

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский государственный университет систем управления
и радиоэлектроники»

На правах рукописи

Акрестина

Акрестина Анна Сергеевна

**ФОТО- И ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЯВЛЕНИЯ
В КРИСТАЛЛАХ КЛАССА СИЛЕНИТОВ**

01.04.05 – Оптика

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор С.М. Шандаров

Томск – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. Фотоиндуцированные явления в кристаллах силленитов	23
1.1 Синтез и основные физические свойства кристаллов силленитов	23
1.2. Оптические свойства кристаллов силленитов	26
1.2.1. Оптическое поглощение в кристаллах	26
1.2.2. Спектры оптического поглощения силленитов, обусловленного фотоионизацией глубоких примесей	30
1.2.3. Спектры оптического поглощения силленитов, обусловленного внутрицентровыми переходами	32
1.2.4. Методика измерения оптического поглощения в кристаллах	32
1.3. Фото- и термоиндуцированные явления в кристаллах силленитов	34
1.3.1. Двухуровневая модель зонного переноса	35
1.3.2. Модель термоиндуцированного поглощения	38
1.3.3. Динамика фотоиндуцированного поглощения в кристаллах титаната висмута	40
1.4. Использование монокристаллов класса силленитов в динамической голографии	45
1.4.1. Адаптивная интерферометрия с использованием кристаллов класса силленитов	46
1.4.2. Влияние предварительной экспозиции на фоторефрактивные характеристики кристаллов титаната висмута	50
Глава 2. Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах силленитов	54
2.1 Динамика фотоиндуцированных изменений оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe},\text{Cu}$, наведенных непрерывным квазимонохроматическим излучением	55
2.1.1. Описание экспериментальной установки и методики эксперимента	55
2.1.2. Экспериментальные результаты	57

2.1.3. Теоретическая модель	59
2.2 Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах силиката и титаната висмута при облучении импульсами пикосекундной длительности.....	63
2.2.1. Описание экспериментальной установки и методики эксперимента	64
2.2.2. Экспериментальные результаты	66
2.2.3. Численное моделирование динамики фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах ВТО и BSO	69
2.3 Выводы	74
Глава 3. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристаллах класса силленитов	76
3.1 Описание методики эксперимента.....	77
3.2. Результаты экспериментов и аппроксимации спектральных зависимостей.....	78
3.2.1. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$, наведенные излучением с длиной волны 625 нм	78
3.2.2. Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$	80
3.2.3. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$, наведенные излучением с длиной волны 870 нм	84
3.2.4. Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$	86
3.2.5. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, наведенные излучением с длиной волны 1053 нм	88
3.2.6. Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	91

3.2.7. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, наведенные излучением с длинами волн 660 и 1064 нм	94
3.2.8. Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$	98
3.3. Выводы	100
Глава 4. Термоиндуцированные изменения оптического поглощения в кристаллах класса силленитов.....	102
4.1. Описание методики эксперимента.....	102
4.2. Исследование температурной зависимости оптического поглощения в кристалле титаната висмута, легированном алюминием.....	104
4.2.1 Результаты экспериментальных исследований	104
4.2.2 Аппроксимация температурных зависимостей оптического поглощения.....	108
4.3. Исследование влияния температурного отжига на спектр примесного оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	110
4.3.1 Результаты экспериментальных исследований	111
4.3.2 Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения кристалла BSO, подвергнутого температурному отжигу... ..	113
4.4. Исследование термоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле титаната висмута, легированном алюминием..	116
4.4.1 Результаты экспериментальных исследований	116
4.4.2 Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$	119
4.5. Выводы	121
Заключение.....	123
Список литературы.....	127
Приложение А	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Высокая фоточувствительность кристаллов класса силленитов, а также наличие электрооптических и пьезоэлектрических свойств обуславливают их разнообразные технические приложения, в частности, в качестве базовых материалов для акустоэлектроники, динамической голографии, оптических систем обработки информации и управления лазерным излучением. Основой для приложений электрооптических кристаллов в динамической голографии является фоторефрактивный эффект, заключающийся в обратимом изменении показателя преломления среды под действием светового излучения. Он позволяет записывать в таких кристаллах, часто называемых фоторефрактивными, фазовые объемные голограммы, важным свойством которых является их динамический характер, то есть способность перезаписываться при изменении формирующих их световых пучков.

Существенное влияние на характеристики устройств динамической голографии, реализуемых на основе силленитов, оказывает оптическое поглощение и фотохромный эффект, обуславливающий его фотоиндуцированные изменения в некоторой спектральной области. Диапазон длин волн лазерного излучения, которое используется как для исследования фоторефрактивных эффектов в силленитах, так и для различных приложений, простирается от 442 нм до 1064 нм и может быть отнесен к области примесного поглощения. Однако считается установленным, что поглощение в силленитах в примесной области обусловлено, в первую очередь, собственными структурными дефектами [1, 2]. Коэффициент поглощения в этой области, определяющий фоторефрактивную чувствительность и оптические потери для формирующих динамическую голограмму световых пучков, характеризуется сильной спектральной зависимостью, обусловленной энергетическим положением уровней этих

дефектов в запрещенной зоне, их распределением по этим уровням и характером индуцируемых светом оптических переходов. Анализ литературы показывает, что до выполнения данной работы спектральные зависимости оптического поглощения в силленитах описывались в рамках моделей, либо принимающих во внимание лишь фотовозбуждение электронов в зону проводимости с дефектов, являющихся глубокими донорными центрами, либо учитывающих только внутрицентровые переходы.

Фотоиндуцированные изменения оптического поглощения силленитов влияют как на динамику формирования в них фоторефрактивных голограмм, так и приводят к изменениям в спектральных зависимостях поглощения. В первом случае для теоретического описания процессов, индуцируемых непрерывным квазимонохроматическим излучением, используется приближение дискретных энергетических уровней в запрещенной зоне кристалла и кинетические уравнения. Влияние температуры кристалла на оптическое поглощение и динамику его фотоиндуцированных изменений учитывается в рамках модели, предполагающей возможность термически индуцированных туннельных переходов электронов между близкорасположенными донорным и ловушечным центрами, разделенными потенциальным барьером и имеющими различные сечения фотоионизации. Анализ показывает, что известные модели такого рода не позволяют описать динамику развития и релаксации поглощения в кристаллах силиката и титаната висмута, индуцированного периодическими лазерными импульсами пикосекундной длительности.

Количественные изменения коэффициента поглощения кристаллов класса силленитов при температурных воздействиях зависят от длины волны, что говорит о влиянии последних и на спектральные зависимости оптического поглощения. При этом изменения в поглощении, наведенные при нагревании кристалла, могут частично сохраняться и при его охлаждении до комнатной температуры. Анализ литературы показывает, что систематического изучения влияния термического воздействия такого рода (термического отжига) в обычной

воздушной атмосфере на спектры оптического поглощения силленитов в примесной области не проводилось. В связи с этим, представляет интерес проведение исследований как по влиянию температуры на оптическое поглощение в кристаллах силленитов на дискретных длинах волн, так и по индуцированным в них термическим отжигом в воздушной атмосфере изменениям спектров поглощения, а также по описанию наблюдаемых при этом экспериментально спектральных зависимостей в рамках модели, принимающей во внимание вклад в него, наряду с фотовозбуждением электронов с глубоких донорных центров, внутрицентровых переходов.

Все вышеизложенное и определило цель и задачи диссертационной работы.

Цель и задачи диссертационной работы. Целью работы является выявление особенностей фото- и термоиндуцированного примесного оптического поглощения в кристаллах класса силленитов. Для достижения данной цели решались следующие основные задачи:

1. Теоретический анализ динамики фотоиндуцированных изменений оптического поглощения в кристаллах силиката и титаната висмута, наведенных как непрерывным квазимонохроматическим излучением, так и лазерным излучением пикосекундной длительности.
2. Развитие теоретической модели и разработка методики численного анализа динамики фотоиндуцированных изменений оптического поглощения при пикосекундном воздействии, учитывающей большие различия в скоростях процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, их рекомбинации и релаксации к исходному распределению по дефектным центрам.
3. Разработка методики и проведение экспериментальных исследований фото- и термоиндуцированных изменений в спектрах примесного оптического поглощения в кристаллах класса силленитов.

4. Модификация существующих моделей спектральных зависимостей примесного оптического поглощения с учетом вклада в него как переходов с глубоких донорных центров, так и внутрицентровых переходов.

Методы исследования

Теоретический анализ динамики фотоиндуцированного поглощения проводился в рамках модели перераспределения электронов по дефектным центрам, позволяющей учесть влияние температуры кристалла на процессы фотовозбуждения электронов в зону проводимости как с наиболее глубоких центров, так и с центров, энергетический уровень которых занимает промежуточное положение в запрещенной зоне кристалла. При численном моделировании для решения системы нелинейных дифференциальных уравнений использовался метод Эйлера; для моделирования динамики оптического поглощения, индуцированного пикосекундными импульсами, была разработана методика численного анализа, состоящая из трех стадий и учитывающая большие различия в скоростях процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, их рекомбинации, и наиболее медленных процессов установления стационарных распределений.

При анализе и обработке экспериментальных результатов фото- и термоиндуцированных изменений в спектральных зависимостях оптического поглощения использовалась теоретическая модель, учитывающая вклад в примесное поглощение как переходов с глубоких донорных центров, так и внутрицентровых переходов, и метод наименьших квадратов.

В экспериментальных исследованиях фотоиндуцированного изменения оптического поглощения и его динамики использовалось непрерывное и импульсное лазерное излучение, а также непрерывное излучение полупроводниковых светодиодов. В исследованиях термоиндуцированных изменений коэффициента поглощения управление температурой кристалла

производилось с помощью модуля, выполненного на основе термоэлектрического элемента Пельтье. Для отжига кристаллов использовалась трубчатая электропечь с программируемым регулятором температуры.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения рассчитывались из данных по спектральным зависимостям пропускания кристаллов, измеренных на спектрофотометрах СФ-56, Genesys-2 и LAMBDA950.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Для теоретического описания наблюдаемой динамики фотоиндуцированного поглощения света как в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ для непрерывного коротковолнового излучения, являющегося одновременно индуцирующим и считывающим, так и в нелегированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ при воздействии на них индуцирующими лазерными импульсами пикосекундной длительности с длиной волны 532 нм, для непрерывного считывающего излучения с длиной волны 633 нм, достаточно принять во внимание:

- два типа частично заполненных электронами глубоких дефектных центров $D1/T1$ и $D2/T2$ с различными общими концентрациями N_{1D} и N_{2D} , первый из которых допускает фотовозбуждение электронов в зону проводимости только коротковолновым индуцирующим излучением, а второй – коротковолновым индуцирующим и длинноволновым считывающим;
- различия в сечениях фотоионизации S_{1D} , S_{1T} , S_{2D} и S_{2T} для электронов, находящихся в состояниях $D1$, $T1$, $D2$ и $T2$, соответственно;
- термоиндуцированные туннельные переходы электронов между состояниями $D1$ и $T1$, $D2$ и $T2$ со скоростями β_1 , β_2 , зависящими от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса;
- различия в глубине потенциальных ям E_{1a}^T и E_{1a}^D , E_{2a}^T и E_{2a}^D для электронов, находящихся в состояниях $D1$ и $T1$, $D2$ и $T2$;
- рекомбинацию электронов во все состояния, $D1$, $T1$, $D2$ и $T2$;

- различия в скорости рекомбинации электронов γ_{1D} , γ_{1T} , γ_{2D} и γ_{2T} в состояния $D1$, $T1$, $D2$ и $T2$;
- туннельные переходы электронов из заполненных ими состояний центров $T2$ в незаполненные состояния $T1$ со скоростью, определяемой коэффициентом $\ll \gamma_{1D}$, γ_{2D} , γ_{1T} , γ_{2T} ;

при выполнении следующих неравенств: $N_{1D} \gg N_{2D}$, $E_{1a}^T < E_{1a}^D$, $E_{2a}^T < E_{2a}^D$, $S_{1D} \ll S_{1T}$, $S_{2D} \ll S_{2T}$, $\gamma_{2D} < \gamma_{2T}$.

2. Экспозиция кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ лазерным излучением с длиной волны 1053 нм и дозой ~ 8000 Дж/см², а $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ лазерным излучением с длинами волн 1064 и 660 нм и дозами ~ 300 и ~ 70 Дж/см², соответственно, а также отжиг этих кристаллов в воздушной атмосфере при температурах 375° и 330° С в течение 30 минут приводит к их просветлению в спектральной области 490–900 нм, причем наведенные изменения в оптическом поглощении имеют резонансный характер.

