого представлена на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Блок-схема методів досліджень

Даний комплекс методів складається з двох напрямків досліджень. Перший – технологічний, орієнтований на вирощування чистих і легованих кристалів BSO високої оптичної якості, визначення параметрів легування. До уваги приймалося наступне. 1) Значний вміст ($10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$) неконтрольованої домішки у вихідному реактиві – оксиді вісмута Bi_2O_3 марки «ос.ч.». Через це концентрація такої домішки в кристалах ВМО може бути порівняна з домішкою, введеної навмисно. 2) Сукупність відомостей про істотний вплив технологічних чинників на якість кристалів ВМО і результати експериментальних їх досліджень. Фактори 1) – 2) показують, що на успішний аналіз впливу легування на властивості ВМО можна розраховувати тільки при оптимізації технології вирощування і жорстким дотриманням її ідентичності. Виконання цієї умови дискримінує вплив неконтрольованих домішок, внутрішніх механічних напруг і власних дефектів ВМО.

Другий напрямок – експериментальний, складається з вимірювальних методів, зумовлений сутністю фотоіндукованих явищ, які реалізуються завдяки наявності локальних рівнів у забороненій зоні і проявляються в зміні властивостей (оптичне поглинання, фотолюмінісценція), що залежать від зарядового стану і природи цих центрів. При вивченні стаціонарного оптичного поглинання і фотоіндукованих явищ було необхідно: 1) виявити закономірності впливу р-елементів та визначити характеристики фотоіндукованих явищ; 2) встановити кореляційні зв'язку «дефект – явище»; 3) отримати інформацію про параметри і природу центрів, відповідальних за ці явища.

Перелічені завдання вирішувалися методами оптичної абсорбційної і фотолюмінесцентної спектроскопії із залученням температурних залежностей як стаціонарного, так і фотоіндукованого оптичного поглинання. Оптичний діапазон дослідження поглинання був максимально широким ($0,4 \div 3,5 \text{ eV}$) і обмежувався міжзонним і гратковим поглинанням силенітів, температурний діапазон становив $85 \div 650 \text{ K}$. При дослідженні спектрів збудження фотолюмінесценції вимірювання були здійснені в УФ області до 4 eV . Експериментальні дані оброблялися із залученням методів комп'ютерної. Відтворюваність результатів досягалася приведенням зразків

кристалів до одного і того ж початкового стану електронної підсистеми. Для цього перед вимірюванням спектрів пропускання та фотолюмінесценції зразки прогрівалися на повітрі до ~ 800 К з подальшим повільним (доба) охолодженням. Ця процедура переводить кристали ВМО в стан «уловлювачі» електронів або дірок порожні (на відміну від «уловлювачі» заповнені).

Технологія вирощування кристалів

На кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара розроблено технологію вирощування номінально чистих і легованих кристалів BSO. Здійснювалося вирощування за методом Чохральського, тобто шляхом витягування кристалів з розплаву на затравковий кристал (затравку). Для отримання розплаву використовувалася спеціально підготовлена шихта у вигляді суміші порошків оксидів Bi_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , SnO_2 кваліфікації «ос. ч.». Підготовка шихти включала диспергування суміші порошків до розміру зерна $1 \div 5$ мкм і її гомогенізацію в агатовій ступці в присутності змішуючого агента (спирту) протягом $2 \div 3$ годин. Потім виконувався твердофазний синтез шихти протягом $10 \div 12$ годин при $T = 500 \div 600$ °С з подальшим повільним (добу) охолодженням. Шихта розплавляється в платинових тиглях, встановлених в печі опору з автоматичним регулюванням температури. Аксіальний і радіальний градієнти температури не перевищували 2 і 0,3 °С/мм, відповідно. Інтегрально-диференціальний режим регулювання температури був підібраний емпірично і підтримувався за допомогою комп'ютерної автоматизації з точністю $\sim 0,1$ °С. Відомо, що форма і структурна досконалість кристалів BSO залежать від якості затравкових кристалів, їх кристалографічної орієнтації та точності цієї орієнтації. Найбільш однорідні з малою щільністю дислокацій ($N_{\text{ds}} \leq 10^2 \text{ см}^{-2}$) кристали BSO можна виростити в напрямку [001], при інших орієнтаціях затравки щільність дислокацій і концентрація неконтрольованої домішки зростає. З цієї причини затравки довжиною $25 \div 30$ мм і діаметром $1,5 \div 2,5$ мм вирізалися з оптично однорідних зразків BSO і орієнтувалися в напрямку [001] на рентгенівському дифрактометрі з точністю $5 \div 8'$. Перед

початком зростання розплав перегрівався на $30 \div 40$ °С, щоб оплавити кінчик затравки і виключити тим самим зростання паразитних зародків. Швидкість витягування кристалів з розплаву дорівнювала 4,8 мм/год, оптимальна швидкість їх обертання ω становила 60 об/хв.

При вирощуванні номінально чистих кристалів BSO у якості шихти використовувалася стехіометрична суміш Bi_2O_3 і SiO_2 . Стехіометричний склад містить 14,3 мол.% SiO_2 і 85,7 мол.% Bi_2O_3 . За даними рентгенофазного аналізу стехіометрична шихта забезпечує суттєве зменшення кількості структурних дефектів BSO.

При вирощуванні легованих кристалів BGO, BSO, BTO в інших лабораторіях використовували технологію з надлишковим (понад стехіометричне по співвідношенню $\text{Bi}:\text{M}$, де $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) введенням легуючих домішок [11]. Приймаючи до уваги велику концентрацію власних точкових дефектів BSO (вакансії в Si-тетрауздах, вакансії Bi^{3+} в октауздах, дефекти зарядової компенсації в кисневій підгратці), які обумовлені кристалохімічними процесами в розплаві і залежать від технологічних параметрів синтезу, легування велося нами за технологією створення твердих розчинів заміщення як в Bi-, так і в Si-підгратках. В даний час аналогічний підхід до введення домішки використаний в роботах [9].

Домішка вводилась безпосередньо в шихту у вигляді оксидів Me_2O_3 (Al_2O_3 , Ga_2O_3) і MeO_2 (SnO_2) виходячи зі співвідношень (2.1, 2.2):



де $0,5 \geq x \geq 0,01$ мол.% – концентрація легуючих домішок Me ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}$).

Отримані булі кристалів BSO відпалювали на повітрі протягом 8 - 10 годин при температурі ~ 700 °С (нижче температури плавлення). Номінально чисті монокристали мали жовто-коричневий колір і розміри до $40 \times 40 \times 120$ мм. Леговані кристали $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$ (BSO:Al), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ga}$ (BSO:Ga), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sn}$ (BSO:Sn) мали розміри до $15 \times 15 \times 60$ мм і різко відрізнялися від нелегованих за кольором. Домішки

Al і Ga в залежності від концентрації C практично повністю знебарвлювали кристали BSO ($C = 0,046$ мас.% Al_2O_3 , $C = 0,05$ мас.% Ga_2O_3) або надавала їм світло-рожеве забарвлення ($C = 0,012$ мас.% Al_2O_3), тоді як домішка Sn ($C = 0,12$ мас.% SnO_2) робила їх зеленувато-жовтими. Якість вирощених кристалів оцінювалося за допомогою диференційно термічного, рентгенівського і поляризаційно-оптичного аналізу. Згідно з отриманими оцінками кристали не містили блоків і фазові включення, мали невисоку щільність дислокацій. Дані поляризаційно-оптичного аналізу вказують на відсутність механічних напружень.

Таким чином, були отримані кристали придатні для наукових досліджень і практичного використання.

Приготування зразків

Вихідні кристали розпилювали на пластинки товщиною $d = 0,3 \div 72$ мм і площею 8×8 мм перпендикулярно кристалографічному напрямку $[001]$, який відповідає осі росту кристалів. Нарізані пластинки приклеювалися смолою «Канадський бальзам» на скло. Одночасно на цей же скло приклеювалися додаткові скла відповідної товщини. Вони наклеювалися, щоб уникнути перекосів зразків при шліфуванні і оптичному поліруванні. Потім зразки шліфувалися на абразивних порошках №5 (розмір зерна в мкм). Потім проводилося полірування зразків за допомогою алмазної пасту, величина зерна якої послідовно зменшувалася з 5 до 2 мкм. Пластинки кристалів шліфувалися для того, щоб видалити сліди пошкодження поверхні зрізу, утворених розпилюванням. Мікропорошки були однорідними за своїм гранулометричним складом, що зводило до мінімуму появу подряпин і тріщин. Товщина зразка контролювалася індикатором точністю до 0,001 мм. Полірування дозволило отримати дзеркальну поверхню зразка, яка підходить для оптичних вимірювань.

Абсорбційна оптична спектроскопія

Для реєстрації спектрів оптичного пропускання $t(\nu)$ використовувалися наступні двопроменеві спектрофотометри: Specord M-40 в області $\nu = 1/\lambda = 54000 \div 11000$ см^{-1} (УФ, видимий і ближній ІЧ-спектри), Specord NIR 61 в області $\nu = 12500$

$\div 3300 \text{ см}^{-1}$ (ІЧ-діапазон), Cary-5E в діапазоні, який частково перекриває обидва вище названих ($\nu = 27000 \div 4000 \text{ см}^{-1}$). Спектрофотометри мають однаковий принцип дії, який можна пояснити на прикладі Specord M-40 (рис. 2.2).

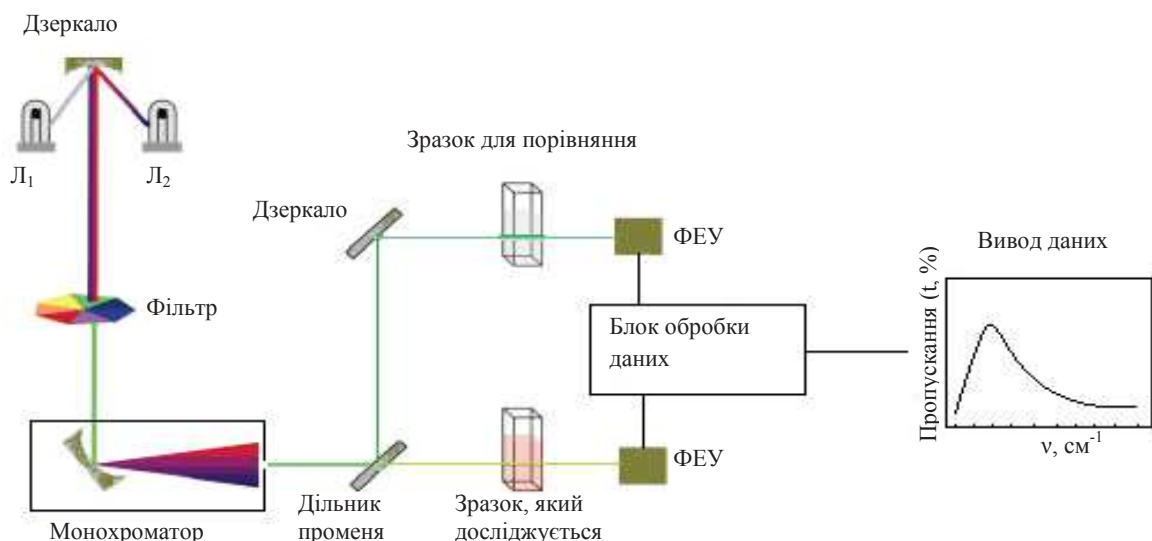


Рис. 2.2. Оптична схема двопроменевого спектрофотометра Specord M-40

Вихідний від ламп L_1 або L_2 промінь світла проходить через фільтр і потрапляє в високоефективний монохроматор з голографічною дифракційною решіткою зі спектральної шириною щілини $\sim 1 \text{ нм}$, пропускає хвилі певної довжини. За допомогою стаціонарно встановленого дзеркала і дзеркала, що обертається (дільник променя на схемі, рис. 2.2) промінь ділиться на два. Один з променів проходить через кювету з зразком порівняння, а інший – через кювету з досліджуваним зразком. Далі обидва променя потрапляють на фотопомножувачі (ФЕУ-136), посилюються і перетворюються в електричні сигнали. Ці сигнали віднімаються в блоці обробки даних. Отриманий результуючий сигнал виводиться на бланки двокоординатного, керованого мікро-ЕОМ, самописця, а також надходять в цифровому вигляді на базу даних комп'ютера.

Відмінні риси спектрофотометрів визначаються, в основному, використанням ламп (L_1 , L_2 на схемі, рис. 2.2) і виведенням інформації як в аналоговій, так і цифровій формі (Specord M-40, Specord NIR 61) або тільки в цифровій формі на

термінал мікро-ЕОМ (Cary-5E). У поєднанні з сучасною електронікою це забезпечує високу стабільність і лінійність вимірювань.

Температурні дослідження

Для дослідження температурних залежностей спектрів оптичного пропускання $t(v)$ використовувався азотний кріостат, який вводився в вимірювальну камеру спектрофотометра. Блок-схема такої установки представлена на рис. 2.3. Основними її елементами є спектрофотометр, кріостат, стабілізований блок живлення Б5-47, мілівольтметр і ЛАТР (лабораторний регульований (авто) трансформатор).

Мілівольтметр, призначений для вимірювання е.р.с. термопари, приєднується до зовнішніх роз'ємів кріостату. Стабілізований блок живлення теж приєднується до роз'ємів на верхній кришці, які ведуть до нагрівача, розташованому в крісталлодержателі і забезпечує плавний нагрів зразка. ЛАТР приєднується до зовнішнього нагрівача, розташованого на корпусі кріостату для уникнення його переохолодження і, як наслідок, запотівання вікон.

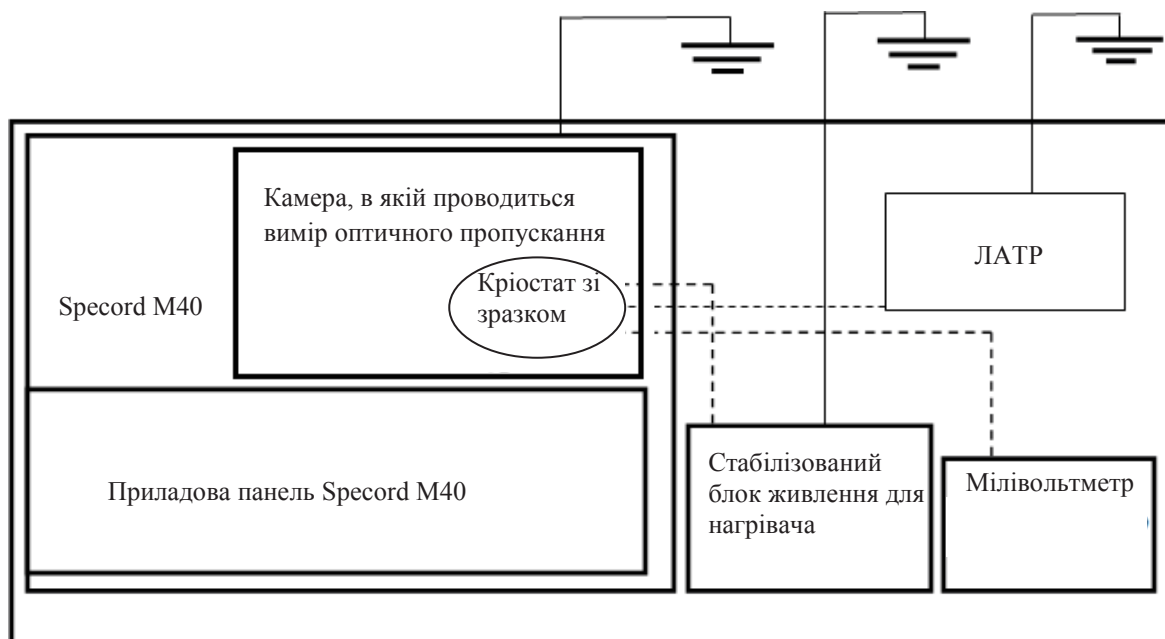


Рис. 2.3. Блок-схема експериментальної установки для абсорбційної спектроскопії

Корпус кріостату (1) складається з камери, в яку заливається азот, і прошарку, яка відкачується до необхідного вакууму (рис. 2.4). Азотна камера має основне

отвір, через яке за допомогою спеціальної воронки заливається рідкий азот (2). У верхній частині азотної камери є спеціальні випарники для відводу залишкових випарів азоту (3). До нижньої частини азотного бака прикручується

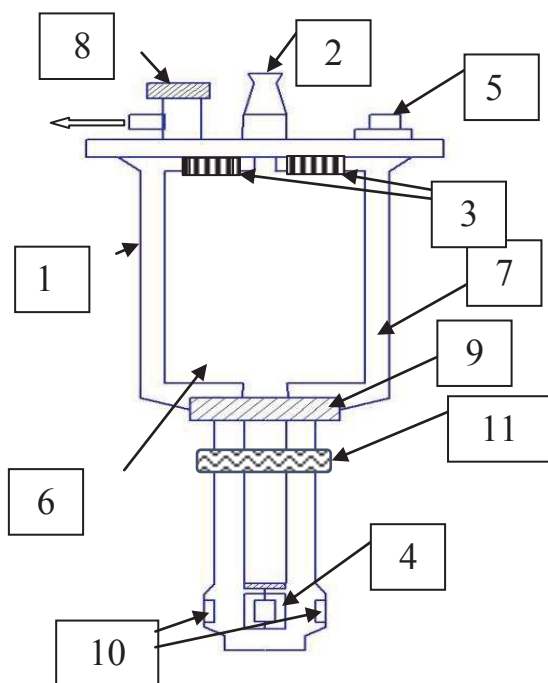


Рис. 2.4. Схематичне зображення кріостату

кристаллодержателя (4), в який вклеєна хромель-алюмелеві термопара. У кристаллодержателя розташований нагрівач малої потужності, який підіймає температуру в заданому діапазоні. Провід термопари і нагрівача ізолювані і підключені до додаткового гнізда верхньої кришки корпусу (5). Азотний бак (6) оточений вакуумним кожухом (7), повітря з якого відкачується через спеціальний клапан, який регулюється спеціальним гвинтовим краном (8). Нижня частина корпусу кріостату знімається відкручуванням накидної гайки на корпусі (9). У нижній частині корпусу розташовані кварцові

вікна (10), які для забезпечення вакуумної герметизації затиснуті прокладками з вакуумної гуми у вакуумній мастилі. Також в нижній частині корпусу розташований нагрівач (11), який нагріває зовнішній корпус і не дає вікнам охолотитися і покритися конденсатом з кімнати. Кварцові вікна дозволяють досліджувати оптичні властивості зразків в діапазоні $\lambda = 200 \div 1200$ нм. Електроживлення нагрівача здійснюється від стабілізованого джерела постійного струму Б5-47. Зміна напруги дозволяє забезпечити необхідний нагрів (охолодження) зразка зі швидкістю ~ 1 градус/хвилину. Визначення температури проводиться хромель-алюмелевою термопарою в комплекті з цифровим мільтивольтметром Ф30. Помилка вимірювання температури зразка становить ± 1 °С. Запис спектрів здійснювалась з температурним кроком 10 градусів.

Обробка отриманих даних

Отримані спектри оптичного пропускання $t(\nu)$ перераховувалися у відповідні спектри оптичного поглинання $\alpha(h\nu)$ з урахуванням відображення від передньої і задньої граней зразка зі співвідношення [103] за умови, що інтерференція відсутня, а прозорість $t > 10\%$:

$$t = \frac{(1-R)^2 \times [1 + (\lambda \times \alpha / 4\pi \times n)^2]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}} \quad (2.3),$$

де d – товщина зразка, $R = [(n-1)/(n+1)]^2$ – коефіцієнт відбиття світла, за інтенсивністю від вхідної і вихідної граней зразка, що залежить від довжини хвилі внаслідок дисперсії показника заломлення. Оскільки $n^2 \gg \alpha^2$, тобто $(\alpha \times \lambda / 4\pi \times n) < 1$, то в області зміни прозорості від $(1-R)/(1+R)$ до 10%, коефіцієнт поглинання визначається з формули:

$$t = \frac{(1-R)^2 \times e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (2.4)$$

З цього виразу α визначається як:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4t^2 \times R^2}}{2t} \right), \quad (2.5)$$

Біля краю фундаментального поглинання, де $t < 10\%$, коефіцієнт поглинання α розраховувався із співвідношення:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{t}, \quad (2.6)$$

Залежності $n(\lambda)$ вимірювалися в діапазоні $\lambda = 0,4 \div 0,7$ мкм на призмах з кутом заломлення $15 \div 30^\circ$ за допомогою гониометра ГС-5 і монохроматора МДР-12. Точність вимірювання n становила 0,001%. Експериментальні залежності $n(\lambda)$ «зшивалися» з розрахованими із співвідношення (2.7) для діапазонів $\lambda = 0,3 \div 0,4$ мкм і $\lambda = 0,7 \div 3$ мкм. Значення вільних параметрів в (2.7) були наступними: $A = 92,22$ мкм⁻², $B = 0,534$ мкм⁻², $\lambda_{01} = 0,22$ мкм. Величина $\lambda_{02} = 0,37$ мкм відповідає краю поглинання, а λ_{01} узгоджується із позицією головного піка в спектрі відбиття кристалів BSO. Ці параметри взяті із літературних даних по дисперсії показника заломлення в діапазоні $\lambda = 0,4 \div 0,9$ [26] і $\lambda = 1,2 \div 5$ мкм [27]. Аналіз даних показав, що вона добре описується в рамках моделі 2-х ефективних осциляторів:

$$n = 1 + A \frac{\lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} + B \frac{\lambda_{02}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2}, \quad (2.7)$$

зі значеннями вільних параметрів $A = 92,22$ мкм⁻², $B = 0,534$ мкм⁻², а $\lambda_{01} = 0,22$ мкм і $\lambda_{02} = 0,37$ мкм. Величина $\lambda_{02} = 0,37$ мкм відповідає краю поглинання, а λ_{01} узгоджується з позицією головного піку в спектрі відображення кристалів BSO.

Для аналізу спектрів $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ використовувався метод Глебовського [104]. Метод Глебовського – математичний аналіз припущення функцій при обробці обвідних складних спектральних контурів. Передбачається, що взаємодія між центрами відсутня, а контур складається з індивідуальних гаусових компонент, що перекриваються.

У загальному вигляді для тих випадків, коли симетрична індивідуальна смуга може бути описана гаусовим контуром, тобто

$$f_i(\nu) = I_{oi} \exp\left[-(\nu - \nu_{oi})^2 / \sigma_i^2\right], \quad (2.8)$$

де $f_i(\nu)$ – обвідна i -ої індивідуальної компоненти, ν_{0i} – її положення в спектрі, а величина σ_i пов’язана з її напівшириною співвідношенням $\Delta\nu_{1/2} = 1,657\sigma_i$, складний спектральний контур $F(\nu)$, який представляє собою суму $f_i(\nu)$, можна представити у вигляді добутку:

$$F(\nu) = \sum_{i=1}^n f_i(\nu) = \prod_{i=1}^n f_i(n) \sum_{j=1}^n 1 / \prod_{k \neq j}^{n-1} f_k(\nu) \equiv \prod_{i=1}^n f_i(\nu) A(\nu), \quad (2.9)$$

де n – кількість індивідуальних компонент складного контуру, які перекриваються; індекси j та k приймають ті ж значення, що і i , а величина $A(\nu)$ визначається як:

$$A(\nu) = \sum_{j=1}^n 1 / \prod_{k \neq j}^{n-1} f_k(\nu). \quad (2.10)$$

Логарифмуя сумарну обвідну, отримуємо

$$\ln F(\nu) = \sum_{i=1}^n \ln f_i(\nu) + \ln A(\nu). \quad (2.11)$$

У загальному випадку для достатньо великих n зміна $\ln A(\nu)$ з частотою дуже мала, і тоді, переходячи до диференціального контуру $D(\nu)$, маємо

$$D(\nu) = [\ln F(\nu)]' = \left[\sum_{i=1}^n f_i(\nu) \right]' = - \sum_{i=1}^n 2 \frac{\nu - \nu_{0i}}{\sigma_i^2}. \quad (2.12)$$

З виразу (2.11) виходить, що якщо частину спектра, яка аналізується, записати в логарифмічному вигляді і продиференціювати $\ln F(\nu)$, то кожній смужі спектра буде відповідати відрізок прямої, екстраполяція якого до перетину з віссю частот дає

значення ν_{0i} для кожної смуги, а кут нахилу цієї прямої дозволяє визначити напівширину смуги із виразу:

$$\Delta \nu_{1/2} = 1,567 \sigma_i = 1,657 \sqrt{2 / \operatorname{tg} \alpha_i}. \quad (2.13)$$

Значення σ_i і ν_{0i} на підставі (2.9) дозволяє отримати систему лінійних рівнянь для I_{0i} :

$$\sum_{i=1}^n I_{0i} \exp \left[-(\nu_l - \nu_{0i})^2 / \sigma_i^2 \right] = F_l; l = 1, 2, \dots, n. \quad (2.14)$$

де F_l – значення інтенсивності, яке визначається спектральною кривою в точці ν_l .

У відповідності до описаного алгоритму нами була написана програма для ЕОМ, яка реалізує операцію знаходження кількості смуг і значення I_{0i} , ν_{0i} , σ_i з використанням формул (2.8) – (2.14).

Перевага цього методу полягає в тому, що при розкладанні складного спектрального контуру виключається необхідність задавати кількість компонент та їх напівширину самостійно, так би мовити («вручну»). При цьому обвідна розрахованих індивідуальних компонент практично збігається із експериментально отриманим контуром. Використання даного методу дозволяє визначити параметри гаусівських компонент з похибкою $< 3 \%$.

Фотолюмінесцентна спектроскопія

Дослідження фотолюмінесценції проводилися на автоматизованому спектральному комплексі. Комплекс призначений для реєстрації спектрів випромінювання і спектрів збудження фотолюмінесценції в спектральному діапазоні довжин хвиль від 200 до 2000 нм з наступною математичною обробкою. Комплекс складається з системи оптичного збудження, системи фотоелектричної реєстрації і системи управління. Функціональна схема приведена на рис. 2.5.

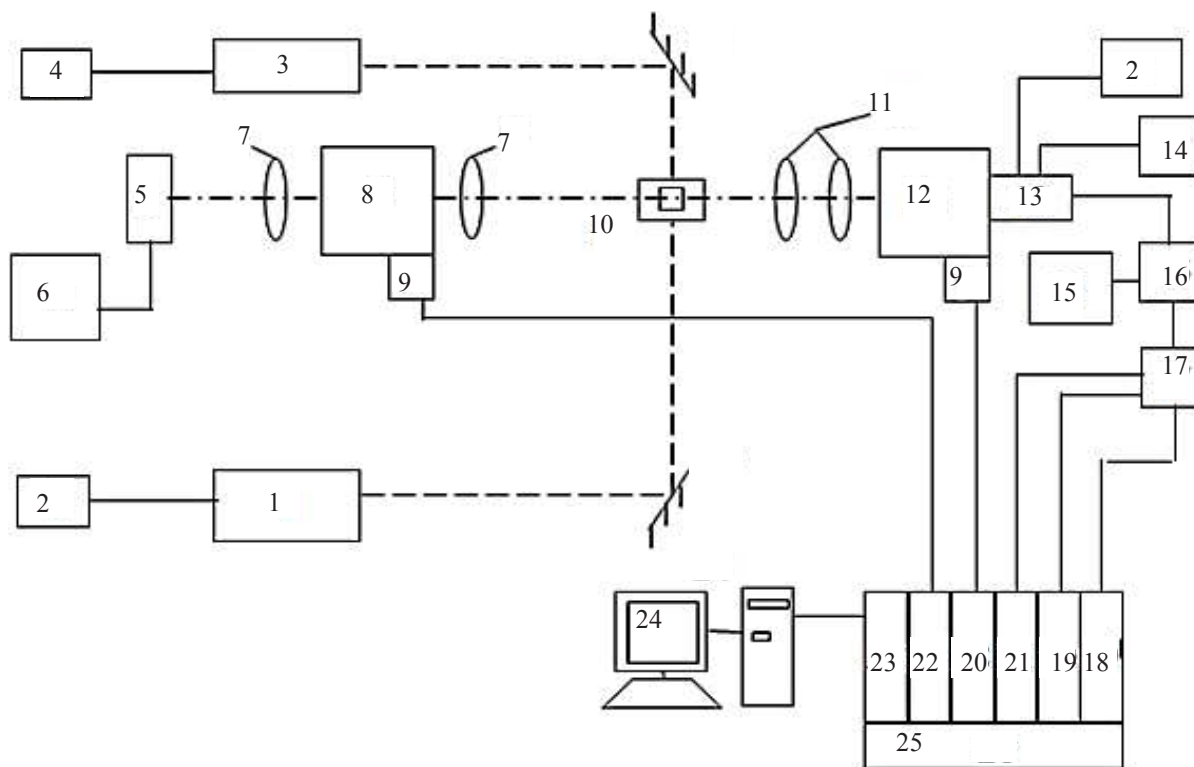


Рис. 2.5. Блок-схема оптичного спектрального комплексу для дослідження фотолюмінесценції

В системі оптичного збудження передбачено використання:

- лазера (1), (ЛГМ-505, з довжиною хвилі оптичного випромінювання 337 нм, енергією випромінювання 3,68 еВ і середньою потужністю лазерного випромінювання 120 мВт), з блоком живлення (2);
- лазера (3), (ЛГН-517, з довжиною хвилі оптичного випромінювання 441,6 нм і енергією випромінювання 2,81 еВ, і середньою потужністю лазерного випромінювання 10 мВт), з блоком живлення (4);
- ксенонової лампи високого тиску ДКсШ-1000 (5) із середньою потужністю 1000 Вт з блоком живлення (6).

У даній роботі в якості джерел оптичного збудження застосовувалася ксенонова лампа високого тиску ДКсШ-1000. Випромінювання прямувало на зразок під прямим кутом до оптичної осі системи. Це необхідно для мінімізації впливу збудливого випромінювання на систему реєстрації. Для виключення червоною і ІК-

підсвічування використовувався фільтр у вигляді насиченого розчину CuSO_4 в воді. При використанні ксенонової лампи (ДКсШ-1000) в якості джерела збудливого випромінювання необхідний спектральний інтервал виділявся за допомогою монохроматора МДР-2 (8), забезпеченого механізмом автоматичного повороту дифракційної решітки, який, в свою чергу, через пристрій, що погодить типу КАМАК (18 – 24) підключений до персонального комп'ютера (ПК) типу IBM-486 (24). Лампи даного типу практично не мають періоду розгоряння і працюють на постійному струмі. Всі спектри ФЛ і спектри збудження ФЛ отримані з урахуванням поглинання світлової енергії в оптичній системі експериментальної установки. Для дистанційного керування монохроматор забезпечений кроковим двигуном ДШМ-200-2 (9), із знижуючим редуктором. Кроковий двигун через модуль управління (21) підключений до системи управління комплексом стандарту КАМАК (25). Така система управління довжиною хвилі збуджуючого випромінювання забезпечує точність установки довжини хвилі не нижче ніж $1/6$ нм на один крок ротора крокового двигуна. Після проходження монохроматора збудливу випромінювання через систему фокусируючих лінз (7) потрапляє на досліджуваний зразок, поміщений в кварцовий кріостат (10). Випромінювання зразка через конденсор (11) фокусується на вхідну щілину монохроматора МДР-12 (12) системи реєстрації. Реєструючий монохроматор, як і монохроматор системи збудження, забезпечений кроковим двигуном ДШМ-200 (9) для автоматичного дистанційного сканування. Система управління монохроматором МДР-12 забезпечує точність установки довжини хвилі не нижче 0,01 нм. Як перетворення світлової енергії в електричний сигнал застосований фотоелектронний помножувач ФЕП-136 (13) з електростатичним фокусуванням електронів, 11-діодной системою множення і торцевих оптичним входом. Даний тип ФЕУ застосовується як приймач випромінювання для області спектра від 300 до 830 нм. Для підвищення чутливості ФЕУ працює в режимі рахунку одноелектронних імпульсів (рахунок фотонів). При цьому швидкість рахунку темнова імпульсів анодного струму при температурі 293 К не перевищує 400 імп/с. Так як режим рахунку одиночних фотонів передбачає

охолодження ФЕУ-136 до температур нижче кімнатних, то в даному випадку ФЕУ охолоджується до мінус $(25 \div 35)^\circ\text{C}$. Для цієї мети в захисному кожусі ФЕУ розташований мікроохолоджувач, що працює на ефекті Пельтьє, з блоком живлення охолоджувача. При цьому гарячі спаї Мікроохолоджувачі для відводу тепла охолоджуються проточною водою. Після ФЕУ одноелектронні імпульси надходять на широкосмуговий високочастотний транзисторний підсилювач (16). Після підсилювача імпульси надходять на 2-х пороговий дискримінатор (17). Значення напруги порогів дискримінації задаються 2-а цифроаналоговими перетворювачами ЦАП (19, 20), управління якими здійснюється системою КАМАК (25). Далі імпульси надходять на лічильник (18), який входить в комплект системи КАМАК. Максимальне число рахованих імпульсів становить 105 імп/с. Загальне керівництво всіх вимірювальних комплексом здійснюється за допомогою КАМАК, сполученого з персональним комп'ютером IBM-486 (24) з використанням блоку сполучення (23).

