

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СИЛЛЕНИТОВ

© 2013 Е.С. Худякова, А.Н. Гребенчуков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

Поступила в редакцию 15.01.2013

Представлены результаты экспериментальных исследований и численной аппроксимации спектральных зависимостей оптического поглощения в нелегированных кристаллах силиката висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), подвергнутых термическому отжигу, а также ИК облучению. Обнаружены различия в спектральных зависимостях оптического поглощения и чувствительности к вакуумному отжигу и ИК засветке для кристаллов BSO, имеющих разное происхождение.

Ключевые слова: силикат висмута, спектральная зависимость, оптическое поглощение, отжиг в вакууме.

1. ВВЕДЕНИЕ

Оптические и фотоэлектрические свойства фоторефрактивных кристаллов со структурой силленита определяются дефектными центрами, уровни которых расположены в запрещенной зоне. Эти центры с высокой концентрацией связаны с нарушениями структуры или стехиометрии, как считается в [1], а не только с легирующими и неконтролируемыми примесями, и приводят к появлению “плеча” поглощения в диапазоне $\lambda = 380 - 500$ нм [1]. Вариации стехиометрии кристаллов силленитов в результате отжига в вакууме и на воздухе приводят к изменениям параметров дефектных центров и изменениям в спектре оптического поглощения.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований и численной аппроксимации спектральных зависимостей оптического поглощения в спектральном диапазоне 400 – 1100 нм в нелегированных кристаллах силиката висмута, подвергнутых отжигу в вакууме при температурах от 620 до 785 °С и последующему поэтапному отжигу в воздушной атмосфере в диапазоне температур 160 – 390 °С.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика эксперимента

В экспериментах использовалась серия образцов среза (100), нарезанных из двух пластин номинально нелегированного монокристаллического силиката висмута, выращенного методом

Чохральского, с толщиной $d_1 = 0,75$ мм (образец типа 1) и $d_2 = 0,9$ мм (образец типа 2), имеющих различное происхождение. В ходе эксперимента образцы были подвергнуты отжигу в вакууме в диапазоне температур 620 – 785 °С в течение 30 мин и последующим этапам отжига в воздушной атмосфере в диапазоне температур 160 – 390 °С в течение 30 мин каждый. Образцы BSO, как неотожженные, так и отожженные, подвергались облучению импульсным лазерным излучением ($\lambda = 1064$ нм) со средней интенсивностью 235 мВт/см² в течение 15 мин. Спектры оптического пропускания в диапазоне 400 – 1100 нм регистрировались на спектрофотометре *Genesys 2* для исходного состояния кристалла, после отжига в вакууме и воздушной атмосфере, и после ИК-облучения.

2.2. Экспериментальные результаты

Спектральные зависимости коэффициента поглощения $k(\lambda)$ в исследованных образцах BSO типа 1 и типа 2 для исходного состояния представлены на рис. 1. Как видно из данного рисунка, имеются различия в спектрах оптического поглощения в образцах типа 1 и типа 2, заметные в диапазоне 390–500 нм. Эксперименты по исследованию вращения плоскости поляризации показали, что значения постоянных вращения для кристаллов BSO типа 1 и типа 2 одинаковы и равны $\alpha_{\lambda_1} = 20$ угл.град/мм на длине волны $\lambda_1 = 632$ нм и $\alpha_{\lambda_2} = 30$ угл.град/мм для $\lambda_2 = 532$ нм.

После отжига в вакууме при температуре 720 °С образца типа 1 наблюдается увеличение его оптического поглощения во всем исследованном диапазоне. Спектральные зависимости наведенных изменений в поглощении $\Delta k(\lambda)$, полученные вычитанием коэффициентов поглощения кристалла до и после отжига, для температуры отжига 720 °С пред-

Худякова Елена Сергеевна, магистрант, младший научный сотрудник кафедры электронных приборов.