3. Для теоретического описания экспериментальных спектральных зависимостей оптического поглощения и его фото- и термоиндуцированных изменений в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ достаточно принять во внимание вклад в примесное поглощение:

- фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения электронов по энергии ионизации E_i ;
- внутрицентровых переходов, для описания которых используется разложение спектра на компоненты гауссовой формы;
- краевого поглощения, подчиняющегося правилу Урбаха.

Достоверность полученных результатов.

В пользу достоверности защищаемых положений **1** и **3** свидетельствует качественное совпадение результатов численного моделирования и экспериментов. Отличие рассчитанных и экспериментальных спектральных

зависимостей оптического поглощения в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ составляет не более 4%. Особенности поведения временной зависимости оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ для непрерывного излучения (скорость нарастания и величина наведенных изменений, скорость релаксации в темновых условиях), являющегося одновременно индуцирующим и считывающим, наблюдаются как в теоретических расчетах, так и экспериментально. Особенности поведения временной зависимости оптического поглощения в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ при их облучении лазерными импульсами пикосекундной длительности (скорость нарастания и величина наведенных изменений, скорость релаксации в промежутке между индуцирующими импульсами), наблюдаемые экспериментально и проявляющиеся в различиях скоростей изменения оптического поглощения на трех участках с продолжительностью от 0 до 300 пс, от 300 пс до 300 нс и от 300 нс до 200 мс, воспроизводятся (относительное отклонение не более 20%) в расчетах в рамках развитой теоретической модели при использовании подгонки под экспериментальные данные путем варьирования её параметрами, с учетом неравенств, зафиксированных в **первом** защищаемом положении.

Достоверность защищаемого положения **2** базируется на использовании нескольких спектральных измерительных приборов с известными характеристиками (фотометрическая точность при измерении коэффициентов пропускания – 1%, фотометрическая воспроизводимость при измерении коэффициентов пропускания – 0,01%), на воспроизводимости (относительное отклонение не более 1%) экспериментальных результатов исследований наведенных изменений в оптическом поглощении при их многократном повторении, а также на значительной величине наблюдаемых изменений, достигающих в экстремальных точках 8% и более от исходного поглощения.

Достоверность результатов исследования температурных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ обеспечивается использованием измерительных приборов с известными характеристиками (допускаемое значение

погрешности – 0,05%) и подтверждается их качественным согласием с результатами подобных экспериментальных исследований, полученных ранее другими авторами для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$ [Shandarov S., Polyakova L., Mandel A., Kisteneva M., Vidal J., Kargin Yu., and Egorysheva A. // Proc. SPIE. – 2007. – №6595. – P. 124.].

Научная новизна защищаемых положений и других результатов работы

Новизна **первого** защищаемого положения заключается в том, что в развитой теоретической модели динамики фотоиндуцированного перераспределения электронов предложено учесть влияние температуры кристалла на электроны, находящиеся на промежуточном уровне, путем сопоставления этому энергетическому положению двух возможных состояний, отличающихся сечениями фотоионизации.

Новизна **второго** защищаемого положения состоит в экспериментальном обнаружении и определении условий наблюдения изменений в спектре оптического поглощения кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, имеющих резонансный характер, как при экспозиции лазерным излучением из видимой и ИК областей спектра, так и при отжиге в воздушной атмосфере.

Новизна **третьего** защищаемого положения заключается в том, что в развитой теоретической модели примесного оптического поглощения в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ предложено учитывать вклад в него как фотовозбуждения электронов с глубоких донорных центров, так и внутрицентровых переходов.

Научная ценность

1. Разработанная теоретическая модель динамики фотоиндуцированных изменений оптического поглощения учитывает различия в скоростях процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, их рекомбинации на ловушки и релаксации к исходному распределению по

дефектным центрам и позволяет описать её при пикосекундном воздействии на кристаллы силленитов.

2. Развитая модель примесного оптического поглощения, представленная в защищаемом положении **3**, позволяет выделить в экспериментально наблюдаемых спектральных зависимостях оптического поглощения вклад в него процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких доноров, определяющих фоторефрактивные свойства кристаллов в исследуемом диапазоне 490–900 нм.
3. Полученные на основе защищаемых положений **1** и **3** данные об энергетическом положении уровней дефектов в запрещенной зоне, о распределении электронов по этим уровням и характере индуцируемых оптических переходов позволяют глубже понять физику фото- и термоиндуцированных явлений в фоторефрактивных кристаллах в указанных аспектах.

Практическая значимость

Определенные во **втором** защищаемом положении условия экспериментальной реализации термически и оптически индуцированных изменений спектральной зависимости оптического поглощения в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ позволяют прогнозировать характеристики данных кристаллов при их практическом использовании в качестве регистрирующей среды в устройствах динамической голографии.

Внедрение результатов работ и рекомендации по их использованию.

Результаты диссертационной работы используются на кафедре Электронных приборов Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники при проведении плановых и инициативных научно-исследовательских работ: РФФИ Проект 06-02-81040-Бел_а «Формирование нелинейного отклика при распространении и взаимодействии световых пучков с

временной модуляцией в фоторефрактивных кристаллах»; РФФИ Проект 12-02-90038-Бел_а «Анализ закономерностей взаимодействия световых пучков на динамических голограммах в кубических фоторефрактивных кристаллах и волноводных периодически поляризованных структурах на ниобате лития для обеспечения высокочувствительных адаптивных интерферометрических измерений».

Созданные экспериментальные установки используются в Томском государственном университете систем управления и радиоэлектроники в исследованиях динамики фотоиндуцированного поглощения света и эффектов фото- и термоиндуцированного изменения коэффициента поглощения в кристаллах класса силленитов. Акт об использовании диссертационных результатов приведен в Приложении А к диссертации.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном симпозиуме «Нанофотоника» (Черноголовка, 2007), XXVI Школе по когерентной оптике и голографии (Иркутск, 2007), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (SPIE, 2007), Asia – Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto and Microelectronics «APCOM» (Владивосток 2007, Китай 2012), IX международной конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП – 2008» (Новосибирск, 2008), VII международной научной конференции «Лазерная физика и оптические технологии» (Белоруссия, г. Минск, 2008), 7-й Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника – 2008» (Белоруссия, г. Минск, 2008), XXVI школе по когерентной оптике и голографии «Голография: фундаментальные исследования, инновационные проекты и нанотехнологии» (Иркутск, 2008), Photorefractive materials, effects, and devices – control of light and matter (Германия, 2009), 11th Europhysical conference on defects in insulating materials “EURODIM 2010” (Венгрия, 2010), Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт – Петербург, 2008, 2010 и 2012), 6-

й и 7-й международных конференциях молодых ученых и специалистов («Оптика-2009», «Оптика-2011», Санкт-Петербург), VI и IX Международных научно-практических конференциях «Электронные средства и системы управления» (Томск, 2010 и 2013), 3-й и 5-й Международных научно-практических конференциях «Актуальные проблемы радиофизики» (Томск, АПР-2010, АПР-2013), XI и XII конференциях стран Содружества "Современный физический практикум" (Белоруссия, г. Минск, 2010 и 2012), 9-й и 10-й Международных конференциях «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Белоруссия, г. Минск, 2011 и 2013), Научной сессии НИЯУ МИФИ–2011 (Москва, 2011), First Euro-Mediterranean Meeting on Functionalized Materials “ЕММ-ЕМ 2011”, (Тунис, 2011), IX международной научной конференции «Лазерная физика и оптические технологии» (Гродно, 2012).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 17 публикациях: в 8-и статьях, входящих в Перечень ВАК РФ, в 7-и публикациях в сборниках трудов Международных конференций, в 2-х публикациях в сборниках трудов Российских научных конференций.

Личный вклад автора

В диссертации использованы только те результаты, в получении которых автору принадлежит определяющая роль. Опубликованные работы написаны в соавторстве с Кистеневой М.Г., Каргиным Ю.Ф., Толстиком А.Л., Агишевым И.Н., Смирновым С.В., Бикеевым О.Н., Ловецким К.П. и другими членами научной группы, а также со студенткой Дю В.Г. Часть экспериментов проводилась на установках кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета (г. Минск) и кафедры радиофизики Российского университета дружбы народов (г. Москва). В совместных работах диссертант принимал участие в теоретическом анализе, моделировании, расчетах;

в создании экспериментальных установок, проведении экспериментов и интерпретации результатов. Постановка задач исследований осуществлялась научным руководителем.

Структура, объем и содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и Приложения. Полный объем диссертации – 139 страниц, включая 28 рисунков и 13 таблиц. Нумерация формул и таблиц принята по главам. Список литературы содержит 102 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цель работы и выносимые на защиту основные научные положения. Указывается научная новизна и практическая значимость результатов, приводится краткая аннотация содержания диссертации по главам.

Первая глава является обзорной и посвящена исследованиям оптических свойств и фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах класса силленитов, а также влияния температуры на оптическое поглощение и фотоиндуцированные явления в этих кристаллах. Проведен обзор моделей зонного переноса и динамики фотоиндуцированного поглощения.

Представлены сведения из работ, посвященных использованию монокристаллов класса силленитов в динамической голографии и влиянию предварительной экспозиции видимым излучением на фоторефрактивные характеристики кристаллов.

Во второй главе представлены результаты исследований динамики фотоиндуцированного поглощения света в легированном кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ и номинально нелегированных образцах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. В пп. 2.1.1 и 2.1.2 описаны результаты экспериментов по динамике фотоиндуцированных изменений оптического поглощения при облучении

кристалла титаната висмута, легированного железом и медью, излучением полупроводниковых светодиодов с длинами волн в диапазоне от 505 до 870 нм. Установлено, что для всех длин волн наблюдается переход от начального быстрого участка роста фотоиндуцированных изменений $\Delta\alpha$ к медленному, с выходом на уровень, близкий к стационарному. При этом скорость фотоиндуцированных изменений в поглощении и стационарный уровень $\Delta\alpha$ существенно возрастают с уменьшением длины волны облучающего света, а переход от быстрого участка роста $\Delta\alpha$ к медленному является более резким при вторичной засветке кристалла.

В п. 2.1.3 представлена теоретическая модель фотоиндуцированного перераспределения электронов, позволяющая учесть влияние температуры кристалла на электроны, находящиеся на промежуточном уровне, путем сопоставления этому энергетическому положению двух возможных состояний, отличающихся сечениями фотоионизации, условно называемых «донорным» и «ловушечным». Проведен численный анализ, показавший, что наблюдаемая экспериментально динамика оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe},\text{Cu}$ удовлетворительно описывается в рамках модифицированной теоретической модели динамики фотоиндуцированного поглощения.

В подразделе 2.2 представлены результаты экспериментальных исследований и проведен теоретический анализ динамики фотоиндуцированного поглощения света с длиной волны 633 нм в кристаллах силиката и титаната висмута при их облучении лазерными импульсами пикосекундной длительности на длине волны 532 нм. Установлено, что засветка кристаллов ВТО и BSO пикосекундными импульсами приводит к уменьшению интенсивности проходящего через них зондирующего излучения. При этом фотоиндуцированное изменение поглощения возрастает до максимального значения за время, составляющее около 90 нс. Восстановление коэффициентов пропускания кристаллов ВТО и BSO для светового излучения с длиной волны 633 нм происходит за время, составляющее $\sim 0,2$ с и $\sim 0,03$ с, соответственно.

Разработана методика численного анализа, учитывающая большие различия в скоростях процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, их рекомбинации и релаксации к исходному распределению по дефектным центрам. Проведенный на основе разработанной в п. 2.1.3 теоретической модели численный анализ показал, что наблюдаемая экспериментально динамика оптического поглощения в кристаллах ВТО и BSO удовлетворительно описывается в рамках развитой теоретической модели и для фотоиндуцированного перераспределения электронов, инициированного импульсами пикосекундной длительности.

В третьей главе представлены результаты работ по исследованию спектральных зависимостей оптического поглощения и их наведенных изменений в монокристаллах силленитов при облучении последних лазерным и квазимонохроматическим светом из видимой и ближней инфракрасной областей спектра. Проведенный здесь анализ полученных экспериментально спектральных зависимостей показал, что в кристаллах силленитов необходимо учитывать вклад в примесное поглощение не только процессов фотоионизации глубоких донорных центров, но и внутрицентровых переходов.