Похибки вимірювань

Похибки прямих вимірювань. Похибки прямих вимірювань пропускання $t(v)$ і інтенсивності фотолюмінесценції $I^{\text{ФЛ}}(\lambda)$ вказуються в паспортних даних використовуваних приладів.

Спектри оптичного пропускання. Спектрофотометри Specord M-40 і Cary5E за своїми характеристиками знаходяться на рівні кращих сучасних аналогів таких фірм як Хітачі, Бекман, Перкін-Ельмер. Вони мають малі похибки градування шкал хвильових чисел $\Delta\nu$ і високі дозволяють здібності $R_s = \Delta\nu_m/\nu$. Помітно поступається їм Specord NIR61, таблиця 2.1 (додаток А), це враховувалося нами при аналізі даних.

Спектри фотолюмінесценції і спектри збудження фотолюмінесценції. Основні технічні характеристики монохроматоров, що входять до складу оптичного вимірювального комплексу наведені в таблиці 2.2 (додаток А).

Похибки непрямих вимірювань. Для розрахунку коефіцієнта поглинання α розглянуто дві ситуації: пропускання $t \leq 10\%$ и $t \geq 10\%$. При $t \leq 10\%$, згідно з (2.6), коефіцієнт поглинання знаходиться так:

$$\alpha = (1/d) \operatorname{Ln}((1-R)^2/t) \quad (\text{при } t \leq 10\%) \quad (2.15)$$

З (2.15) випливає, що відносна похибка γ_α вимірювання α :

$$\gamma_\alpha = \Delta\alpha/\alpha = \Delta d/d + \{[2R/(1-R)(\Delta R/R) + (\Delta t/t)]\} \times [\operatorname{Ln}(1-R)^2/t]^{-1} = \gamma_d + [\gamma_R 2R/(1-R) + \gamma_t]/(\alpha d), \quad (2.16)$$

де $\gamma_d = \Delta d/d$, $\gamma_R = \Delta R/R$, $\gamma_t = \Delta t/t$ – відносні помилки вимірювання товщини зразка, коефіцієнта віддзеркалення і пропускання R розраховувалося як: $R = [(n-1)/(n+1)]^2$, то $\gamma_R = 2n\gamma_n / [R/(n+1)]$. Похибка вимірювання коефіцієнта заломлення n $\gamma_n \leq 0,01\%$, тоді

$$\gamma_\alpha = \gamma_d + [\gamma_n 2(n-1)/(n+1) + \gamma_t]/(\alpha d) \quad (2.17)$$

З (2.17) видно, що похибка γ_α визначається величиною αd . Щоб інтенсивність світла була досить велика, при $\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$ необхідні дуже тонкі зразки ($d \sim 10^{-3} \div 10^{-5} \text{ см}$).

Аналіз формули (2.15) для обчислення коефіцієнта поглинання α (при $t \leq 10\%$) і $R = 35\%$ показує, що зміна прозорості в 10^3 разів відповідає зміні α всього в 6 разів, тому для дослідження поглинання в широкому інтервалі величин необхідний набір зразків з одного і того ж матеріалу з різними товщинами d .

Для кожної товщини d максимальний коефіцієнт поглинання $\alpha_{\max}$ визначають за величиною мінімальної прозорості $t_{\min}$; величину $\alpha_{\min}$ оцінюють з міркувань максимально допустимої похибки, відносна величина якої $\gamma_\alpha = \Delta\alpha/\alpha$ для формули (2.6) набуде вигляду (2.15). Таким чином, якщо в досліджуваній області коефіцієнт поглинання від $\alpha \approx 1 \text{ см}^{-1}$ до $\alpha \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$, необхідні в гіршому випадку два зразка з товщиною d_1 і $d_2 > d_1$. Товщину d_1 , визначають з формули 2.15, куди підставляють величини $\alpha_{\max} = 10^4 \text{ см}^{-1}$ і $t_{\min}$.

При вимірі малих коефіцієнтів поглинання умова мінімуму похибки вимірювання коефіцієнта поглинання $\alpha d \approx 1$ вимагає застосування зразків великої товщини.

Пропускання t вимірювалося для набору зразків з $d = 0,1 \div 7,2$ мм. Для досліджуваних кристалів BSO в ІЧ області $\alpha \sim 1 \text{ см}^{-1}$, в ближній УФ області $\alpha \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$. З огляду на те, що похибка вимірювання n не вище 0,01%, маємо. $\gamma_d + [\gamma_n 2(n-1)/(n+1) + \gamma_t]1$ Отже, такий набір зразків забезпечував визначення α з похибкою $\gamma_\alpha \leq 1 \div 5\%$.

Енергетичне уявлення залежностей $I^{\text{PL}}(\lambda)$ і $I^{\text{PLE}}(\lambda)$ у вигляді $I^{\text{PL}}(h\nu)$ і $I^{\text{PLE}}(h\nu)$, де $h\nu$ – енергія квантів світла ($\nu = 1/\lambda$), дано з урахуванням умови збереження потоку випромінювання: $dN_1 = I^{\text{PL}}(\lambda) d\lambda = 1 - I^{\text{PL}}(h\nu) dh\nu$ і $dN_2 = I^{\text{PLE}}(\lambda) d\lambda = -I^{\text{PLE}}(h\nu) dh\nu$.

Похибки визначення характеристичних параметрів оптично активних дефектів. Похибка визначення енергії оптичної активації 0E_a за спектрами оптичного поглинання і збудження фотолюмінесценції для явно виражених піків на кривих $\alpha(\nu)$ і I^{PLE} задається похибкою градування шкали хвильових чисел (додаток А). Якщо ж піки широкі або виражені неявно, похибка зростає. Її можна зменшити, використовуючи метод розкладання спектральних контурів, описаний в розділі 2. Наша програма, що вводиться в ЕОМ, забезпечувала розрахунок параметрів розкладання спектрів з похибкою $\xi \leq 0.3\%$ (для ν_{imax}) і $\xi \leq 10\%$ (для величини поглинання в максимумі α_{imax} і півширини піків $\Delta\nu_i$).

Для аналізу температурних залежностей стаціонарного і фотоіндукованого поглинань були отримані диференціальні залежності ($d\alpha^{\text{st}}/dT$ і $d\alpha^{\text{ph}}/dT$), які аналізувалися з залученням методів термоактивационного спектроскопії.

Найбільш точним методом розрахунку термічної енергії активації ${}^T E_a$ є метод початкового нахилу. Похибка методу, як правило, не перевищує $2 \div 3\%$ [106]. Оцінки неенергетичних параметрів дефектів (зарядовий стан, сила електрон-фононої взаємодії, співвідношення ${}^0 E_a / {}^T E_a$, локалізація в кристалічній решітці), феноменологічних параметрів, що характеризують досліджувані явища залежать від

багатьох факторів. Ці фактори обумовлюються в міру викладу матеріалу роботи. Результати порівнюються з наявними даними в літературі.

Достовірність отриманих результатів

Надійним фундаментом даної роботи в плані забезпечення достовірності результатів став:

- 1) синтез досліджуваних кристалів в однакових оптимальних технологічних умовах, що забезпечують їх високу якість;
- 2) враховані і використані фізичні умови (фактори передісторії), необхідні для приведення зразків кристалів BSO в початковий стан, що забезпечує відтворюваність результатів дослідження впливу освітлення з видимого і прилеглих УФ і ІЧ-діапазонів;
- 3) важливим є і виконання ряду спектроскопічних досліджень при низьких температурах (рідкого азоту і гелію).

Достовірність результатів базується також на:

- a) використанні вимірювальних приладів з якісними характеристиками (фотометрична точність при вимірюванні коефіцієнтів пропускання – 1%, фотометрична відтворюваність при вимірюванні коефіцієнтів пропускання – 0,01%);
- b) використанні сучасних методів та комп'ютерних програм для обробки отриманих результатів;
- c) відтворюваності (відносне відхилення не більше 1%) експериментальних результатів досліджень, яка досягалася суворим дотримуванням ідентичності технологічних умов вирощування чистих та легованих кристалів, а також однакових початкових станів електронних підсистем досліджуваних кристалів.

Достовірність результатів підтвержує їх кореляція з окремими даними інших авторів. Так наприклад, одержані спектри збудження фотолюмінесценції кристалів BSO корелюють зі спектрами відзеркалення [29, 30] в УФ-діапазоні. Гістерезисні

залежності $\alpha^{\text{st}}(T)$ і $\alpha^{\text{PCE}}(T)$ в циклах «нагрів – охолодження» для кристалів BSO, BSO:Al, BSO:Ga спостерігалися також для кристала $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}\text{:Al}$ [87]. Оцінки величини енергії термічної активації $T_{\text{Ea}} = 0,22 \div 0,46$ eV, знайдені за залежностями $\alpha^{\text{st}}(T)$ і $\alpha^{\text{PCE}}(T)$ близькі до знайдених методом термостимульованої струмової спектроскопії в [85].

Отже, підсумовуючи матеріал цієї глави робимо висновок, що даний комплекс експериментальних методів, мінімізація похибок, використання найбільш точних моделей для розрахунку параметрів домішкових центрів і їх адекватність сучасним теоретичним поглядам забезпечують достовірність отриманих результатів, можливість їх органічної інтеграції в структуру складаються в даний час знань про властивості фоторефрактивних кристалів BSO.

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ІОНІВ Al, Ga, Sn НА СТАЦІОНАРНЕ ОПТИЧНЕ ПОГЛИНАННЯ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Вплив домішкових іонів визначається змінами, які вони вносять в структуру локальних енергетичних рівнів забороненої зони і у домінуючий механізм електронних переходів. Крім того, домішкові іони можуть утворювати комплекси (акцепторно-донорні, з іонами кисню тощо). До теперішнього часу виявлено ряд закономірностей зміни властивостей ВМО в залежності від характеру внутрішньоцентрових електронних переходів в іонах Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Co. Методами термоактивационного і оптичної спектроскопії отримано дані про локальні рівні, глибокі центри та квазідіполі в кристалах ВМО, легованих іонами неперехідних металів (розділ 1). Однак ці дані розрізнені, частково суперечливі і недостатні для узагальнень, наприклад, виявлення ролі переходів типу «домішковий рівень – дозволена зона» у визначенні шляхів цілеспрямованої зміни оптичних характеристик силенітів. Корисну інформацію тут може дати дослідження спектрів оптичного поглинання в кристалах ВМО, легованих *p*-елементами.

У даному розділі представлені результати експериментального вивчення стаціонарного оптичного поглинання кристалів BSO, BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn.

Методика проведення експеримента. Спектри стаціонарного оптичного пропускання $t^{\text{st}}(\nu)$ нелегованих кристалів BSO та BSO, легованих Al, Ga, Sn (з різними концентраціями) вимірювалися при $T = 85$ та 300 К у спектральному діапазоні $\nu = 4000 \div 28000$ cm^{-1} . Цей діапазон охоплює всю область прозорості між фундаментальним та решіточним поглинанням. Такий широкий діапазон вимагав приготування зразків різної товщини d . Нами були підготовлені зразки з $d = 7; 1; 0,1$ мм. За методом, описаним в розділі 2, розраховувалися спектри стаціонарного поглинання $\alpha^{\text{st}}(h\nu)$, де $h\nu$ – енергія квантів світла.

Отримані результати. Чисті кристали BSO (рис. 3.1, крива 1) мають характерне «плече» оптичного поглинання, яке відзначали також у ряді робіт [26, 41, 57]. Спектри легованих кристалів (рис. 3.1, криві 2 – 4) відрізняються

відсутністю даного плеча. Це можна назвати ефектом «просвітлення», тобто суттєвого зменшення оптичного поглинання поблизу фундаментального краю. Ефект просвітлення надає можливість використовувати леговані Al, Ga, Sn кристали BSO в тих випадках, коли необхідно мінімальне поглинання функціонально-активного середовища. Ступінь просвітлення, який кількісно визначається спектрами $\Delta\alpha^{st}(h\nu)$ (вставка на рис. 3.1, криві 2 – 4), майже однаковий для кристалів BSO:Al, BSO:Ga, але значно менший для кристалів BSO:Sn. Звертає на себе увагу структурованість спектру $\Delta\alpha^{st}(h\nu)$, яка вказує на можливу участь у формуванні краю поглинання кількох типів власних точкових дефектів. Ці дефекти у літературі пов'язують з антиструктурними іонами Bi^{3+} , Bi^{5+} , що заміщують позиції кремнію та вакансіями кисню [23, 25]. Крім того, ці дефекти формують «хвіст» локальних рівнів забороненої зони поблизу стелі валентної зони. Домішки Al, Ga, Sn компенсують власні дефекти BSO. У видимому діапазоні іони Al, Ga також зменшують поглинання навідміну від іонів стануму, які обумовлюють широку смугу додаткового поглинання (рис. 3.3).

Варіювання концентрацій вказує на ще одну особливість легування кристалів даними домішками. З'ясувалося, що ефект просвітлення має місце лише тоді, коли вміст домішки не перевищує $C = 0,05$ мас.% (рис. 3.2). Різницеві спектри визначають дві групи смуг (А і В) частково компенсованого стаціонарного поглинання власних дефектів BSO в діапазонах $0,3 \div 1,5$ і $2,3 \div 3,3$ еВ, відповідно (вставка на рис. 3.2).

Ефект просвітлення дозволяє за спектрами (рис 1 і 2, крива) більш точно визначити ширину забороненої зони BSO ΔE_g . У роботі [22] $\Delta E_g \approx 3,2 \div 3,25$ еВ. За нашими даними ізоабсорбційна ширина (при $\alpha = 100$ см⁻¹) $\Delta E_g = 3,4$ еВ. Наші дані узгоджуються з даними роботи [20].

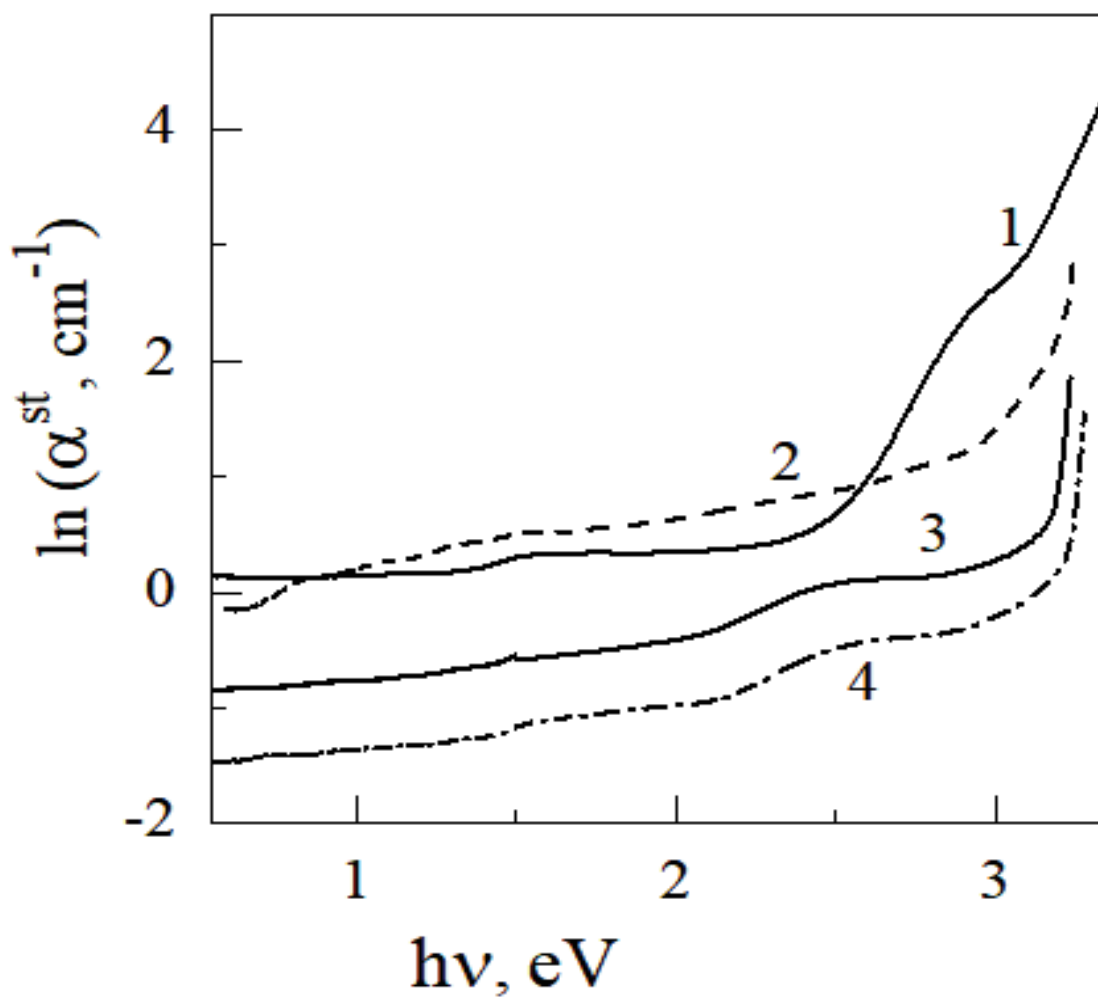


Рис. 3.1. Спектр стаціонарного поглинання кристалів BSO (1), BSO:Sn (2), BSO:Al (3), BSO:Ga (4)

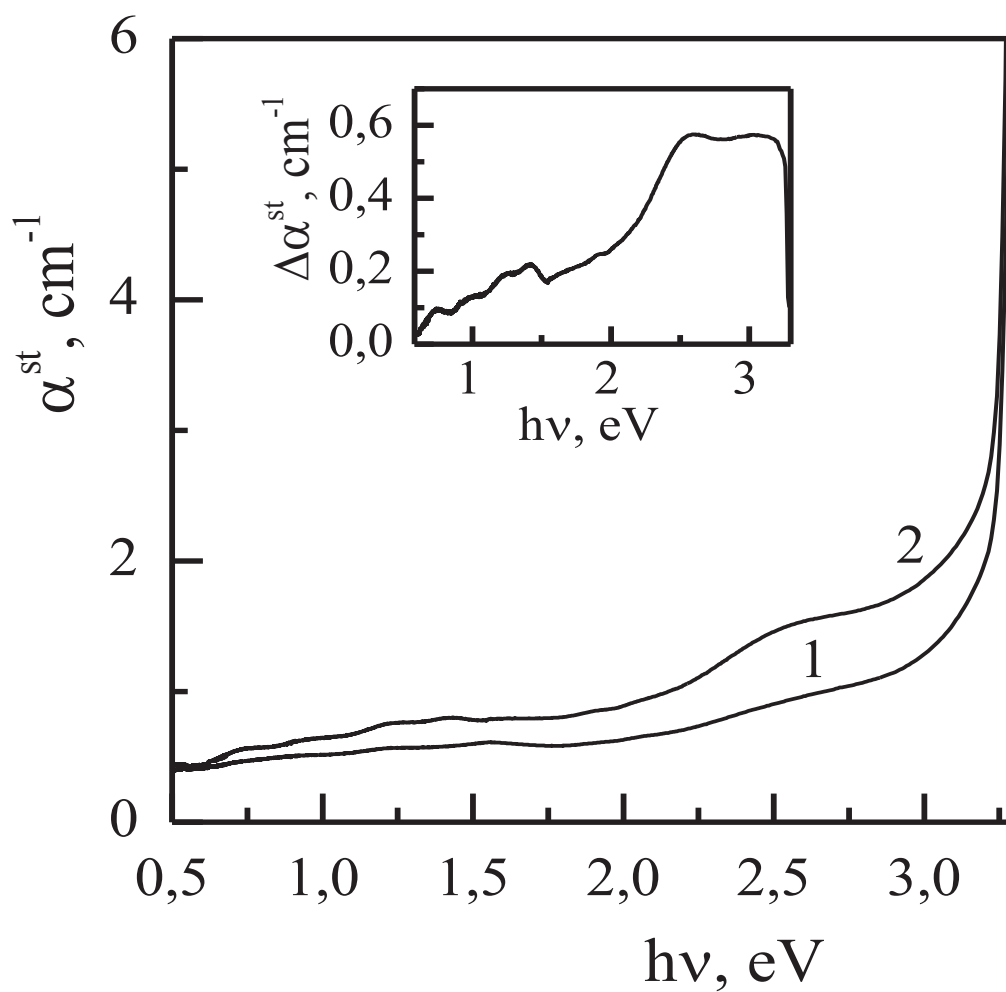


Рис. 3.2. Спектри стаціонарного оптичного поглинання кристалів BSO:Al** (0,046 мас%, 1) і BSO:Al* (0,012 мас%, 1). На вставці – спектр стаціонарного поглинання $\Delta\alpha^{\text{st}}(h\nu)$ частково компенсованих власних дефектів кристалів BSO

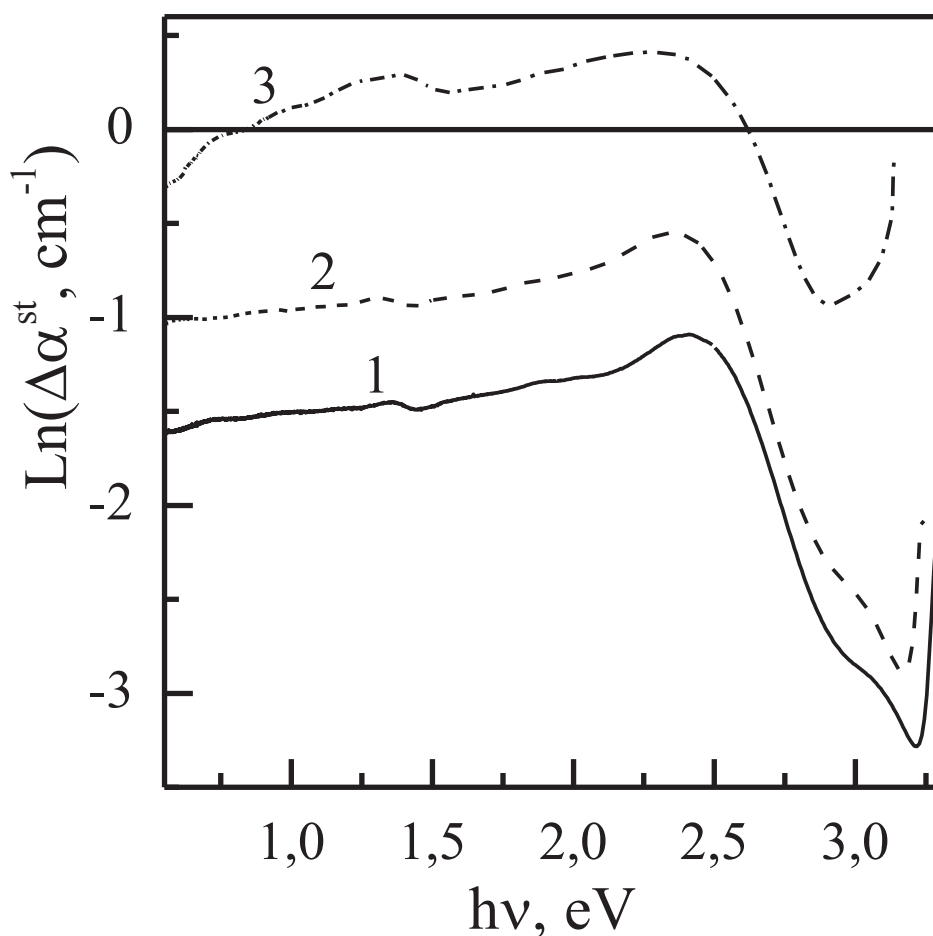


Рис. 3.3. Спектр $\Delta\alpha^{\text{st}}(h\nu) = \alpha^{\text{st}}_{\text{BSO:Me}}(h\nu) - \alpha^{\text{st}}_{\text{BSO}}(h\nu)$, де Me = Al, Ga, Sn для кристалів BSO:Al (1), BSO:Ga (2), BSO:Sn (3)

Для пояснення результатів необхідно розглянути питання про локалізацію та зарядовий стан іонів Al, Ga, Sn в кристалах BSO з урахуванням того, що іони Sn можуть мати два ступені окиснення Sn^{2+} і Sn^{4+} . Локалізація домішкових іонів в окта- і тетраузлах кристалічної решітки BSO оцінювалося на підставі енергетичної теорії ізоморфізму. При ізоморфізмі іони (атоми) одного елемента заміщають в кристалічній решітці іони (атоми) іншого елемента. Ступінь досконалості кристала (при даних температурі і тиску) при ізоморфізмі визначається близькістю міжатомних відстаней, станом хімічного зв'язку і будовою електронної оболонки атомів.

Переважну локалізацію домішкових іонів в тих чи інших вузлах кристалічної решітки можна виявити, оцінюючи так звану енергію змішування Q в системі «матриця – активатор». Наближену оцінку величини Q ми отримали, використовуючи емпіричне співвідношення для визначення коефіцієнта розподілу K_d легуючої домішки при малій її концентрації, отримане при дослідженні легування оксидних лазерних кристалів [106]:

$$\ln K_d = R^{-1} [\Delta H_f (T_{кр}^{-1} - T_f^{-1}) - Q (1,2T_{кр}^{-1} - t^{-1})], \quad (3.1)$$

де $\Delta H_f = 16300$ Дж/моль – теплота плавлення Bi_2O_3 , $T_{кр} = 885$ °C – температура кристалізації $Bi_{12}SiO_{20}$, T_f – температура плавлення домішкового компонента, $R = 8,314$ Дж/моль·град – універсальна газова постійна, t – емпірична константа. Ми використовували значення K_d , знайдені для іонів Al^{3+} і Ga^{3+} в роботі [57] і, вважаючи $t^{-1} = 0$, визначили Q (табл. 3.1). У цій роботі також показано, що введення ал та гал, призводить до гасіння фотопровідності поблизу краю поглинання, а також до значного збільшення темної фотопровідності p -типу. Ці підстави дають змогу стверджувати, що вони є акцепторами і створюють локальні рівні поблизу стелі валентної зони.

Таблиця 3.1. Параметри легування кристалів BSO іонами Al, Ga

Домішковий компонент	K_d	T_f , °C	Q , Дж
Al_2O_3	0,2	2010	17949
Ga_2O_3	0,16	1740	18333

З іншого боку, в енергетичній моделі ізоморфізму [107] енергія змішування Q може бути розрахована за формулою:

$$Q = a (\Delta r / R_{1,2})^2 + b (\Delta^i s)^2, \quad (3.2)$$

де a і b – константи (вважаємо, що їх значення постійні для решітки BSO і не залежать від виду примесного іона); $R_1 = 2,48$ і $R_2 = 1,65$ Å – середня довжина зв'язків Bi-O та Si-O відповідно; Δr – різниця радіусів заміщають один одного іонів.

Сучасний стан вчення про атомні та іонних радіусах характеризується суперечливими їх значеннями для одного і того ж елемента і складною залежністю цих радіусів від природи міжатомних зв'язку і координації атомів в кристалічній структурі. Тому розрізняють радіуси іонні, ковалентні, металеві та ваннדרваальсові. Крім того, існують системи орбітальних радіусів атомів, для розрахунку яких враховують реальні орбіти (s, p, d і т.д.), які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку атома даного елемента в тому чи іншому з'єднанні. Однак внаслідок цього орбітальні радіуси перестають бути однозначними – з'являються два або три значення орбітальних радіусів для одного і того ж елемента. Хоча атоми різних елементів в кристалах мають свої характерні зовнішні форми, що відповідають різним електронним конфігурацій, кристаллохіміки апроксимують форму атомів до сфер, характеризуючи їх величину відповідними радіусами. Тому в даній роботі величина Δr знаходилась за значеннями апроксимованих з урахуванням координаційного числа так званих «фізичних» іонних радіусів [108].

Величина $\Delta^i s$ – різниця ступенів ионности $i s$ зв'язків «іон металу – іон кисню». Для оцінки $i s$ використовувалося співвідношення:

$$i s \approx (\chi_N - \chi_0) (\chi_N + \chi_0), \quad (3.3)$$

де χ_0 – електронегативність кисню; χ_N – електронегативність металу. Слід зазначити, що останнім часом відроджується тенденція використання поняття електронегативності для оцінки процесів ізоморфізму.

Електронегативність є напівкількісною характеристикою хімічної взаємодії елементів (кисню, домішкових і структуроутворюючих атомів). Існують різні методи розрахунку електронегативності i , відповідно, декілька шкал (Полінга, Бацанова, Олреда-Рохова та ін.). На підставі того, що термохіміяні, спектроскопічні

та деякі інші методи розрахунку χ дають результати, що узгоджуються, Бацановим С.С. [109] була розроблена система усереднених значень електронегативності з використанням ефективного просторово-енергетичного параметра. За фізичним змістом він дорівнює енергії валентних орбіталей атома, відповідальних за міжатомні взаємодії. Це відноситься, в основному, до взаємодій, які мають ковалентний або іонно-ковалентний характер хімічного зв'язку (широке коло міжструктурних взаємодій обмінно-заміщуючого типу і процесів утворення нових хімічних сполук). У даній роботі для оцінки ступеню іонності $\Delta^i s$ ми використовували найбільш сучасні дані – шкалу електронегативності Бацанова. В результаті отримали відповідні значення $\Delta^i s$ (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Визначення енергії зміщення в системі BSO:Al, Ga, Sn

Вид заміщення	$(\Delta r/R_{1,2}^*)^2$	$(\Delta^i s)^2$	Q, кДж
$Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$	0,006	0,0059	17,9
$Al^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$	0,038	0,012	51,4
$Ga^{3+} \rightarrow Si^{4+}$	0,016	0,0027	18,3
$Ga^{3+} \rightarrow Bi^{3+}$	0,027	0,0053	32,65
$Sn^{4+} \rightarrow Si^{4+}$	0,031	0,00045	26,4
$Sn^{4+} \rightarrow Bi^{3+}$	0,019	0,0017	18,8
$Sn^{2+} \rightarrow Si^{4+}$	0,34	0,0056	290
$Sn^{2+} \rightarrow Bi^{3+}$	0,00041	0,0093	16,78
$Bi^{3+} \rightarrow Si^{4+}$	0,15	0,0005	147,8

Далі знаходилися константи а і b для решітки BSO. Для цього в рівняння (3.1), підставляли відомі з літературних даних ΔH_f , $T_{кр}$, R, а також для домішок Al та Ga значення T і K_d (табл. 3.1), знаходили енергію Q_{Al} , Q_{Ga} , в припущенні, що іони Al^{3+} і Ga^{3+} заміщають іони Si^{4+} . Наступним кроком було складання системи рівнянь:

$$\begin{cases} Q(1)_{Al} = a \left(\frac{\Delta r_{Al-Si}}{R_{Si-O}} \right)^2 + b (\Delta^i s_{Al, Si})^2 \\ Q(1)_{Ga} = a \left(\frac{\Delta r_{Ga-Si}}{R_{Si-O}} \right)^2 + b (\Delta^i s_{Ga, Si})^2 \end{cases}, \quad (3.4)$$

Ми підраховали, що a і b рівні $8,3 \times 10^5$ і $2,03 \times 10^6$ Дж/моль, відповідно.

Знаючи константи a і b , визначили Q для випадку заміщення домішковими іонами Al та Ga структуроутворюючих іонів Bi^{3+} :

$$\begin{cases} Q(2)_{Al} = a \left(\frac{\Delta r_{Al-Bi}}{R_{Bi-O}} \right)^2 + b (\Delta^i s_{Al, Bi})^2 \\ Q(2)_{Ga} = a \left(\frac{\Delta r_{Ga-Bi}}{R_{Bi-O}} \right)^2 + b (\Delta^i s_{Ga, Bi})^2 \end{cases}, \quad (3.5)$$

Володіючи повним набором даних, визначали енергію змішування Q для іонів стануму (Sn^{2+} та Sn^{4+}) для двох ситуацій: при заміщенні цими іонами Si^{4+} і Bi^{3+} , а також Q для власних дефектів, так званих антиструктурних іонів Bi^{3+} , які за даними рентгенівського та нейтронографічного аналізу, займають позиції кремнію в тетраедрах кристалічної решітки BSO. Отримані значення енергій Q наведено в таблиці 3.2.

У припущенні, що ймовірність заміщення $W \sim (Q)^{-1}$, була побудована відповідна діаграма імовірності заміщення домішковими іонами структуроутворюючих іонів Si^{4+} і Bi^{3+} в кристалах BSO (рис. 3.4).