E-mail: lenoliya@rambler.ru

Гребенчуков Александр Николаевич, студент кафедры электронных приборов. E-mail: grebenchukov_a@mail.ru

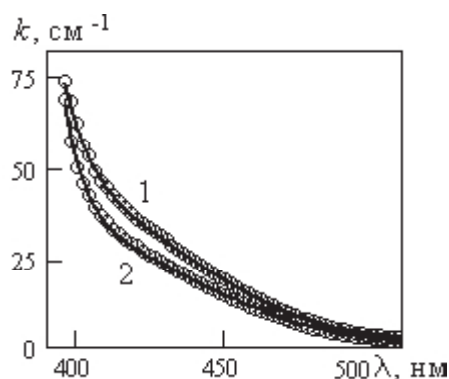


Рис. 1. Спектральные зависимости оптического поглощения в кристаллах BSO в исходном состоянии: 1 – образец типа 1, 2 – образец типа 2. Кружки – экспериментальные данные; сплошные линии – расчетные зависимости

ставлены на рис. 2 (кривая 1). Увеличение температуры отжига до 785°C приводило к увеличению наведенных изменений в спектре оптического поглощения и появлению широкой полосы с максимумом при $\lambda = 450\text{ нм}$ и значением $\Delta k: 2\text{ см}^{-1}$ при значении коэффициента поглощения на этой длине волны $k = 16\text{ см}^{-1}$.

Исследования спектральных зависимостей коэффициента поглощения в образцах типа 2, подвергнутых отжигу в вакууме в диапазоне температур $620 - 680^\circ\text{C}$, показали, что отжиг в вакууме не приводит к изменениям в оптическом поглощении. Облучение исходных образцов типа 1 импульсным излучением ($\lambda = 1064\text{ нм}$) привело к уменьшению их оптического поглощения в диапазоне $400 - 550\text{ нм}$, однако после отжига в вакууме они теряли чувствительность к ИК засветке. Образцы типа 2 на ИК засветку не реагировали, как в исходном состоянии, так и после отжига в вакууме.

Последующий отжиг в воздушной атмосфере образцов типа 1 привел к уменьшению изменений в оптическом поглощении. С увеличением температуры отжига от 160 до 350°C интенсивность полосы поглощения при $\lambda: 450\text{ нм}$ значительно снижается (рис. 2, кривые 2 и 3), и для области $500 \div 1100\text{ нм}$ наблюдается постепенное приближение к исходному спектру примесного поглощения.

Известно [1], что отжиг кристаллов силлицидов в вакууме приводит к образованию вакансий кислорода и висмута, в то время как последующий отжиг на воздухе уменьшает концентрацию только кислородных вакансий. Можно предположить, что широкая полоса с максимумом на длине волны $\lambda: 450\text{ нм}$, появляющаяся в спектре наведенных изменений в поглощении после вакуумного отжига, может быть связана с дефектами, обусловленными вакансиями кислорода.

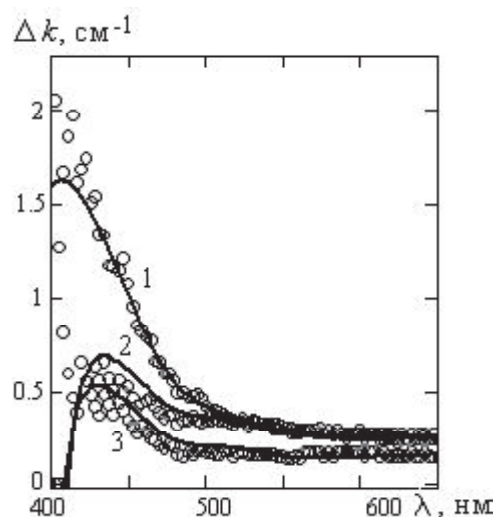


Рис. 2. Спектральные зависимости изменений в оптическом поглощении в образце BSO типа 1: после отжига в вакууме при $T = 720^\circ\text{C}$ (1) и после отжига в воздушной атмосфере при 160°C (2) и 350°C (3). Кружки – экспериментальные данные; сплошные линии – расчетные зависимости