В подразделе 3.1 описана методика экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения и их фотоиндуцированных изменений.

В п. 3.2.1 представлены экспериментальные результаты по изменениям спектра оптического поглощения в кристалле $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$, наведенным квазимонохроматическим излучением с центральной длиной волны $\lambda_e = 625$ нм. Экспериментально обнаружено фотоиндуцированное увеличение оптического поглощения кристалла в диапазоне длин волн 500-900 нм, причем величина изменений возрастает с уменьшением длины волны.

В п. 3.2.2 представлены результаты аппроксимации наблюдаемых экспериментально спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение

электронов в зону проводимости с четырех донорных центров со средними энергиями ионизации, изменяющимися в пределах $E_1 = 1,0 \div 1,14$, $E_2 = 1,58 \div 1,8$, $E_3 = 2,276 \div 2,47$ и $E_4 = 2,893 \div 2,898$ эВ. Показано, что расчетные зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, однако наблюдаемый разброс параметров позволяет предположить, что рассматриваемая модель недостаточно точно отражает реальные процессы, являющиеся причиной примесного поглощения в исследованном кристалле.

В пп. 3.2.3 и 3.2.4 представлены результаты исследования фотоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле титаната висмута, легированного кальцием, и аппроксимация полученных данных на основе той же модели.

Экспериментально установлено, что последовательное облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ квазимонохроматическим излучением из зеленой ($\lambda_e = 505$ нм) и ближней ИК ($\lambda_e = 870$ нм) областей спектра увеличивает оптическое поглощение в области 508-880 нм и уменьшает его в области 880-980 нм с последующей релаксацией наведенных изменений за период, превышающий 150 часов. Показано, что полученные экспериментально спектральные зависимости удовлетворительно описываются в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех донорных центров со средними значениями энергии ионизации $E_1 \sim 1,27$, $E_2 \sim 1,46$ эВ, $E_3 \sim 1,89$ эВ и $E_4 \sim 2,43$ эВ.

В п. 3.2.5 представлены результаты экспериментов по изменениям в спектре оптического поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, наблюдаемым в результате его облучения импульсным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм. Показано, что ИК-воздействие приводит к уменьшению оптического поглощения в диапазоне длин волн 450 - 900 нм с сохранением наведенных изменений в течение более 150 часов. Спектр фотоиндуцированных изменений носит резонансный характер с максимумами для полос поглощения на длинах волн 570, 700, 750 и 820 нм.

С учетом обнаруженного резонансного характера фотоиндуцированных изменений в поглощении для силиката висмута, в п. 3.2.6 сделано предположение, что в исследованном кристалле заметный вклад в поглощение дают внутрицентровые переходы, для количественного описания которых может быть использовано разложение на компоненты гауссовой формы. Получено, что наблюдаемые экспериментально спектральные зависимости в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ удовлетворительно описываются при учете фотовозбуждения электронов в зону проводимости с пяти глубоких донорных центров ($E_1 = 1,22$, $E_2 = 1,6$, $E_3 = 1,916$, $E_4 = 2,178$ и $E_5 = 2,7$ эВ) и четырех внутрицентровых переходов с максимумами при $E_1^{in} = 1,495$, $E_2^{in} = 1,630$, $E_3^{in} = 1,775$ и $E_4^{in} = 2,400$ эВ.

В пп. 3.2.7 и 3.2.8 представлены результаты исследования фотоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения кристалла титаната висмута, легированного алюминием, и аппроксимация экспериментальных зависимостей в рамках модифицированной модели примесного поглощения. Экспериментально установлено, что облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ как непрерывным лазерным излучением из красной области спектра, так и импульсным ИК излучением приводит к уменьшению коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ во всей исследованной спектральной области. Наведенные изменения в спектрах поглощения имеют резонансный характер.

Показано, что экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения и его фотоиндуцированных изменений в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ хорошо описываются в рамках модели, предложенной в п. 3.2.6, с учетом фотовозбуждения электронов в зону проводимости с трех глубоких донорных центров ($E_1 = 1,25$, $E_2 = 1,90$ и $E_3 = 2,67$ эВ) и пяти внутрицентровых переходов ($E_1^{in} = 1,500$, $E_2^{in} = 1,627$, $E_3^{in} = 1,775$, $E_4^{in} = 2,120$ и $E_5^{in} = 2,440$ эВ). Получено, что найденные значения E_n и E_m^{in} для кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ являются близкими, однако для более точного описания спектра наведенных изменений в последнем ($\text{BTO}:\text{Al}$) потребовалось учесть дополнительно вклад ещё одного внутрицентрового перехода с $E_4^{in} = 2,120$ эВ.

В четвертой главе представлены результаты работ по исследованию температурных зависимостей оптического поглощения, а также термоиндуцированных изменений в спектрах оптического поглощения кристаллов силленитов, после их отжига в воздушной атмосфере. Проведена аппроксимация полученных экспериментально спектральных зависимостей в рамках моделей, описанных в главах 2 и 3.

В подразделе 4.1 описана методика экспериментальных исследований температурных зависимостей коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ и экспериментов по исследованию спектральных зависимостей термически индуцированных изменений поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

В подразделе 4.2 представлены результаты исследования температурных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ на фиксированных длинах волн 470, 505, 570 и 660 нм, из которых следует, что для таких зависимостей проявляется гистерезис в цикле «нагрев–охлаждение», если максимальная температура нагрева T_m превышает 70 °С.

Установлено, что для $T_m < 70$ °С температурная зависимость коэффициента поглощения может быть описана в рамках известной модели термически индуцированных туннельных переходов электронов в донорно-ловушечных парах. Нагрев кристалла до температур $T_m > 70$ °С может сопровождаться уменьшением количества таких донорно-ловушечных пар и только частичным восстановлением их концентрации при охлаждении кристалла, что и приводит к температурному гистерезису.

В подразделе 4.3 представлены результаты исследования влияния температурного отжига в воздушной атмосфере на оптическое поглощение в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Получено, что спектральная зависимость термически индуцированных изменений поглощения имеет резонансный характер. Показано, что спектральные зависимости оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ могут быть удовлетворительно описаны в рамках модели, учитывающей вклад в него как фотовозбуждения с глубоких донорных центров, так и внутрицентровых

переходов. Установлено, что для удовлетворительной аппроксимации наблюдаемых экспериментальных зависимостей в спектральной области от 490 до 2500 нм в рамках данной модели достаточно учесть фотовозбуждение электронов в зону проводимости с пяти глубоких донорных центров и восемь внутрицентровых переходов.

В подразделе 4.4 представлены результаты исследования термоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$. Получено, что спектральная зависимость термически индуцированных изменений поглощения имеет резонансный характер. Показано, что аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей в диапазоне 460 - 900 нм возможна в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех глубоких донорных центров и пять внутрицентровых переходов.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы. **В приложении** содержатся документы об использовании материалов диссертации.

Глава 1. Фотоиндуцированные явления в кристаллах силленитов

В настоящей главе представлен обзор работ, посвященных исследованию оптических свойств и фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах класса силленитов, а также влияния температуры на оптическое поглощение и фотоиндуцированные явления в этих кристаллах [1–88].

1.1 Синтез и основные физические свойства кристаллов силленитов

В настоящее время известны различные методы получения соединений со структурой силленита в виде монокристаллов [1–4]. Для получения объемных монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) наиболее широко используется метод Чохральского, что связано с конгруэнтным характером плавления этих соединений. Для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) с инконгруэнтным характером плавления используют выращивание из раствора в расплаве с избытком оксида висмута [1, 2].

Выращивание монокристаллов BSO и BGO обычно проводится в атмосфере воздуха с использованием платиновых тиглей [1]. В качестве исходной шихты используется механическая смесь компонентов в соотношении $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{SiO}_2$ и $6\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{GeO}_2$. Монокристаллы BTO выращиваются из высокотемпературного раствора, содержащего некоторый избыток Bi_2O_3 [1, 3]. Скорость вытягивания заправки составляет 0,3–4 мм/ч, скорость вращения – 20–30 об/мин [3]. Полученные кристаллы отжигаются на воздухе или в потоке кислорода в течение нескольких (8–10) часов при температурах ниже температур плавления.

Одной из основных проблем при выращивании соединений со структурой силленита из расплава является оптическая однородность получаемых

монокристаллов [2]. Можно выделить два наиболее характерных типа «оптических» дефектов в этих кристаллах: включения примесных фаз и присутствие в объёме областей с различной оптической плотностью (полосы роста, «столб роста»).

Альтернативным расплавному методам является синтез соединений со структурой силленита в гидротермальных условиях [1]. Этот метод успешно использовался для синтеза кристаллов различного состава, в том числе и фаз, разлагающихся в твердом состоянии, которые из расплава получить невозможно. Выращивание на затравку в гидротермальных растворах позволяет получать соединения со структурой силленита в виде эпитаксиальных слоев толщиной от 5 до 500 мкм и в виде объёмных кристаллов с толщиной нароста до 10 мм.

При выращивании легированных кристаллов используется шихта стехиометрического состава для BSO, BGO и шихта, содержащая 8–10 мол.% TiO_2 , для ВТО. Для легирования в шихту вводятся добавки в виде оксидов соответствующих элементов. Особенности синтеза монокристаллов ВТО, легированных Cu, Ca, Zn, Cd, B, Al, Ga, V, P, Nb, Cr, Mn, Fe, Co и Ni подробно описаны в работе [4].

В табл. 1.1 суммированы данные из работ [1, 2, 5, 6] и из некоторых других указанных ниже источников, по физическим свойствам кристаллов класса силленитов, используемых в устройствах динамической голографии. Как из нее следует, рассматриваемые кристаллы имеют близкие значения основных физических параметров. Однако удельное оптическое вращение кристаллов BGO и BSO значительно больше во всей области прозрачности, чем для ВТО [1]. Существенные различия между ВТО и BGO, BSO имеют место и для ширины запрещенной зоны, которая по последним данным [7] при комнатной температуре составляет для ВТО 3,08 эВ.

Таблица 1.1 – Основные параметры кристаллов BSO, BGO и BTO

Параметры	BSO	BGO	BTO
Постоянная решетки, Å	10,102 [8] 10,098 [9] 10,09 [10]	10,145 [8] 10,14 [9] 10,12 [20] 10,145±0,001 [15] 10,125 [10] 10,1455± 0,0008 [21]	10,186 [23,24] 10,188 [25] 10,173 [26] 10,177 [27] 10,188±0,009 [28]
Плотность, г/см ³	9,14 [8]	9,26 [8] 9,19 [9] 9,239 [15]	9,10 [28] 9,06 [29]
Показатель преломления для $\lambda = 630$ нм	2,54 [8] 2,5288 [11]	2,51 [8] 2,5450 [11]	2,58 [30]
Относительная диэлектрическая проницаемость	56 [12]	40 [12, 16] 56 [22]	50 [31]
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$	0,05 [1] 0,06 [2] $1,5 \cdot 10^{-3}$ [12]	0,06 [1] 0,04 [2] $3,5 \cdot 10^{-3}$ [12]	0,006 [1]
Электрооптический коэффициент, м/В	$5 \cdot 10^{-12}$ [12, 13]	$3,5 \cdot 10^{-12}$ [13] $3,7 \cdot 10^{-12}$ [8] $3,4 \cdot 10^{-12}$ [12]	$4,75 \cdot 10^{-12}$ [30] $5,17 \cdot 10^{-12}$ [32, 33]
Оптическая активность для $\lambda =$ 633 нм, град/мм	25 [8] 22,02 [14]	25 [8] 20,14 [14]	6,3 [34] 6,5 [35] 6 [36]
Область пропускания, мкм	0,4–6 [8] 0,45–7,5 [12]	0,4–7 [8] 0,45–7,5 [12]	0,45–7,5 [1]
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	4,06 (298 К) [15] 3,15–3,25 (298 К) [12] 3,25 (298 К) [12] 3,40 (80 К) [16,17,18] 3,28 (298 К) [18]	3,15–3,25 [12]	3,08 [7] 3,4 (T = 80 К) 3,3 (T = 300 К) [37]
Температура плавления, °С	900 [1] 800 [2] 920±5 [19]	923 [1, 2] 918 [15]	875 [1]

1.2. Оптические свойства кристаллов силленитов

1.2.1. Оптическое поглощение в кристаллах

Край фундаментального поглощения $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ лежит в области $\sim 0,4$ мкм [38]. При уменьшении температуры от 300 до 80 К край фундаментального поглощения кристаллов сдвигается в коротковолновую область, и при дальнейшем уменьшении температуры его положение практически не меняется.