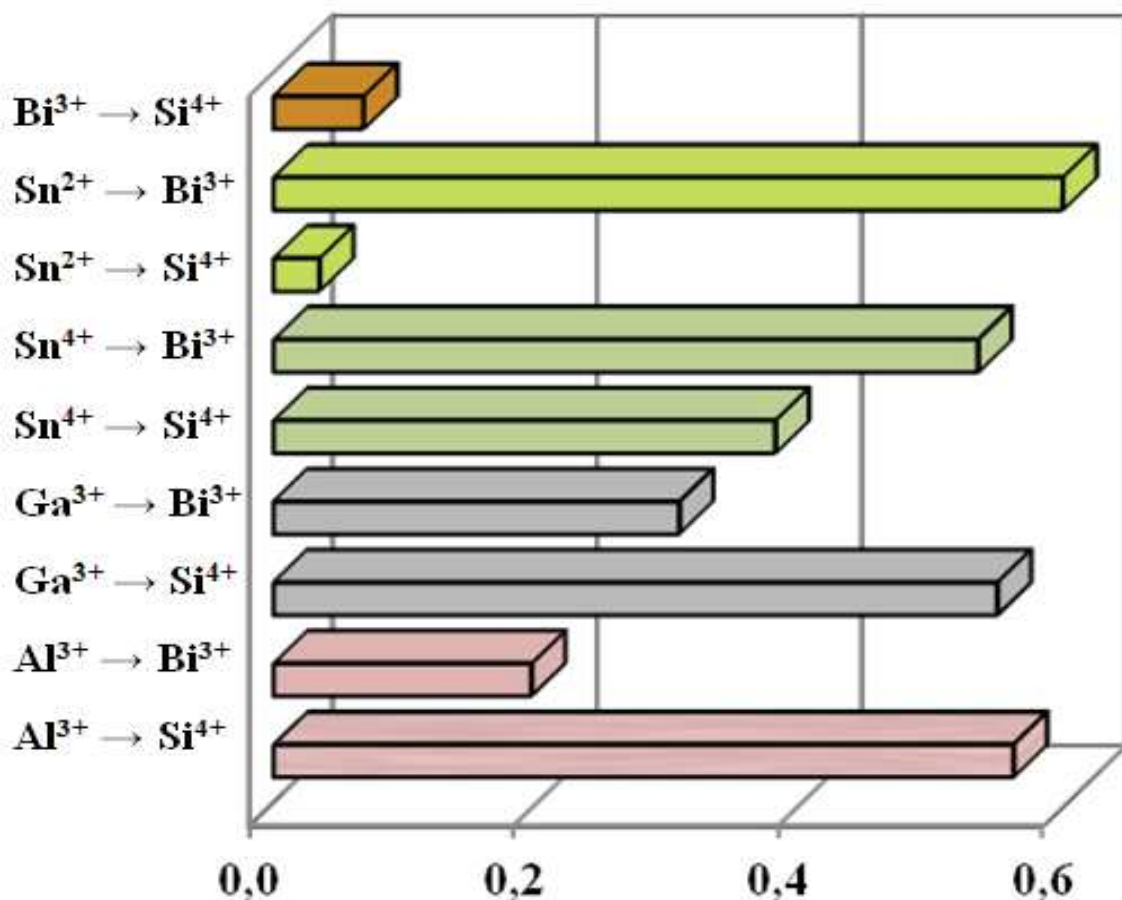


Рис. 3.4. Діаграма імовірності заміщення домішковими іонами структуроутворюючих іонів Si^{4+} і Bi^{3+} в кристалах BSO

Згідно з отриманими даними іони Al^{3+} , Ga^{3+} переважно заміщують Si^{4+} в кисневих тетраедрах решітки, іони Sn^{2+} і Sn^{4+} з більшою ймовірністю займають позиції Bi^{3+} в дефектних кисневих октаедрах, однак імовірність заміщення іонами Sn^{4+} іонів Si^{4+} лише незначно менше. Найменш імовірним виявляється заміщення іонами Sn^{2+} іонів Si^{4+} .

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

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ Al, Ga, Sn НА ФОТОХРОМНИЙ ЕФЕКТ КРИСТАЛІВ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Фотохромний ефект відіграє важливу роль у процесах запису оптичної інформації на фоторефрактивних кристалах силенітів. Відомо, що зміна поглинання речовини завжди супроводжується зміною її показника заломлення (флуктуативно-дисипативна теорема), тобто у фотохромному матеріалі можна записати як амплітудну, так і фазову голограму в залежності від того, яка величина (коефіцієнт заломлення n або поглинання α) більше змінюється на довжині хвилі зчитування. Крім того, показано, що ФХЕ в силенітах відповідає також за появу прихованого оптичного зображення [98]. Такм чином, дослідження ФХЕ у легованих силенітах необхідні для оптимізації робочих характеристик пристроїв для запису інформації.

В даному розділі представлено результати дослідження автором збудження фотохромного ефекту чистих та легованих кристалів силікосиленітів.

В експериментах були досліджені кристали BSO, BSO:Al, BSO:Ga і BSO:Sn, вирощені за методом Чохральського уздовж кристаллографічного напрямки [001]. Концентрація легуючих домішок в кристалах за даними спектрально-емісійного аналізу складала: 0,012 і 0,046 мас.% (BSO:Al*, BSO:Al**, відповідно), 0,05 мас.% (BSO:Ga) і 0,056 (BSO:Sn) мас.%. Зразки готувалися у вигляді набору полірованих пластин товщиною $d = 0,1 \div 7$ мм з великими площинами (001). Перед дослідженням ФХЕ зразки наводилися в рівноважний стан прогревом до 800 К і подальшим повільним ($\sim$ добу) охолодженням в темряві до $T_0 = 85$ К. За допомогою спектрофотометра «Cary-5E» при T_0 в діапазоні енергій квантів світла $h\nu = 0,5 \div 3,5$ еВ, записувалися спектри стаціонарного і фотоіндукованого оптичного пропускання. Фотоіндукований стан кристалів порушувався світлом з енергією квантів $h\nu_1 = 0,5 \div 3,3$ еВ від галогенової лампи HЛРА потужністю 600 Вт з інтерференційними світлофільтрами.

Процедура полягала в наступному. На зразках, наведених в рівноважний стан, вимірювалися спектри стаціонарного пропускання $t^{st}(h\nu)$. Після фотоактивації зразків світлом з $h\nu_1$ (10 хв), що обумовлює виведення електронної підсистеми з рівноваги, записувалися спектри фотоіндукованого пропускання $t^{ph}(h\nu, h\nu_1)$, з параметром $h\nu_1$. Для виключення впливу фонового підсвічування всі маніпуляції (прогрів, розміщення зразка в кріостаті) здійснювалися при слабкій червоній підсвічуванні, яка не викликає ФХЕ.

Досліджувалися відповідні спектрам пропускання спектри стаціонарного поглинання $\alpha^{st}(h\nu)$, поглинання після фотоактивації $\alpha^{ph}(h\nu)$ і різницеві спектри, що характеризують ФХЕ і ФХЕ: $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu) = \alpha^{ph}(h\nu) - \alpha^{st}(h\nu)$ і $\Delta\alpha^{PD}(h\nu) = \alpha^{ph,max}(h\nu) - \alpha^{ph}(h\nu)$, відповідно, де $\alpha^{ph,max}$ – максимальне фотоіндуковане поглинання (насичений ФХЕ). Інтенсивність смуг додаткового поглинання (в умовах однакової дози (часу) опромінення) залежить від енергії квантів фотоактивуючого світла, що дає змогу побудувати функцію збудження ФХЕ: $f(h\nu_i) = \int_{0.5}^{3.5} \Delta\alpha^{PCC} dh\nu(h\nu_i)$ – залежність інтегрального поглинання, що характеризує ФХЕ, від енергії квантів збуджуючого світла. Спектри поглинання розраховувалися за методикою, описаною в розділі 2.

Отримані результати. Спектри ненасиченого і насиченого ФХЕ кристалів BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn мають складну структуру, яка вказує на наявність декількох типів фотохромних центрів (рис. 4.1 – 4.7). Загальним для даних домішок є істотне ослаблення смуг ФХЕ у порівнянні із нелегованим кристалом BSO. Але відносне зменшення інтенсивності цих смуг, у зв'язку зі зменшенням стаціонарного поглинання легованих кристалів, незначне. За характером спектрального розподілу інтенсивності фотоіндукованого поглинання спектри ФХЕ $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu)$ легованих та чистих кристалів BSO істотно різні (рис. 4.8). В BSO домінуючі смуги ФХЕ знаходяться в діапазоні $h\nu = 3,1 \div 1,6$ еВ. В легованих кристалах яскраво виділяються два низко(ІЧ)- та високоенергетичні діапазони ($0,45 \div 3,45$ еВ) із структурованими спектрами ФХЕ. Можливість збудження ФХЕ в ІЧ-діапазоні

становить практичний інтерес, бо розширює робочий діапазон для запису оптичної інформації.

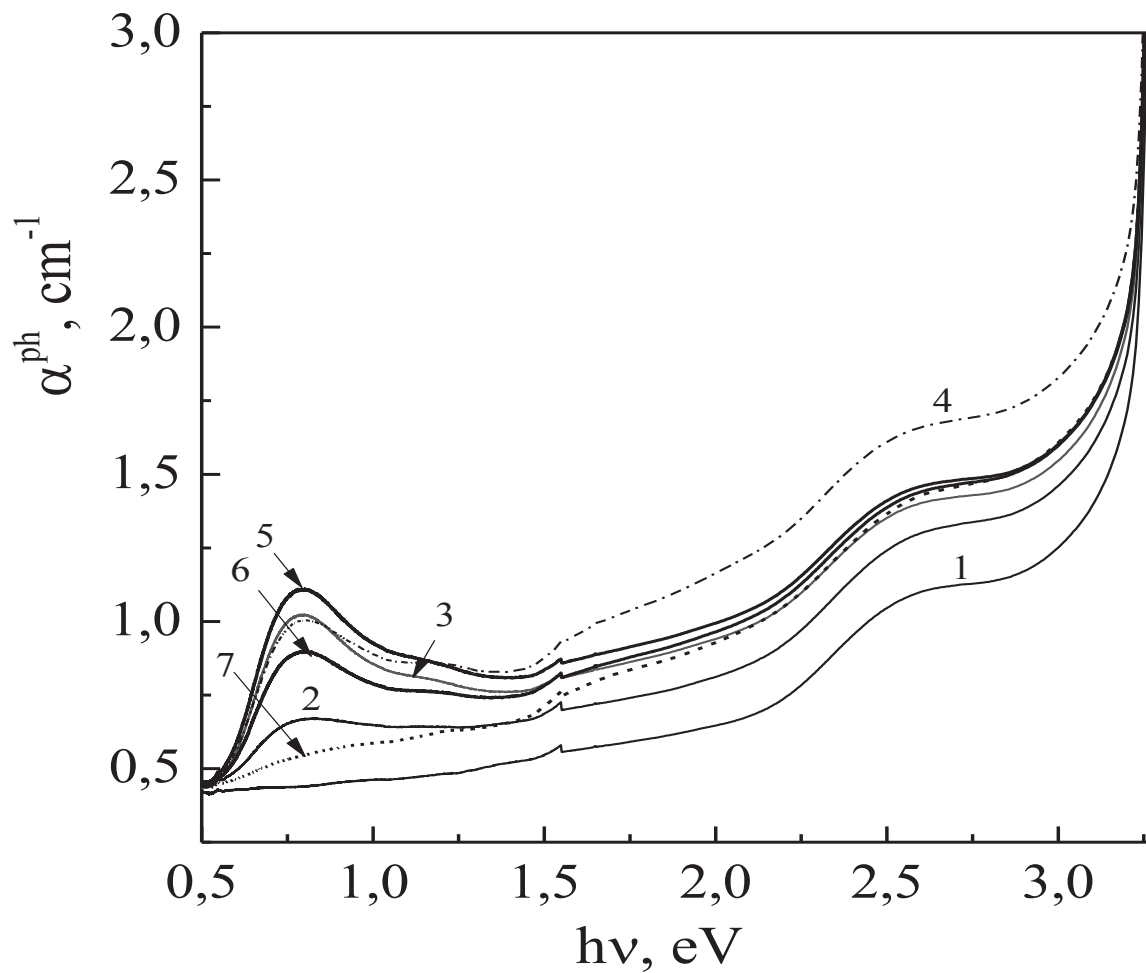


Рис. 4.1. Спектри фотоіндукованого поглинання $\alpha^{\text{ph}}(h\nu)$ BSO:Al після опроміненням кристалів світлом з енергією квантів $h\nu = 2,2$ eB (2); 2,6 eB (3, 5); 3,3 eB (4); 1,8 eB (6); 0,5 eB (7)

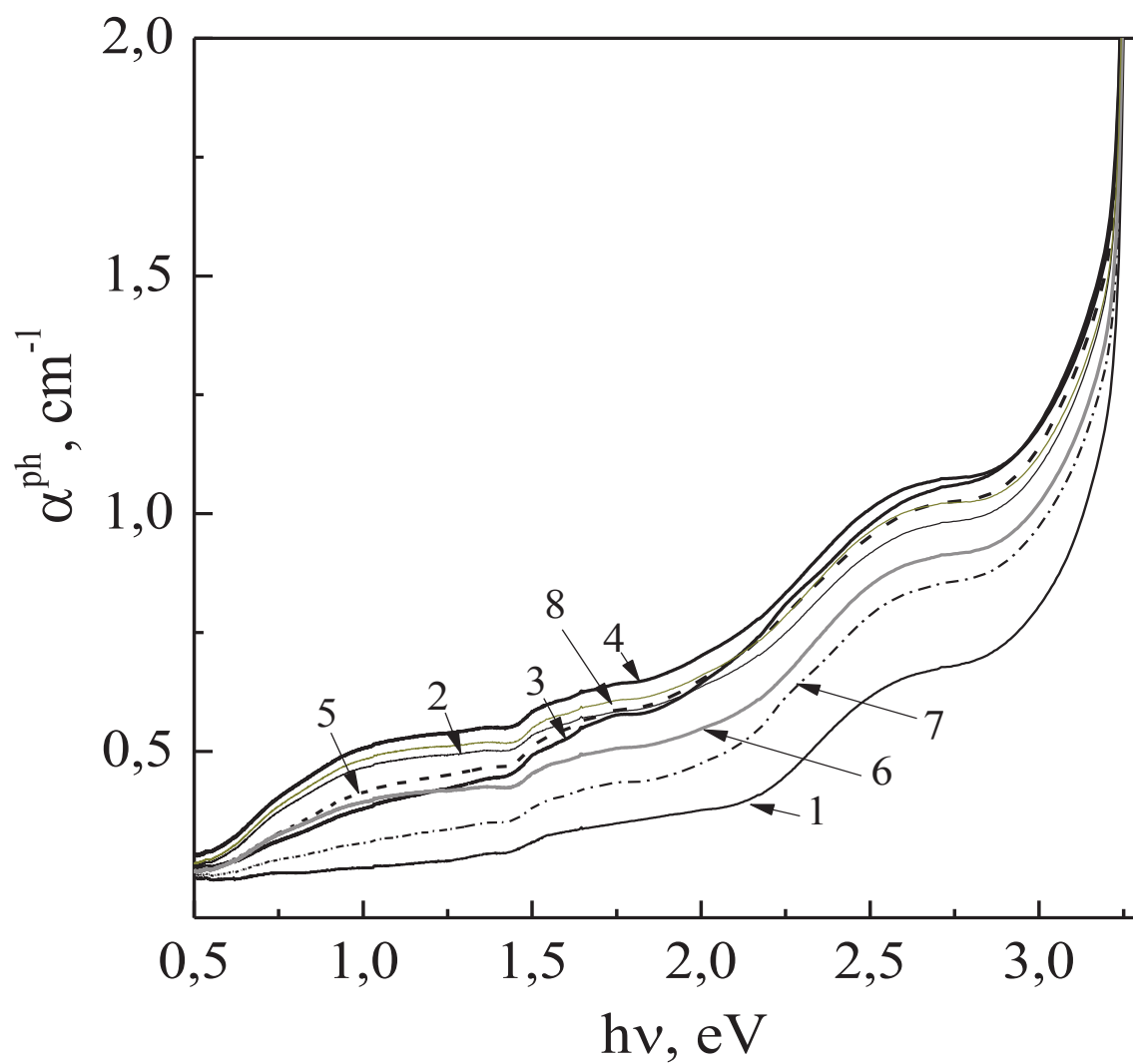


Рис. 4.2. Спектри фотоіндукованого поглинання $\alpha^{\text{ph}}(h\nu)$ BSO:Ga після опромінення кристалів світлом з енергією квантів $h\nu = 2,2$ eV (2); 3,3 eV (3); 2,6 eV (4); 1,4 eV (5); 1 eV (6); 0,5 eV (7); 2,6 eV (8)

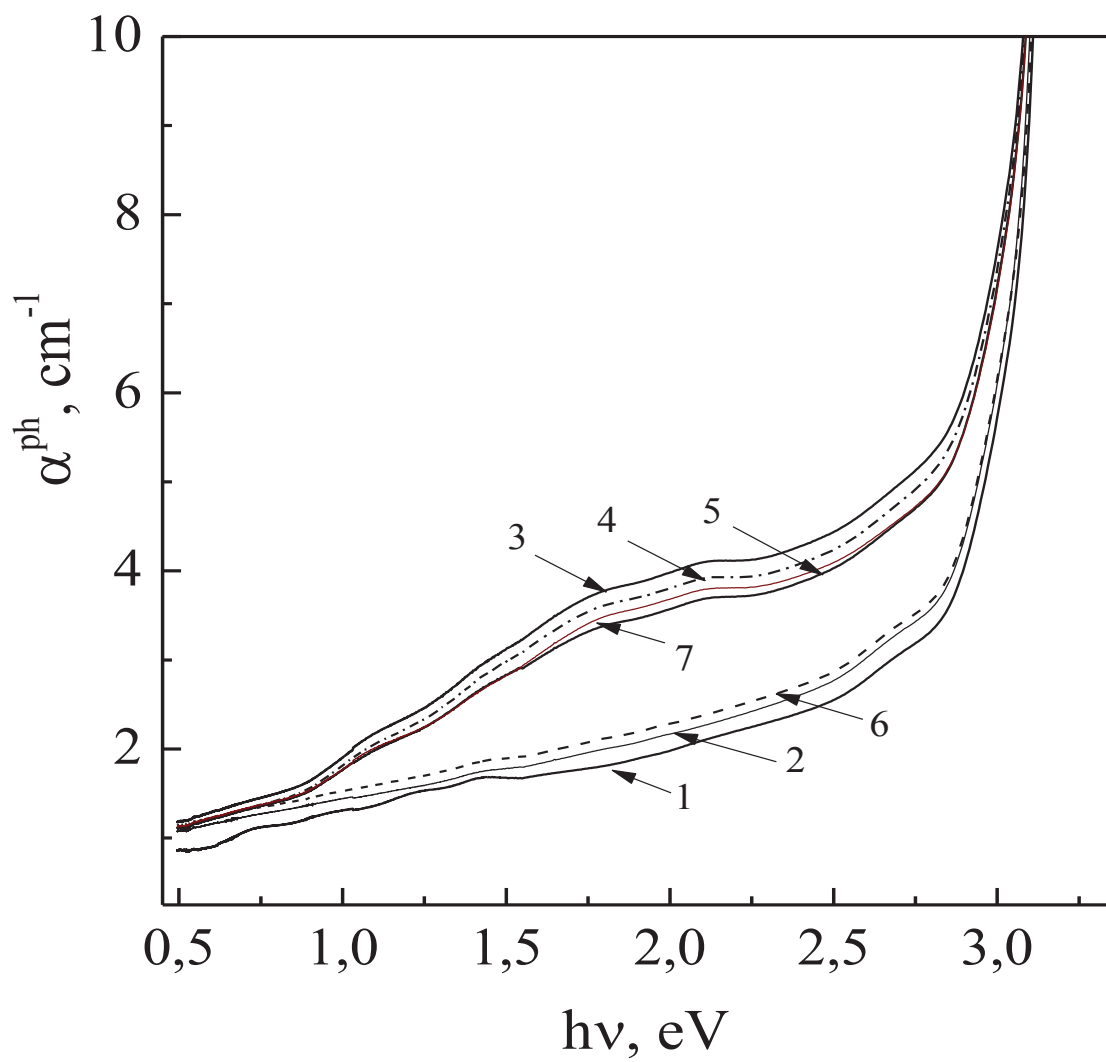


Рис. 4.3. Спектри фотоіндукованого поглинання $\alpha^{\text{ph}}(h\nu)$ BSO:Sn після опромінення кристалів світлом з енергією квантів $h\nu = 2,2$ eB (2); 3,3 eB (3); 1,4 eB (4); 1,9 eB (5); 2,6 eB (7)

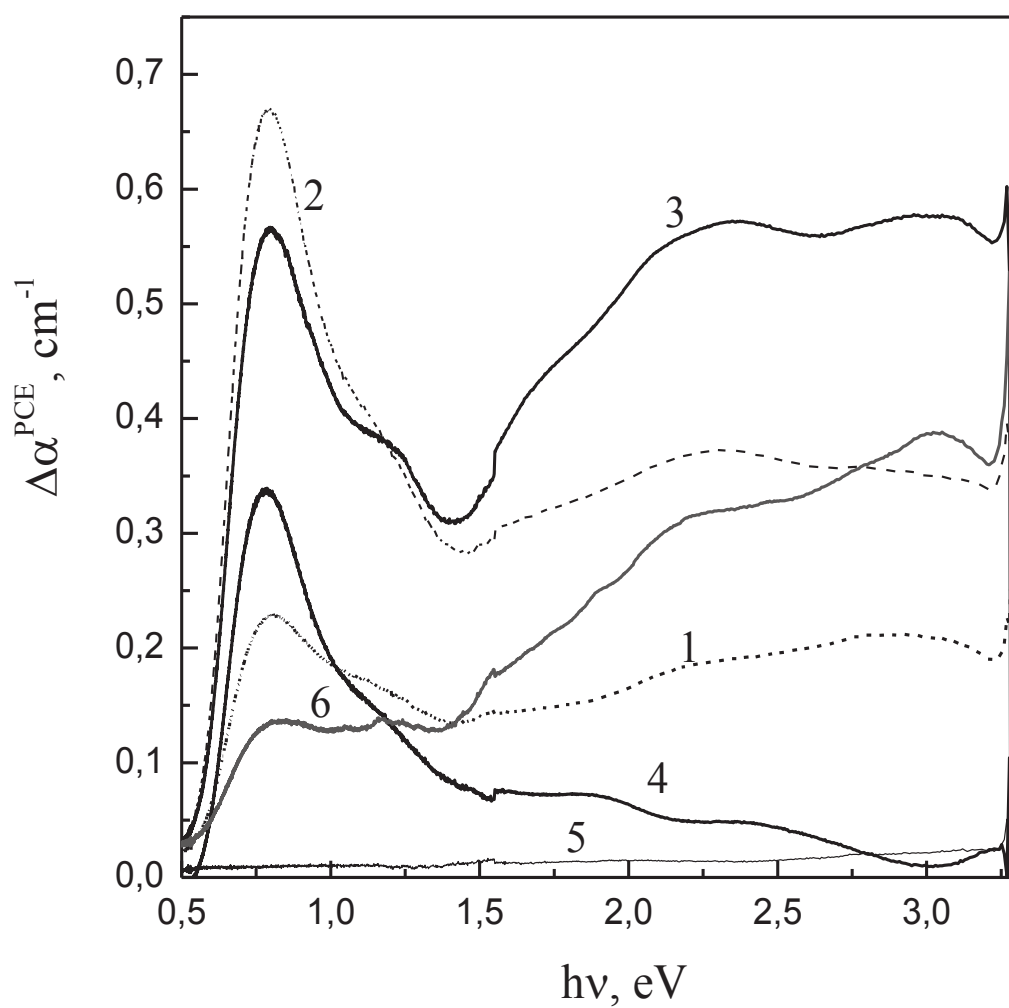


Рис. 4.5. Спектри фотохромного ефекту $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ BSO:Al після опромінення кристалів світлом з енергією квантів $h\nu = 2,2$ eB (1); 2,6 eB (2); 3,3 eB (3); 1,8 eB (4); 0,5 eB (5); 2,6 eB (6)

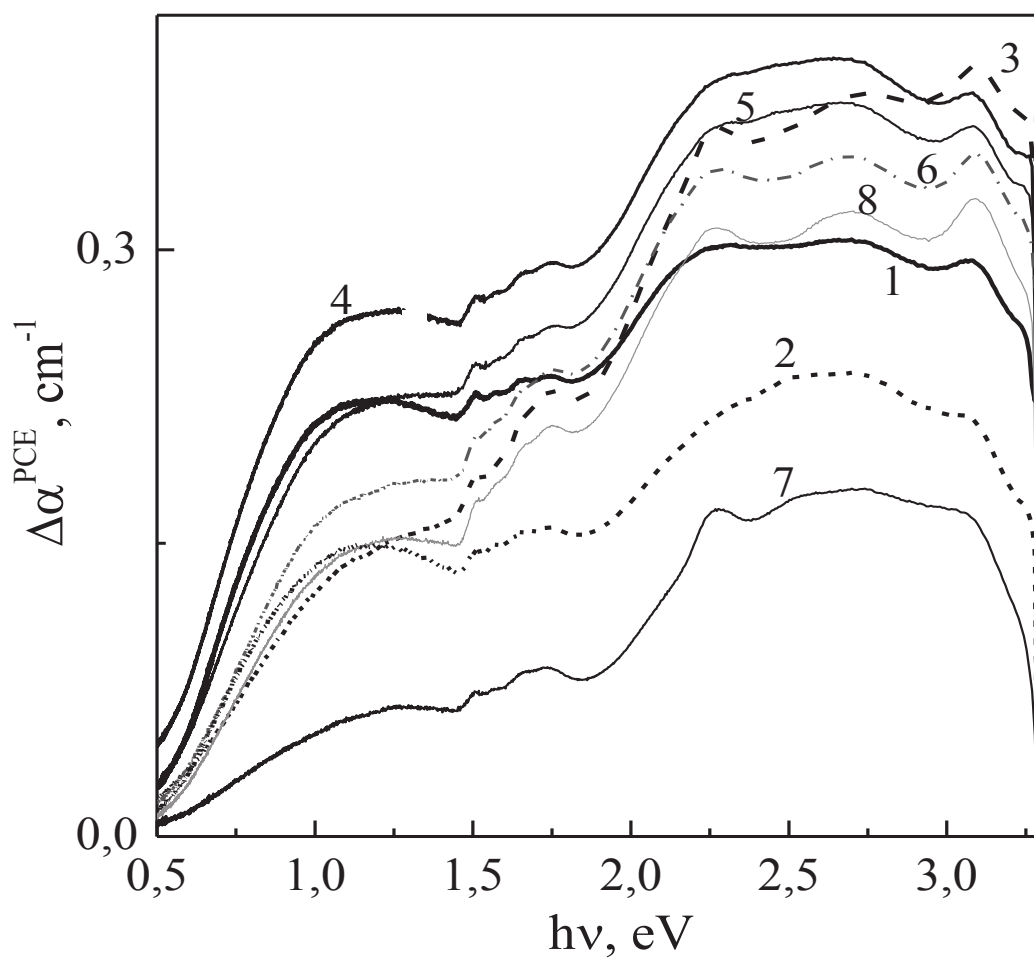


Рис. 4.6. Спектри фотохромного ефекту $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ BSO:Ga після опромінення кристалів світлом з енергією квантів $h\nu = 2,2 \text{ eV}$ (2); $3,3 \text{ eV}$ (3); $2,6 \text{ eV}$ (4); $1,4 \text{ eV}$ (5); 1 eV (6); $0,5 \text{ eV}$ (7); $2,6 \text{ eV}$ (8)

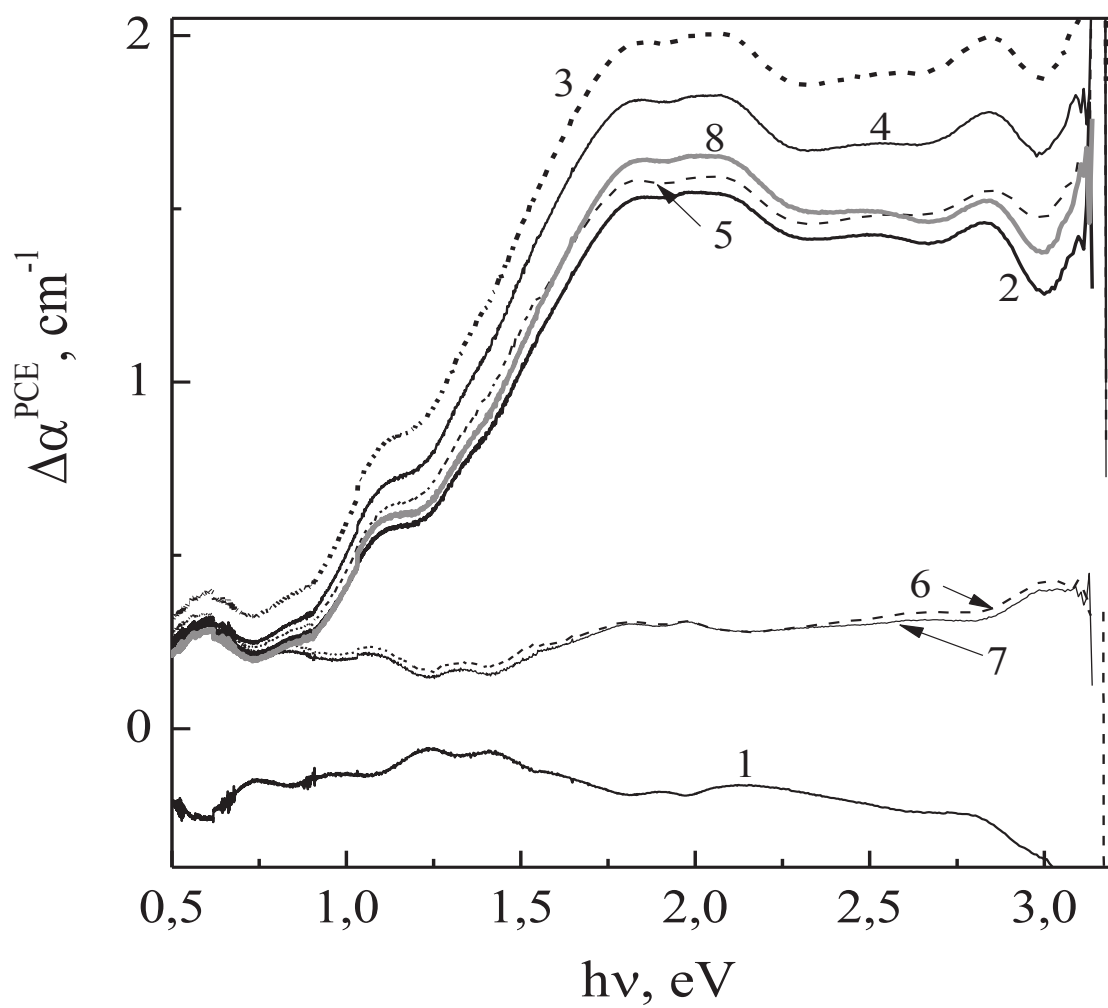


Рис. 4.7. Спектри фотохромного ефекту $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ BSO:Sn після опромінення кристалів світлом з енергією квантів $h\nu = 1,8$ eV (1); 2,2 eV (2); 3,3 eV (3); 1,9 eV (4); 1,4 eV (5); 1 eV (6); 0,5 eV (7); 2,6 eV (8)

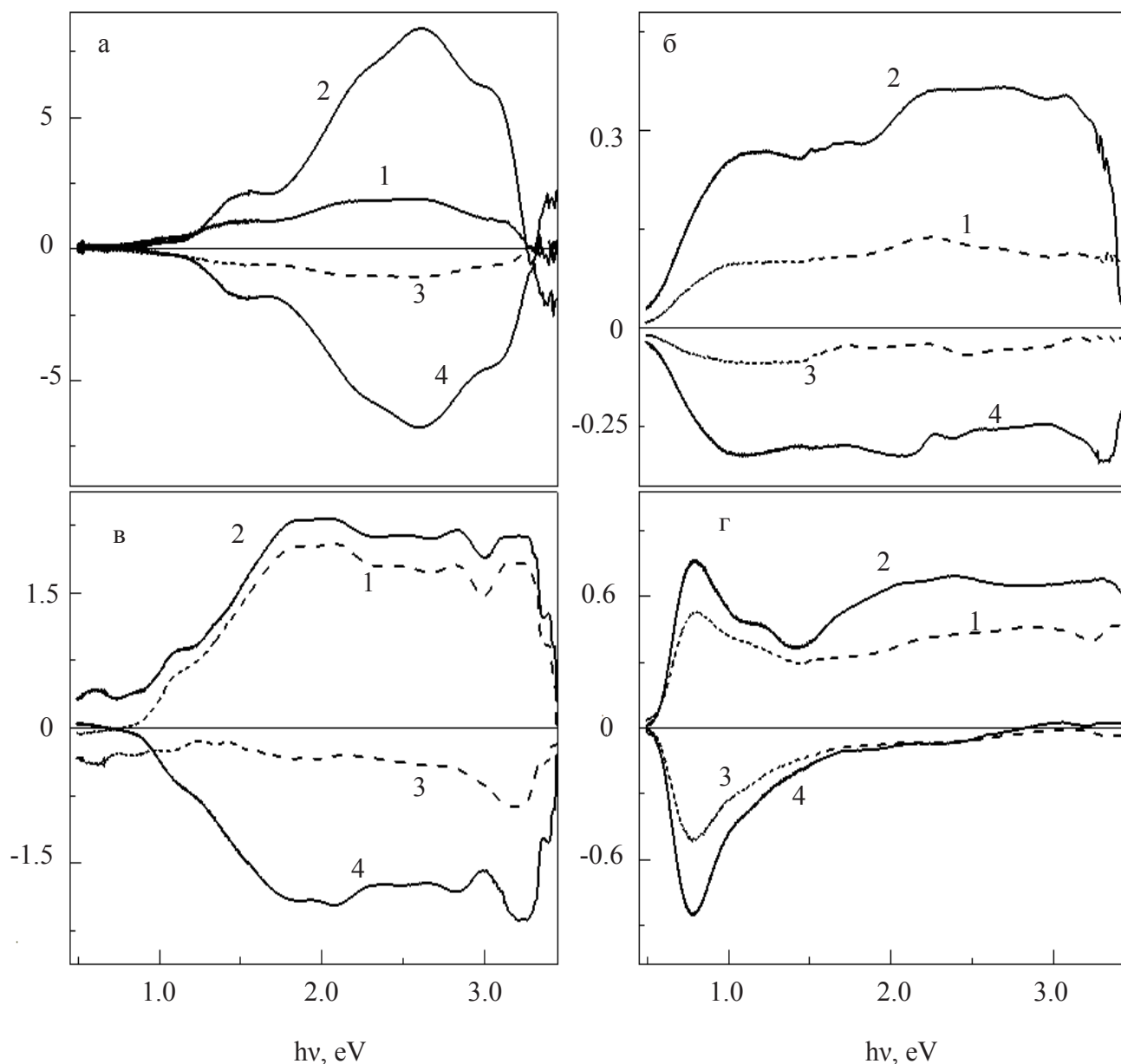


Рис. 4.8. Спектри ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ (1, 2) після опромінення світлом з $h\nu_1 = 2,2$ eB (1); 3,3 (2) eB. Спектри оптичного гасіння ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{Pd}}(h\nu)$ (3, 4) після опромінення світлом з $h\nu_2 = 1,8$ eB (3); 0,5 (4) eB

Вид спектрів істотно залежить від концентрації домішки. Ми встановили, що збільшення вмісту Al веде до ослаблення ФХЕ і трансформації спектрів $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ з посиленням вкладу короткохвильових компонент. В результаті, в кристалах BSO:Al* і BSO:Al** найбільш інтенсивні смуги ФХЕ (C і D) розташовуються в різних областях спектру ($h\nu_{\text{max}} = 0,78$ і 3,12 eB, рис. 4.9), накладаючись на края C і D

смуг стаціонарного поглинання власних дефектів BSO (рис. 3.2, вставка), при цьому спектри ФХЕ нелегованого BSO не містять смуг C і D (рис. 4.8, а). Відмінна від розглянутої нами концентрація Al обумовлює наявність приблизно рівних за інтенсивністю C і D компонент спектра ФХЕ кристалів BSO:Al [61].