Последующий отжиг кристалла в воздушной атмосфере приводит к насыщению его кислородом, и как следствие, к снижению поглощения в полосе, обусловленной значительным количеством кислородных вакансий. Полученные в экспериментах данные по отсутствию эффекта уменьшения оптического поглощения в образце типа 1 после засветки излучением с длиной волны $\lambda = 1064\text{ нм}$ могут быть связаны с обеднением ионами Bi исследованного образца BSO при отжиге в вакууме. Кроме того, данный эффект просветления кристалла не наблюдался и после всех последующих этапов отжига в воздушной атмосфере.

3. АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для аппроксимации экспериментальных зависимостей $k(\lambda)$ и $\Delta k(\lambda)$ мы учитывали вклад в примесное поглощение процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации E_i [2],

$$N(E_i) = \sum_n p_n \exp \left[-\frac{(E_n - E_i)^2}{\Delta E_n^2} \right], \quad (1)$$

где E_n и ΔE_n – параметры нормального распределения, а коэффициенты p_n учитывают заполнение центра n -типа электронами.

Кроме этого мы учитывали вклад в примесное поглощение внутрицентровых переходов, описывающихся кривыми Гаусса вида [3]

$$k1(\hbar\omega) = \sum_m kt_m \exp\left(\frac{-(E_m - \hbar\omega)^2}{\Delta E_m^2}\right), \quad (2)$$

где E_m и ΔE_m соответствуют центральной частоте $\omega_m = E_m / \hbar$ и спектральной ширине $\Delta\omega_m = \Delta E_m / \hbar$ для m -го перехода, а kt_m определяет вклад данного внутрицентрового перехода в оптическое поглощение.

Суммарный коэффициент поглощения для излучения с частотой ω может быть найден в виде интеграла

$$k(\hbar\omega) = k1(\hbar\omega) + \int_0^{\hbar\omega} SN(E_f) \frac{\sqrt{\hbar\omega/E_f - 1}}{(\hbar\omega/E_f)^3} \frac{1}{1 + \exp[(E_f - E_f)/k_B T]} dE_f + b_g \exp\left(\frac{-(E_g - \hbar\omega)}{\Delta E_p}\right), \quad (3)$$

где S – сечение фотоионизации глубокого центра; энергия E_f равна расстоянию от уровня Ферми до дна зоны проводимости; k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. Третье слагаемое в выражении (3) описывает край фундаментального поглощения, подчиняющийся правилу Урбаха с шириной запрещенной зоны для BSO, составляющей величину $E_g = 3,25$ эВ [1].

Значения параметров модели в образцах типа 1 и типа 2 кристалла BSO, при которых получены

расчетные зависимости, представленные на рис. 1 и рис. 2 сплошными линиями, приведены в табл. 1 и 2.

Согласно численной аппроксимации получено, что в образце типа 2 в исходном состоянии практически отсутствуют вклады в поглощение внутрицентровых переходов и имеет место меньшее заполнение электронами глубоких центров, по сравнению с образцом типа 1. Спектральные зависимости вблизи края поглощения для обоих образцов описываются правилом Урбаха с параметрами, различающимися для образцов 1 и 2.

Расчеты показали, что с ростом температуры отжига в вакууме в образце типа 1 происходит увеличение заполнения электронами глубоких центров и уменьшение вклада внутрицентровых переходов в поглощение. Последующий отжиг в воздушной атмосфере приводит к уменьшению заполнения глубоких центров и уменьшению наведенных изменений в поглощении.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, отжиг в вакууме кристалла $Bi_{12}SiO_{20}$ (образец типа 1) при температурах от 620 до 785 °С приводит к увеличению коэффициента поглощения в спектральном диапазоне 400 – 1100 нм и появлению широкой полосы с максимумом на длине волны $\lambda = 450$ нм в спектре наведенных изменений в оптическом поглощении. Последующий отжиг в воздушной атмосфере при температурах 160 – 350 °С приводит к уменьшению наведенных изменений в этой полосе.