В работе [39] был исследован вопрос о типе электронного перехода, определяющего край фундаментального поглощения. Для этого были измерены спектры электроотражения кристаллов силленитов разной ориентации. Данные измерений показали, что спектры электроотражения силленитов имеют типичную дифференциальную структуру, особенностей вблизи края фундаментального поглощения не наблюдается. Отсюда следует, что он обусловлен непрямыми переходами электронов между абсолютными экстремумами валентной зоны и зоны проводимости. Энергия прямого перехода для BSO и BGO при комнатной температуре равна 3,57 эВ. Для ВТО эти величины имеют значение 3,51 эВ (300 К) и 3,56 (80 К), соответственно.

Изучению формы края фундаментального поглощения силленитов посвящена работа [7]. В ней на основе экспериментов, выполненных на тонких (20–40 мкм) образцах, установлено, что зависимость коэффициента поглощения вблизи его края, для квантов с энергией $h\nu > E_g$, для кристаллов силленитов различного состава хорошо аппроксимируется выражением

$$\alpha \approx (h\nu - E_0)^{3/2}, \quad (1.1)$$

где E_0 – энергия, учитывающая ширину запрещенной зоны, а также вклады энергии фононов и экситонов.

Формула (1.1) позволила автору [7] оценить ширину запрещенной зоны силленитов различного состава.

Край фундаментального поглощения кристаллов в области $h\nu < E_g$, вплоть до длины волны 0,4 мкм ($h\nu = 3,1$ эВ), характеризуется поглощением $\alpha \geq 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$ [17, 39] и подчиняется правилу Урбаха [2]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[-\frac{\sigma_0(h\nu_0 - h\nu)}{k_B T}\right], \quad (1.2)$$

где $h\nu_0$ – ширина запрещенной зоны, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, и параметр $\sigma_0 = 0,71$ для BSO [17]. Предполагается, что край уширен в результате фононного уширения экситонных уровней [40].

В работах [7, 12, 29, 38] показано, что в кристаллах BSO, BGO и ВТО перед основным краем поглощения имеется интенсивная полоса («плечо» поглощения) в диапазоне длин волн 0,38 ÷ 0,50 мкм (рис. 1), обуславливающая высокую фоточувствительность силленитов в видимом диапазоне спектра. Из всех исследованных в [7, 38] кристаллов «плечо» поглощения наиболее сильно выражено в кристалле титаната висмута.

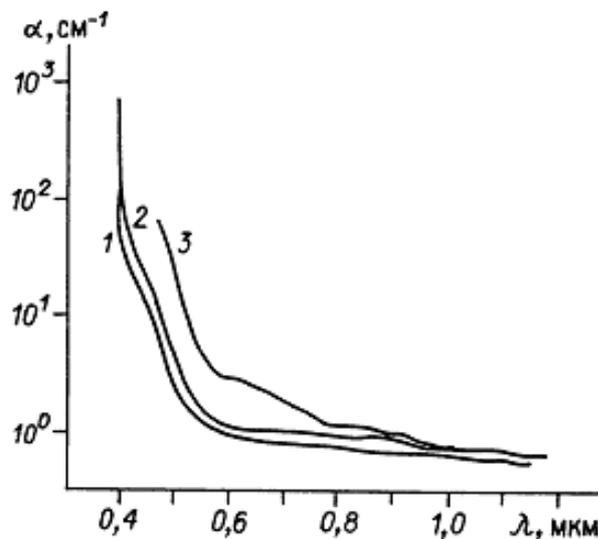


Рисунок 1 – Спектры поглощения кристаллов [2]: 1 – BGO, 2 – BSO, 3 – ВТО

При понижении температуры полоса сдвигается в коротковолновую область спектра и в BSO при $T = 80$ К её максимум лежит при $\lambda = 0,410$ мкм [7, 41, 42].

Существует несколько предположений о природе центров, образующих «плечо». Часть авторов считают, что дефект, ответственный за дополнительное поглощение, может быть связан с атомом Bi при замещении им атома M^{4+} в

$\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) [43, 29]. В другой модели предполагается, что «плечо» образуется за счет смещения спектра поглощения комплексных ионов Bi в длинноволновую область в случае, если на месте M^{4+} находится вакансия [2, 44].

«Плечо» относится к области так называемого примесного поглощения [45], хотя в силленитах вклад в него вносят как примеси, так и (как отмечалась выше) собственные структурные дефекты кристаллической решетки. Процессы оптического поглощения с участием примесей (структурных дефектов) характеризуются большим разнообразием. В соответствии с [45], можно выделить следующие процессы, приводящие к примесному поглощению в твердых телах (рис. 2).

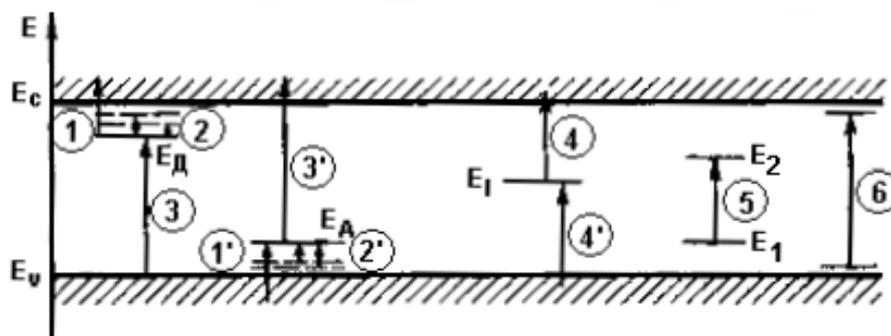


Рисунок 2 – Электронные переходы, ответственные за примесное поглощение в кристаллах [45]:

- 1 и 1' – фотоионизация; 2 и 2' – фотовозбуждение;
- 3 и 3' – фотонейтрализация водородоподобных примесей;
- 4 и 4' – фотоионизация и фотонейтрализация глубокого центра;
- 5 – внутрицентровые переходы; 6 – фотогенерация связанного экситона.

1) Процесс **фотоионизации мелких примесей**, обусловленный переходом электрона (дырки) из связанного состояния в свободное при поглощении фотона (переходы 1 и 1' на рис. 2). Процесс взаимодействия с фотоном сопровождается переходом носителя заряда в свободную зону, т.е. ионизацией примеси. Спектр поглощения для такого процесса будет определяться как электронной структурой

примесного состояния, так и структурой свободной зоны, в которую осуществляется переход.

2) Процесс **фотовозбуждения мелких примесей** обусловлен переходом электрона (дырки) из основного состояния в возбужденное связанное состояние при поглощении фотона (переходы 2 и 2' на рис. 2). Спектр фотовозбуждения состоит из серии дискретных узких линий поглощения при энергии фотонов, несколько меньшей энергии ионизации.

3) **Фотонейтрализация мелких примесей** вызвана переходами электронов из валентной зоны на уровни ионизованных доноров вблизи дна зоны проводимости или с уровней ионизованных акцепторов в зону проводимости (переходы 3 и 3' на рис. 2). Процессам фотонейтрализации доноров и акцепторов в полупроводниках соответствует появление дополнительных полос поглощения при энергиях фотонов $\hbar\omega \geq [E_g - E_d(E_A)]$, где $E_d(E_A)$ – энергия связи электрона с донором (акцептором) (рис. 2). Для мелких примесей спектры фотонейтрализации обычно сливаются со спектрами собственного поглощения и проявляются лишь в виде дополнительной «ступеньки» на краю основной полосы поглощения.

4) **Фотоионизация и фотонейтрализация глубоких примесей** также определяется переходами типа примесь-зона или зона-примесь (переходы 4 и 4' на рис. 2). Но в отличие от мелких примесей, возмущающий потенциал для глубоких центров локализован вблизи примеси. Примесное поглощение, связанное с глубокими неводородоподобными примесями, проявляется обычно в виде широких бесструктурных полос, простирающихся, от энергий фотонов, соответствующих энергии ионизации E_I^{om} (или нейтрализации $E_g - E_I^{om}$) примеси до края собственного поглощения. При рассмотрении оптических переходов с участием таких примесей необходимо учитывать электрон-фононное взаимодействие, которое приводит к тому, что вместо резкого длинноволнового края будет наблюдаться характерный экспоненциальный спад («хвост») показателя поглощения, который будет зависеть от температуры и от константы электрон-фононного взаимодействия.

5) **Внутрицентровые переходы** определяют примесное поглощение в том случае, когда, поглощая фотон, примесный (дефектный) центр переходит из одного разрешенного состояния E_1 в другое состояние E_2 , при этом носитель заряда остается связанным с центром. Линии поглощения уширены вследствие расщепления и уширения энергетических уровней примесного центра под воздействием внутрикристаллического поля решетки.

6) Процесс **поглощения на связанных экситонах** определяется генерацией связанного на дефекте экситона под действием фотона (переход б на рис. 2). Экситон связывается, попадая в потенциальную яму дефекта. Так как связанный экситон локализован, то в спектре поглощения он будет проявляться в виде очень узких линий, расположенных обычно вблизи края фундаментального поглощения.

7) **Поглощение на локальных колебаниях примесей** обусловлено возбуждением колебаний примесного атома, связанного упругими силами с основными атомами решетки. Частота таких колебаний отличается от частот колебаний идеальной решетки, поэтому в спектре инфракрасного поглощения кристалла, содержащего примеси, могут появиться новые резонансные линии, соответствующие возбуждению локализованных колебаний. Поскольку возбуждение локализованных колебаний не приводит к изменению электронной энергии кристалла, на диаграмме рис. 2 соответствующие электроны изобразить невозможно.

1.2.2. Спектры оптического поглощения силленитов, обусловленного фотоионизацией глубоких примесей

Форма спектра оптического поглощения при фотоионизации глубокого примесного (дефектного) центра, которому соответствует дискретный энергетический уровень в запрещенной зоне, определяется выражением [45]:

$$\alpha(\hbar\omega, E_1) = B_{EI} \frac{\sqrt{\hbar\omega/E_1 - 1}}{(\hbar\omega/E_1)^3}, \quad (1.3)$$

где $B_{EI} = SN_{EI}$ – коэффициент, пропорциональный концентрации N_{EI} данных центров и их сечению фотоионизации S . Как видно из рис. 1, форма спектра примесного поглощения в силленитах не может быть описана в рамках данной модели при дискретных энергетических уровнях глубоких дефектных центров.

В статье [46] авторы предположили, что это может быть связано с двумя причинами: 1) наличием нескольких типов глубоких центров с различными значениями сечения и энергии ионизации; 2) высокой степенью дефектности кристаллов, которая приводит к значительным случайным флуктуациям концентрации дефектов, вызывающим флуктуации их потенциала ионизации. В силу последней причины локальные уровни дефектов перекрываются, и плотность распределения их концентрации по энергиям в запрещенной зоне было предложено представлять в виде некоторой плавной функции $N(E_I)$. Это позволило авторам ввести коэффициент $B(E_I)dE_I = SN(E_I)dE_I$, определяющий поглощение света, приходящееся на интервал энергий ионизации dE_I . Таким образом, суммарный коэффициент поглощения для излучения с частотой ω , обусловленный фотоионизацией глубоких донорных центров, может быть представлен в виде следующего интеграла [46]:

$$\alpha_1(\hbar\omega, E_I) = \int_0^{\hbar\omega} SN(E_I) \frac{\sqrt{\hbar\omega/E_I - 1}}{(\hbar\omega/E_I)^3} \frac{1}{1 + \exp[(E_F - E_I)/k_B T]} dE_I, \quad (1.4)$$

где E_F - расстояние от уровня Ферми до дна зоны проводимости; k_B - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура.

Данная модель применялась авторами [46] к описанию спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Проведенные ими экспериментальные исследования таких зависимостей для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ в исходном состоянии и после его засветки лазерными импульсами с длиной волны 532 нм показали их существенные различия, связанные с фотоиндуцированными изменениями оптического поглощения, рассмотренными ниже в подразделе 1.3. Аппроксимация полученных экспериментальных данных с использованием предложенной модели позволила авторам [46] удовлетворительно описать

спектральные зависимости оптического поглощения в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ как для его исходного состояния, так и после засветки. При этом они использовали предположение о нормальном законе распределения по энергии ионизации для концентраций $N_n(E)$ глубоких донорных центров n -типа и установили, что для интерпретации наблюдаемых изменений в спектрах поглощения в диапазоне 492–840 нм достаточно учесть два центра со средними значениями энергии ионизации $E_1 = 1,597$ и $E_2 = 2,566$ эВ.