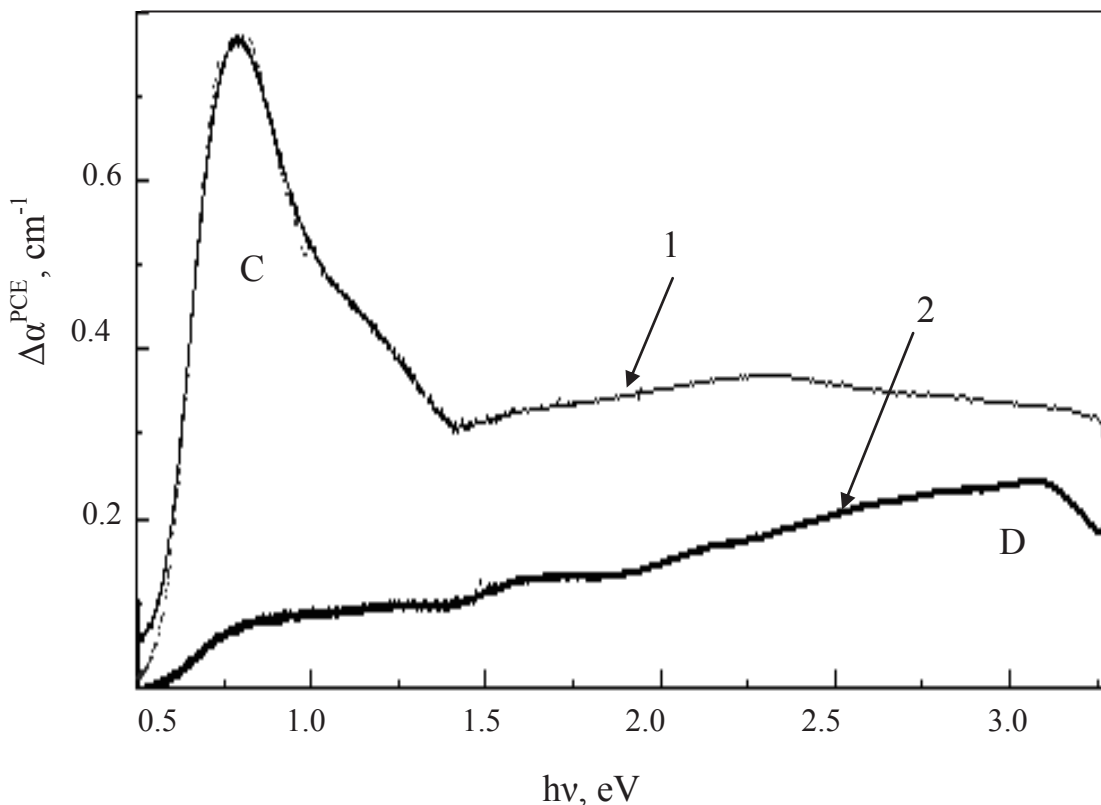


Рис. 4.9. Спектри ФХЕ кристалів BSO:Al* (0,012 мас.%, крива 1) і BSO:Al** (0,046 мас.%, крива 2)

Виявлена певна закономірність зміщення $h\nu_{\max}$ компонент спектра ФХЕ (зменшення значень енергії оптичної активації ${}^0E_a = 0,8; 0,78$ і $0,58$ eV) в ІЧ-області в кристалах BSO:Al, BSO:Ga і BSO:Sn, відповідно, зі збільшенням іонних радіусів і значень головного квантового числа для електронних оболонок Al, Ga і Sn (табл. 4.3).

Таблиця 4.3. Параметри домішкових іонів

характеристика \ іон	іон		
	Sn	Ga	Al
$h\nu_{\max}$, eB	0,58	0,78	0,8
r , Å	0,67	0,62	0,57
n	5	4	3

Така кореляція підтверджує припущення про появу за рахунок цих іонів в забороненій зоні BSO неглибоких акцепторних рівнів в рамках теоретичних уявлень про них як про воднеподібні центри. Як припускають у теорії дрібних рівнів енергія активації E_a наближено оцінюється наступним виразом [110]:

$$E_a \approx \frac{(m^* / m_0) \epsilon_0^2}{n^2 \epsilon^2}, \quad (4.1)$$

де n – головне квантове число, а ϵ_0 – діелектрична проникливість вакуума.

За величиною n слідує збільшення іонного радіусу r . Вираз (4.1) не можна використовувати для точних розрахунків, оскільки в теорії передбачають малу ефективну масу m^* і сферичну форму електронних оболонок іонів, що не виконується для BSO. Однак спрямованість змін чітко спостерігається.

Розкладання обвідних структурованих спектрів ФХЕ на індивідуальні гаусові компоненти за методом Глебовського, показує наявність смуг поглинання спектральне положення яких співпадає зі спектральним положенням основних смуг ФХЕ нелегованого BSO, тобто у ФХЕ беруть участь і власні точкові дефекти BSO. (розділ 2).

Таблиця 4.4. Параметри гаусових компонент

Bi ₁₂ SiO ₂₀ :Sn			Bi ₁₂ SiO ₂₀ :Al			Bi ₁₂ SiO ₂₀ :Ga			Bi ₁₂ SiO ₂₀		
Спектр. полож. (eV)	Напівшир. (eV)	Інтенсивн. (см ⁻¹)	Спектр. полож. (eV)	Напівшир. (eV)	Інтенсивн. (см ⁻¹)	Спектр. полож. (eV)	Напівшир. (eV)	Інтенсивн. (см ⁻¹)	Спектр. полож. (eV)	Напівшир. (eV)	Інтенсивн. (см ⁻¹)
0.58	0.02	0.27	0.8	0.04	0.31	0.78	0.041	0.11	-	-	-
1,07	0,037	0,58	1,17	0,038	0,17	1,09	0,045	0,17	1,05	0,04	0,1
1,35	0,04	0,63	1,52	0,037	0,12	1,45	0,045	0,14	1,36	0,039	0,35
1,57	0,04	1,0	1,74	0,038	0,14	1,6	0,045	0,16	1,55	0,04	0,63
1,83	0,04	1,39	1,95	0,037	0,16	1,86	0,042	0,16	1,8	0,038	0,9
2,1	0,039	1,45	2,14	0,04	0,18	2,12	0,04	0,19	2,12	0,04	1,75
2,36	0,04	1,25	2,39	0,041	0,23	2,37	0,041	0,23	2,37	0,041	2,2
2,62	0,04	1,38	2,71	0,041	0,22	2,68	0,041	0,25	2,53	0,04	3,05
2,87	0,025	1,35	2,92	0,018	0,26	2,88	0,026	0,19	2,9	0,022	0,95
3,09	0,024	1,64	3,16	0,026	0,21	3,1	0,026	0,19	3,08	0,019	1,15
3,2	0,023	1,04	3,37	0,026	0,23	3,26	0,028	0,17	-	-	-

Дослідження функцій збудження ФХЕ від енергій квантів $h\nu_1$ збуджуючого світла $f_1(h\nu_1) = \int_{0,5}^{3,5} \Delta\alpha^{PCE} d h\nu(h\nu_1)$ виявило цікаву особливість. Для всіх досліджених кристалів є "граничне" значення енергії квантів світла $h\nu_1^* \approx 1,8 \div 2,2$ eV (зелене світло). Таке світло збуджує ФХЕ, якщо початковий стан кристала – стаціонарний, і гасить ФХЕ, якщо кристал знаходиться в фотозбудженому стані. Наявність порогового значення енергії $h\nu_1^*$ можна пояснити за допомогою моделі конфігураційних координат (рис. 4.10).

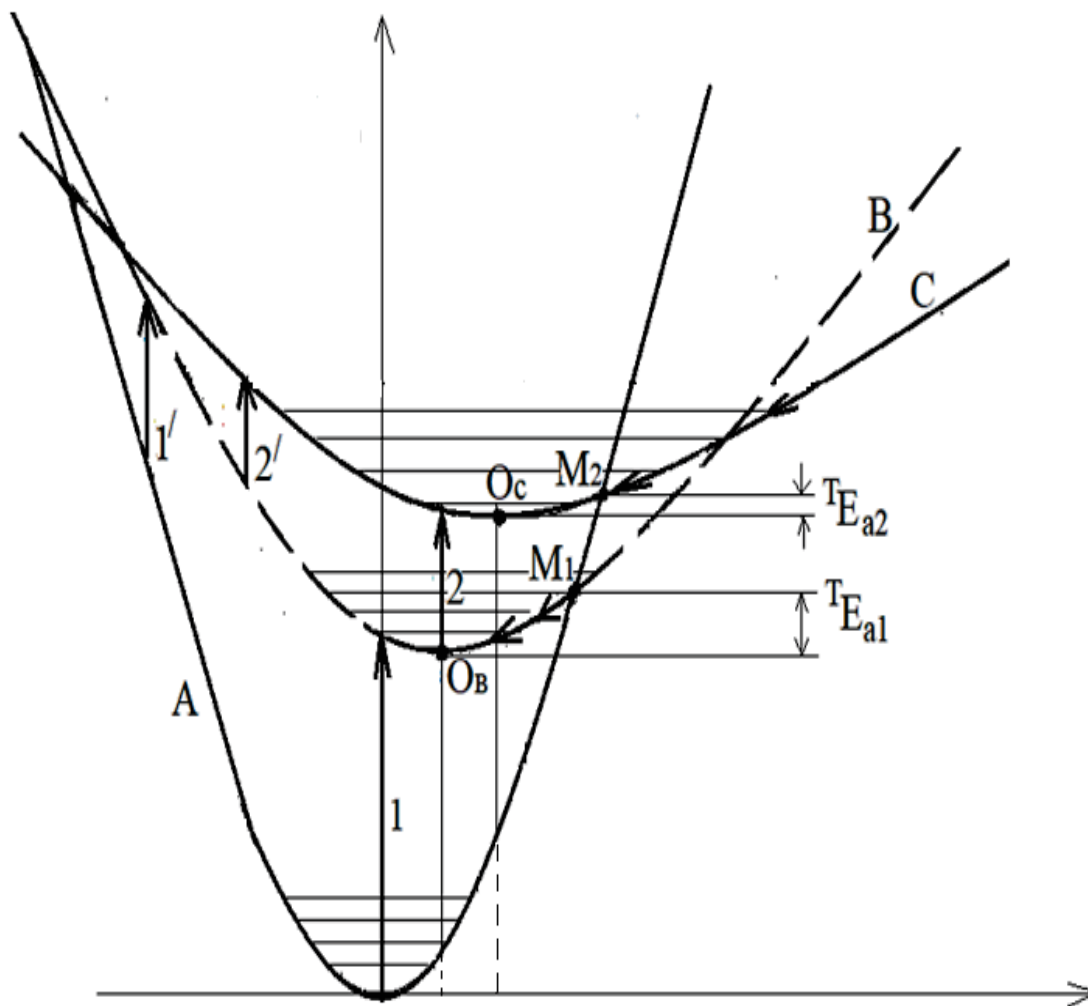


Рис. 4.10. Фотоіндуковане поглинання та його оптичне гасіння в моделі конфігураційних координат

На рис. 4.10. показані потенційні криві (залежності потенційної енергії фотохромних центрів від конфігураційної координати χ) для стаціонарного стану (A), фотоіндукованого стану, що визначає ФХЕ (B), і збудженого стану, що приводить до оптичного гасіння ФХЕ (C). Переходи 1 – 1' відповідають інтервалам енергії U і координаті χ_1 , в якій порушується (збуджується) ФХЕ. Енергетичний інтервал між точкою перетину M_1 і мінімальною енергією (точка O_B) на кривій B визначає енергію термічного гасіння ФХЕ $\Delta^T E_{a1}$, необхідну для активації переходів $B \rightarrow A$. Це відповідає експериментальним даним, які вказують на те, що при нагріванні до кімнатної температури ФХЕ в кристалах BSO:Al, BSO:Ga і BSO:Sn

зникає. Переходи $2 - 2'$ вказують на заповнення електронних станів збудженого стану С, в який фотохромні центри переходять при освітленні світлом з $h\nu \leq h\nu_1^*$. Інтервали $1 - 1'$ і $2 - 2'$ мають однакове граничне значення енергії $h\nu^*$ (переходи $1' i 2$): мінімальне ($1'$) при збудженні ФХЕ і максимальне ($2 = 1'$), що викликає переходи $B \rightarrow C$. Енергетичний інтервал між точкою перетину M_2 кривих С і А і мінімальною енергією (точка O_C) на кривій С визначає енергію термічного гасіння ФХЕ $\Delta^T E_{a2}$ для переходів $C \rightarrow A$. Ситуація, коли $\Delta^T E_{a2} \ll \Delta^T E_{a1}$ означає можливість практично безактиваційних переходів $C \rightarrow A$, тобто оптичне гасіння ФХЕ (переходи 3) при низьких Т (нижче кімнатної). Таким чином, можна припустити, що особливості збудження і гасіння ФХЕ в кристалах BSO:Al, BSO:Ga і BSO:Sn обумовлені внутрішньо центровими електронними переходами в фотохромних центрах. В модель закладено значний зсув кривих зі зміною конфігураційної координати. Зміна координати можлива при значній електрон-фононній взаємодії під час електронних переходів.

Для обговорення результатів візьмемо до уваги, що ФХЕ в нелегованому BSO пов'язаний з «антиструктурними» іонами Bi_{Si}^{3+} , Bi_{Si}^{5+} , що займають позиції іонів Si^{4+} в кисневих тетраедрах. Вони відповідальні, в основному, за жовто-коричнєве забарвлення BSO, глибокі локальні рівні в забороненій зоні, плече оптичного поглинання, примесну фотопровідність в області плеча. ФХЕ обумовлений утворенням центрів $[Bi_{Si}O_4]$ і внутрішньоцентровими оптичними переходами в них [62]. Легуючі іони, наприклад, Al^{3+} входять в кристали BSO, теж заміщуючи іони Si^{4+} і утворюючи діамагнітні центри. Це зумовлює знебарвлення кристалів BSO:Al внаслідок зменшення концентрації пар і, крім того, іони відіграють роль акцепторів, що компенсують власні донорні центри BSO. Відповідно зменшується домішкова фотопровідність [41, 60, 67]. Подібні центри спостерігалися в кристалах кварцу з добавками алюмінію, забезпечуючи їх рожево забарвлення. У даних експериментах видно зв'язок зменшення стаціонарного поглинання і ослаблення ФХЕ зі ступенем компенсації власних дефектів BSO, тобто з вмістом іонів Al^{3+} (рис. 3.2). ФХЕ в кристалах BSO:Al не супроводжується зростанням фотопровідності в області смуг

фотоіндукованого поглинання, отже, механізм поглинання – внутрішньоцентровий. Магнітооптичні дослідження показали, що за С і D смуги ФХЕ відповідальні два види парамагнітних центрів зі значеннями g-фактора (2,01 і 2,05), що залежать від оточення центрів. Значення $g > 2$ вказує на дірковий характер центрів. Центри утворюються під дією квантів світла $h\nu$ за рахунок захоплення іоном дірки р: $\text{Al}_{\text{Si}}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Al}_{\text{Si}}^{3+} + \text{p}$. Дірка делокалізована на 4-х атомах кисню, що займають вершини кисневого тетраедра [27]. Різне співвідношення інтенсивностей С і D смуг в спектрах ФХЕ в кристалах BSO:Al^* і BSO:Al^{**} (рис. 4.9), ймовірно пов'язано з різним співвідношенням концентрації центрів, що відрізняються за величиною g-фактора. Приймаючи до уваги, що електронні переходи в центрах і супроводжуються сильним електрон-фононою взаємодією [27], вважаємо, що спектральне положення смуг внутрішньоцентрового поглинання визначається залежностями потенційної енергії електронів від конфігураційних координат (рис. 4.10). Крім того, центри можуть утворювати асоціати, наприклад, з дефектами BSO, відповідальними за А і В смуги поглинання (вставка на рис. 3.2).

Таким чином, особливості збудження і оптичного гасіння ФХЕ в кристалах BSO:Al , BSO:Ga і BSO:Sn можуть бути обумовлені не лише електронними переходами тиру «домішка – дозволена енергетична зона», а й внутрішньо центровими електронними переходами у комплексних фотохромних центрах. В модель закладено зсув кривих $U(\chi)$ зі значною зміною конфігураційної координати, яка вказує на значну електрон-фононну взаємодію.

РОЗДІЛ 5. ОПТИЧНЕ І ТЕРМІЧНЕ ГАСІННЯ ФОТОХРОМНОГО ЕФЕКТУ В КРИСТАЛАХ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$

До теперішнього часу накопичена інформація про широкі можливості модифікації спектрального розподілу інтенсивності фотоіндукованого поглинання (спектрів ФХЕ) за рахунок легування, ведуться дослідження кінетики зміни параметрів записуваної інформації (розділ 1.5 літературного огляду), проте питанням, пов'язаним зі "стиранням" (гасінням) ФХЕ, увагу практично не приділяли. Відомо лише, що і в чистих, і в легованих кристалах ФХЕ може бути ослаблений (або взагалі стертий) світлом з ближнього інфрачервоного діапазону, або прогріванням до відносно невисоких температур ($T = 300 \div 400 \text{ K}$). У попередньому розділі було показано, що іони Al^{3+} , Ga^{3+} заміщуючи М-катіони (Si^{4+}), грають роль акцепторів, що компенсують донорні рівні, зобов'язані своїм походженням власним точковим дефектам нелегованих кристалів BSO. Стаціонарне оптичне поглинання при цьому різко падає у всьому спектральному діапазоні прозорості BSO. Можна було б припустити, що ФХЕ посилиться за рахунок фотоіндукованих переходів електронів на порожні донорні рівні, проте він виявляється слабкішим, ніж в нелегованому BSO. Крім того, магнітооптичні дослідження показали, що ФХЕ в кристалах $\text{BSO}:\text{Al}$ пов'язаний з утворенням центрів забарвлення, в яких іони Al^{3+} заміщають іони Si^{4+} , а зарядова компенсація здійснюється за рахунок діркових центрів O^- [27].

Таким чином, відкритим залишається питання про співвідношення вкладів в ФХЕ перерозподілу електронів по локальним рівням забороненої зони і утворення фотоіндукованих центрів забарвлення. Корисну інформацію в цьому плані може дати вивчення процесу гасіння ФХЕ.

В даному розділі представлено результати робіт автора по дослідженню процесів оптичного і термічного гасіння ФХЕ в кристалах BSO, легованих Al.

Описання методики проведення експеримента. Кристали BSO:Al були вирощені за методом Чохральського вздовж кристалографічного напрямку [001]. Концентрація Al в кристалах BSO:Al за даними спектрально-емісійного аналізу складала 0,012 мас.%. Зразки готувалися у вигляді набору полірованих пластин товщиною $d = 0,3 \div 5$ мм. Перед дослідженням ФХЕ зразки приводилися в рівноважний стан (розділ 3)

За допомогою спектрофотометра «Cary-4E» при T_0 в діапазоні енергій квантів світла $h\nu = 0,5 \div 3,5$ еВ. Фотоіндуковане стан кристалів порушувалася світлом з енергією квантів $h\nu_1 = 3,3$ еВ. Оптичне гасіння ФХЕ проводилося світлом з енергією квантів з діапазону з $h\nu_2 = 0,5 \div 2,6$ еВ. Джерелом світла була галогенова лампа. Термічне гасіння ФХЕ здійснювалося фракційним прогрівом зразків в діапазоні температур $85 \div 300$ К.

Процедура полягала в наступному. На зразках, приведених в рівноважний стан, вимірювалися спектри стаціонарного пропускання $t^{st}(h\nu)$. Після фотоактивації (20 хв) зразків світлом з $h\nu_1$, що обумовлює виведення електронної підсистеми з рівноваги і досягнення насичення ФХЕ, записувалися спектри фотоіндукованого пропускання $t^{ph}(h\nu)$. Потім проводилося поетапне оптичне гасіння ФХЕ (ОГ ФХЕ) світлом з $h\nu_{2,i} = 0,5; 0,8; 1; 1,4; 1,8$ і $2,6$ еВ. Тривалість освітлення на кожному етапі стирання була однаковою (10 хв). Після кожного етапу записувалися спектри ОГ ФХЕ $t^{Pd}_i(h\nu)$. Термічне гасіння ФХЕ (ТГ ФХЕ) проводилося прогріву до температур $T^h_i = 128, 158, 171, 229, 258$ і 286 К. Температура нагріву через змінювалася лінійно зі швидкістю $0,1 \text{ Кс}^{-1}$, після досягнення заданої величини T^h , зразок охолоджувався до вихідної температури T_0 і прописувалися спектри ТГ ФХЕ $t^{Td}_i(h\nu)$.

Досліджувалися різницеві спектри, що характеризують ефективність ОГ ФХЕ і ТГ ФХЕ: $\Delta\alpha^{Pd}(h\nu) = \alpha^{ph}(h\nu, h\nu_1) - \alpha^{Pd}(h\nu, h\nu_{2,i})$ і $\Delta\alpha^{Td}(h\nu) = \alpha^{ph}(h\nu, h\nu_1) - \alpha^{Td}(h\nu, T^h)$, відповідно, де $\alpha^{ph}(h\nu, h\nu_1)$ – максимальне фотоіндуковане поглинання в кристалах BSO (насичений ФХЕ); $\alpha^{Pd}(h\nu, h\nu_{2,i})$ – поглинання після опромінення світлом з $h\nu_{2,i}$; $\alpha^{Td}(h\nu, T^h)$ – поглинання після прогріву до температури T^h . Крім того, будували

функції ОС ФХЕ $f_1(h\nu_2) = \int_{0.5}^{3.5} \Delta\alpha^{Pd} dh\nu(h\nu_2)$ і ТС ФХЕ $f_2(T^h) = \int_{0.5}^{3.5} \Delta\alpha^{Td} dh\nu(T^h)$ залежності

інтегрального поглинання, що характеризує ОГ ФХЕ та ТГ ФХЕ, від енергії квантів світла $h\nu_2$ і температури T_i , що гасять ФХЕ. Описання розрахунку спектрів поглинання наведено в розділі 2.

Результати і обговорення. Процедура оптичного гасіння ФХЕ дає сімейство спектрів $\Delta\alpha^{Pd}(h\nu, h\nu_2)$, де $h\nu_2$ – енергія квантів світла, що гасить ФХЕ. Інтенсивність спектрів у вьому дослідженому діапазоні монотонно спадає (рис. 5.1). Функція

$$f_2(h\nu_2) = \int_{0.5}^{3.5} \Delta\alpha^{Pd} dh\nu(h\nu_2), \text{ яка визначає зміну інтегрального фотоіндукованого}$$

поглинання, проходить через мінімум при $h\nu_2 \approx 1,4$ еВ, що вказує на можливу реверсивність ФХЕ. Подальші дослідження вказують на повне відновлення вихідних спектрів поглинання зі збереженням їх структури (рис. 4.1, а, б, в, г, криві 4).

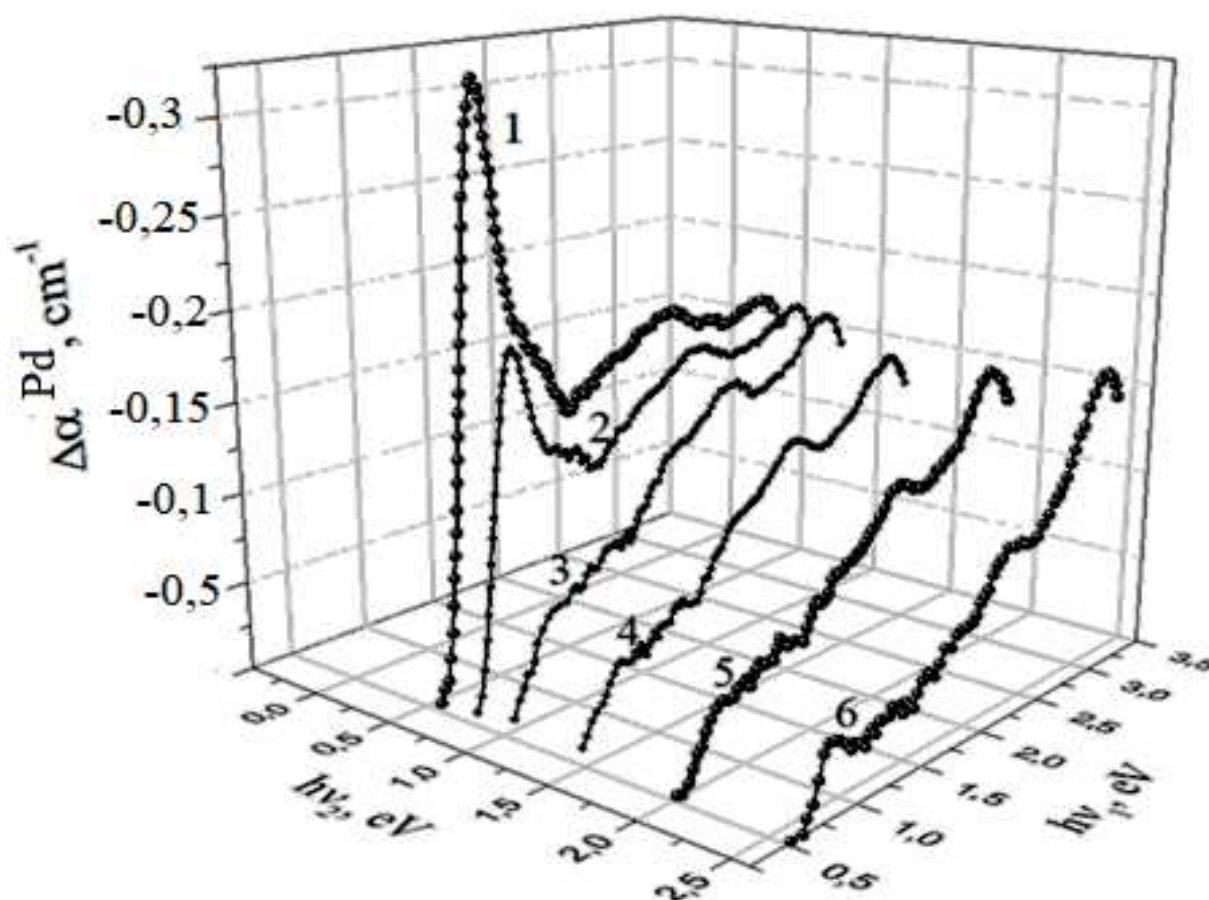


Рис. 5.1. Спектри ОГ ФХЕ, яке було отримано при опроміненні кристалів світлом з $h\nu_{2,i} = 0,5$ еВ (1); 0,8 еВ (2); 1 еВ (3); 1,4 еВ (4); 1,8 еВ (5) і 2,6 (6) еВ

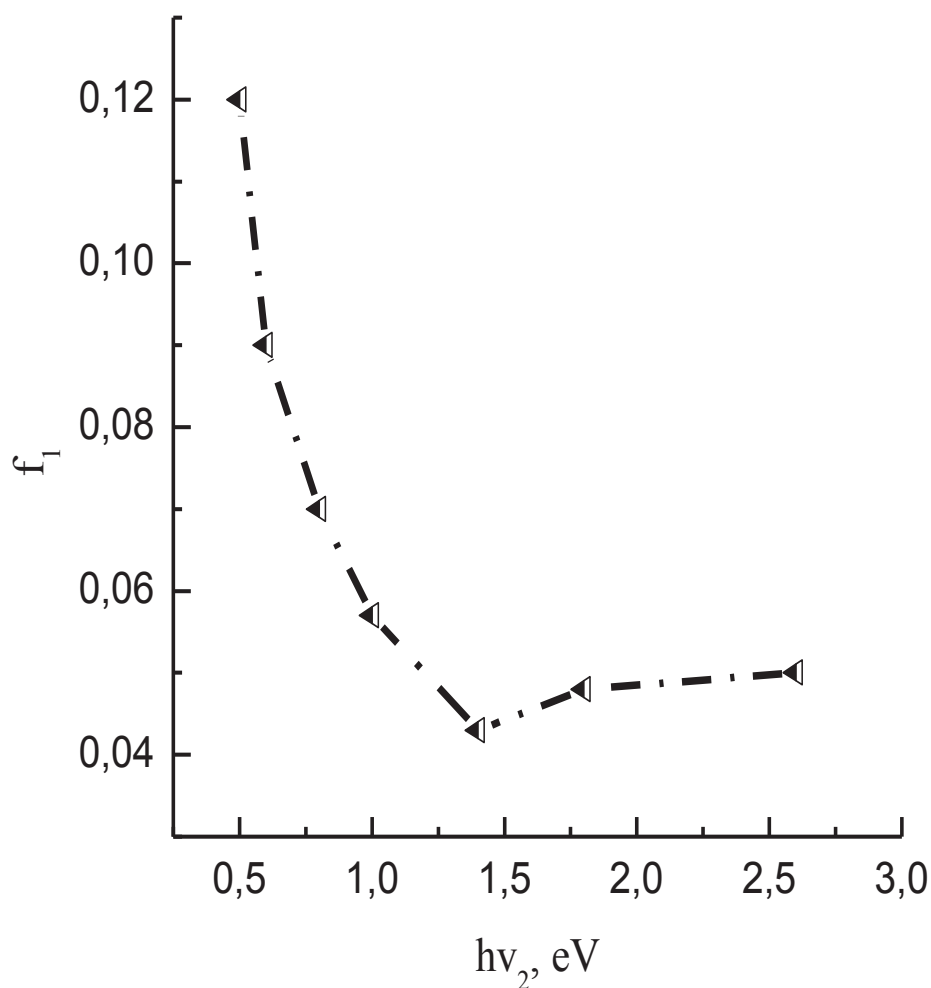


Рис. 5.2. Функція ОГ ФХЕ $f_1(h\nu_2)$. Залежність інтегрального фотоіндукованого поглинання від $h\nu_2$

Процедура ТГ ФХЕ дає сімейство спектрів $\Delta\alpha^{Td}(h\nu, T^h)$, де T^h – температура нагрівання (рис. 5.3). Функція ТГ ФХЕ $f_2(T^h) = \int_{0.5}^{3.5} \Delta\alpha^{Td} dh\nu(T^h)$, що характеризує зміну інтегрального фотоіндукованого поглинання, проходить через максимуми при $T^h = 171$ і 258 К (рис. 5.4). Інтенсивність компонент спектрів $\Delta\alpha^{Td}(h\nu, T^h)$ для А- і В-діапазонів різні. Для А-діапазону з ростом T^h вони проходять через мінімуми при $T^h = 152$ і 208 К, що вказує на зміну ТГ ФХЕ на збудження термохромного ефекту (ТХЕ). Подальше охолодження зразка до T_0 створює умови для нового збудження ФХЕ, тобто ТГ ФХЕ не прибирає здатність матеріалу до ФХЕ.