Таблица 1. Параметры модели для аппроксимации вклада внутрицентровых переходов в оптическое поглощение

| m | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E_m , эВ | 1,5 | 1,635 | 1,76 | 2,156 | 2,414 | 2,696 |
| ΔE_m , эВ | 0,010 | 0,074 | 0,1 | 0,32 | 0,155 | 0,282 |
| kt_m (образец типа 1), см ⁻¹ | 0,063 | 0,051 | 0,054 | 0,021 | 0,29 | 0,03 |
| kt_m (образец типа 2), см ⁻¹ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,109 | 0 |

Таблица 2. Параметры модели для аппроксимации вклада в оптическое поглощение переходов с глубоких донорных центров в зону проводимости

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Параметр Урбаха | |
|---|----------------|------|-------|-------|-------|-----------------|-------|
| E_n , эВ | 0,818 | 1,22 | 1,602 | 1,947 | 2,7 | 3,25 | |
| ΔE_n , эВ | 0,221 | 0,2 | 0,17 | 1,136 | 0,253 | 0,0782(1) | |
| | | | | | | 0,062 (2) | |
| $b_n = S \cdot p_n$ см ⁻¹ ·эВ ⁻¹ | образец типа 1 | 3,36 | 0,096 | 1,85 | 2,98 | 331 | 186 |
| | образец типа 2 | 0 | 0,448 | 0,048 | 1,116 | 289,4 | 206,3 |

Обнаруженные различия в спектральных зависимостях оптического поглощения и в их чувствительности к вакуумному отжигу и ИК засветке для нелегированных кристаллов BSO, имеющих разное происхождение, могут быть связаны с их разной стехиометрией в исходном состоянии. Природа таких процессов и их возможный вклад в примесное поглощение в кристаллах силленитов требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки РФ на 2012 г. (проект № 7.2647.2011) и при поддержке РФФИ (проект № 12-02-90038-Бел_а). Авторы благодарят М.Г. Кистеневу за постановку задачи и С.М. Шандарова за полезные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотоиндуцированные явления в силленитах / В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев и др. Новосибирск: Наука, 1990. 160 с.
2. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ импульсным излучением с длиной волны 532 нм / А.Л. Толстик, А.Ю. Матусевич, М.Г. Кистенева, С.М. Шандаров, С.И. Иткин, А.Е. Мандель, Ю.Ф. Каргин, Ю.Н. Кульчин, Р.В. Ромашко // Квантовая электроника. 2007. Т. 37, № 11. С. 1027–1032.
3. Photo- and thermoinduced changes of the optical absorption in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals/ M.G. Kisteneva, A.S. Akrestina, S.M. Shandarov, S.V. Smirnov // Journal of Holography and Specl. 2009. Vol. 5, P. 1–6.

**ANNEALING INFLUENCE ON SPECTRUM DEPENDENCE
OF THE OPTICAL ABSORPTION OF BISMUTH SILICON OXIDE CRYSTALS**

© 2013 E.S. Khudyakova, A.N. Grebenchukov

Tomsk State University of Control System and Radioelectronics

In the present work, the results of experimental investigations and approximation of the spectral dependence of optical absorption in undoped bismuth silicon oxide crystals $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) annealed, as well as after IR-radiation are presented. Differences in the spectral dependence of the optical absorption and in sensitivity to the vacuum annealing and IR radiation are experimentally shown in BSO crystals with different origin.

Key words: bismuth silicon oxide, spectrum dependences, optical absorption, vacuum annealing.

*Elena Khudyakova, Undergraduate, Associate Research Fellow
at the Electronic Devices Department.*

E-mail: lenoliya@rambler.ru

*Alexander Grebenchukov, Student at the Electronic Devices
Department. E-mail: grebenchukov_a@mail.ru*