1.2.3. Спектры оптического поглощения силленитов, обусловленного внутрицентровыми переходами

Внутрицентровые переходы, как было получено из анализа особенностей оптического поглощения кристаллов BSO:Mo [47], а также спектров стационарного и фотоиндуцированного поглощения BSO:Ag и BSO:Cu [48], также могут давать заметный вклад в примесное поглощение силленитов. Для количественного описания вклада таких переходов в примесное поглощение кристаллов обычно пользуются разложением на компоненты гауссовой формы [49]. В работе [47] авторы успешно использовали такую методику для аппроксимации экспериментально измеренных спектров поглощения кристаллов BSO:Mo несколькими перекрывающимися гауссовыми компонентами. Её использование позволяет определить число компонент, спектральное положение, вес и полуширину в разложении для каждой из них без априорного задания этих параметров [47, 49].

1.2.4. Методика измерения оптического поглощения в кристаллах

При условии, что показатель поглощения мал по сравнению с главным показателем преломления ($n^2 \gg k^2$), коэффициент поглощения α может быть найден на основании измерения коэффициента пропускания t образца

исследуемого материала с параллельными полированными гранями, из известного соотношения [50]:

$$t = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (1.5)$$

где d – толщина образца и $R = ((n-1)/(n+1))^2$ – коэффициент отражения света по интенсивности от входной и выходной граней образца, зависящий от длины волны вследствие дисперсии показателя преломления.

Спектральная зависимость показателей преломления $n(\lambda)$ монокристаллов BSO и BGO аппроксимируется формулой Зельмейера [51]:

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + \frac{C\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_f^2}, \quad (1.6)$$

с параметрами закона дисперсии, приведенными в табл. 1.2.

Таблица 1.2. – Параметры дисперсии показателей преломления кристаллов BSO и BGO, при её описании формулой Зельмейера (1.6) [51]

Кристалл	A	B	C	λ_0 , нм	λ_f , нм
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	2,4010	3,2698	$7,76 \cdot 10^{-2}$	250	380
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	2,2863	3,4243	$8,36 \cdot 10^{-2}$	250	380

Спектральная зависимость коэффициента отражения $R(\lambda)$ кристалла ВТО может быть описана на основе аппроксимации, выполненной Иткиным С.И. [52] из экспериментальных данных, полученных Егорышевой А.В., с использованием разложения

$$R(\lambda) = C_0 + \frac{C_1}{\lambda} + \frac{C_2}{\lambda^2} + \frac{C_3}{\lambda^3} + \frac{C_4}{\lambda^4} + \frac{C_5}{\lambda^5}, \quad (1.7)$$

с параметрами $C_0 = 0,199094255$, $C_1 = -38,345115881$, $C_2 = 21241,553$, $C_3 = 88,70185714$, $C_4 = 1,265004055$ и $C_5 = 0,9999293$.

При экспериментальных исследованиях спектров оптического поглощения различных материалов используются образцы в виде полированных пластин [50, 47]. Спектры пропускания пластин $t(\lambda)$ обычно регистрируются на спектрофотометрах (Specord M40, Cary-5E, СФ-56, и др.) в диапазонах энергии фотонов, перекрывающих область оптической прозрачности кристаллов [7, 50, 47]. Далее, с использованием соотношения (1.5) и данных по спектральной зависимости $R(\lambda)$, вычисляются спектральные зависимости оптического поглощения $\alpha(\lambda)$.

В экспериментальных исследованиях изменений оптического поглощения под действием внешних факторов (изменение температуры, засветка когерентным и некогерентным излучением, и т.д.) на фиксированных длинах волн используются установки, позволяющие регистрировать временную зависимость оптического пропускания образца с применением в них в качестве источников зондирующего узкополосного излучения лазеров и полупроводниковых светодиодов [53, 54].

1.3. Фото- и термоиндуцированные явления в кристаллах силленитов

Известно, что в кристаллах класса силленитов оптическое поглощение изменяется с температурой [55–57] и при воздействии на них излучением из видимой и ближней УФ областей спектра [1, 2, 58, 46, 59–61, 63, 64]. Последний эффект фотоиндуцированного поглощения света, часто называемый фотохромным, является объемным, на что указывает его постоянное значение для образцов разной толщины [2, 58]. Известные теоретические модели термоиндуцированных [54, 55, 65] и фотоиндуцированных эффектов оптического поглощения в кристаллах [66, 54, 67, 68] основаны на представлениях о перераспределении электронов по донорным и ловушечным центрам с

различными сечениями фотоионизации. Рассмотрим ниже простейшие из таких моделей фото- и термоиндуцированных изменений поглощения.

1.3.1. Двухуровневая модель зонного переноса

В соответствии с изложенным в монографии [54], авторами [66] для объяснения экспериментально наблюдаемого в кристаллах силленитов и BaTiO_3 эффекта фотоиндуцированного изменения поглощения была использована двухуровневая модель, впервые предложенная в [67] и предполагающая дырочный механизм проводимости, характерный для титаната бария. Для электронной проводимости, которая и имеет место в силленитах [12], двухуровневая модель была подробно проанализирована авторами [68]. В последней модели, энергетическая диаграмма которой представлена на рис. 3, два фотоактивных центра D (глубокий донор) и S (мелкая ловушка) могут находиться в зарядовых состояниях D_0 , D_{1+} и S_- , S_0 , то есть быть электрически нейтральными (индекс 0), однократно ионизированными (+1) или захватившими электрон (-).

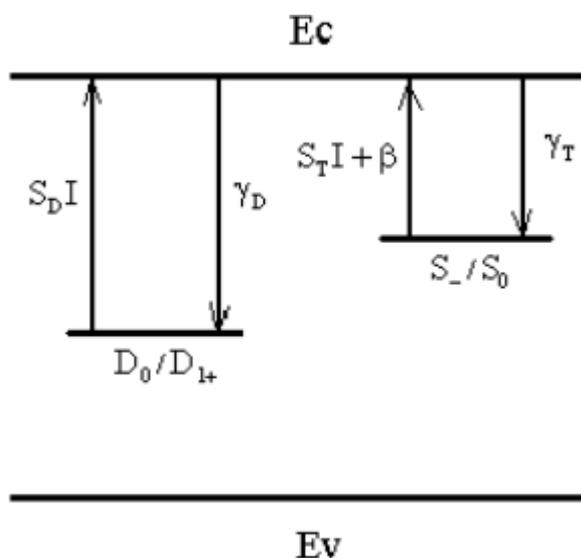


Рисунок 3 – Энергетическая диаграмма двухуровневой модели. Стрелками обозначены возможные переходы [54]

В темновых условиях заряд той части донорных центров, которые являются ионизированными, компенсируется нефотоактивными акцепторами с концентрацией N_A . Мелкие ловушки до включения засветки не заполнены и электрически нейтральны, поскольку находившиеся на них электроны в темновых условиях были подвержены постоянному термическому возбуждению в зону проводимости и с течением времени, в результате процессов рекомбинации, все оказались захваченными ионизированными донорами.

При засветке кристалла происходит фотогенерация электронов в зону проводимости с глубоких неионизированных доноров (состояние D_0), и затем рекомбинация таких свободных электронов на ионизированные доноры (состояние D_{1+}) и мелкие ловушки (состояние S_0). После появления электронов на мелких ловушках становится возможна их генерация в зону проводимости как за счет фотовозбуждения, так и посредством термического возбуждения со скоростью β .

Динамика изменения концентрации ионизированных доноров N_D^+ и заполненных электронами мелких ловушек M , вызванная описанными выше процессами фотогенерации электронов с глубоких донорных и мелких ловушечных центров (с сечениями фотоионизации S_D и S_T , соответственно), их термическим возбуждением с мелких ловушек, а также эффектами рекомбинации, описывается следующими скоростными уравнениями [68]:

$$\frac{dN_D^+}{dt} = S_D I (N_D - N_D^+) + \gamma_D n N_D^+, \quad (1.8)$$

$$\frac{dM}{dt} = -(S_T I + \beta) M + \gamma_T n (M_T - M), \quad (1.9)$$

где I – интенсивность света, воздействующего на кристалл; N_D и M_T – общие концентрации донорных центров и мелких ловушек в кристалле, соответственно; n – концентрация свободных электронов; γ_D и γ_T – постоянные рекомбинации электронов на ионизированные доноры и пустые мелкие ловушки.

При равномерной засветке перераспределение зарядов по донорным и ловушечным центрам не приводит к образованию в кристалле электрического

поля, и в этом случае уравнения (1.8) и (1.9) следует дополнить условием электронейтральности:

$$n - N_D^+ + N_A + M = 0. \quad (1.10)$$

Как было изложено в пункте 1.2.2, коэффициент поглощения света для каждого из дефектных центров, с которых возможна генерация носителей заряда, пропорционален сечению фотоионизации и концентрации центров данного типа. Таким образом, изменения концентраций неионизированных доноров $N_D - N_D^+$ и заполненных электронами мелких ловушек M , происходящие под действием внешнего излучения, включаемого в момент времени $t = 0$, для $t > 0$ изменяют коэффициент оптического поглощения кристалла [66]:

$$\alpha(t) = \hbar\omega \left[S_D (N_D - N_D^+(t)) + S_T M(t) \right], \quad (1.11)$$

где $\hbar\omega$ - энергия кванта света.

В незасвеченном кристалле содержится равное количество ионизированных доноров и акцепторов ($N_D^+(0) = N_A$), а коэффициент поглощения определяется выражением:

$$\alpha(0) = \hbar\omega S_D (N_D - N_A). \quad (1.12)$$

При низких значениях световой интенсивности выполняются неравенства $n \ll N_D^+$, N_A , M , и с использованием соотношения электронейтральности (1.10) легко получить, что фотоиндуцированное изменение коэффициента поглощения $\Delta\alpha(t)$ является пропорциональным концентрации заполненных мелких ловушек:

$$\Delta\alpha(t) = \alpha(t) - \alpha(0) = \hbar\omega [(S_T - S_D)M]. \quad (1.13)$$

Как следует из (1.13), при соотношении сечений фотоионизации $S_T > S_D$ будет наблюдаться фотоиндуцированное увеличение поглощения, а при $S_T < S_D$ - фотоиндуцированное просветление кристалла.

1.3.2. Модель термоиндуцированного поглощения

В работах [55, 65] показано, что в кристаллах BSO и ВТО:Са с ростом температуры увеличиваются значения коэффициента поглощения для всех исследованных длин волн λ (рис. 4), причем величина изменений оптического поглощения возрастает с укорочением длины волны.

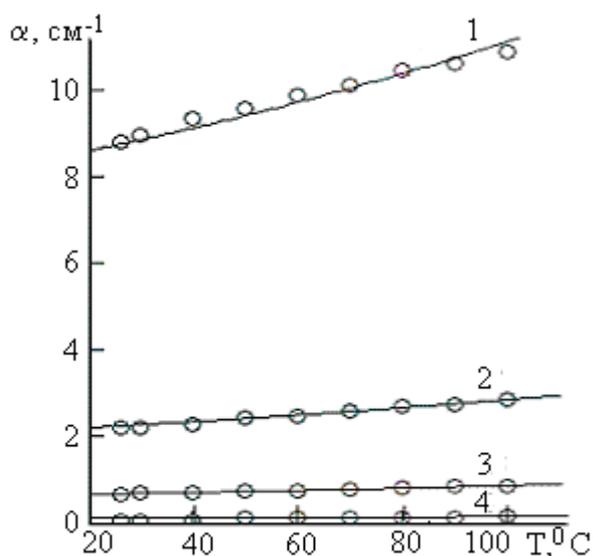


Рисунок 4 – Теоретические и экспериментальные температурные зависимости коэффициентов поглощения в незасвеченном кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: $\lambda=470$ нм (1), $\lambda=515$ нм (2), $\lambda=570$ нм (3), $\lambda=625$ нм (4) [55]

Для теоретического описания наблюдаемых зависимостей в работах [55, 65] предложена модель, предполагающая наличие в кристалле близкорасположенных донорных (D) и ловушечных (T) центров, разделенных потенциальным барьером (рис. 5) и имеющих различные сечения фотоионизации, S_D и S_T .