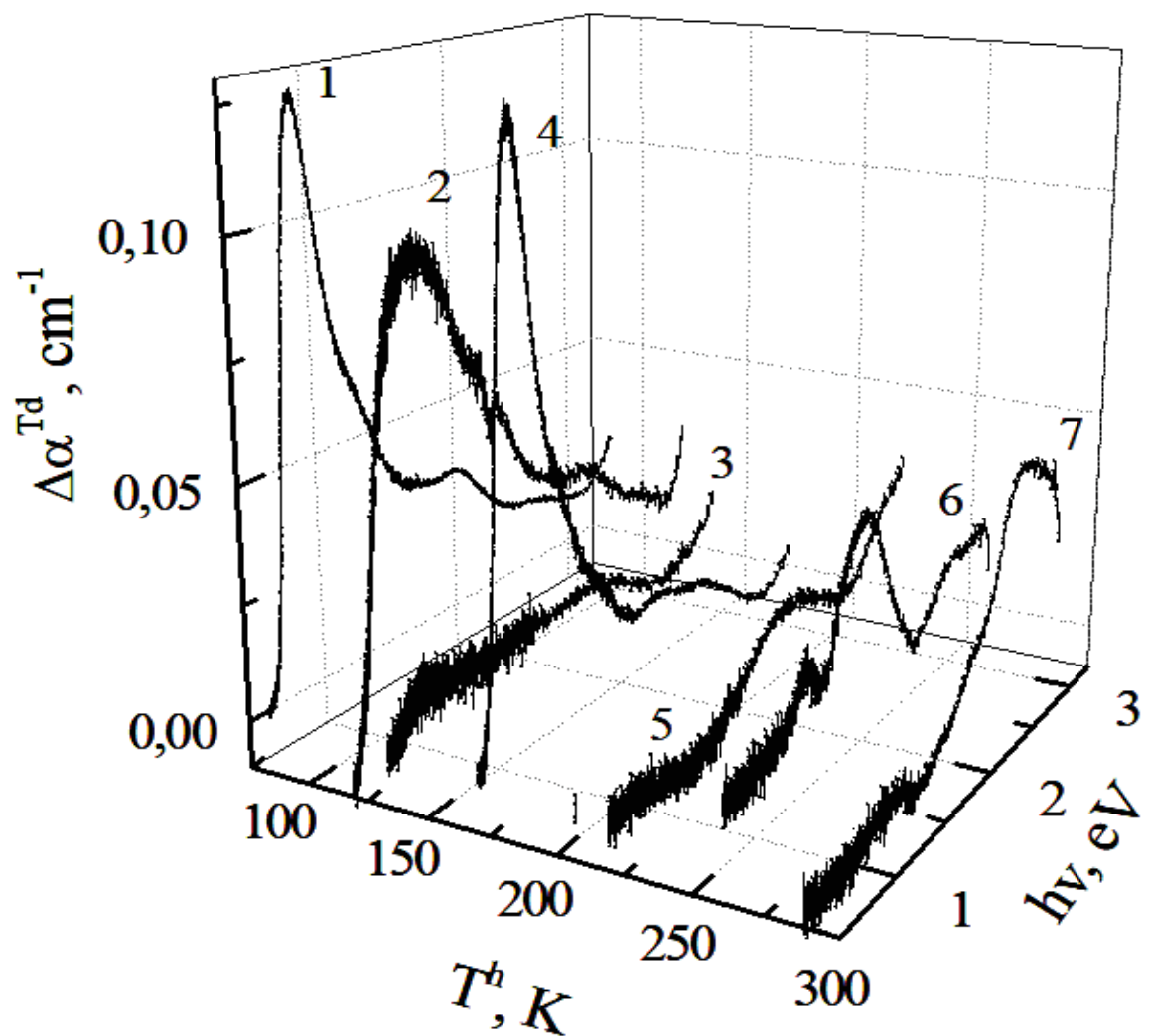


Рис. 5.3. Спектри ФХЕ після опромінення кристалів світлом з $h\nu \approx 3,3$ еВ (1); спектри ТС ФХЕ, отримано після нагрівання до $T^h = 128$ (2), 158 (3), 171 (4), 229 (5), 258 (6) і 286 (7) К

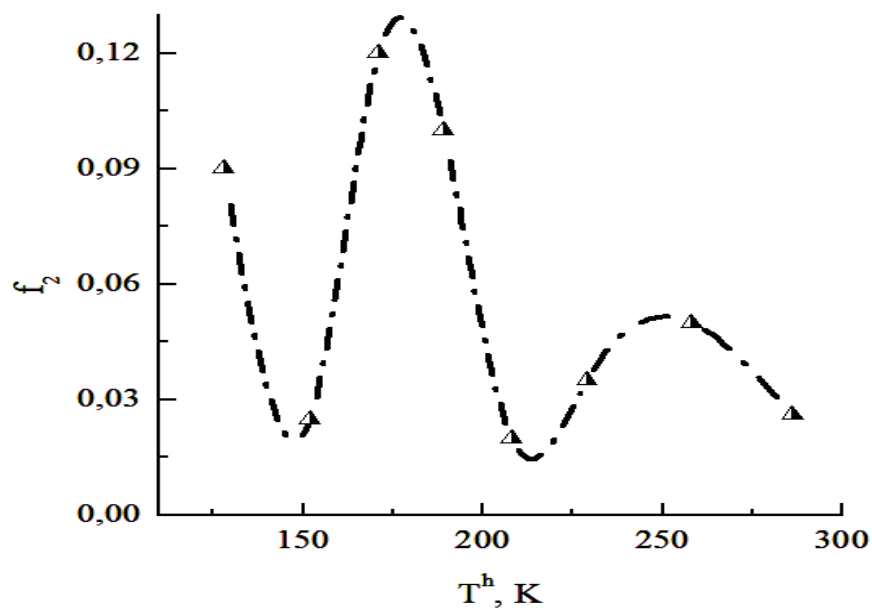


Рис. 5.4. Функція ТС ФХЕ $f_2(T^h)$. Залежність інтегрального фотоіндукованого поглинання від T^h

Отримані результати однозначно вказують на наявність щонайменше двох типів центрів, відповідальних за ФХЕ. Для пояснення особливостей процесів ОГ ФХЕ і ТГ ФХЕ використовуємо зонну модель (рис. 5.5) на прикладі кристалів BSO:Al, де іони Al^{3+} , заміщаючи іони Si^{4+} в центрах кисневих тетраедрів, утворюють центри Al^{3+}_{Si} , які відіграють роль акцепторів.

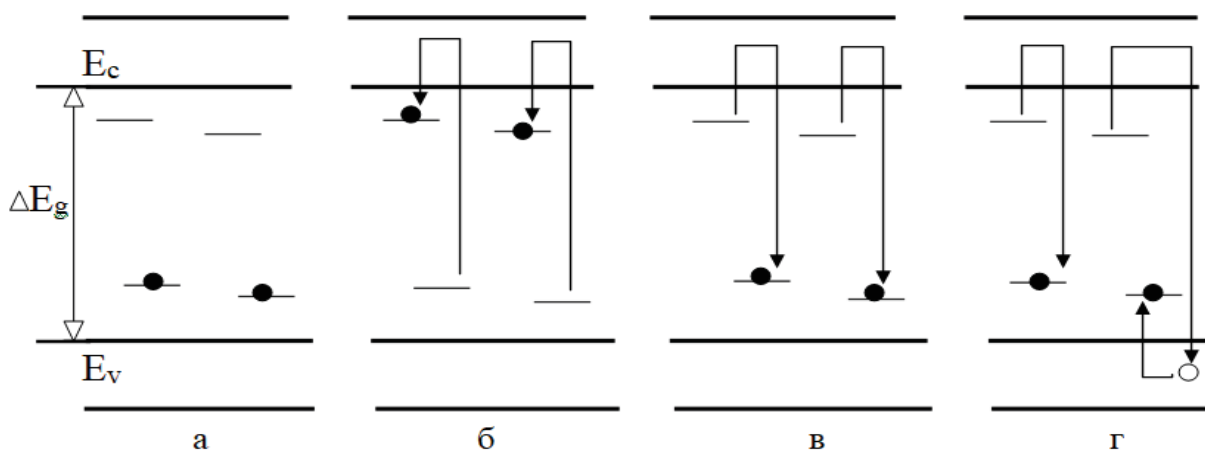


Рис. 5.5. а – вихідний стаціонарний стан (іонізовані акцептори та донори); б – фотоіонізація з появою ФХЕ (заповнення донорів, нейтралізація акцепторів); в – оптичне гасіння ФХЕ; г – термічне гасіння ФХЕ

У розділі 3 було показано, що просвітлення (знебарвлення) 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+} ($\text{Bi}^{5+}_{\text{Si}}$). Іншим типом дефектів можуть бути глибокі донорні центри, наприклад, іони кисню O^{2-} . Тоді у стаціонарному стані кристали BSO:Al містять іонізовані акцептори і неіонізовані донори (рис. 5.5, а). При фотоактивації з виникненням ФХЕ електрони, залишаючи акцепторні рівні, переходять на дрібні донори, глибокі донори O^{2-} іонізуються, втрачаючи один електрон, вони перетворюються в F-центри O^- (рис. 5.5, б). Взаємодіючи з $\text{Al}^{3+}_{\text{Si}}$ вони утворюють парамагнітні центри $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$, які були виявлені магнітооптичними методами (розділ 4). ОГ ФХЕ означає повернення під дією квантів світла з енергією меншою, ніж необхідно для збудження ФХЕ, електронів з дрібних донорних рівнів на акцепторні, а також захоплення F-центрами електронів з перетворенням в нейтральні глибокі донорні центри O^{2-} (рис. 5.5, в). ТГ ФХЕ аналогічним чином забезпечує термоіонізація акцепторів через зону провідності і нейтралізацію глибоких донорів електронами з валентної зони (рис. 5.5, г). Отже, механізми оптичного і термічного гасіння ФХЕ відрізняються.

Таким чином, особливості процесів ОГ ФХЕ і ТГ ФХЕ вказують на наявність двох типів центрів, відповідальних за ФХЕ: глибоких не іонізованих дво зарядних донорів та іонізованих акцепторів. В початковому стаціонарному стані вони проявляють себе лише в оптичному поглинанні на краю фундаментального поглинання, при збудженні ФХЕ відбувається іонізація донорів і нейтралізація донорів з утворенням центрів (внутрішньоцентрові переходи в них формують спектри ФХЕ) і заповненням мілких донорів поблизу зони провідності кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}\text{:Al}$. ОГ ФХЕ визначається іонізацією світлом з $h\nu_1 = 0,5 \div 2,6$ еВ мілких донорів, а ТГ ФХЕ – іонізацією акцепторів і нейтралізацією глибоких донорів за рахунок термоактивованих переходів з валентної зони.

РОЗДІЛ 6. КІНЕТИКА ЗБУДЖЕННЯ ФОТОХРОМНОГО ЕФЕКТУ В КРИСТАЛАХ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$

З літературного огляду відомо, що оптичні та електрофізичні властивості ВМО чутливі до зовнішніх впливів. Це проявляється, зокрема, як фотохромний ефект і нестійкість ряду властивостей. Відома нестабільність фототоку, осциляції темного струму і оптичного поглинання після імпульсного освітлення, нестационарність фото-ЕРС, осциляції дифракційної ефективності та немонотонність часових залежностей характеристик голографічного запису та/або зчитування інформації [76]. Виявлено вплив домішок Cu, Al, Mn і Ni на нестационарність електрооптичних явищ [80], немонотонність кінетики запису і руйнування (при зчитуванні) об'ємних голограм в кристалах ВМО [81]. Таким чином, вплив легування на нестійкість властивостей може змінити або додати нові функціональні можливості кристалів ВМО як оптично реверсивним середовищах, однак це питання недостатньо вивчалось.

У даному розділі на прикладі кристалів $\text{BSO}:\text{Al}$ досліджено особливості кінетики формування та релаксації ФХЕ при імпульсному режимі його збудження. Досліджувалися кристали $\text{BSO}:\text{Al}$ двох концентрацій. За даними спектрально-емісійного аналізу концентрація алюмінію становила 0,012 і 0,046 мас.% (кристали $\text{BSO}:\text{Al}^*$ і $\text{BSO}:\text{Al}^{**}$, відповідно). Зразки $\text{BSO}:\text{Al}^*$ і $\text{BSO}:\text{Al}^{**}$ мали товщину $d = 0,4, 3,6$ і $7,2$ мм. За допомогою спектрофотометра «Cary-5E» в діапазоні $\nu = 4000 \div 28000 \text{ см}^{-1}$ при $T_0 = 85 \text{ К}$ вимірювалися спектри стаціонарного оптичного пропускання $t^{\text{st}}(\nu)$ і пропускання $t^{\text{ph}}(\nu, t^*)$ після дії фотоактивації, де t^* – сумарна тривалість (доза) фотоактивації. Фотоіндукований стан (ФХЕ) формувався імпульсами УФ ($h\nu_1 = 3,3 \text{ еВ}$) і синього ($h\nu_2 = 2,73 \text{ еВ}$) світла. Тривалість імпульсів становила $\Delta t^* = 2$ сек на початковому етапі формування ФХЕ, $\Delta t^* = 10$ і 20 сек на наступних етапах. Спектри $t^{\text{ph}}(\nu, t^*)$ записувалися в проміжках між імпульсами світла. Після насичення ФХЕ вивчалася його релаксація (руйнування) при T_0 – залежно $t^{\text{r}}(t, \nu_{\text{max},i})$, де t – поточний час, $\nu_{\text{max},i}$ – спектральне положення i -тої смуги

фотоіндукованого поглинання. Умови релаксації ФХЕ змінювалися короткочасним прогріванням зразків до температур $T_1 = 170$ і $T_2 = 230$ К з поверненням до температури T_0 .

Досліджувалися відповідні спектрами пропускання спектри стаціонарного поглинання $\alpha^{st}(h\nu)$, поглинання після фотоактивації $\alpha^{ph}(h\nu, t^*)$, релаксації поглинання після фотоактивації $\alpha^{ph}(t, h\nu_{max,i})$, а також різницеві спектри, що характеризують зміну фотоіндукованого поглинання $\Delta\alpha^{ph}$ в результаті збудження і релаксації ФХЕ: $\Delta\alpha^{ph}(h\nu, t^*) = \alpha^{ph}(h\nu, t^*) - \alpha^{st}(h\nu)$ і $\Delta\alpha^r(t, h\nu_{max,i}) = \alpha^{ph}_{max}(h\nu_{max,i}) - \alpha^{ph}(t, h\nu_{max,i})$, відповідно, де $\alpha^{ph}_{max}(h\nu_{max,i})$ – максимальне поглинання в і-тих смугах спектрів $\Delta\alpha^{ph}(h\nu, t_s^*)$ насиченого ФХЕ, t_s^* – час (доза), необхідна для насичення ФХЕ. Спектри поглинання розраховувалися за методикою, описаною в розділі 2. З параметричних залежностей $\Delta\alpha^{ph}(h\nu, t_s^*)$ були отримані кінетичні (дозові) залежності формування ФХЕ: $\Delta\alpha^{ph}(t^*, h\nu_{max,i}) = \alpha^{ph}(t^*, h\nu_{max,i}) - \alpha^{st}(h\nu_{max,i})$.

Результати і обговорення. Встановлено, що на початковому етапі формування ФХЕ має місце нестійкість спектрального розподілу ненасиченого фотоіндукованого поглинання $\Delta\alpha^{ph}(h\nu, t^*)$, коли в одному і тому ж спектральному діапазоні збільшення поглинання змінюється його зменшенням, потім знову – збільшенням у міру збільшення часу t^* (дозы) фотоактивації (рис. 6.1).

Кінетика формування ФХЕ представлена часовими (дозовими) залежностями $\Delta\alpha^{ph}(t^*)$ для С і D смуг спектрів ФХЕ (рис. 6.2, а, б, відповідно). Наближено кінетичні (дозові) залежності інтенсивності ФХЕ описуються виразом $\Delta\alpha^{ph}(t^*) = \Delta\alpha^{ph}_{max} \times [1 - \exp(-t^*/\tau_1)]$, де τ_1 – константа (табл. 6.1).

Нестійкість кінетики проявляється на початкових етапах формування спектрів ФХЕ у вигляді осциляцій кінетичних кривих $\Delta\alpha^{ph}(t^*)$. Залежності $\Delta\alpha^{ph}(t^*)$ для С і D (з $h\nu = 0,5 \div 1,25$ і $1,75 \div 3,3$ еВ) смуг демонструють загасаючий характер осциляцій (рис. 6.1). Вид кінетичних кривих, значення τ_1 , глибина і тривалість загасання осциляції різні для кристалів BSO:Al* і BSO:Al**, смуг С і D, а також залежать від енергії квантів фотоактивації.

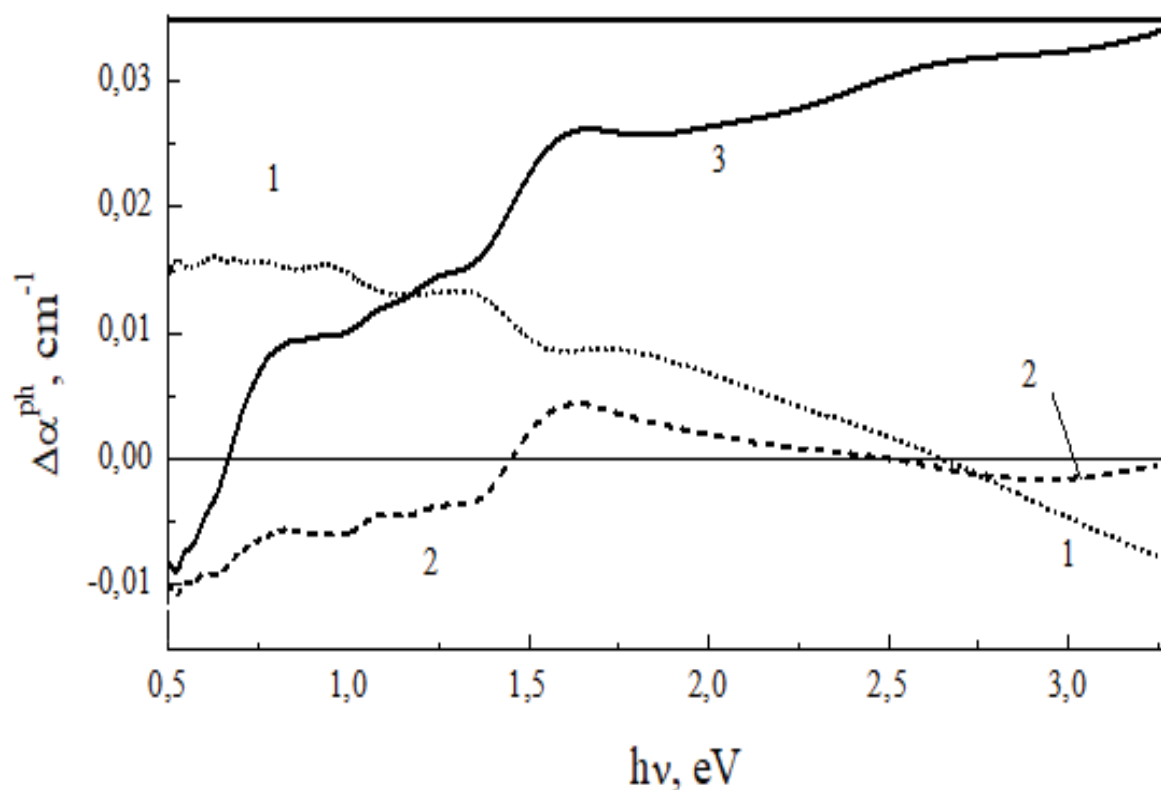


Рис. 6.1. Спектри ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{ph}}(h\nu, t^*)$ на початковій стадії його формування ($t^* = 2, 140, 400$ сек (1, 2, 3 відповідно) для кристалів BSO:Al** після фотоактивації світлом з $h\nu_1$

Таблиця 6.1. Характеристики процесів формування та релаксації ФХЕ

Процес		Формування ФХЕ		Релаксація ФХЕ	
		$h\nu_1$, eB	$h\nu_2$, eB		
		3,3	2,73		
Кристал	Смуга поглинання в спектрах ФХЕ	τ_1 , сек	τ_1 , сек	$\tau_2^{\prime}$, сек	$\tau_2^{\prime\prime}$, сек
BSO:Al*	C	1977	156	-	-
	D	1992	154	-	-
BSO:Al**	C	1066	90	420	1250
	D	1295	110	400	1000

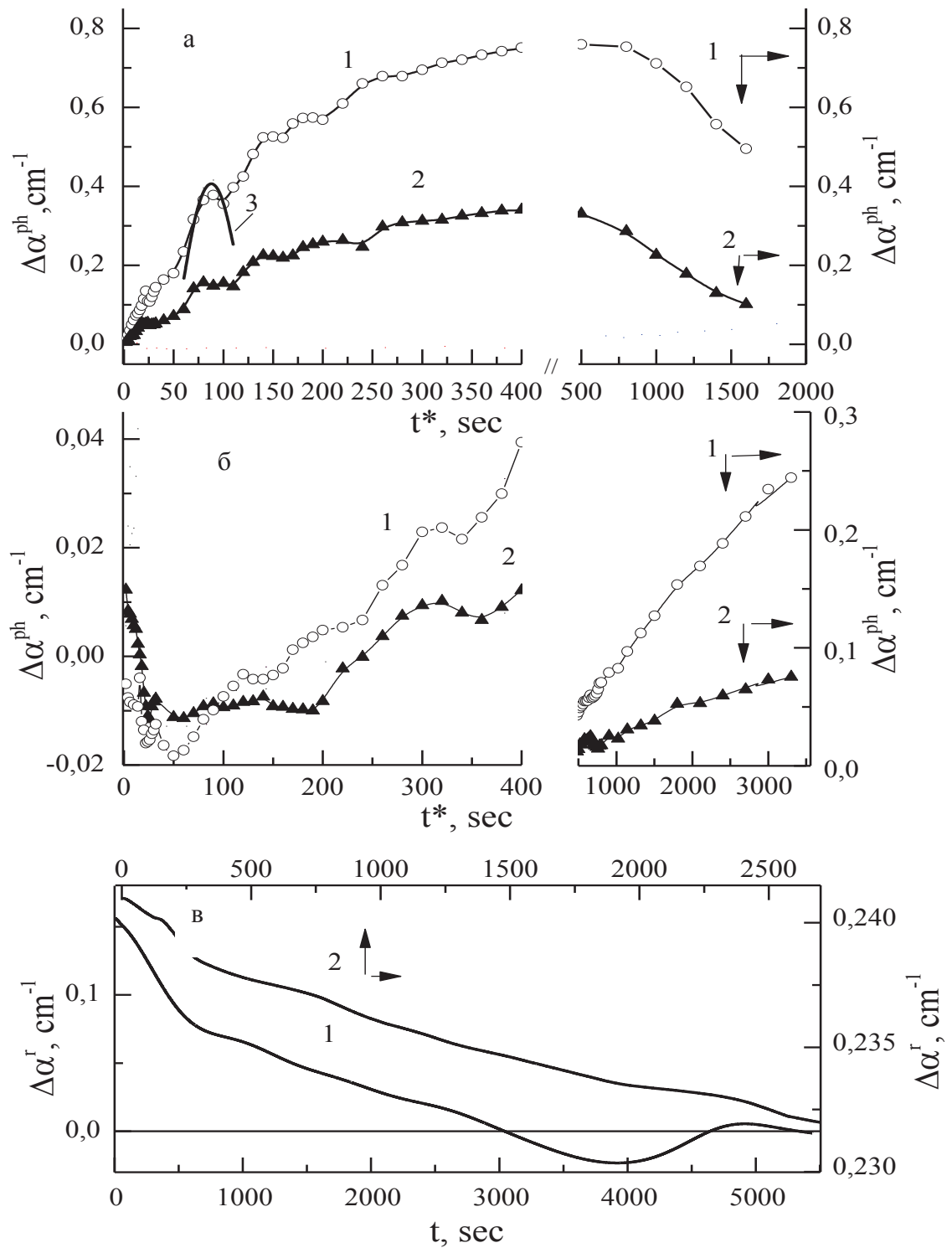


Рис. 6.2. Кінетичні залежності ФХЭ $\Delta\alpha^{\text{ph}}(t^*, h\nu_{\text{max},i})$ (а, б) і релаксації ФХЭ $\Delta\alpha^{\text{r}}(t, h\nu_{\text{max},i})$ (в) в полосах фотоіндукованого поглинання з $h\nu_{\text{max}1} = 0,78$ еВ (а, 1; б, 2, в, 1) і $h\nu_{\text{max}2} = 3,12$ еВ (а, 2; в, 2) для кристалів BSO:Al* (а) і BSO:Al** (б, в). Апроксимація

проходження через максимум кінетичної залежності ФХЭ $\Delta\alpha^{ph}(t^*)$ в полосі з $h\nu_{max1} = 0,78$ eV (а, 3)

Релаксація ФХЕ при $T_0 = 85$ К для D смуг спектра ФХЕ незначна: спадання фотоіндукованого поглинання протягом 45 хв не перевищує 3,5% від $\Delta\alpha^{ph}_{max}$, тоді як С смуга повністю зникає. Спадання описується залежностями $\Delta\alpha^r(t) \sim \Delta\alpha^{ph}_{max} \exp(-t/\tau_2)$. Вони мають швидку і повільну компоненти з часом релаксації τ_2' і τ_2'' , які значно менше значень τ_1 для залежностей $\Delta\alpha^{ph}(t^*)$, що характеризують формування ФХЕ. Релаксаційні криві немонотонні, мають ділянки проходження через максимум і зміни знака величини $\Delta\alpha^r(t)$, що вказує на відновлення фотохромних центрів (рис. 6.2, в). Після прогріву до T_1 поглинання частково відновлюється, час релаксації τ_2 зменшується. Прогрів до T_2 повністю «стирає» ФХЕ і викликає деяке збільшення поглинання.

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 – внутрішньо центровий. Магнітооптичні дослідження показали, що за С і D смуги ФХЕ відповідальні два види парамагнітних центрів $[Al_{Si}O_4]^0$ зі значеннями g-фактора 2,01 і 2,05, відповідно, що залежать від оточення центрів. Значення $g > 2$ вказує на дірковий характер центрів. Центри утворюються під дією квантів світла $h\nu$ за рахунок захоплення іоном Al_{Si}^{3+} дірки p: $Al_{Si}^{3+} + h\nu \rightarrow Al_{Si}^{3+} + p$. Дірка делокалізована на 4-х атомах кисню, що займають вершини кисневого тетраедра.

Приймаючи до уваги, що електронні переходи в центрах $[Al_{Si}O_4]^0$ і $[Al_{Si}O_4]^-$ супроводжуються сильною електрон-фононою взаємодією, вважаємо, що спектральне положення смуг внутрішньо центрального поглинання визначається залежностями потенціальної енергії електронів від конфігураційних координат. Крім того, центри можуть утворювати асоціати, наприклад, з дефектами BSO. Термічна іонізація акцепторів у вигляді іонів $Al_{Si}^{3+} + p$ за рахунок електронів валентної зони забезпечує стирання ФХЕ.

Для пояснення нестійкості властивостей і осцилюючих кінетичних залежностей характеристик процесів, пов'язаних з перенесенням заряду в чистих і легованих кристалах ВМО до теперішнього часу запропоновані різні моделі перезарядки пасток забороненої зони фотоіндукованими або інжекткованими носіями заряду в умовах просторово неоднорідного оптичного поглинання [11]. Осциляції фототока пов'язують також з коливаннями пьезонапруги [3]. Коливання оптичного поглинання в кристалах BSO описуються 2-х рівневої моделлю локальних центрів з урахуванням конкуренції процесів рекомбінації і захоплення електронів на пастки.

Для кристалів BSO:Al можна пояснити осциляції фотоіндукованого поглинання конкуренцією процесів утворення і розпаду центрів $[Al_{Si}O_4]^0$. Тоді кожне проходження фотоіндукованого поглинання через максимум пов'язано зі зміною концентрації центрів $[Al_{Si}O_4]^+$, яке описується рівнянням:

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\gamma_1 N_1(t) + \gamma_2 N_{01} \exp\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (6.1)$$

де γ_1 і γ_2 – коефіцієнти, що характеризують, відповідно, зменшення концентрації центрів (за рахунок захоплення дірки і утворення центрів $[Al_{Si}O_4]^0$) і відновлення їх концентрації (за рахунок розпаду центрів $[Al_{Si}O_4]^0$), N_{01} і $N_1(t)$ – початкова і поточна концентрація центрів $[Al_{Si}O_4]^+$, τ – час релаксації.

Фотоіндуковане поглинання $\Delta\alpha^{ph}(t) \sim \sigma N_2$ визначається концентрацією N_2 центрів ($N_2 = N_{01} - N_1$) і перетином захоплення електронів σ . Вирішуючи рівняння (6.1), отримуємо рівняння для N_2 :

$$N_2(t) = N_{01} \left[1 - \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2 + \tau^{-1}} \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) + C \exp(-pt) \right) \right], \quad (6.2)$$

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 (6.2) з параметрами $N_{01} = 1,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\tau = 150 \text{ сек}$, $\gamma_1 = 0,57 \text{ сек}^{-1}$, $\gamma_2 = 0,123 \text{ сек}^{-1}$, $C = 9 \times 10^{-3}$, $p = 3 \times 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$, отримуємо задовільний

опис одного з коливань фотоіндукованого поглинання, які спостерігалися експериментально (крива 3, рис. 6.1, а).

Отже, в даному розділі представлені результати досліджень кінетики формування ФХЕ в кристалах BSO:Al в імпульсному режимі його збудження, виконаних автором спільно з наковим керівником. Основні результати полягають в наступному:

1. Нестійкість фотоіндукованого поглинання в кристалах BSO:Al проявляється як спектральний перерозподіл і осцилюючі кінетичні залежності його інтенсивності в процесі формування спектра ФХЕ.

2. Глибина осциляцій і тривалість їх загасання залежать від змісту Al в кристалах BSO:Al, енергії квантів фотоактивації і спектрального положення смуг фотоіндукованого поглинання.

3. Особливістю релаксації ФХЕ є немонотонність релаксаційних кривих, що характеризують руйнування фотохромних центрів, і самовільне відновлення центрів після їх руйнування.

4. Нестійкість фотоіндукованого поглинання і осцилюючий характер кривих $\Delta\alpha^{\text{ph}}(t)$ можна пояснити конкуренцією процесів накопичення і руйнування фотохромних центрів $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}]^0$.

РОЗДІЛ 7. ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КРИСТАЛІВ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

У розділі 1 літературного огляду наведено приклади використання кристалів BSO у якості функціонального середовища для пристроїв запису, обробки та зберігання оптичної інформації. У роботі цих пристроїв важливу роль відіграють процеси фотогенерації електронів, їх розподіл по локальним рівням забороненої зони, а також утворення фотоіндукованих центрів забарвлення. У розділі 1.3 було показано, що локальні рівні забороненої зони обумовлені власними точковими дефектами (центрами) BSO. Структура дрібних рівнів в забороненій зоні (з енергією термічної активації $^1E_a \leq 1,3$ eV), відповідальних за прилипання і захоплення носіїв заряду (електронів), детально вивчена методами термоактиваційної спектроскопії і є досить складною [26]. Наявність глибоких рівнів (з енергією оптичної активації $^0E_a \approx 2,6 \div 3,0$ eV) вказують спектральні дослідження фотопровідності і оптичного поглинання BSO. Ці рівні відповідальні за генерацію електронів, що забезпечує високу "домішкову" фотопровідність і "плече" поглинання поблизу краю фундаментального поглинання BSO [67–69]. Магнітооптичні дослідження і вивчення ФХЕ дозволяють стверджувати, що внесок в плече поглинання вносять також внутрішньоцентрові переходи в комплексах Bi-O [27]. У той же час в силенітах спостерігаються ефекти (термічна активація і гасіння фотопровідності, нестійкість характеристик голографічного запису оптичної інформації – розділ 1.4), для розуміння яких необхідна інформація про центри рекомбінації. Корисними тут можуть бути дослідження фотолюмінесценції. Однак літературний огляд показав, що фотолюмінісценція силенітів вивчена недостатньо.