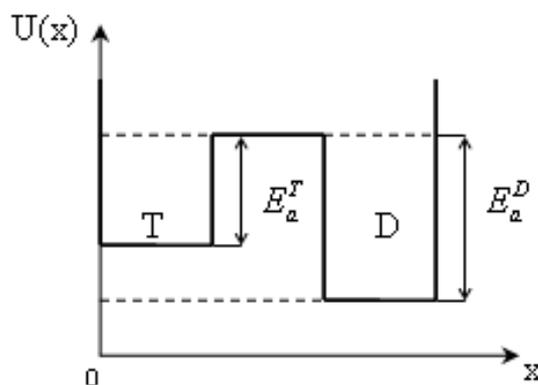


Рисунок 5 – Модель потенциальной энергии для электрона [65]

Изменение температуры кристалла за счет сильного электрон-фононного взаимодействия приводит к туннельным переходам сквозь барьер, вероятность которых определяется этой температурой. В результате изменяется существовавшее ранее равновесное распределение электронов по донорам и ловушкам, что и приводит к изменению коэффициента поглощения света:

$$\alpha_B = \hbar\omega_B N_D (S_D W_{TD} + S_T W_{DT}) = \alpha_B^0 \left[\frac{1}{1 + \exp(-\Delta E_{DT}/kT)} + \frac{S_{TD}}{1 + \exp(\Delta E_{DT}/kT)} \right], \quad (1.14)$$

где N_D – общее количество дефектных центров, представляющих описанные выше донорно-ловушечные пары; $\alpha_B^0 = \hbar\omega_B N_D S_D$ – коэффициент поглощения света для случая, когда все электроны находятся в состоянии D ; $S_{TD} = S_T / S_D$; $\Delta E_{DT} = E_a^D - E_a^T$; W_{TD} и W_{DT} – вероятности преодоления электроном потенциального барьера E_a^T и E_a^D , соответственно.

Как следует из рис. 4, рассчитанные в рамках данной модели термоиндуцированного поглощения с использованием соотношения (1.14) теоретические зависимости (сплошные кривые), удовлетворительно описывают полученные экспериментальные данные. Значения параметров модели для исследованного образца $\text{Vi}_{12}\text{SiO}_{20}$ были определены в работе [55], как $\Delta E_{DT} = 0,11$ эВ; $S_{TD} = 21,1$; $\alpha_B^0 = 0,1$ см⁻¹ (для $\lambda = 625$ нм), $0,5$ см⁻¹ (570 нм), $1,8$ см⁻¹ (515 нм) и $7,0$ см⁻¹ (470 нм).

1.3.3. Динамика фотоиндуцированного поглощения в кристаллах титаната висмута

Как отмечалось в работе [55], в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ не наблюдалось фотоиндуцированных изменений оптического поглощения в экспериментах, проведенных авторами при комнатных температурах, при использовании оптического излучения светоизлучающих диодов с длинами волн 625, 660, 570, 515 и 505 нм. Фотоиндуцированное поглощение света (называемое также фотохромным эффектом) при температуре 90 К экспериментально исследовалось Т.В. Панченко и К.Ю. Стрелец в кристаллах силиката висмута, легированных молибденом [47], а также медью и серебром [48]. В работах других исследовательских групп [59, 60] представлены результаты исследований фотоиндуцированного поглощения чистых и легированных элементами Fe, Al кристаллов германата и силиката висмута при температуре образца $T = 10$ К. В монографии [1] отмечено, что, по данным работ [58, 59], максимальную интенсивность фотохромный эффект в кристаллах силленитов достигает при температурах $T \leq 200$ К. Для наведения фотоиндуцированных изменений коэффициента поглощения в описанных в данных работах экспериментах использовалось излучение ксеноновых [60], ртутно-ксеноновых [59] и галогеновых [47, 48] ламп с различными светофильтрами.

Однако в кристаллах титаната висмута, как легированных примесями, так и номинально нелегированных, значительное фотоиндуцированное поглощение света наблюдается и при комнатных температурах (см., например, [46, 53, 54, 69-73]). Для экспериментальных исследований этого эффекта в ВТО в качестве индуцирующего света используется не только излучение ламп с широким спектром в видимой и ближней ультрафиолетовой области [74, 75], но и излучение импульсных [46, 72, 73] и непрерывных [70, 71, 76] лазеров видимого диапазона. Широкие возможности для изучения динамики фотоиндуцированного поглощения света и его спектральных зависимостей предоставляет использование

квазимонохроматического излучения полупроводниковых светодиодов, развитое в применении к кристаллам ВТО в работах А.Е. Манделя и др. [53, 54, 64, 69, 71]. Излучение светодиодов может использоваться одновременно для наведения изменений в оптическом поглощении и наблюдения их временной эволюции на этапе облучения, а также для изучения темновой релаксации фотоиндуцированного поглощения [53, 54]. Кроме того, оно использовалось для экспериментов по динамике фотоиндуцированного поглощения в кристаллах ВТО при их последовательном облучении на различных длинах волн [53–55, 64].

Например, в работе [55] описана экспериментальная установка, схема которой иллюстрируется рис. 6, для исследования динамики фотоиндуцированного поглощения в кристалле ВТО:Са в диапазоне температур от 24 до 100 °С, использующая излучение полупроводниковых светодиодов на длинах волн 470, 505, 515, 570, 625 и 660 нм.

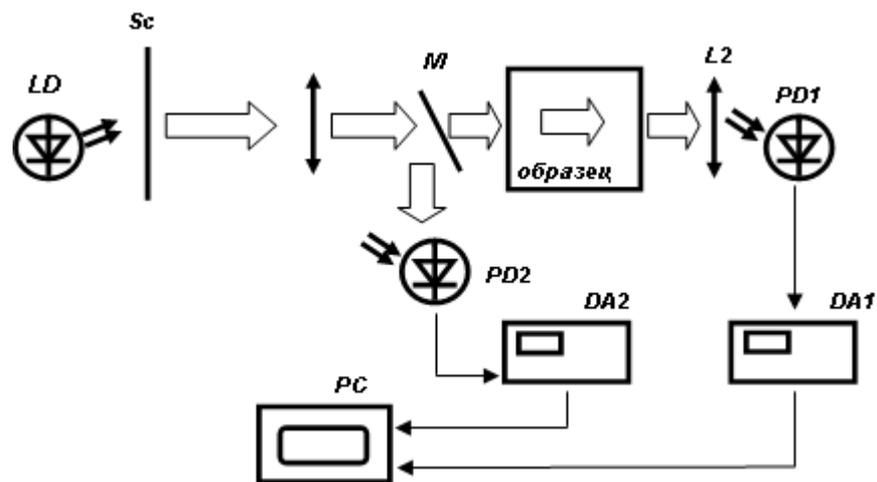


Рисунок 6 – Схема экспериментальной установки для исследования фотоиндуцированного поглощения света кристаллами титаната висмута [55]

В данной схеме собирающие линзы L1 и L2 используются для проецирования излучения светодиода LD на образец и фотодиод FD1, соответственно. С помощью полупрозрачного зеркала M и фотодиода PD2 осуществляется контроль выходной мощности излучения светодиода. Динамика изменения интенсивности

излучения, прошедшего через кристалл, фиксируется с помощью цифровых микроамперметров DA1, DA2 и компьютерной системы обработки данных РС. Данная система считывает показания приборов через разные интервалы времени (от 0,1 до 10 с), которые можно задавать в зависимости от этапа эксперимента. Затвор Sc позволяет засвечивать кристалл в течение определенных промежутков времени.

В экспериментах сначала в темновых условиях проводился нагрев кристалла до нужной температуры, затем, после её стабилизации, он засвечивался в течение интервала времени 15–60 мин, необходимого для достижения стационарного уровня изменений в поглощении. Для более детального изучения процесса релаксации фотоиндуцированного поглощения кристалл подвергался пяти-семи циклам засветки. После каждого цикла засветки, в течение которого изменения в поглощении выходили на стационарный уровень, время выдержки в темноте увеличивалось.

На рис. 7 представлены полученные авторами временные зависимости индуцированных синим светом изменений коэффициента поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ при различных температурах. Видно, что при облучении рост поглощения делится на 3 участка – скоростной участок, участок с медленным увеличением поглощения и стационарный уровень. Рост температуры приводит к уменьшению времени релаксации наведенных изменений и к понижению уровня насыщения коэффициента поглощения.

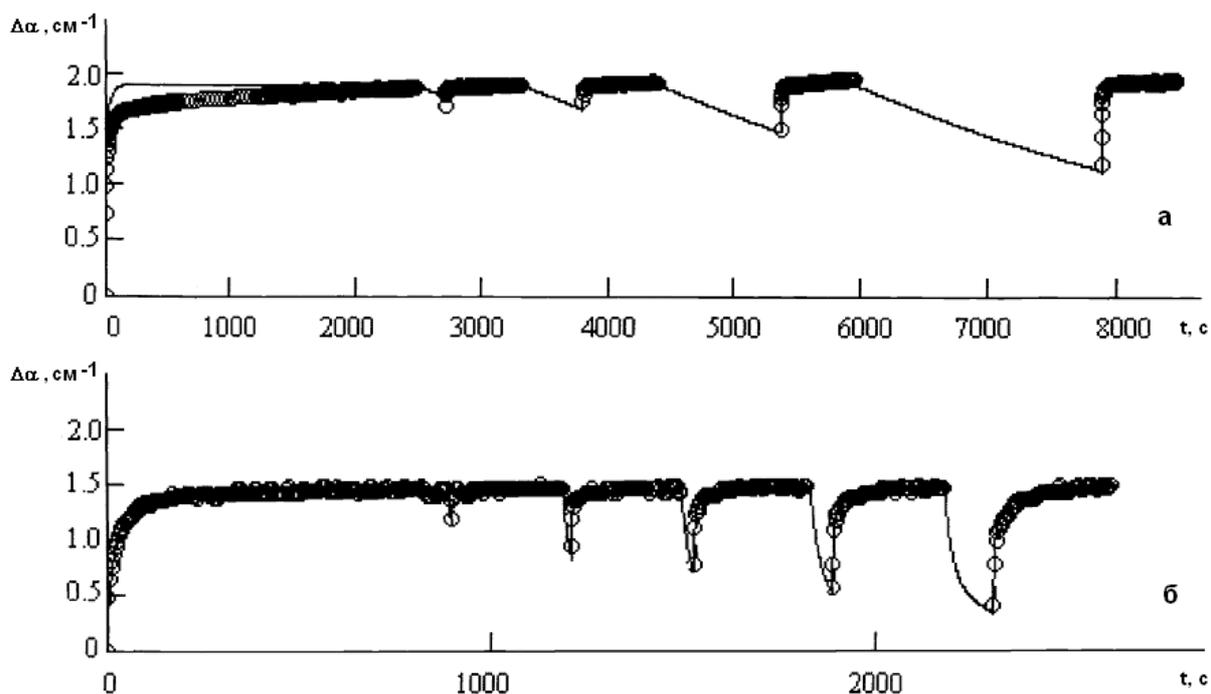


Рисунок 7 – Временные зависимости изменений коэффициента поглощения индуцированных лазерным излучением ($\lambda = 470$ нм) в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ при температурах 25 °C (а) и 100 °C (б) [55]

Для описания полученных временных зависимостей и влияния на них температуры кристалла авторы [55] предложили модель энергетических уровней дефектных центров, по сути дела, объединяющую в себе основные особенности моделей, рассмотренных выше в пунктах 1.3.1 и 1.3.2 (рис. 8).