У даній роботі представлені результати подальшого дослідження фотолюмінесценції, виконані нами в лабораторії кафедри радіоелектроніки ДНУ імені Олеся Гончара. Фотолюмінесценція (ФЛ) кристалів BSO, BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn збуджувалася світлом з різною енергією квантів $h\nu$ при $T = 85$ і $4,2$ К. Отримано набір спектрів ФЛ $I^{PL}(h\nu)$ і спектрів збудження ФЛ $I^{PLE}(h\nu)$. Діапазон

досліджень від 0,5 до 4 еВ. Для аналізу результатів залучалися спектри оптичного поглинання і фотопровідності кристалів BSO.

Для досліджень використовувався автоматизований вимірювальний комплекс, детально описаний в розділі 2. В експерименті досліджувалися зразки BSO, BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn товщиною $d = 4 \div 10$ мм. Фотолюмінісценція збуджувалася в об'ємі зразків світлом з енергією квантів $h\nu_i$. Записувався розподіл інтенсивності випромінювання в залежності від довжини хвилі λ в спектрах фотолюмінісценції $I^{PL}(h\nu)$ і збудження фотолюмінісценції (ЗФЛ) $I^{PLE}(h\nu)$ в діапазоні $h\nu = 1 \div 4$ еВ. Вимірювання були виконані при $T = 4,2 \pm 0,2$ і 80 К.

Методика реєстрації спектрів стаціонарного і фотоіндукованого оптичного пропускання $t^{st}(\nu)$ і $t^{ph}(\nu)$, а також розрахунку відповідних спектрів оптичного поглинання $\alpha^{st}(h\nu)$ і $\alpha^{ph}(h\nu)$ детально описана в розділі 2. Фотопровідність вивчалася за допомогою монохроматора МДР-2, техніки синхронного детектування і вольтметра-електрометрії В7-30. Для вимірювань на одну з площин (001) зразка наносилися Ag-електроди (з зазором $0,7 \div 1,0$ мм). Вимірювання проводились в постійному електричному полі, світло модулювалося з частотою 12 Гц. Досліджувалися спектри стаціонарної фотопровідності: $\Delta\sigma^{ph}(h\nu) = \sigma_0^{ph}(h\nu) - \sigma^T(h\nu)$, фотопровідності після активації зразків синім світлом: $\Delta\sigma^{phi}(h\nu) = \sigma^{phi}(h\nu) - \sigma^T(h\nu)$, а також індукованої фотопровідності (ІПФ): $\Delta\sigma^{ІПФ}(h\nu) = \sigma^{phi}(h\nu) - \sigma_0^{ph}(h\nu)$, де $\sigma_0^{ph}(h\nu)$, $\sigma^{phi}(h\nu)$, $\sigma^T(h\nu)$ – електропровідність на світлі, після активації синім світлом і в темряві, відповідно. Спектри нормувалися щодо апаратної функції спектрального розподілу потоку фотонів.

Оптичне поглинання і фотопровідність досліджувалися в діапазоні $h\nu = 0,45 \div 3,45$ еВ при $T = 85$ і 290 К. Для фотоактивації використовувалася ксенонова лампа ДКСШ-1000 з пороговим світлофільтром ($h\nu^{акт} \approx 2,8$ еВ). Виділення індивідуальних компонент спектральних контурів виконувалося по методу Глебовського, описаному в розділі 2.

Результати і обговорення. Встановлено, що ФЛ нелегованих кристалів BSO спостерігається в діапазоні $h\nu = 1,25 \div 2,9$ еВ, вид спектрів $I^{PL}(h\nu)$ залежить від

енергії збудження $h\nu^{36}$ (рис. 7.1, криві 4 – 8), але не змінюється з підвищенням температури від 4,2 до 85 К.

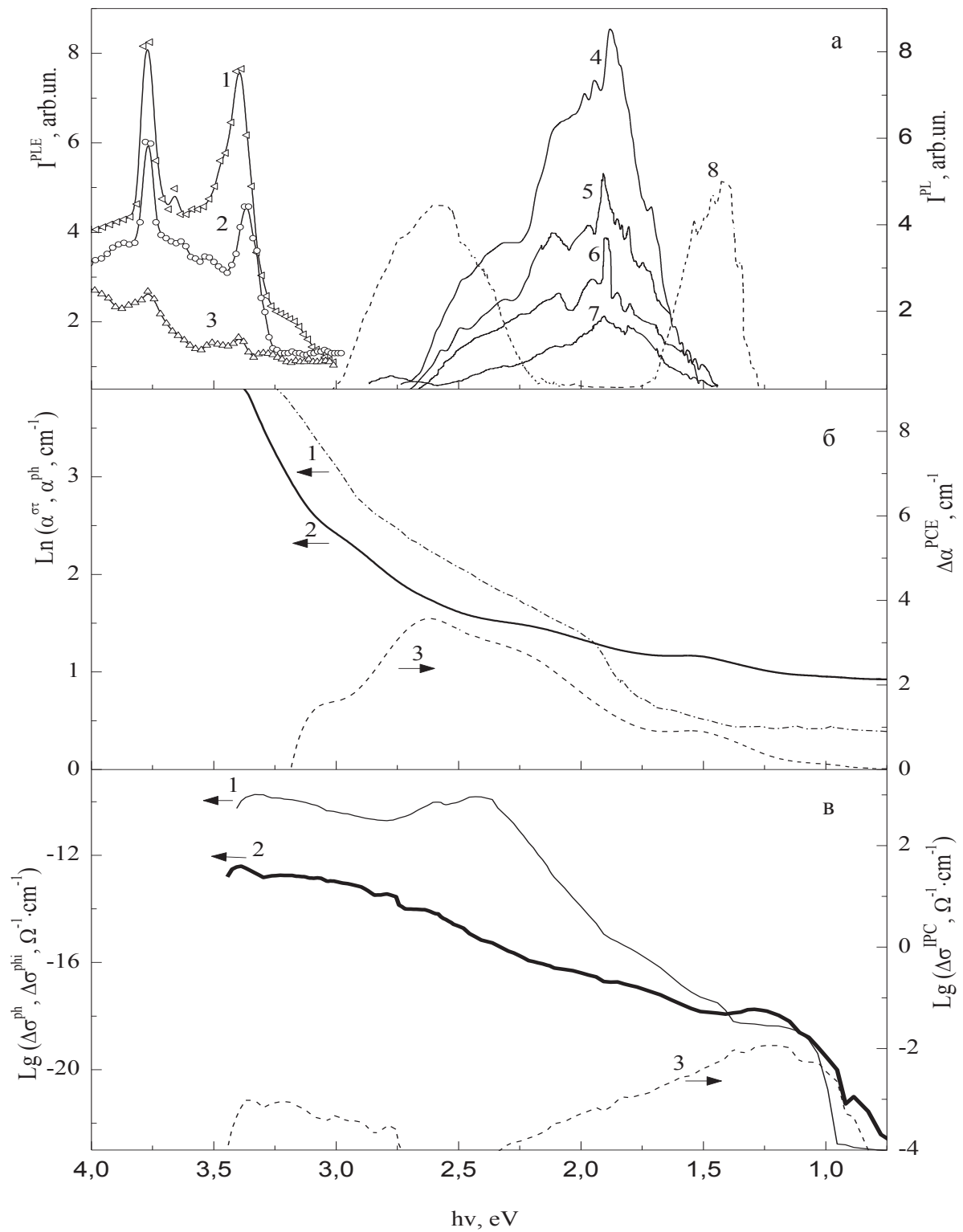


Рис. 7.1. а) Спектри збудження фотолюмінесценції $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ в смугах з $h\nu_{\text{max}} = 1,9$ (1); 2,1 (2) і 2,35 (3) еВ; спектри фотолюмінесценції $I^{\text{PL}}(h\nu)$ при опроміненні

світлом з $h\nu^{36} = 3,3$ еВ (4); 3,7 еВ (5); 3,6 еВ (6); 3,5 еВ (7) і 2,8 (8) еВ ($T = 4,2$ К); б) спектри стаціонарного $\alpha^{st}(h\nu)$ (1), фотоіндукованого $\alpha^{ph}(h\nu)$ (2) поглинання і спектр ФХЕ $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu)$ (3) при $T = 80$ К; в) спектр стаціонарної фотопровідності $\sigma^{ph}(h\nu)$ (2), фотопровідності $\sigma^{phi}(h\nu)$ (1) і індукованої фотопровідності $\Delta\sigma^{IPC}(h\nu)$, отриманий після опромінення УФ світлом при $T = 290$ (2) і $T = 85$ К (1, 3)

При збудженні з $h\nu^{36} \geq 3,4$ еВ (за краєм фундаментального оптичного поглинання BSO) спектри $I^{PL}(h\nu)$ займають діапазон $\Delta h\nu_1 = 1,5 \div 2,7$ еВ (І-й тип ФЛ) і являють собою широкі структуровані смуги, що складаються з 4 компонент з напівшириною $\Delta h\nu \approx 0,010 \div 0,024$ еВ і однаковим положенням максимумів $h\nu_{max,1} = 1,72; 1,90; 2,10; 2,36$ і $2,52$ еВ. Довгохвильовий схил спектра $I^{PL}(h\nu)$ характеризується вузькими еквідистантним максимумами, відстань між якими становить $\Delta_1 h\nu = 0,063$ еВ, що збігається з енергією збудження в кристалах BSO поздовжніх оптичних фононів 508 см^{-1} [24]. Інтенсивність компонент падає зі зменшенням $h\nu^{36}$. Найбільш інтенсивна компонента з $h\nu_{max} = 1,9$ еВ спостерігалася також в [46], однак весь набір компонент спектрів ФЛ зміщений в короткохвильову область відносно компонент з $h\nu_{max} = 1,77; 1,46; 1,3$ і $1,17$ еВ, отриманих в [26]. Крім того, на відміну від [26], основний внесок в спектри $I^{PL}(h\nu)$ вносять низько-, а не високоенергетичні компоненти. Спектри селективного збудження $I^{PLE}(h\nu)$ компонент спектрів І-ого типу ФЛ ідентичні, мають вигляд дублетів з вузьких смуг з $h\nu_{max} = 3,75$ і $3,4$ еВ, на схилі першої з них прописується слабо виражена смуга з $h\nu_{max} = 3,65$ еВ (рис. 7.1, а, 1, 2, 3). Стоксовске зміщення між смугами спектрів $I^{PLE}(h\nu)$ і компонентами спектрів $I^{PL}(h\nu)$ становить $1,25 \div 2,0$ еВ. Такий значний зсув є характерною особливістю фотолюмінесценції багатьох Ві-вих сполук [70]. Вузький пік з $h\nu_{max} = 3,39$ еВ, в якому збуджувалася практично вся ФЛ, спостерігався також в роботах [26, 69], про існування піків з $h\nu_{max} = 3,75$ і $3,65$ еВ раніше не повідомлялося.

При збудженні з $h\nu^{36} \approx 2,8 \div 2,9$ еВ (на схилі смуги фундаментального оптичного поглинання BSO, рис. 7.1, криві 1, 2) виділяються дві смуги ФЛ в інтервалах $h\nu_2 = 2,0 \div 2,9$ і $h\nu_3 = 1,0 \div 1,7$ еВ (ІІ-тип ФЛ). Перша з них компоненти з

$h\nu_{\max,1} = 2,76; 2,55; 2,34$ еВ і напівшириною $\Delta h\nu \approx 0,01 \div 0,023$ еВ, друга – компоненти $h\nu_{\max,2} = 1,52; 1,4$ еВ з $\Delta h\nu \approx 0,01 \div 0,018$ еВ (рис. 7.1, а, крива 8). Відзначимо, що подібна зміна виду спектра ФЛ при зменшенні енергії збудження від $h\nu^{36} \geq 3,4$ еВ до $h\nu^{36} \approx 2,8$ еВ спостерігалася також в кристалах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [69]. Різний вигляд спектрів $I^{\text{PL}}(h\nu)$, який визначається умовами збудження, вказує на різний механізм фотолюмінесценції I-го і II-ого типів.

Підвищення температури до 85 К тягне за собою падіння інтенсивності та звуження спектрального діапазону світіння, форма обвідних спектрів $I^{\text{ФЛ}}(h\nu)$ стає близькою до симетричної як для чистих, так і для легованих кристалів. При цьому відбувається короткохвильове зміщення смуг ФЛ легованих кристалів відносно смуг чистого BSO (рис. 7.2, б). Форма спектрів збудження $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ компоненти спектрів випромінювання $I^{\text{PL}}(h\nu)$ з $h\nu_{\max} = 2,1$ еВ стає складною: вузькі смуги поблизу краю поглинання набувають вигляд дублетних смуг з близьким положенням максимумів. Крім того, в спектрах $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ з'являється малоінтенсивна широка смуга в області домішкової фотопровідності і так званого "плеча поглинання" ($2,75 \div 3,0$ еВ), обумовленого власними дефектами BSO (рис. 7.1, б). Подібні спектри збудження кристалів силенітів при $T = 80$ К наведені також в [26].

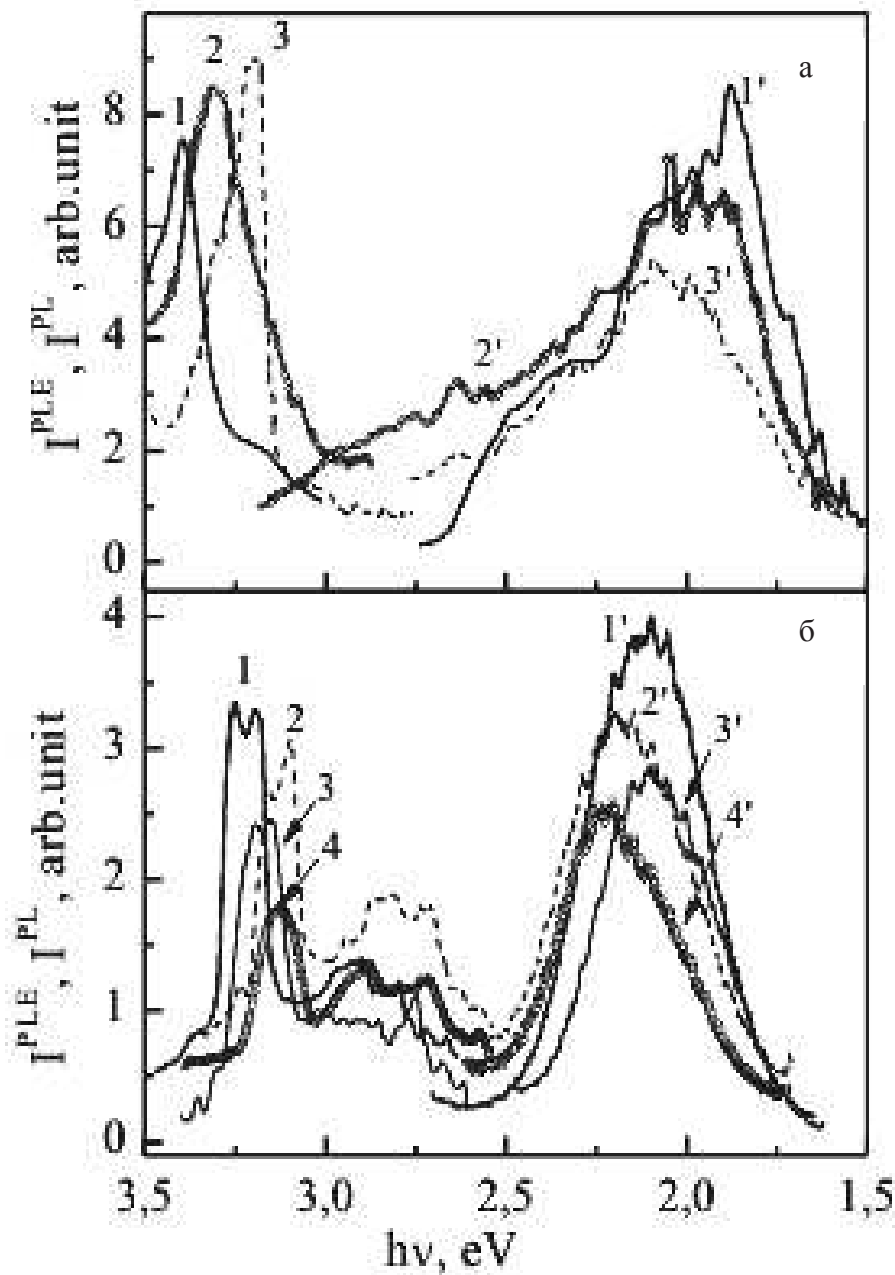


Рис. 7.2. а) спектри збудження $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ (1 – 3) смуги ФЛ з $h\nu_{\text{max}} = 2,1$ еВ і спектри ФЛ $I^{\text{PL}}(h\nu)$ (1' – 3') при її збудженні світлом з $h\nu = 3,35$ еВ кристалів BSO (1, 1'), BSO:Ga (2, 2'), BSO:Al (3, 3'). $T = 4,2$ К; б) спектри збудження $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ (1 – 4) смуги ФЛ з $h\nu_{\text{max}} = 2,1$ еВ і спектри фотолумінесценції $I^{\text{PL}}(h\nu)$ (1' – 4') при її збудженні світлом з $h\nu^{36} = 3,3$ еВ

Для обговорення результатів необхідно взяти до уваги особливості формування енергетичної зонної структури, а також особливості оптичного

поглинання і фотопровідності як чистих кристалів BSO, так і кристалів BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn.

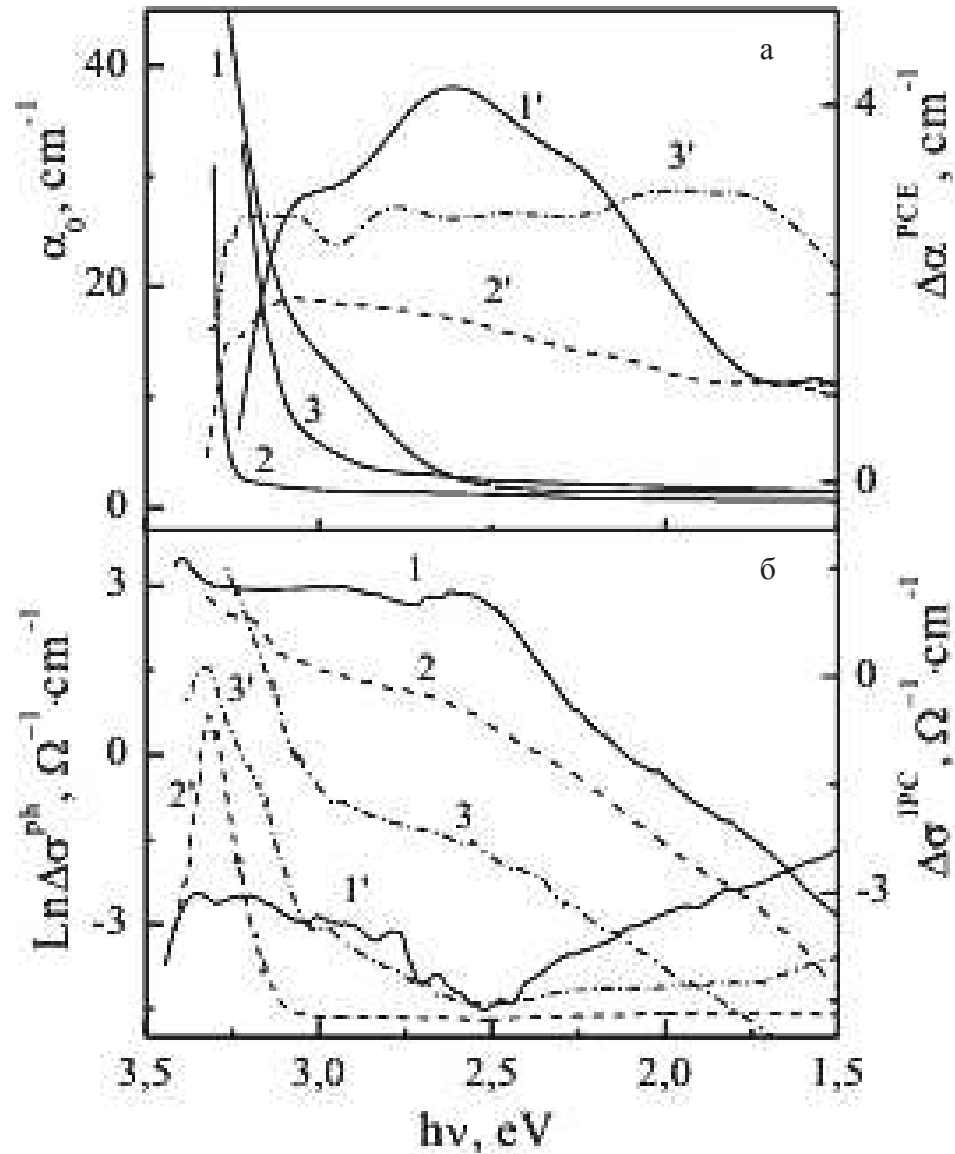


Рис. 7.3. а) спектри стаціонарного $\alpha^{\text{st}}(h\nu)$ поглинання (1 – 3) і поглинання після фотоактивації зразків $\alpha^{\text{ph}}(h\nu)$, а також спектри ФХЕ $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$ (1' – 3') кристалів BSO (1, 1'), BSO:Al (2, 2'), BSO:Sn (3, 3'). $T = 85 \text{ K}$; б) спектри стаціонарної фотопровідності $\Delta\sigma^{\text{ph}}(h\nu)$ (1 – 3) та індукованої фотопровідності $\Delta\sigma^{\text{IPC}}(h\nu)$ (1' – 3') кристалів BSO (1, 1'), BSO:Al (2, 2'), BSO:Ga (3, 3'). $T = 85$

У літературному огляді (розділ 1) показано, що зона провідності і валентна зона формуються, в основному, структурними комплексами окису вісмута [29–35].

Зона провідності утворена бр-орбіталями вісмута, а валентна зона – р-орбіталями кисню. При цьому валентна зона складається з трьох підзон, електронні переходи з яких в зону провідності дають характерний триплет (3,55; 3,65 і 3,75 еВ) в ближньому УФ-діапазоні. Відповідні піки спостерігалися в спектрах відбиття [29–30]. В отриманих нами спектрах $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ даний триплет теж присутній, при чому пік 3,75 еВ найбільш інтенсивний, пік 3,65 еВ виражений слабо, а пік 3,55 еВ зміщений до $h\nu_{\text{max}} = 3,4$ еВ. Його спектральна позиція відповідає різкого зростання стаціонарного оптичного поглинання і піку власної фотопровідності при 80 К (рис. 7.1, в), тобто визначає низькотемпературну ширину забороненої зони BSO. Зсув піку з $h\nu_{\text{max}} = 3,55$ еВ обумовлений непрямозонним механізмом оптичних переходів [19].

Оскільки фотолюмінісценція І-ого типу збуджується в результаті електронних переходів з валентних підзон в зону провідності, можна припустити рекомбінаційний механізм цієї ФЛ. На користь рекомбінаційного механізму свідчить також велика ширина спектра $I^{\text{PL}}(h\nu)$, наявність в спектрах $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ смуги, локалізованої у краю фундаментального поглинання і її кореляція з піком власної фотопровідності. Вимірювання спектрів ФЛ, які збуджуються в смузі з $h\nu = 3,4$ еВ, при різних затримках Δt реєстрації ФЛ щодо імпульсу збуджуючого світла показали, що вже при $\Delta t > 10^{-3}$ сек інтенсивність ФЛ різко падає (на ~ 2 порядки величини), що не суперечить її рекомбінаційному механізму. В такому випадку електронні стани центрів рекомбінації сильно схильні до впливу кристалічної решітки, а спектральне положення смуг ФЛ залежить від матеріалу кристала і ширини його забороненої зони. Дійсно, в спектрах ЗФЛ кристалів $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ з більшою шириною забороненої зони ($\Delta E_g = 4,35$ еВ) спектр фотолюмінісценції зміщений в УФ-область ($\Delta h\nu = 3,1 \div 1,77$ еВ) з максимумом поблизу 2,48 еВ [85]. Додаткові свідчення на користь рекомбінаційного механізму І-ого типу ФЛ в BSO можна отримати, вивчаючи її кінетику, однак це становить предмет наших подальших досліджень.

Далі візьмемо до уваги, з одного боку, інтенсивне температурне гасіння ФЛ І-го типу [1] і температурну активацію власної фотопровідності з ростом температури

до 300 К [3], а з іншого – зростання інтенсивності цієї ФЛ і температурне гасіння фотопровідності кристалів BSO (рис. 7.2) при $T \leq 80$ К. Температурну активацію і гасіння фотопровідності і фотолюмінесценції можна описати в рамках моделі багато центрної рекомбінації для широкозонного напівпровідника n -типу [20], де фотопровідність контролюється s -центрами швидкої і r -центрами повільної рекомбінації. Центри відрізняються перетинами захоплення електронів ($C_r / C_s \ll 10^{-3}$) і енергетичним положенням в забороненій зоні (r -центри ближче, ніж s -центри до стелі валентної зони). Враховується також прилипання нерівноважних носіїв заряду (електронів) на t -рівні прилипання поблизу дна зони провідності. З ростом температури t -рівні спустошуються, електрони з зони провідності потрапляють на s -центри, тим самим блокуючи канали швидкої рекомбінації, в результаті фотопровідність зростає, фотолюмінісценція через s -центри гасне, а через r -центри – посилюється. Ймовірно з цим пов'язане гасіння ФЛ І-типу і поява ІЧ люмінесценції в кристалах BSO при $T = 300$ К, що спостерігалось в [1]. При низьких температурах, навпаки, вільні s -центри забезпечують спостереження ФЛ І-типу і падіння власної фотопровідності (рис. 7.1, а, в). В такому випадку, спектральне положення компонент спектрів ФЛ І-типу визначає енергію оптичної активації s -центрів: $E_a = 1,75; 1,9; 2,1; 2,36; 2,52$ еВ.

Великий стоксівський зсув $\Delta E_{St} \approx 1,25 \div 2,0$ еВ компонент спектрів ФЛ і ЗФЛ, а також їх значна напівширина свідчать про сильну електрон-фононну взаємодію, оцінену фактором Хуанга-Ріса:

$$S_{HR} = \Delta E_{St} / 2\hbar\nu^{ph}, \quad (7.1)$$

За розрахунками $S_{HR} = 10 \div 12$, що значно вище, ніж в бінарних напівпровідниках, наприклад, в GaAs ($S_{HR} = 2,66$), InSb ($S_{HR} = 1,44$) та інших [111]. Великий стоксівський зсув може мати місце в кристалах зі значним ступенем іонності зв'язків. Теоретичний аналіз показав, що така ситуація в кристалах ВМО обумовлена сильною гібридизацією Вібр-О (1) 2р-станів в Ві-(О1) підґратці [33–35].

ФЛ II-ого типу збуджується світлом з області плеча поглинання і максимальної домішкової фоточутливості BSO, при цьому $h\nu^{36} \approx 2,8 \div 2,9 = h\nu^{\text{акт}}$ еВ, іншими словами випромінювання супроводжує ФХЕ, обумовлений виникненням фотоіндукованих центрів забарвлення (рис. 7.1, б). Як зазначалося нами у попередніх розділах ці центри виникають в результаті зміни зарядового стану нестехіометричних іонів $\text{Bi}^{3+}_{\text{Si}}$ і $\text{Bi}^{5+}_{\text{Si}}$, що заміщують іони Si^{4+} в кисневих тетраедрах кристалів BSO, за схемами: $\text{Bi}^{5+}_{\text{Si}} + h\nu^{36} \rightarrow \text{Bi}^{4+}_{\text{Si}} \rightarrow \text{Bi}^{3+}_{\text{Si}}$. Згідно з літературним оглядом (розділ 1), модель власних дефектів ВМО у вигляді 3-х і 5-ти валентного вісмуту в позиціях Si або Ge була запропонована в [14]. Вона успішно використовувалася для синтезу нових силленітів, в яких М-позиції займають різні пари з 3-х і 5-ти валентних іонів, залучалася для пояснення фізичних властивостей ВМО [11, 14]. Більш того, наявність іонів встановлено за допомогою нейтроноструктурних досліджень кристалів сімейства силленітів [25].

Показано зв'язок збільшення або зменшення інтенсивності смуг ФХЕ з надлишком або дефіцитом вісмуту в кристалах BSO нестехіометричного складу [26]. Появу парамагнітних центрів, де p – дірка в вузлах кисневих тетраедрів GeO_4 , виявлено в термознебарвлених кристалах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ після їх фотоактивації з $h\nu = 2,8 \div 2,9$ еВ методами магнітного циркулярного дихроїзму та оптичного детектування магнітного резонансу [62]. Природно допустити утворення іонів $\text{Bi}^{3+}_{\text{Si}}$ в результаті відновлення іонів $\text{Bi}^{5+}_{\text{Si}}$. Спектр ФХЕ в діапазоні $h\nu = 2,3 \div 3,1$ еВ містить 4 індивідуальних компоненти: 2,37; 2,65; 2,9; 3,08 еВ (рис. 7.1, а), їм відповідають оптичні переходи в $\text{Bi}^{3+}_{\text{Si}}$ – О тетраедричних кисневих комплексах, генетично пов'язані з переходами $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ і $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ між енергетичними рівнями вільного іона Bi^{3+} . В такому випадку поглинання в компоненті з $h\nu_{\text{max}} = 2,8$ еВ спектра ФХЕ може супроводжуватися випромінюванням в компонентах з $h\nu_{\text{max}} = 2,76; 2,55; 2,34$ еВ спектра ФЛ. Таким чином, ФЛ II-ого типу є внутрішньоцентровою. На користь цього висновку свідчить і той факт, що спектри ФХЕ не корелюють із спектральним положення спектрів ППФ (рис. 7.1, б, в), останні вказують на перерозподіл електронів по глибоким і дрібним рівням забороненої зони в результаті

фотоактивації BSO світлом з $h\nu^{\text{акт}} = 2,8 \div 2,9$ еВ. Природа другої смуги ФЛ II-ого типу потребує додаткових досліджень.

Більш складна ситуація спостерігається для легованих кристалів. При $T = 4,2$ К інтенсивна смуга спектра $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ лише частково накриває край поглинання, а спектральне положення її піку не відповідає пікам власної і домішкової фотопровідності. Разом з тим у спектрах ФЛ з'являються додаткові короткохвильові смуги світіння. При 85 К додаткова смуга поблизу краю поглинання з'являється і в спектрах $I^{\text{PLE}}(h\nu)$ (рис. 7.2).

Для пояснення особливостей ФЛ візьмемо до уваги особливості оптичних і фотоелектричних властивостей легованого BSO. Відомо, що іони Al обумовлюють зменшення стаціонарного оптичного поглинання і домішкової фотопровідності BSO у видимому діапазоні довжин хвиль, включаючи область плеча поглинання. Згідно з нашими даними, аналогічним чином діють іони Ga і Sn в кристалах BSO (розділ 3). Такий вплив іонів Al^{3+} , Ga^{3+} і Sn^{2+} можна пояснити, вважаючи, що вони входять в кристали BSO, заміщаючи (в ролі акцепторів) вакансії іонів Si^{4+} і витісняючи з цих позицій «антиструктурних» іони вісмуту ($\text{Bi}^{3+}_{\text{Si}}$ і $\text{Bi}^{5+}_{\text{Si}}$) (розділ 4). Але ці міркування не пояснюють той факт, що спектри ФЛ легованих кристалів подібні таким для чистого BSO з рекомбінаційним механізмом світіння, однак мають додаткові високоенергетичних компоненти (рис. 7.3).

Пояснення стає можливим, якщо врахувати ФХЕ і ефект ІПФ. Обидва ефекти виникають при освітленні кристалів світлом з $h\nu \geq 2,0$ еВ. При цьому в спектрах $\Delta\alpha^{\text{ph}}(h\nu)$ з'являються високоенергетичні смуги внутрішньоцентрового поглинання (з $h\nu_{\text{max}} = 3,09 \div 3,26$ еВ), обумовлені утворенням центрів в кристалах BSO:Al , де р – дірка делокалізованих на 4-х атомах кисню, що займають вершини кисневого тетраедра [27], а також , а також подібних центрах $\text{Ga}_{\text{Si}}^{3+} + \text{p}$ (BSO:Ga) і $\text{Sn}_{\text{Si}}^{2+} + 2\text{p}$ (BSO:Sn). Піки в спектрах $\Delta\sigma^{\text{IPC}}(h\nu)$ (з $h\nu_{\text{max}} = 3,32 \div 3,35$ еВ) пов'язані з додатковим заповненням акцепторів. Ці піки лежать в смузі збудження ФЛ. Іншими словами, збудження фотолюмінесценції "включає" і рекомбінаційний і внутрішньоцентровий механізми світіння. Додаткова смуга в спектрах збудження, що лежить в області

внутрішньохвоникових переходів виразно проявляє себе при підвищенні температури досліджених кристалів до 80 К.