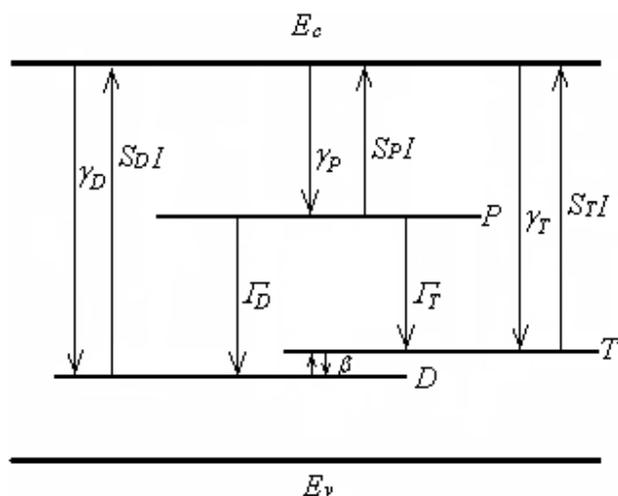


Рисунок 8 – Схема энергетических уровней в запрещенной зоне кристалла [55]

На уровне P , который авторы назвали промежуточным, как и на уровне S_-/S_0 для диаграммы на рис. 3, в темновых условиях электроны отсутствуют. Заселяется он также за счет рекомбинации электронов, фотовозбужденных в зону проводимости с более глубоких уровней D и T . Однако, в отличие от модели мелких ловушечных центров, которым соответствует уровень S_-/S_0 (см. п. 1.3.1), в данном случае уровень P является достаточно глубоким, и с него не происходит термическая генерация электронов в зону проводимости. Релаксация к исходному состоянию реализуется за счет туннелирования электронов с этого промежуточного уровня на нижний основной уровень, представляющий из себя донорно-ловушечную пару (см. п. 1.3.2). Как отмечалось, здесь они могут совершать переходы между донорным и ловушечным состояниями за счет сильного электрон-фононного взаимодействия.

Система уравнений, описывающая динамику изменения концентраций электронов N , M и P на рассматриваемых дискретных уровнях D , T и P , соответственно, в рамках данной модели имеет вид [55]:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & -S_D IN + \gamma_D (N_D - N - M)n + \Gamma_D P (N_D - N - M) + \\ & + \beta \left[M \exp\left(-\frac{E_a^T}{kT}\right) - N \exp\left(-\frac{E_a^D}{kT}\right) \right], \end{aligned} \quad (1.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} = & -S_T IM + \gamma_T (N_D - N - M)n + \Gamma_T P (N_D - N - M) + \\ & + \beta \left[M \exp\left(-\frac{E_a^T}{kT}\right) - N \exp\left(-\frac{E_a^D}{kT}\right) \right], \end{aligned} \quad (1.16)$$

$$\frac{dP}{dt} = -S_P IP + \gamma_P (P_0 - P)n - (\Gamma_D + \Gamma_T)(N_D - N - M)P, \quad (1.17)$$

где P_0 – общая концентрация P – центров, S_P – их сечение фотоионизации; γ_P – постоянная рекомбинации электронов на P – центры, Γ_D и Γ_T – вероятности переходов электронов в «донорное» и «ловушечное» состояние с P – уровня; β – скорость термического возбуждения.

Перераспределение электронов по уровням в результате изменения температуры и (или) освещения кристалла светом с интенсивностью I приводит к

изменениям коэффициента оптического поглощения, который в рамках данной модели определяется следующим выражением [55]:

$$\alpha = \hbar\omega(S_d N + S_r M + S_p P). \quad (1.18)$$

Проведенный авторами [63] численный анализ временной эволюции фотоиндуцированного изменения коэффициента поглощения (сплошные кривые на рис. 7) с использованием уравнений (1.15)–(1.18) показал, что предложенная ими модель, энергетическая диаграмма которой представлена на рис. 8, удовлетворительно описывает наблюдаемые экспериментально в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ зависимости $\Delta\alpha(t)$ при различных температурах, в диапазоне от 25 °С до 100 °С.

1.4. Использование монокристаллов класса силленитов в динамической голографии

Высокая фоточувствительность кристаллов класса силленитов, их электрооптические и пьезоэлектрические свойства обуславливают разнообразные технические приложения силленитов, в частности, в качестве базовых материалов для акустоэлектроники [77, 78] и оптических систем обработки информации и управления лазерным излучением [5, 79, 80]. Фоторефрактивный эффект в кристаллах без центра симметрии, к которым относятся и силлениты, заключается в локальном обратимом изменении показателя преломления среды под действием светового излучения. Это позволяет записывать в таких кристаллах, часто называемых фоторефрактивными, фазовые объемные голограммы, важным свойством которых является их динамический характер [5, 54, 79], то есть способность перезаписываться при изменении формирующих их световых пучков. Поэтому формирование динамических голограмм сопровождается явлением, называемым самодифракцией. Оно заключается во взаимодействии когерентных лучей на формируемой ими голограмме, при котором дифракция на

ней опорного (сигнального) пучка изменяет выходные параметры сигнального (опорного) пучка, относительно входных параметров [5]. В отсутствие внешней засветки динамические голограммы в силленитах могут сохраняться в течение интервала времени, составляющего от 3 до 10^3 с для ВГО [5] и определяемого временем диэлектрической релаксации в темновых условиях $\tau_{di} = \varepsilon/\sigma_d$, где ε – диэлектрическая проницаемость и σ_d - темновая проводимость [54].

Типичными примерами систем обработки информации на основе фоторефрактивных кристаллов являются фурье-процессоры, устройства пространственной фильтрации изображений, корреляторы [5]. Они представляют собой аналоговые вычислительные устройства, в которых используется явление дифракции света на индуцируемых светом фазовых неоднородностях фоторефрактивной среды, в том числе и на объемных динамических голограммах.

Другим видом устройств, в которых с успехом используются фоточувствительные и фоторефрактивные свойства силленитов, являются оптически управляемые пространственно-временные модуляторы света, использующиеся в когерентных оптических системах обработки информации в качестве входного транспаранта [5, 80].

1.4.1. Адаптивная интерферометрия с использованием кристаллов класса силленитов

Одним из важных применений кристаллов класса силленитов является адаптивная голографическая интерферометрия [5, 79–84]. Наиболее перспективны для использования в полевых и производственных условиях голографические интерферометры, основанные на встречном взаимодействии световых волн на отражательных голограммах, формируемых в кристаллах силленитов по схеме Ю.Н. Денисюка [80–84]. Принцип адаптивной голографической интерферометрии при таком встречном взаимодействии в кристаллах силленитов среза (100) состоит в следующем [84].

В фоторефрактивном кристалле при встречном взаимодействии световых волн I_{s0} и I_{p0} , распространяющихся в объеме среды (рис. 9), формируется динамическая голограмма, на которой в свою очередь происходит самодифракция падающих пучков. В результате интерференционная картина влияет на фоторефрактивную решетку (посредством непрерывно происходящей записи), а последняя влияет на интерференционную картину из-за взаимной дифракции световых пучков на записываемой решетке, т. е. опорный пучок I_p интерферирует с I_{s1} , а I_s – с I_{p1} .

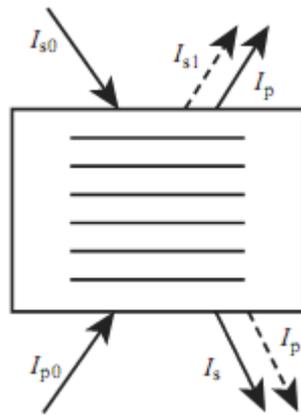


Рисунок 9 – Голографический интерферометр, использующий встречное взаимодействие световых пучков на фоторефрактивной отражательной голограмме [84]

Интенсивность прошедшего через кристалл сигнального пучка определяется соотношением

$$I = I_0(1 + m \cos \Delta \varphi), \quad (1.19)$$

где $m = 2\sqrt{I_s I_{p1}}/I_0$ – интерференционный контраст; I_0 – суммарная интенсивность пучков I_s и I_{p1} , а $\Delta \varphi$ – фазовый сдвиг между ними.

Для входного сигнального пучка I_{s0} , полученного отражением от объекта, колеблющегося с частотой Ω , имеет место модуляция фазового сдвига

$$\Delta \varphi = \varphi_0 + \varphi_m \cos \Omega t, \quad (1.20)$$

и его выходная интенсивность после взаимодействия на голограмме со

стационарным опорным пучком будет модулированной по амплитуде на кратных частотах $n\Omega$, с распределением глубины модуляции $M^{(n)}(\varphi_0)$, определяемым φ_0 . Если $\varphi_0 = 0$ или $\varphi_0 = \pi$, первая гармоника в спектре отсутствует ($M^{(1)} = 0$), и наблюдается квадратичный режим фазовой демодуляции, для которого максимум модуляции выходной интенсивности имеет место на частоте 2Ω . Предпочтительным для приложений является линейный режим фазовой демодуляции [81–84], реализующийся при $\varphi_0 = \pi/2$ на основной частоте Ω . При малых амплитудах фазовой модуляции в этом случае интерференционный контраст m линейно связан с амплитудой фазовой модуляции φ_m .

Как известно [81–84], величина фазового сдвига φ_0 для дифрагированной волны, складывающейся из разности фаз между фоторефрактивной решеткой и интерференционной картиной и дополнительного сдвига для дифракции на фазовой решетке, определяется механизмом записи голограммы. Квадратичный режим реализуется при диффузионном механизме записи, в отсутствие внешнего поля и при дифракции без изменения поляризационного состояния – в этом случае суммарный фазовый сдвиг равен нулю или π . При дрейфовом механизме запись голограммы осуществляется при приложении к кристаллу постоянного электрического поля. При том же режиме дифракции на фазовой голограмме это приводит к сдвигу фаз на $\pi/2$ (или на $-\pi/2$) и обеспечивает линейный режим фазовой демодуляции. Недостатком данного подхода является перегрев кристалла в сильном электрическом поле, с напряженностью 10 кВ/см и более.

Для достижения линейного режима демодуляции без приложения внешнего поля может быть использован метод, обеспечивающий необходимый дополнительный фазовый сдвиг при диффузионном механизме перераспределения заряда [81–83]. Метод реализуется смешением двух волн с различным типом поляризации – линейной и эллиптической (или круговой). Дифракция световых волн на представленной динамической голограмме носит анизотропный характер, таким образом, имеет место изменение поляризационного состояния дифрагированного поля на ортогональное по

отношению к исходному. Линейность демодуляции достигается за счет того, что внутренняя разность фаз в $\pi/2$ между ортогональными компонентами эллиптически поляризованной волны переносится в интерференцию прошедшей через голограмму сигнальной волны и дифрагированного на ней поля опорной волны.

В работе [85] представлены результаты анализа встречного двухволнового взаимодействия циркулярно поляризованной стационарной опорной волны с фазово-модулированной сигнальной волной, имеющей линейную поляризацию, в кристаллах силленитов среза (100). Здесь были получены следующие выражения для ее интенсивности на выходе из кристалла и для глубины модуляции интенсивности на нулевой, первой и второй гармониках сигнала:

$$I_s(-d, t) = [M^{(0)}(-d) + M^{(1)}(-d) \sin \Omega t + M^{(2)}(-d) \sin 2\Omega t + \dots] (1 - R^2) I_{s0} \exp(-\alpha d), \quad (1.21)$$

$$M^{(0)}(-d, \varphi_m) = 1 + J_0^2(\varphi_m) \frac{\Gamma_l}{2\rho} \sin(\rho d) \left[\sin(\rho d - 2\theta_{s0}) + \frac{\Gamma_l}{4\rho} \sin(\rho d) \right], \quad (1.22)$$

$$M^{(1)}(-d, \varphi_m) = J_0(\varphi_m) J_1(\varphi_m) \frac{\Gamma_l}{\rho} \sin(\rho d) \cos(\rho d - 2\theta_{s0}), \quad (1.23)$$

$$M^{(2)}(-d, \varphi_m) = J_0(\varphi_m) J_2(\varphi_m) \frac{\Gamma_l}{\rho} \sin(\rho d) \sin(\rho d - 2\theta_{s0}), \quad (1.24)$$

где R – френелевский коэффициент отражения от граней кристалла; θ_{s0} – угол между кристаллографическим направлением [010] и вектором поляризации для сигнального пучка в кристалле на его входной грани; d – толщина и ρ – удельное оптическое вращение кристалла; α – коэффициент поглощения света; Γ_l – коэффициент усиления, характеризующий эффективность взаимодействия пучков; J_n – функция Бесселя n -го порядка.

Таким образом, авторы [84] отмечают преимущество рассмотренной ими схемы интерферометра, в котором должны использоваться кристаллы силленитов среза (100), заключающееся в том, что выбором ориентации вектора поляризации сигнальной волны можно задать как линейный, так и квадратичный режим фазовой демодуляции без приложения внешнего поля.