Таким чином, в результаті проведених досліджень отримано нові спектральні характеристики фотолюмінесценції і збудження фотолюмінесценції в кристалах BSO, BSO:Al, BSO:Ga, BSO:Sn. На основі аналізу спектрів фотолюмінесценції, ФХЕ та ПФ показано, що фотолюмінісценція, яка збуджується в області оптичних переходів типу «валентна зона – зона провідності» BSO є рекомбінаційною і може бути описана в рамках моделі багатоцентрної рекомбінації; фотолюмінісценція, яка збуджується в області високоенергетичної смуги спектра ФХЕ є внутрішньохвониковою. Центрами рекомбінації можуть бути комплекси $\text{Bi}^{3+}_{\text{Si}} + p$ в кристалах BSO, де p – дірка, делокалізована на 4-х атомах кисню, які займають вершини кисневого тетраедра, а також подібних центрах $\text{Al}^{3+}_{\text{Si}} + p$ (BSO:Al), $\text{Ga}^{3+}_{\text{Si}} + p$ (BSO:Ga), $\text{Sn}^{2+}_{\text{Si}} + 2p$ (BSO:Sn).

РОЗДІЛ 8. ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ В ЧИСТИХ ТА ЛЕГОВАНИХ Al, Ga КРИСТАЛАХ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Термохромний і фотохромний ефекти часто супроводжують один одного. В кристалах BSO ФХЕ детально вивчений (в основному, спектральний розподіл інтенсивності фотоіндукованого поглинання в нелегованих і легованих різними домішками BSO, а також кінетика ФХЕ при імпульсному його порушення), в той час як ТХЕ приділено мало уваги.

Приймаючи до уваги практичну значимість кристалів BSO як базових елементів пристроїв запису, обробки та зберігання оптичної інформації в оптоелектроніці та динамічної голографії, представляє інтерес, з одного боку, подальше дослідження впливу температури на деякі оптичні характеристики BSO, а з іншого – виявлення ролі дефектів і домішок у виникненні особливостей температурних залежностей поглинання і ТХЕ.

В даному розділі представлені результати експериментальних досліджень впливу температури на оптичне поглинання у високотемпературному $\Delta T_1 = 290 \div 650$ К і низькотемпературному $\Delta T_2 = 85 \div 290$ К діапазонах.

В діапазоні ΔT_1 вивчався вплив температури (в режимі її циклічної зміни) на стаціонарне поглинання, так як ФХЕ тут послаблюється (BSO) або не спостерігається (BSO:Al і BSO:Ga). В діапазоні ΔT_2 вивчався вплив температури (в режимі її лінійного росту з часом від $T_0^* = 85$ К) на інтенсивність ФХЕ. Температура змінювалась з часом t за законом $T = T_0 + \beta t$, де $\beta = 0,16$ К $\times$ с $^{-1}$.

Досліджувались температурні залежності оптичного поглинання: $\alpha^{st}(h\nu, T_i)$, $\alpha^{st*}(h\nu, T_i)$, $\alpha^{ph}(h\nu, T_0^*)$, $\alpha^{st}(h\nu, T_0^*)$, $\alpha^{ph}(h\nu, T)$. Термоіндуковане поглинання поглотение визначалось як $\Delta\alpha^{PI}(h\nu, T) = \alpha^{st*}(h\nu, T_1') - \alpha^{st*}(h\nu, T_1)$, где T_1' и T_1 – однакові значення температур, але досягнені при нагріванні і охладжені, відповідно. Спектри ФХЭ розраховувались як $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu, T_0^*) = \alpha^{ph}(h\nu, T_0^*) - \alpha^{st}(h\nu, T_0^*)$, спектри ТХЭ – як $\Delta\alpha^{TCE}(h\nu, T_0^*) = \alpha^{st*}(h\nu, T_0) - \alpha^{st}(h\nu, T_0)$.

Отримані результати. Спектри $\alpha^{\text{st}}(h\nu, T)$ і $\alpha^{\text{ph}}(h\nu, T)$ нелегованих кристалів BSO при температурах, що не перевищують кімнатну ($T_0 = 293$ K), мають характерні смуги стаціонарного і фотоіндукованого оптичного поглинання (розділ 3). Вони обумовлені власними точковими дефектами BSO, концентрація яких велика ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Легування BSO іонами Al, Ga зменшує інтенсивність даних смуг і зсуває короткохвильовий край спектрів $\alpha^{\text{st}}(h\nu, T)$ і $\alpha^{\text{ph}}(h\nu, T)$ до значень $h\nu$, близьких до ширини забороненої зони ($\Delta E_g \approx 3,3$ eV при $T = 80$ K). Наші дослідження показали, як ці іони видозмінюють спектри ФХЕ, коли всі кристали вирощені при однакових технологічних умовах: в BSO:Al і BSO:Ga інтенсивні смуги ФХЕ з'являються в області $h\nu = 0,5 \div 1,5$ eV, тоді як в кристалах BSO – в області «плеча» поглинання ($h\nu = 2,3 \div 2,8$ eV, рис.8.1). Різним виявляється і вплив температури. Її зростання від $T_0^* \sim 80$ до $T_0 \sim 290$ K в кристалах BSO послаблює ФХЕ, а в BSO:Al і BSO:Ga ФХЕ практично зникає.

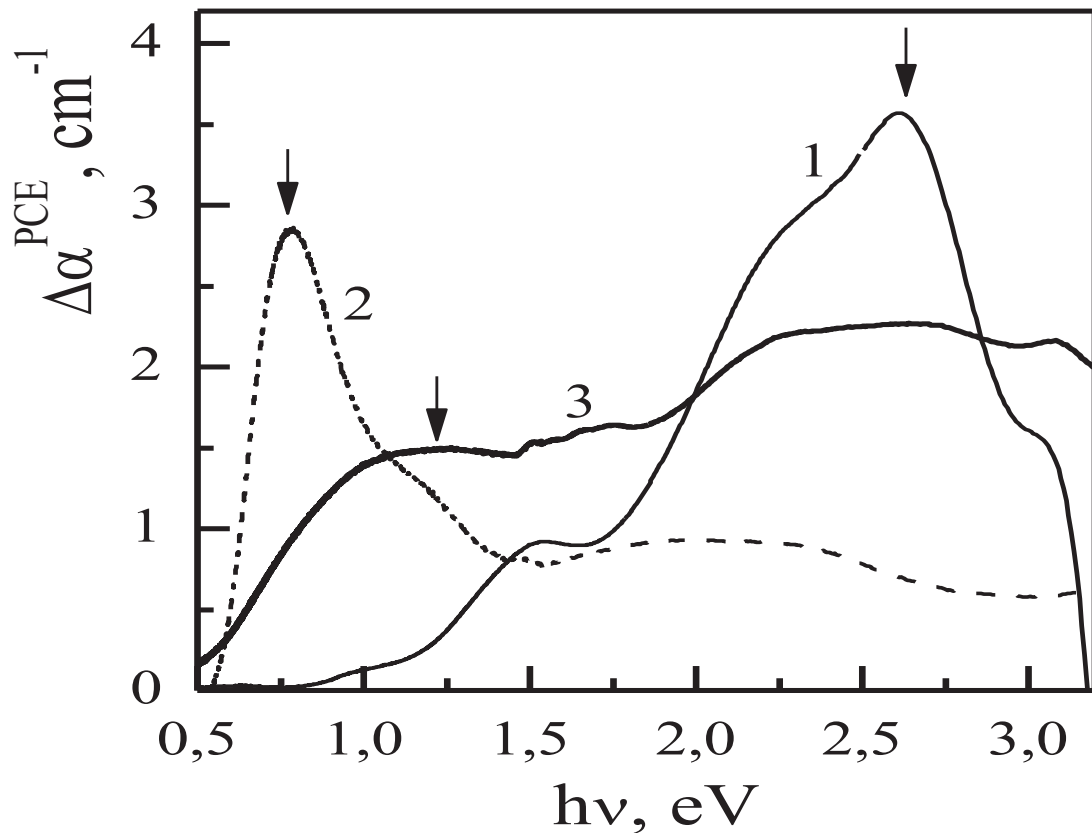


Рис. 8.1. Спектри ФХЕ кристалів BSO (1), BSO:Al (2), BSO:Ga (3) при $T_0^* = 85$ K. Стрілками відмічені характерні смуги поглинання

В діапазоні $\Delta T_1 = 290 \div 650$ К виявлено довгохвильовий зсув домішкового «хвосту» крайового поглинання, обумовлений зменшенням ширини забороненої зони, різний для нелегованих і легованих кристалів. Спектри поглинання, які були отримані в циклах «нагрів – охолодження» для нелегованих BSO, від'ємно гістерезисні: поглинання до нагрівання істотно вище, ніж після нагрівання (рис. 8.2).

У кристалах BSO після прогріву до $T_1 \leq 620$ К поглинання падає у всій розглянутій спектральній області (кристал «знебарвлюється»), відбувається термічне руйнування власних дефектів BSO з енергією оптичної активації ${}^0E_a = h\nu_{\max} = 1,55; 1,85; 2,1; 2,2; 2,3; 2,5$ еВ. Однак при прогріванні до 650 К поглинання в спектральній смузі з $h\nu_{\max} = {}^0E_a = 1,7$ еВ починає збільшуватися (рис. 8.3, а, крива 1), проходить через максимум, потім в процесі охолодження до кімнатної температури знову спадає (рис. 8.3, а, крива 1').

В роботі [88] вивчався вплив відпалу на BSO в діапазоні $\Delta T_{\text{відп}} = 620 \div 785$ °С. Збільшення $T_{\text{відп}}$ призводило до посилення смуги поглинання з максимумом при $\lambda = 450$ нм. Автори [88] пов'язали цей факт з ростом концентрації власних дефектів BSO. Таким чином, можна припустити, що і в нашому випадку $T_1 = 623$ К є граничною температурою, при якій процес руйнування центрів поглинання змінюється їх термоіндукованим утворенням.

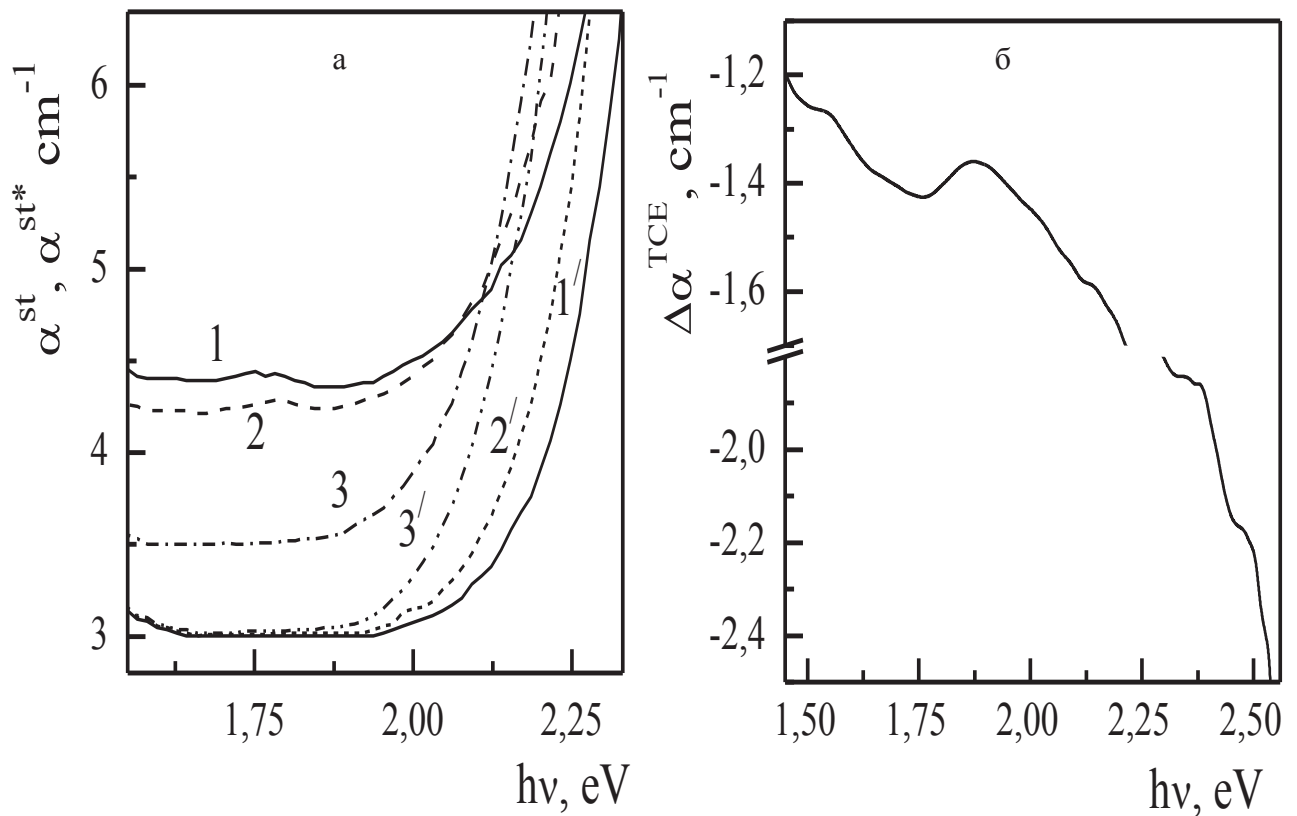


Рис. 8.2. а) спектри поглинання BSO $\alpha^{st}(h\nu, T_0)$ і $\alpha^{st*}(h\nu, T_l)$, отримані при $T_0 = 293$ і $T_l = 373, 473$ К в процесі нагрівання до $T_i = 650$ К (1, 2, 3) і охолодження до 293 К (1', 2', 3'); б) спектр TCE BSO $\Delta\alpha^{TCE}(h\nu, T_0) = \alpha^{st*}(h\nu, T_0') - \alpha^{st}(h\nu, T_0)$

Температурні залежності падіння інтенсивності термоіндуцьованного поглинання $\Delta\alpha^{PI}(h\nu, T) = \alpha^{st*}(h\nu, T) - \alpha^{st}(h\nu, T_0)$ при $T \geq T_0$ в названих вище смугах виявилися сходинково-спадаючими і проходять через екстремуми. Температурні залежності термоіндуцьованого знебарвлення $\Delta\alpha^{PI}(h\nu, T)$ в інтервалі ΔT_1 відносно початкового поглинання (при 85 К) виявилися сходинково-спадаючими і/або проходять через екстремуми (рис. 8.3, а). Температурні інтервали сходинки і екстремумів в ході нагрівання і охолодження однакові. Диференціювання кривих $\Delta\alpha^{PI}(h\nu, T)$ по температурі дає уявлення про екстремальні температури $T_{\max} = 375$ і 475 К, при яких швидкість зміни концентрації центрів поглинання максимальна (рис. 8.3, б). Ці температури близькі до температур проходження через максимуми кривих термостимульованого струму в кристалах BSO.

Для легуваних кристалів отримані в цілому аналогічні результати. Вплив легування BSO на TXE проявляється лише при $T_1 \geq 630$ К поблизу краю поглинання при $h\nu \geq 3,0$ еВ (рис. 8.4, а). Інтенсивний «позитивний» TXE тут вказує на появу термоіндукованих центрів поглинання, пов'язаних з легуючою домішкою. Температурні залежності інтенсивності термоіндукованого поглинання $\Delta\alpha^{TI}(h\nu, T)$ також мають сходинково-спадаючий вигляд і проходять через екстремуми (рис. 8.4, б). Диференціювання кривих $\Delta\alpha^{TI}(h\nu, T)$ в смузі $h\nu_{\max} = 1,7$ еВ дає широкі піки різної інтенсивності для кривих нагрівання (1) і охолодження (1') з їх невеликим температурним зсувом (рис. 8.4, в). Температурне положення цих піків $T_{\max} = 400, 500, 550$ К, як і для нелегованого BSO, корелюють з даними, отриманими для кривих термостимульованого струму [85, 89].

В діапазоні ΔT_2 вплив температури залежить від спектрів ФХЕ. Її зростання від $T_0^* \sim 85$ до $T_0 \sim 290$ К в кристалах BSO послаблює ФХЕ, в області «плеча» поглинання ($h\nu = 2,3 \div 2,8$ еВ). У кристалах BSO:Al і BSO:Ga, де інтенсивні смуги ФХЕ спостерігаються в області $h\nu = 0,5 \div 1,5$ еВ, ФХЕ повністю зникає. В області ΔT_2 для чистих і легуваних кристалів BSO досліджено температурні залежності інтенсивності смуг фотоіндукованого поглинання з $h\nu_{\max} = 1,7$ і $2,6$ еВ в спектрах ФХЕ $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu, T)$. Видно, що з ростом температури для кристалів BSO:Al, як і для BSO, криві поступово спадають (рис. 8.5). Диференціювання кривих $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu, T)$ в цих смугах дає піки різної інтенсивності. Температурні позиції максимумів цих піків $T_{\max} = 106, 155, 230$ К (BSO:Al) і $T_{\max} = 150, 210, 275$ К (BSO) також корелюють з піками, які отримано при вимірюванні термостимульованого струму.

Ці піки оброблялися по методу початкового нахилу. Зміна оптичного поглинання з температурою описується виразом:

$$\frac{d\Delta\alpha}{dT} \approx \exp\left(-\frac{{}^TE_a}{kT}\right), \quad (8.1)$$

де TE_a – енергія термічної активації, k – постійна Больцмана, T – температура. Логарифмуючи (8.1), знайдемо вираз для TE_a :

$$\ln\left(\frac{d\Delta\alpha}{dT}\right) \approx -\frac{{}^T E_a}{kT}, \quad (8.2)$$

$${}^T E_a \approx -\frac{\ln\left(\frac{d\Delta\alpha}{dT}\right)}{\frac{1}{kT}}. \quad (8.3)$$

Ми побудували графіки залежності $\ln(d\Delta\alpha/dT)(1/kT)$ і за методом початкового нахилу визначили енергію термічної активації ${}^T E_a$ оптично активних центрів (табл.8.1).

Таблиця 8.1. Оптична і термічна енергії активації оптично активних центрів у кристалах BSO, BSO:Al

$h\nu_{\max} = 0,8 \text{ eB}$			$h\nu_{\max} = 1,7 \text{ eB}$		
$T_{\max}, \text{ K}$	${}^T E_a, \text{ eB}$	${}^O E_a / {}^T E_a$	$T_{\max}, \text{ K}$	${}^T E_a, \text{ eB}$	${}^O E_a / {}^T E_a$
BSO					
-	-	-	600	0,8	2,1
-	-	-	500	0,59	2,88
-	-	-	410	0,43	3,95
-	-	-	400	0,38	4,47
BSO:Al					
-	-	-	240	0,42	4,1
206	0,41		170	0,25	6,8
115	0,26		105	0,21	8,1

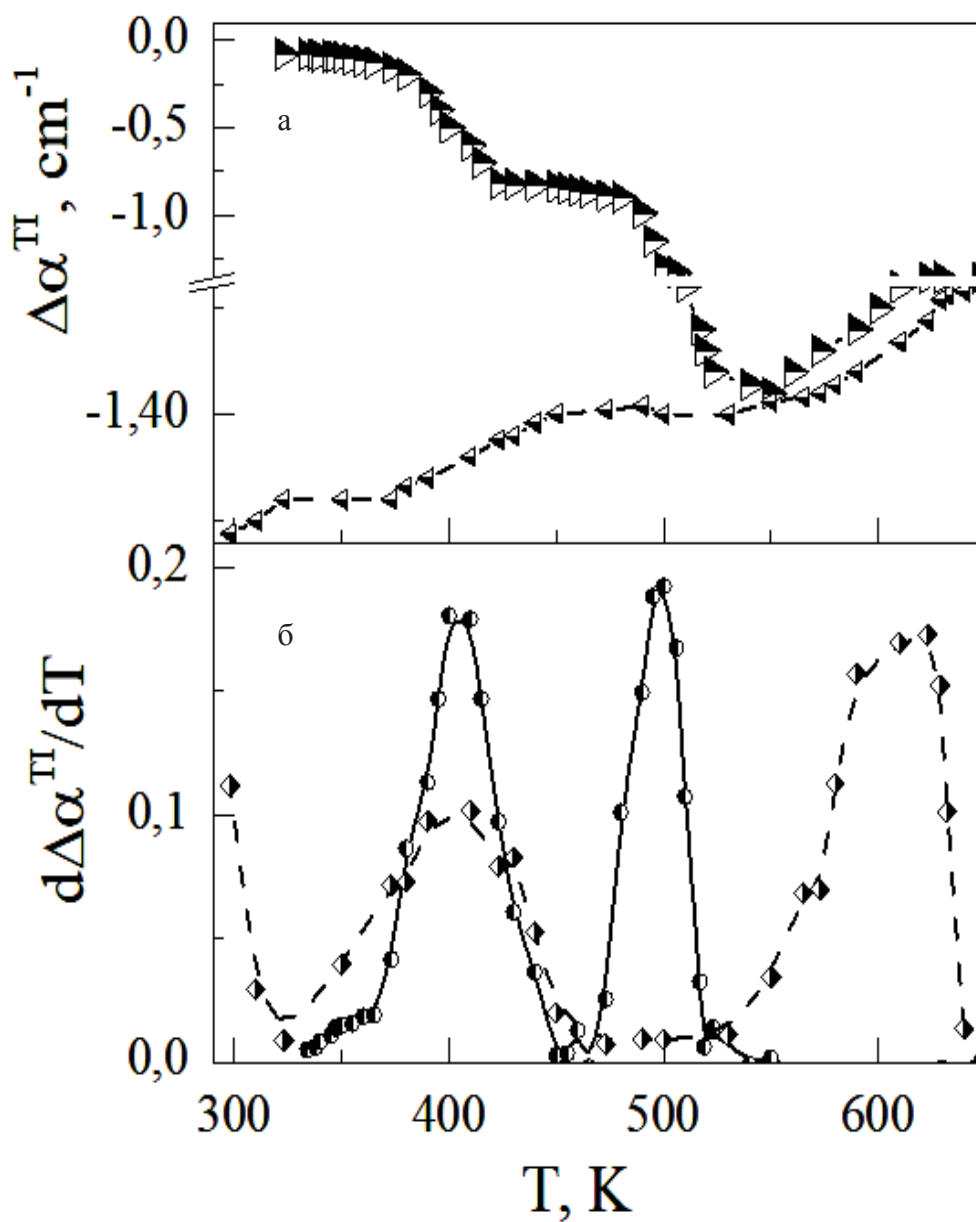


Рис. 8.3. а) залежність термоіндукованого знебарвлення $\Delta\alpha^{\Pi}(\hbar\nu, T)$ у смугі поглинання з $\hbar\nu_{\max} = 1,7$ eV при нагріванні (1) та охолодженні (1') кристала BSO; б) відповідні похідні $d\Delta\alpha^{\Pi}(\hbar\nu, T)/dT$

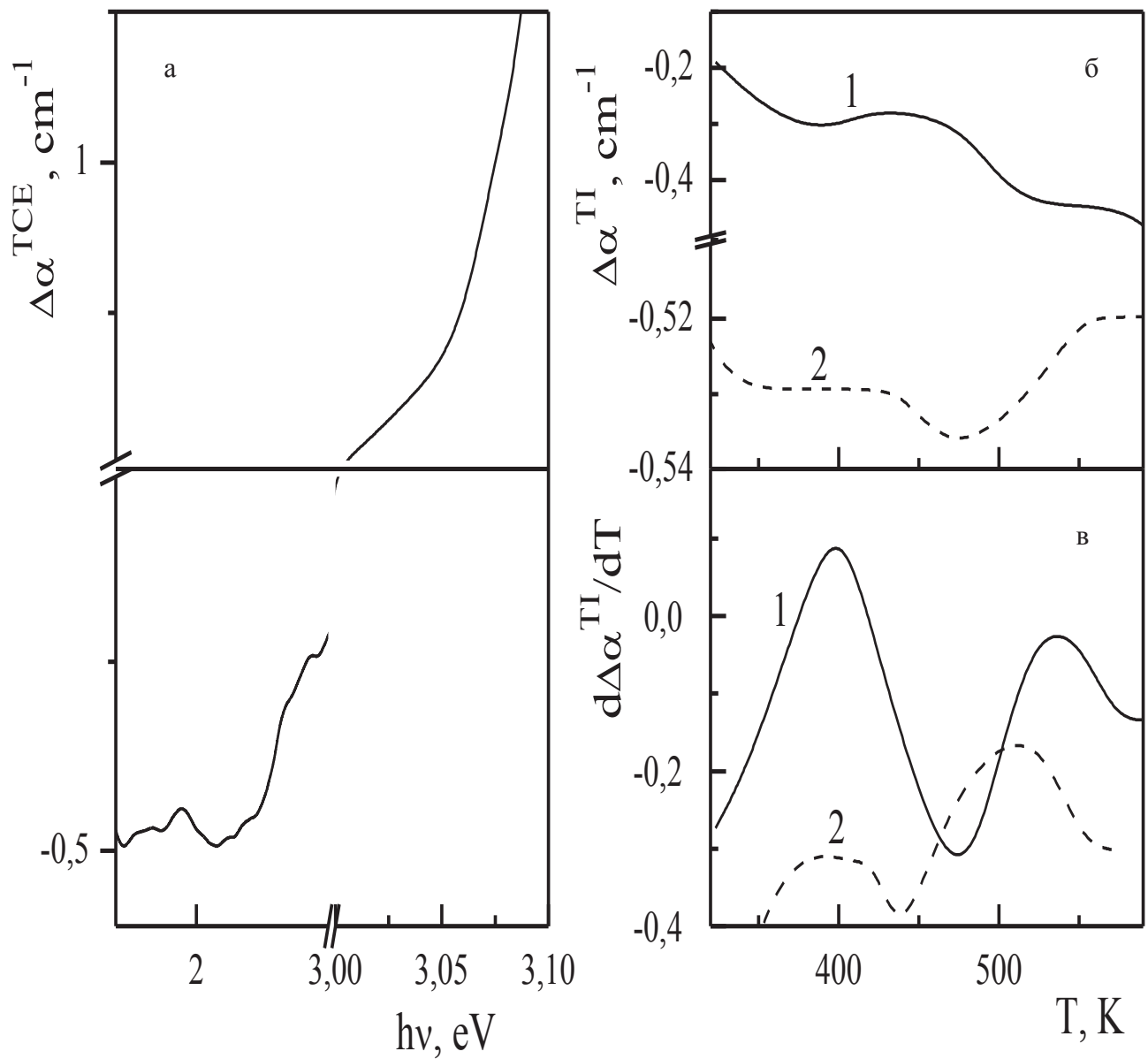


Рис. 8.4. а) спектр ТХЕ $\Delta\alpha^{TCE}(h\nu, T_0)$ після циклу «нагрів- охолодження» кристала BSO:Ga; б) залежність термоіндукованого поглинання $\Delta\alpha^{TI}(h\nu_{max}, T)$ в смузї з $h\nu_{max} = 1,7$ eV при нагріванні і охолодженні (1, 1'); в) відповідні похідні $d\Delta\alpha^{TI}(h\nu_{max}, T)/dT$ (1, 1') для кристала BSO:Ga

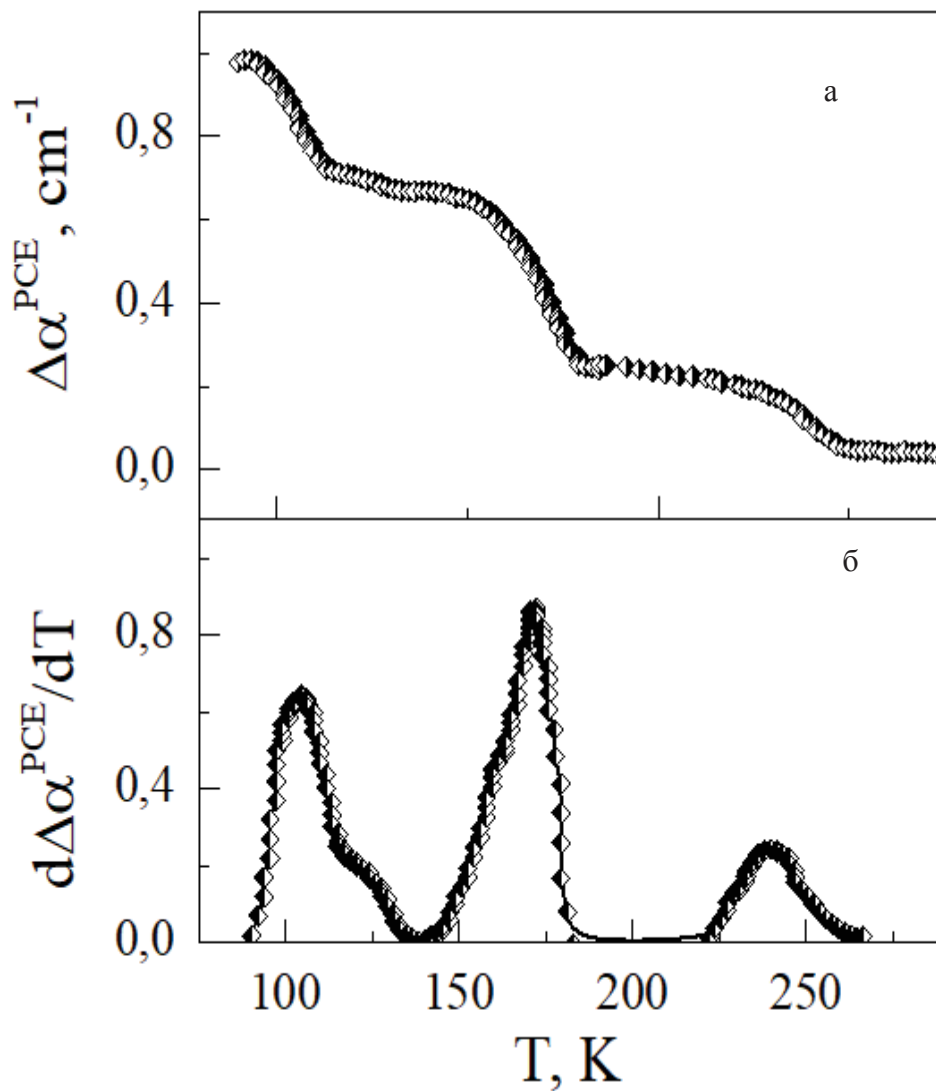


Рис. 8.5. а) залежність інтенсивності ФХЕ від температури $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu, T)$ у смугах поглинання з $h\nu_{\text{max}} = 1,7$ eV для кристалів BSO:Al; б) відповідні похідні $d\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu, T)/dT$

Отримані результати пояснюються наступним чином. Візьмемо до уваги, що за поглинання в області $h\nu = 0,5 \div 2,6$ eV відповідальні власні дефекти BSO і домішкові іони, які утворюють донорні і акцепторні локальні рівні в забороненій зоні. При оптичному або термічному збудженні кристалів відбувається перерозподіл електронів за цими рівнями. Це змінює інтенсивність смуг поглинання типу «домішковий рівень – дозволена зона». Коефіцієнт поглинання визначається концентрацією поглинаючих центрів N :

$$\alpha \sim \sigma N(T), \quad (8.1)$$

де σ – перетин захоплення фотонів слабо залежить від температури, тоді

$$d\alpha/dT \sim \sigma dN(T)/dT. \quad (8.2)$$

Якщо центри заряджені (іонізовані донори і/або акцептори), то зміна їх концентрації, тобто загального заряду Q з температурою:

$$dQ(T)/dT \sim e dN(T)/dT, \quad (8.3)$$

де e – заряд електрона, еквівалентна появі термостимульованого струму в електричному ланцюзі з кристалом. Звільненню від носіїв заряду локального рівня певного типу буде відповідати сходинка в температурній залежності інтенсивності смуг спектрів ФХЕ і ТХЕ, проходження через максимум кривих типу $d\Delta\alpha^{PCE}(h\nu, T)/dT$ і $d\Delta\alpha^{PI}(h\nu, T)/dT$, і пік термостимульованого току.

Таким чином пояснюється кореляція між температурним положенням «сходинок» цих кривих і піків термостимульованих струмів. У разі, коли поглинають центри електрично нейтральні, а поглинання обумовлено внутрішньо центровими переходами, відповідності не буде.

Отже, сукупність струмових і люмінесцентних 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 $\theta = {}^oE_a / {}^TE_a$.

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+} .

2. Виявлено спільні та відмінні риси впливу іонів Al, Ga і Sn на стаціонарне оптичне поглинання кристалів BSO в повному спектральному діапазоні ($0,45 \div 3,5$ еВ) їх оптичної прозорості. Спільним є ефект просвітлення поблизу фундаментального краю поглинання ($\approx 3,45$ еВ) 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 $1,55 \div 3,1$ еВ, спектри легованих кристалів охоплюють всю область оптичної прозорості BSO. В них можна виділити дві структуровані смуги ФХЕ в діапазонах з $h\nu_1 = 0,5 \div 1$ еВ і $h\nu_2 = 2,5 \div 3,4$ еВ. Співвідношення інтенсивності цих смуг залежить від виду і концентрації домішок.

4. Виявлено, що енергія квантів зеленого світла ($h\nu^{36} \approx 1,8 \div 2,1$ еВ) 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 $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$.

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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Каргин Ю.Ф. Кристаллохимия пьезоэлектриков со структурой силленита / А.А. Марьин, В.М. Скориков / Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – Т.18, №10. – С. 1605-1614.
2. Егорышева А.В. Особенности строения легированных кристаллов со структурой силленита / А.В. Егорышева // Неорган. Материалы. – 2009. – Т.45, № 10. – С. 1253-1260.
3. Levin E.M. Polimorphism of bismuth sesquioxide. Effect of oxide addition on the polimorphism of Bi_2O_3 / E.M. Levin, R.S. Roth // J. Research National Bur. Stand. – 1964. – V.68, №2. – P. 197-206.
4. Сперанская Е.И. К вопросу о силленит-фазе / Е.И. Сперанская, В.М. Скориков // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1967. – Т.3, №2. – С. 345-351.
5. Ballman A. The growth and properties of piezoelectric bismuth germanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ / A. Ballman // J. Crystal. Growth. – 1967. – V.1. – P. 37-40.
6. Batog V.N. Optical activity of Bismuth Compounds / V.N. Batog, V.I. Burkov, V.A. Kizel // Kristallographiya, 1969. – V.14, №5. – P. 928-929.
7. Батог Н.В. О природе фазы со структурой γ - Bi_2O_3 (силленит-фазы) / Н.В. Батог, В.И. Пахомов, В.М. Скориков, Г.М. Федоров // Неорган. материалы. – 1983. – Т.9, №9. – С. 1576-1579.
8. Skorikov V.M. Growth of Sillenite-Structure Single Crystals / V.M. Skorikov, Yu.F. Kargin, A.V. Egorysheva, V.V. Volkov, M.M. Gospodinov // Inorganic Materials. – 2005. – V.41, Suppl. 1. – P. 24-46.
9. Majchrowski A. Crystal Growth Of Mixed Titanium Sillenites / M.T. Borowiec, J. Zmija, H. Szymczak, E. Michalski, M. Baranski // Cryst. Res. Technol. – 2002. – V.37, №8. – P. 797-802.

10. Lee Siew Ling Synthesis and characterisation of new bismuth phosphate sillenite materials / Lee Chnoong Kheng, Derek C. Sinclair // The 4th Annual Seminar of National Science Fellowship 2004.
11. Каргин Ю.В. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства / Ю.В. Каргин, В.И. Бурков, А.А. Марьин, А.В. Егорышева. – Москва: РАН Институт Общей и Неорганической Химии им Н.С. Курникова. – 2004. – 312 с.
12. Lobato A.R. Synthesis, crystal growth and characterization of γ -phase bismuth titanium oxide with gallium / A.R. Lobato, S. Lanfredi, J.F. Carvalho, A.C. Hernandes // Material Research. – 2000. – V.3, №3. – P. 92-96.
13. Veber A. Synthesis and Microstructural Characterization of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO). Thin Films Produced by the Sol-Gel Process / A. Veber, S. Kunej, D. Suvorov // Ceram. Int. – 2010. – V.36. – P. 245-50.
14. Craig C. Structural study of some body-centred cubic phase of mixed oxides involving Bi_2O_3 : the structures of $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ and $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$ / C. Craig, N.C. Stephenson // Solid State Chem. – 1975. – V.15, №1. – P.1-5.
15. Lan C.W. Zone-melting Czochralski pulling growth of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals / C.W. Lan, H.J. Chen, C.B. Tsai // Journal of Crystal Growth. – 2002. – V. 245. – P. 56-62.
16. Zhou Y.F. Space growth studies of Ce-doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystal / Y.F. Zhou, J.C. Wang, L.A. Tang, Z.L. Pan, N.F. Chen, W.C. Chen, Y.Y. Huang // Materials Science and Engineering B. – 2004. – V.113. – P. 179-183.
17. Шлегель В.Н. Выращивание кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ низкоградиентным методом Чохральского / В. Н. Шлегель, Д. С. Панцуркин // Кристаллография. – 2011. – Т.56, №2. – С. 367-372.
18. Панцуркин Д.С. Выращивание кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ большого диаметра (85mm) / Д.С. Панцуркин, В.Н. Шлегель, В.М. Мамедов, М.Г. Васильев, В.С. Юферов // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т.38, №. 9. – С. 74-80.

- 19.Марьина Е.А. Экспериментальное изучение кристаллизации висмутсодержащих минералов / Е. А. Марьина, А. А. Марьин, И. Б. Махина, В. С. Балицкий // Вестник ОНЗ РАН. – 2012. – Т.4. – С. 1-4.
- 20.Wan Z. Controlled synthesis and visible light photocatalytic activity of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ uniform microcrystals / Z. Wan, G. Zhang // Scientific Reports. – 2014. – P. 1-8.
- 21.Kargin Yu.F. Growth and characterization of doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals / Yu.F. Kargin, A.V. Egorysheva, V.V. Volkov, V.I. Burkov, S.M. Shandarov, A.E. Mandel, V.M. Skorikov // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V.275– P.779-784.
- 22.Lima A. Structural, electronic, optical, and magneto-optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M=Ti, Ge, Si) sillenite crystals from first principles calculations / A. Lima, S. Farias, M. Lalic // Journal of applied physics. – 2011. – V.110. – P. 083705-1-083705-9.
- 23.Радаев С.В. Структура силленитов и атомные механизмы изоморфных замещений / С.В. Радаев, В.И. Симонов // Кристаллография. – 1992. – Т.35, №4. – С. 914-941.
- 24.Golubovic A. The growth and optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals / A. Golubovic, S. Nikolic, R. Gajic, S. Duric, A. Valcic // J.Serb.Chem.Soc. – 2002. – V.67, №4. – P. 279- 289.
- 25.Сарин В.А. Нейтроноструктурное исследование монокристаллов титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ / В.А. Сарин, Е.Э. Зидер, В.Н. Канепит, Н.Н. Быданов, В.В. Волков, Ю.Ф. Каргин, В.М. Скориков // Кристаллография. – 1989. – Т.34, №3. С. – 628- 631.
- 26.Малиновский В.К. Фотоиндуцированные явления в силленитах / В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев, С.И. Деменко // Новосибирск, Наука, Сибирское отделение. – 1990, 159 с.
- 27.Briat B. Optacal and magneto-optical characterization of the Al acceptor levels in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / B. Briat, T.V. Panchenko, H. Bou Rjeily, A. Hamri // J. Opt.Soc. Am.B. – 1998. – V.15. – P.2147-2153.

28. Burkov V.I. Optical Activity and Circular Dichroism in the Sillenite Crystals / V.I. Burkov, A.V. Egorysheva, Yu.F. Kargin // Proc.SPIE. – 2001. – V.4358. – P. 80-87.
29. Ефендиев Ш.М. Спектры отражения монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ в области вакуумного ультрафиолета / Ш.М. Ефендиев, А.М. Мамедов, В.Э. Багиев, Г.М. Эйвазова // ЖТФ. – 1981. – Т.51, вып.8. – С. 1755-1756.
30. Ефендиев Ш.М. ВУФ-спектры отражения монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ / Ш.М. Ефендиев, А.М. Мамедов, В.Э. Багиев // ФТТ. – 1988. – Т.30, вып.10. – С. 3169-3171.
31. Ефендиев Ш.М. Оптические свойства силиката висмута в области вакуумного ультрафиолета / Ш.М.Ефендиев, А.М.Мамедов, В.Э.Багиев, Г.М.Эйвазова // ФТТ. – 1980. – Т.22, №12. – С.3705-3707.
32. Довгий Я.О. Анализ оптических функций монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Я.О. Довгий, М.К. Заморский, В.В. Михайлин, В.Н. Колобанов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 1986, №4. – С. 110-112.
33. Futro A.T. Analysis of reflectivity spectrum and band structure of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ / A.T. Futro // Phys Chem. Solids. – 1979. – V.40. – P. 201-207.
34. Довгий Я.О. Зонная структура $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ / Довгий Я.О., Заморский М.К., Китык В.И. // Неорганические материалы. – 1991. – Т.27, №2. – С.427-428.
35. Калинин А.Н. Электронная структура $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ / А.Н. Калинин, В.М.Скориков, А.А. Солдатов // Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, №3. – С. 558-562.
36. Егорышева А.В. Край поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$, ($\text{M} = \text{Zn}, \text{V}, \text{Ga}, \text{P}, \text{V}, [\text{Al}, \text{P}], [\text{Ga}, \text{P}], [\text{Fe}, \text{P}], [\text{Zn}, \text{V}]$) со структурой силленита / Егорышева А.В. // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т.50, №3. – С.1-6.
37. Вишневский В.Н. Температурные изменения показателя преломления кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / В.Н. Вишневский, М.П. Кузык // Физическая электроника. – 1978. – Т.16. – С. 30-35.
38. Aldrich R.E. Electrical and optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / R.E. Aldrich, S.L. Hou, M.I. Harwill // J. Appl. Phys. – 1971. – V.42, №1. – P. 493-494.

39. Burattini E. Near-infrared refractive index of bismuth germanium oxide ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) / E. Burattini, G. Cappuccio, V. Grandolfo, P. Vecchia, Sh. M. Efendiev // J. Opt. Soc. Am. – 1983. – V. 73, №4. – P. 495-497.
40. Куцаенко В.В. Дисперсия электрооптических констант в силикате висмута / В.В. Куцаенко, В.Т. Потапов, В.К. Горчаков // ФТТ. – 1986. – Т. 28, №6. – С. 1778-1782.
41. Копылов Ю.Л. Влияние легирования на электрооптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, В.В. Куча // Письма в ЖТФ. – 1982. – Т. 8, №4. – С. 205-207.
42. Пашков В.М. Исследование монокристаллов типа силленитов в области СВЧ / В.М. Пашков, Ю.М. Поплавко, В.М. Скориков // ФТТ. – 1984. – Т. 26, №3. – С. 844-846.
43. Filipic C. Dielectric relaxation in pure and Co-doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystals / C. Filipic, A. Klos, M. Gajc, D.A. Pawlak, J. Dolinsek, A. Levstic // Journal of advanced dielectrics. – 2015. – V. 5, №3. – P. 1550023-1-1550023-5.
44. Link T. Temperature variation of the dielectric properties of Bismuth Germanate Oxide / T. Link, T. Fontanella, C. Andeen / J. Appl. Phys. – 1980. – V. 51, №8. – P. 4352-4355.
45. Hayakawa M. Carrier transport and current oscillation in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ in the relaxation semiconductor regime / M. Hayakawa, T. Yoshisato, V. Mikoshiba // J. Appl. Phys. – 1973. – V. 44, №6. – P. 2897-2899.
46. Hou S.L. Transport processes of photoinduced carriers in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / S.L. Hou, R.B. Lauer, R.E. Aldrich // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 44, №6. – P. 2654-2658.
47. Paulliat Q. Optical measurements of charge-carrier mobilities in photorefractive sillenite crystals / Q. Paulliat, A. Villing, J. C. Launay, G. Roosen // J. Opt. Soc. Am. B. – 1990. – V. 7, №8. – P. 1481-1486.
48. Prakash S.G. Temperature dependence of drift mobility of photoinduced charge carriers in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ / S.G. Prakash, A.M. Mamedov, N.N. Lebedeva, A.A. Mordichayev // Indian Journal Pure and Appl. Phys. – 1982. – V. 20. – P. 306-307.

49. Veber A. Dielectric Properties of Sol-Gel-Derived $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ thin film / A. Veber, S. Kunej, D. Suvorov // J.Am.Ceram.Soc. – 2013. – V.96, №1. – P. 157-160.
50. Аванесян В.Т. Перенос заряда в фоторефрактивных монокристаллах силленита висмута / В.Т. Аванесян, М.П. Севрюгина // Материалы Международной наuchнотехнической конференции, 3-7 декабря 2012, Москва. – Материалы конференции. – С. 124-126.
51. Milenov T.I. Electrical Conductivity of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals doped with Os, Re, Ru and Rh / T.I. Milenov, M.N. Veleva, D.P. Petrova, M.M. Gospodinov // Inorganic Materials. – 2005. – V.41, №2. – P. 152-155.
52. Калинин В.И. Влияние ионов переходных элементов на электропроводность кристаллов со структурой силленита / В.И. Калинин, Н.П. Геращенко, А.А. Майер // Неорганические материалы. – 1988. – Т.24, №4. – С. 637-641.
53. Авраменко В.П. Электропроводность монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ на переменном токе / В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский // ФТТ. – 1980. – Т.22, №10. – С. 3149-3153.
54. Реза А.А. Оптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / А.А. Реза, Д.Б. Сенулене, В.А. Беляев, Е.И. Леонов // Письма в ЖТФ. – 1979. – Т.5, №8. – С. 465-469.
55. Efindiev Sh. Optical tranition in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Sh. Efindiev, V. Bagiev, A. Zeinally, V. Skorikov // Phys. Stat. Sol.(a). – 1978. – V.50. – P. 141-143.
56. Гудаев О.А. Спектры электроотражения и природа края фундаментального поглощения в силленитах / О.А. Гудаев, А.П. Седельников // ФТТ. – 1987. – Т.29, №3. – С. 946-948.
57. Oberschmid R. Absorption centers of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals / R. Oberschmid // Phys. Stat. Sol.(a). – 1985. – V.89. – P. 263-270.
58. Ермаков М.Г. Локализованные центры в в кристаллах силиката висмута / М.Г. Ермаков, А.В. Хомич, П.И. Перов, И.А. Горн, В.В. Куча // Микроэлектроника. – 1982. – Т.11, №5. – С. 424-429.

59. Грачев А.И. О монополярности примесной фотопроводимости кристаллов типа силленита // ФТТ. – 1998. – Т.40, №12. – С. 2178-2179.
60. Анистаратов А.Т. Темновая проводимость и фотопроводимость кристаллов германосилленита, легированных алюминием и бором / А.Т. Анистаратов, Р.В. Воробьев, Ю.Н. Грехов, Н. Г. Малиновский // ФТТ. – 1980. – Т.22, №6. – С. 1865-1867.
61. Martin J.J. The low-temperature photochromic response of bithmuth germanium oxide / J.J. Martin, I. Foldvari, C.A. Hunt // J. Appl. Phys. – 1991. – V.70, №12. – P. 7554-7559.
62. Briat B. Magnetic circular dichroism and optical detection of magnetic resonance for the Bi antisite effect in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ / B. Briat, H. Reyhert, A. Hamri, N. Romanov, J. Launney, F. Ramaz // J. Phys.: Condens.Matter. – 1995. – V.7. – P. 6951-6959.
63. Bou Rjeily H. Absorption and MCD study of Photochromism in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ doped with 4d or 5d transition metal ions / H. Bou Rjeily, F. Ramaz, D. Petrova, M. Gospodinov, B. Briat // XII Conference in Solid State Crystals Materials Science and Application/ Zakopane. Poland. SPIE Proceedings, October 7 – 11, 1997. – Book of abstract – P. 169-172.
64. Авраменко В.П. Электропроводность монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ на переменном токе / В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский // ФТТ. – 1980. – Т.22, №10. – С. 3149-3153.
65. Волосов А.Я. Примесная фотопроводимость в индуцированная подсветкой / А.Я. Волосов, В.Х. Костюк, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский // ФТТ. – 1981. – Т.23, №7. – С. 2187-2189.
66. Авраменко В.П. Фотопроводимость монокристаллов германо- и силикосилленита» / В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский // ФТТ. – 1984. – Т.26, №2. – С. 485-487.
67. Панченко Т.В. Индуцированная примесная фотопроводимость в кристаллах Si- и Ge- силленитов / Т.В. Панченко // ФТТ. – 1998. – Т.40, №6. – С. 1027-1029.

68. Волосов А.Я. Примесная фотопроводимость в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, индуцированная подсветкой / А.Я. Волосов, В.Х. Костюк, А.Ю. Кудзин // ФТТ. – 1981. – Т.23, №7. – С. 2187-2189.
69. Grabmaier B.C. Properties of pure and doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals / B.C. Grabmaier, R. Oberschmid // Phys. Stat. Sol. – 1986. – V.96. – P. 199-210.
70. Pynenkov A.A. IR luminescence in bismuth-doped germanate glasses and fibres / A.A. Pynenkov, S.V. Firstov, A.A. Panov, E.G. Firstova, K.N. Nishchev, I.A. Bufetov, E.M. Dianov // Quantum Electronics. – 2013. – V.43. – P. 174–176.
71. Žmija J. Photochromic effects in sillenite single crystals / J. Žmija, M. Małachowski // Archives of Materials Science and Engineering. – 2008. – V.33. – P. 101-106.
72. Petkova P. λ -modulation absorption spectra and photochromic effect in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$ single crystal / P. Petkova, B Kostova, V Marinova, J Tacheva // 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010). IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 15. – 2010. – P. 1-6.
73. Панченко Т.В. Фотохромный эффект в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных Cu и Ag / Т.В. Панченко, К.Ю. Стрелец // ФТТ. – 2008. – Т.50, №10. – С. 1824-1830.
74. Ahmad I.A photosensitive Cr^{3+} center in photorefractive $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals co-doped with chromium and phosphorus // I. Ahmad, V. Marinova, H. Vrielinck // J. Appl. Phys. – 2011. – V.109, №8. – P. 083506-083511.
75. Petkova P. Influence of Cu^{2+} and Cu^{3+} Cationson the Optical Properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Cu}$ / P. Petkova, S. Petkov, J. Tacheva // Acta Physica Polonica (a). – 2012. – Vol.121, №1. – P. 149-151.
76. Ortiz-Quinonez J. Bismuth Oxide Nanoparticles Partially Substituted with Eu^{III} , Mn^{IV} , and Si^{IV} : Structural, Spectroscopic, and Optical Findings / J. Ortiz-Quinonez, I. Zumeta-Dubé, D. Díaz, N. Nava-Etzana, E. Cruz-Zaragoza, P. Santiago-Jacinto // Inorg Chem. – 2017. – Vol. 56, № 6. – P. 3394-3403.
77. Набиуллина Л.А. Магниторезонансные свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$ / Л.А. Набиуллина, Е.Б. Шадрин // Известия РГПУ им. А.И. Герцена Физика. – 2012. – № 147. – С. 63-72.

78. Kapralova V.M. An effect of optical radiation on charge and magnetic states of the iron ions in the sillenites / V.M. Kapralova, A.V. Il'insky, L.A. Nabiullina, E.B. Shadrin // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2016. – V.2. – P. 266-272.
79. Stefaniuk I. EPR investigations of defects in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cr}$ single crystal irradiated by high energy uranium ions / I. Stefaniuk, P. Potera, I. Rogalska, D. Wróbel // Current Topics in Biophysics. – 2010. V. – 33. – P. 231-235.
80. Burkov V.I. Absorption and Circular Dichroism Spectra of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Nd}$ Crystals / V.I. Burkov, A.V. Egorysheva, A.Ya. Vasil'ev, Yu.F. Kargin, V.M. Skorikov // Inorganic Materials. – 2002. – V.38, №10. – P. 1035-1039.
81. Бе́ляев В.А. Особенности оптических свойств силиката висмута, легированного неодимом / В.А. Бе́ляев, Ю.Ф. Бирюлин, А.Д. Бондарев, Е.И. Леонов, О.А. Лупал, Ю.В. Шмарцев // Письма в ЖЭТФ. – 1978. – Т. 4, № 19. – С. 1189-1193.
82. Амбразявичюс Г. Спектроскопические исследования кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ / Г. Амбразявичюс, Г. Бабонас, А.Д. Бондаренко, А.Д. Бондарев, Е.И. Леонов // Литовский физический сборник. – 1981. – Т. XXI, №5. – С. 59-63.
83. Бе́ляев В.А. Фотолюминесценция монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных неодимом / В.А. Бе́ляев, Ю.Ф. Бирюлин, А.Д. Бондарев, Е.И. Леонов, Ю.В. Шмарцев // Письма в ЖЭТФ. – 1977. – Т. 3, № 23. – С. 1246-1250.
84. Lukasiewicz T. The luminescence of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ doped with Dy, Ho and Er / T. Lukasiewicz, J. Zmija, J. Mociniak // Acta Physica Polonica. A. – 1980. – V.58, №2. – P. 221-226.
85. Bloom D. Trapping of photocarriers in Ga-doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ at 80 K / D. Bloom, W.S. McKeever // J. Appl. Phys. – 1995. – V.77, №12. – P. 6511-6520.
86. Кистенева М.Г. Фото- и термоиндуцированные изменения поглощения света в кристалле титаната висмута, легированном алюминием / М.Г. Кистенева, С.М.

- Шандаров, А.С. Акрестина, В.В. Попугаева, С.В. Смирнов // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т.53. – №9/3. – С.145-146.
87. Акрестина А.С. Фотоиндуцированные изменения оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, наведенные излучением видимого и ИК диапазонов / А.С. Акрестина, В.В. Попугаева, В.Г. Дю, О.А. Русякина, М.Г. Кистенева, С.М. Шандаров, А.Л. Толстик // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т.55. – №8/3. – С.76-77.
88. Дубровин А. Н. Температурные зависимости оптического поглощения и его фотоиндуцированных изменений в фоторефрактивном кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}<\text{Ca}>$ / А.Н. Дубровин, А.Е. Мандель, С.М. Шандаров, М.А. Жныкина, Ю.М. Суховерхов, Ю.Ф. Каргин, В.В. Волков, А.В. Егорышева, В.В. Шепелевич // Неорган. Материалы. – 2004. – Т. 40, № 12. – С.1459-1462.
89. Панченко Т.В. Термодеполяризационный анализ механизмов поляризации в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных ионами Al и Ga / Т.В. Панченко, Г.В. Снежной // ФТТ. – 1993. – Т. 35, № 12. – С. 3248-3257.
90. Богатырева В.В. Оптические методы обработки информации / В.В. Богатырева, А.Л. Дмитриев. // Учебное пособие. – СПб: СПбГУИТМО, 2009. – 74 с.
91. Белов П.А. Оптические процессоры: достижения и новые идеи / П.А. Белов, В.Г. Беспалов, В.Н. Васильев, С.А. Козлов, А.В. Павлов, К.Р. Симовский, Ю.А. Шполянский // Проблемы когерентной и нелинейной оптики. — СПб, 2006. — С. 6-36.
92. Ricardo J. Digital holographic microscopy with photorefractive sillenite $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals / J. Ricardo, I. M. Muramatsu, F. Palacios, M.R.R. Gesualdi, J.L. Valin, M.A. Prieto Lopez // Optics and Lasers in Engineering. – 2013. – V. 51. – P. 949-952.
93. Marcos R.R. Gesualdi Photorefractive Digital Holographic Microscopy: an application in the microdevices surfaces / R.R. Marcos, V. Brito, J. Ricardo, F.F. Palacios, M. Muramatsu, J. Valin // Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications. – 2013. – V.12, №2. – P. 594-601.

94. Mallick S. Polarization properties of self-diffraction in sillenite crystals: reflection volume gratings / S. Mallick, M. Miteva, L. Nikolova // J. Opt. Soc. Am. B. – 1997. – V.14, №5. – P. 1179-1186.
95. Петров М.П. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике / М.П. Петров, С.И. Степанов, А.В. Хоменко // – СПб.: Наука. С. Петербургское отд-ние. – 1992. – 320 с.
96. Шандаров С.М. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах / С.М. Шандаров, В.М. Шандаров, А.Е. Мандель, Н.И. Буримов // Монография. – Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники. – 2007. – 242 с.
97. Колегов А.А. Адаптивная интерферометрия, использующая динамические отражательные голограммы в кубических фоторефрактивных кристаллах / А.А. Колегов, С.М. Шандаров, Г.В. Симонова, Л.А. Кабанова, Н.И. Буримов, С.С. Шмаков, В.И. Быков, Ю.Ф. Каргин // Квантовая электроника. – 41. – №9. – 2011. – С.847-825.
98. Kamshilin A.A. Adaptive interferometry with photorefractive crystals / A.A. Kamshilin, R.V. Romashko, Yu.N. Kulchin // Journal of Applied Physics. – 2009. – V.105. – P. 031101-031108.
99. Шепелевич В.В. Оптимизация выходных характеристик смешанных голограмм в фоторефрактивном пьезокристалле ВТО среза (110) / В.В. Шепелевич, А.В. Макаревич, С.М. Шандаров // Проблемы физики, математики и техники. – 2014. – № 3 (20). – С. 42-46.
100. Потапов В.Т. Волоконно-оптические датчики магнитного поля и электрического тока на основе эффекта фарадея в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / В.Т. Потапов, Т.В. Потапов, А.В. Кухта, М.Е. Удалов, А.М. Мамедов // Спецвыпуск «ФОТОН-ЭКСПРЕСС» – НАУКА. – 2005. – №6. – С. 166-176.
101. Frolova M.N. Self-action of light beams in planar waveguides on photorefractive crystals / M.N. Frolova, M.V. Borodin, V.M. Shandarov, Yu.F. Kargin, A.V. Egorysheva, D. Kip // Trends in Optics and Photonics. TOPS. – 2003. – V. 87. – P. 418-424.

102. Ballman A.A. Optical waveguiding devices using monocrystalline materials of the sillenite family of bismuth oxides / A.A. Ballman, P.K. Tien // Patent № 3. – 1974.
103. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Ю.И. Уханов // Монография. М.: Наука, 1977, 368 с.
104. Глебовский Д.Н. О проблеме приближенного разделения сложного спектрального контура на индивидуальные составляющие / Д.Н. Глебовский, А.А. Крашенников, М.Е. Бедрина, П.И. Заликман // Журнал прикладной спектроскопии. – 1981. – №3. – С. 513-516.
105. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполяризационного анализа. – М.: Наука, 1981, 176 с.
106. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / А.А. Каминский // М.: Наука, 1986, 272 с.
107. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов // М.: Наука, 1975, 385 с.
108. Ванштейн Б.К. Современная кристаллография. Структура кристаллов (Т.2) / Б.К. Ванштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Иденбом // М.: Наука, 1979, 341 с.
109. Кораблев Г.А. Оценка электроотрицательности через пространственно-энергетические характеристики атомов / Г.А. Кораблев, В.И. Кодолов, Г.Е. Заиков // Химическая физики и мезоскопия. – 2009. – Т.11, №1. – С.82-91.
110. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках / А. Милнс // М.: Мир, 1977, 565 с.
111. Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1986, 304 с.

Додаток А

Таблиця 2.1. Похибки і роздільна здатність по енергетичній шкалі.

Пристрій	Спектр. діапазон	Фотометрична точність	Точність хвильових чисел	Роздільна здатність, Rs
Specord M40	54000÷11000см ⁻¹	±0,005%	±10см ⁻¹ при 54000см ⁻¹ ; ±3см ⁻¹ при 11000см ⁻¹	Краще, ніж 10см ⁻¹ для 40000 см ⁻¹ ; краще, ніж 5см ⁻¹ для 20000 см ⁻¹
SpecordN IR61	13500÷3000см ⁻¹	±1%	±20см ⁻¹ в діапазоні 13500÷8000см ⁻¹ ; ±8см ⁻¹ в діапазоні 8000÷3000см ⁻¹	≤15см ⁻¹ для 13500÷10000 см ⁻¹ ; ≤5см ⁻¹ для 10000÷3000 см ⁻¹
Cary 5E	52000÷4000см ⁻¹	±0,001%	±0,5см ⁻¹ при 52000см ⁻¹ ; ±1см ⁻¹ при 4000см ⁻¹	Краще, ніж 5см ⁻¹ для УФ-діапазону; краще, ніж 2см ⁻¹ для ІК-діапазону

Таблиця 2.2. Характеристики монохроматорів МДР-2 і МДР-12

Характеристика монохроматора	Одиниці вимірювання	МДР-2	МДР-12
Спектральний діапазон	нм	200 ÷ 2500	200 ÷ 4000
Світосила	-	1 : 2,5	1 : 3
Фокусна відстань об'єктива	мм	400	300
Величина зворотної лінійної дисперсії (для діапазона)	нм / мм	2 (200 нм÷600 нм) 4 (400 нм÷1200нм) 8 (800 нм÷2500 нм)	2,4 (200 нм÷500 нм) 2,4 (350 нм÷1000 нм) 4,8 (700 нм÷2000 нм) 9,6 (1400 нм÷4000нм)

В якості джерела випромінювання для збудження ФЛ використовувалась ксенонова лампа ДКСШ-1000. Лампи даного типу практично не мають періоду розгорання і працюють на постійному струмі. Близько 9% всієї потужності випромінювання зосереджено в ультрафіолетовій області спектра, близько 35% – у видимій і близько 56% – у близькій інфрачервоній області спектра (рис. А.1). Світлова віддача зростає з ростом потужності ламп. Лампи обумовлюють шкідливий побічний ефект, будучи генераторами сильного окислювача – газу озону (O_3), тому вимагають сильної повітряної вентиляції та застосування комбінованого водно-повітряного охолодження. Важливою характеристикою джерела збуджуючого світла, з урахуванням оптичної системи експериментальної установки, є розподіл його інтенсивності випромінювання по спектру. Отримати такий розподіл можна з використанням фотолюмінесцентного приймача, що має постійний квантовий вихід в необхідному діапазоні. Відомо, що в діапазоні довжин хвиль 250 ÷ 600 нм таким приймачем є розчин родаміну-В в етиленгліколь при концентрації 8 г/л. З

урахуванням поглинання в оптичній системі експериментальної установки, енергетичний спектр лампи ДКСШ-1000 представлений на рис. А.2.

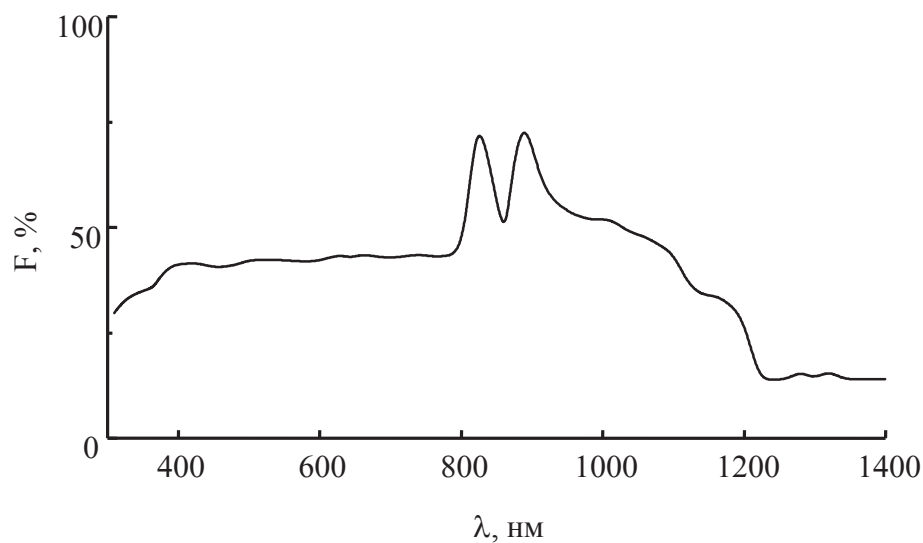


Рис. А.1. Типовий спектр випромінювання дугової лампи типу ДКСШ-1000

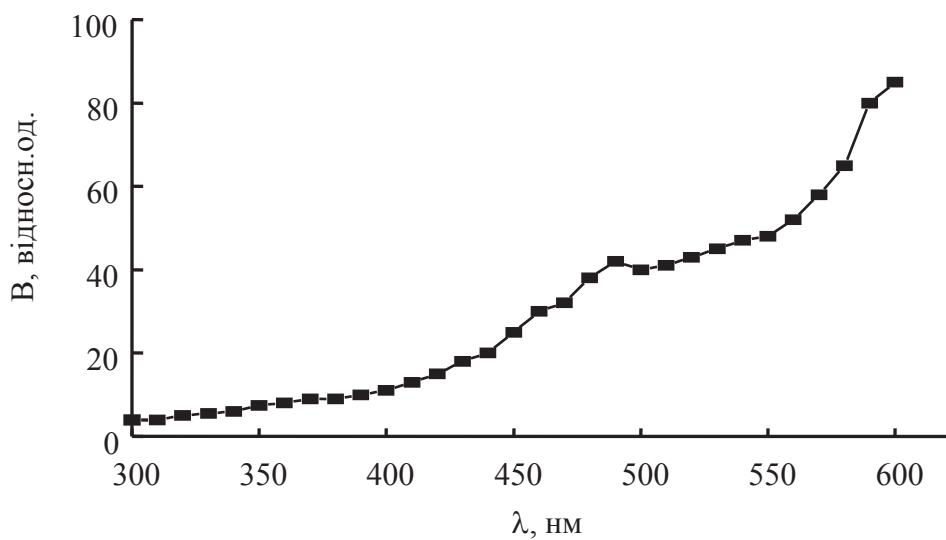


Рис. А.2. Енергетичний спектр лампи ДКСШ-1000 з урахуванням поглинання в оптичній системі