1.4.2. Влияние предварительной экспозиции на фоторефрактивные характеристики кристаллов титаната висмута

Как следует из соотношений (1.21), (1.23) и (1.24), выходной сигнал адаптивного голографического интерферометра в значительной мере определяется коэффициентом поглощения α и коэффициентом усиления Γ , определяющим эффективность взаимодействия световых пучков на фоторефрактивной голограмме. Как отмечалось выше в подразделе 1.3, в кристаллах класса силленитов наблюдаются фотоиндуцированные изменения оптического поглощения, которые в реальных устройствах динамической голографии могут происходить как под действием опорного и сигнального лазерных пучков, так и за счет попадания на используемую фоторефрактивную среду внешней засветки.

Коэффициент усиления Γ , как следует из описания принципа голографической интерферометрии с использованием фоторефрактивных кристаллов в п. 1.4.1, определяется эффективностью дифракции опорного пучка на формируемой им вместе с сигнальным пучком фоторефрактивной голограмме. Эту эффективность дифракции при сравнении различных сред принято характеризовать фоторефрактивной чувствительностью S_{ph} [5]. В работе [46] для анализа фоторефрактивной чувствительности кристаллов при диффузионном механизме формирования динамических голограмм использовалось следующее соотношение:

$$S_{ph}(\omega) = \frac{n^3 r_{eff} E_D}{2(1 + K^2 L_D^2)} \frac{e \mu \tau_R}{\varepsilon} \frac{\phi(\omega) \alpha(\omega)}{\hbar \omega}, \quad (1.25)$$

где n и r_{eff} – показатель преломления кристалла и эффективная электрооптическая постоянная; E_D – диффузионное поле; L_D – диффузионная длина; μ и τ_R – подвижность и время рекомбинации носителей заряда; $K = 2\pi/\Lambda$; Λ – пространственный период голограммы; ε – статическая диэлектрическая

проницаемость кристалла; e - элементарный электрический заряд и ϕ - квантовый выход.

Как отмечалось авторами [46], спектральная зависимость фоторефрактивной чувствительности, описываемая выражением (1.25), может быть изменена путем облучения кристалла вследствие изменения его оптического поглощения $\alpha(\omega)$. Следует отметить, что экспериментально увеличение эффективности двухпучкового взаимодействия для света из ближней ИК области на формируемых в нелегированных кристаллах ВТО фоторефрактивных голограммах было продемонстрировано в работах [86] (на длине волны 1064 нм) и [87] (для 780 нм).

Другой важной характеристикой фоточувствительных сред для устройств динамической голографии является время отклика [5, 46, 88]. Скорость формирования решетки заряда определяется временем перераспределения фотовозбужденных носителей - максвелловским временем релаксации τ_M [5]:

$$\tau_M^{-1} = \frac{\sigma_d + \sigma_l}{\varepsilon}, \quad (1.26)$$

где σ_l - фотопроводимость.

При записи голограммы в кристаллах ВТО используемые интенсивности опорного и сигнального пучков позволяют пренебречь темновой проводимостью σ_d . В этом случае время релаксации обратно пропорционально средней интенсивности сигнального и опорного пучков и коэффициенту поглощения образца [5, 46]:

$$\tau_M(\omega) = \frac{\varepsilon \hbar \omega}{e \mu_r \phi(\omega) \alpha(\omega) I_0} \quad (1.27)$$

В работе [46] показано, что предварительная засветка кристалла, приводящая к увеличению его оптического поглощения, может существенно уменьшить время фоторефрактивного отклика.

Таким образом, предварительная экспозиция кристаллов титаната висмута светом с длиной волны 532 нм увеличивает быстродействие устройств динамической голографии на их основе [46].

Анализ литературы показывает следующее:

1. Для описания спектров примесного оптического поглощения в кристаллах класса силленитов используют модели, учитывающие либо фотоионизацию глубоких донорных центров, либо внутрицентровые переходы. В первом случае рассматривается вклад в примесное поглощение фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения электронов по энергиям. В рамках данной модели проведена аппроксимация спектральных зависимостей поглощения для нелегированного кристалла ВТО. Во втором случае для описания вклада в примесное поглощение используют разложение спектра на компоненты гауссовой формы. Эта методика была использована для аппроксимации экспериментально измеренных спектров поглощения кристалла BSO:Mo. Однако анализа спектров примесного поглощения кристаллов класса силленитов с одновременным учетом этих двух вкладов не проводилось.
2. Теоретическое описание наблюдаемой динамики фотоиндуцированного поглощения в кристалле ВТО:Cu,Fe проведено на основе модели энергетических уровней дефектных центров, включающей промежуточный уровень P . Для оптимизации характеристик реальных устройств динамической голографии на основе силленитов представляется целесообразным развитие этой модели фотоиндуцированного перераспределения зарядов. Кроме того, важным для приложений является экспериментальное определение набора параметров построенной модели для кристаллов, имеющих высокую фоторефрактивную чувствительность. Поскольку в устройствах динамической голографии может использоваться не только непрерывное, но и импульсное лазерное излучение, представляет интерес и

экспериментальное изучение эффектов, фотоиндуцированных импульсными лазерами, в том числе и их динамики.

3. Показано, что в кристаллах BSO и ВТО:Са с изменением температуры в диапазоне 23–110 °С изменяется величина оптического поглощения, причем эти изменения различны для разных длин волн. Представляет интерес изучение влияния температурного воздействия на кристаллы класса силленитов в более широком диапазоне, а также изучение влияния отжига при различных температурах на спектры оптического поглощения в кристаллах силленитов.

Глава 2. Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах силленитов

Как отмечалось выше в главе 1, кристаллы класса силленитов благодаря сравнительно быстрому фоторефрактивному отклику находят применение в динамической голографии и, в частности, в адаптивной голографической интерферометрии [5, 79, 81–85]. Присущие этим кристаллам фотоиндуцированные изменения оптического поглощения, рассмотренные в подразделе 1.3, связаны со сложной энергетической структурой дефектных центров, которая, в свою очередь, влияет на динамику формирования фоторефрактивных голограмм и фоторефрактивную чувствительность. Для оптимизации характеристик реальных устройств динамической голографии на основе силленитов актуальным является развитие существующей модели фотоиндуцированного перераспределения зарядов, описанной выше в п. 1.3.3 и учитывающей температурные эффекты. Кроме того, важным для приложений является экспериментальное определение набора параметров построенной модели для кристаллов, имеющих высокую фоторефрактивную чувствительность. Поскольку в устройствах динамической голографии может использоваться не только непрерывное, но и импульсное лазерное излучение, представляет интерес и экспериментальное изучение эффектов, фотоиндуцированных импульсными лазерами.

Как следует из подраздела 1.3, наиболее просто эксперименты по динамике фотоиндуцированных явлений в силленитах реализуются по методике наблюдения кинетики наведенного светом оптического поглощения.

В настоящей главе представлены результаты изучения динамики фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах силленитов [89, 90], полученные автором совместно с М.Г. Кистеневой, С.В. Смирновым, А.Л.

Толстиком, И.Н. Агишевым, Ю.Ф. Каргиным и другими членами научной группы. Экспериментально исследована динамика фотоиндуцированного поглощения света, наведенного непрерывным квазимонохроматическим излучением полупроводниковых светодиодов с различными длинами волн в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ [89], который характеризуется высокой фоторефрактивной чувствительностью [4]. Для описания экспериментально наблюдаемой динамики предложена модель [89], развивающая построенную ранее в работе [55], и определен набор соответствующих ей материальных параметров. Для номинально чистых кристаллов силиката и титаната висмута исследована динамика развития и релаксации оптического поглощения, наведенного периодической последовательностью пикосекундных лазерных импульсов [90].

2.1 Динамика фотоиндуцированных изменений оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$, наведенных непрерывным квазимонохроматическим излучением

2.1.1. Описание экспериментальной установки и методики эксперимента

Исследования проводились на установке, подробно описанной в работе [64] и схематически изображенной на рис. 10. В качестве источников излучения LD использовались полупроводниковые светодиоды с центральными длинами волн $\lambda_0 = 505, 570, 660$ и 870 нм. Собирающие линзы L1 и L2 использовались для проецирования излучения используемого светодиода на кристалл $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ и фотодиод PD1, соответственно. Часть излучения светодиода ответвлялась с помощью стеклянной пластины M на фотодиод PD2, для контроля за его выходной мощностью. Динамика изменения интенсивности $I_p(t)$ прошедшего через кристалл излучения фиксировалась с помощью цифровых

микроамперметров DA1 и DA2 и двухканальной компьютерной системы обработки данных PC, которая позволяла задавать необходимые интервалы времени между отсчетами показаний приборов DA1 и DA2.

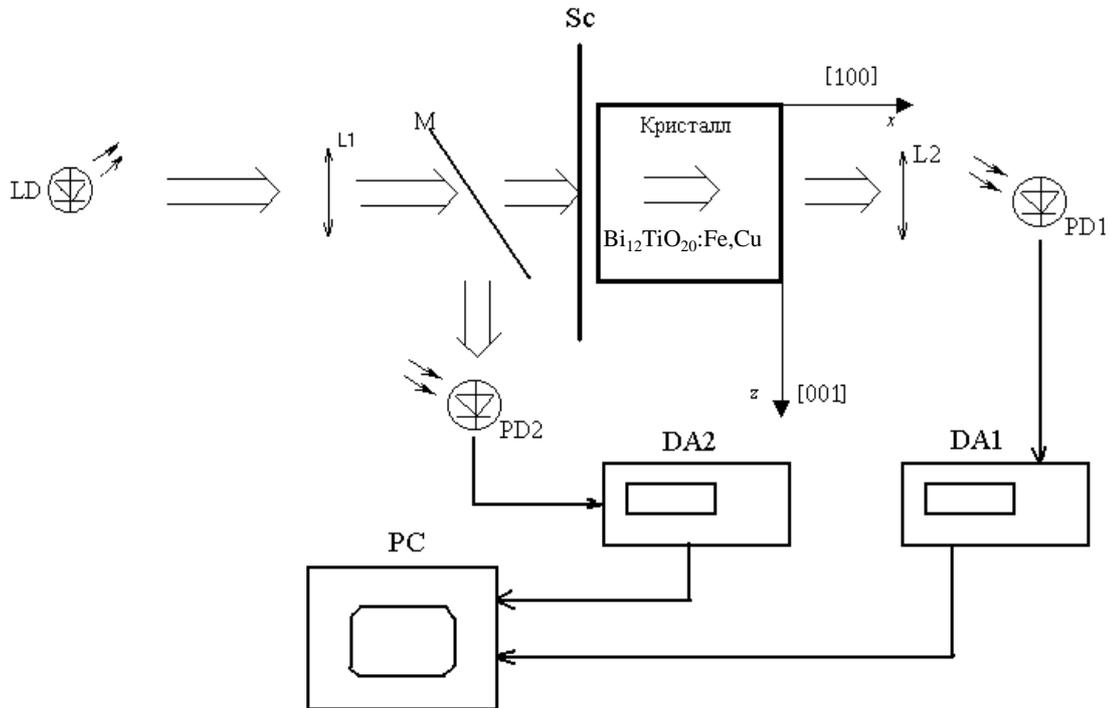


Рисунок 10 – Схема экспериментальной установки для исследования динамики фотоиндуцированных изменений оптического поглощения [64]

В экспериментах исследовался образец титаната висмута, легированный железом и медью (0,04 вес.% Fe + 0,004 вес.% Cu) и имеющий полированные грани (100) и толщину $d = 2,6$ мм.

Экспериментальные временные зависимости изменений фотоиндуцированного поглощения $\Delta\alpha(t)$ рассчитывались по формуле [53]:

$$\Delta\alpha(t) = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_s(t)/I_k(t)}{I_s(0)/I_k(0)}\right), \quad (2.1)$$

где I_s – интенсивность излучения, прошедшего через кристалл, I_k – интенсивность излучения для контрольного канала, d – толщина кристалла.

2.1.2. Экспериментальные результаты

При облучении кристалла светом с длиной волны 870 нм изменения в поглощении $\Delta\alpha$ находились в пределах точности измерения и были оценены как $\Delta\alpha < 0,1 \text{ см}^{-1}$.

Для сравнения характера временной эволюции изменений коэффициента поглощения кристалла $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe},\text{Cu}$ для излучения с разными длинами волн λ_0 , составляющими 505 (кривая 1), 570 (кривая 2) и 660 нм (кривая 3), при двукратной засветке кристалла, разделенной этапом темновой релаксации, полученные экспериментальные данные представлены совместно на рис. 11.

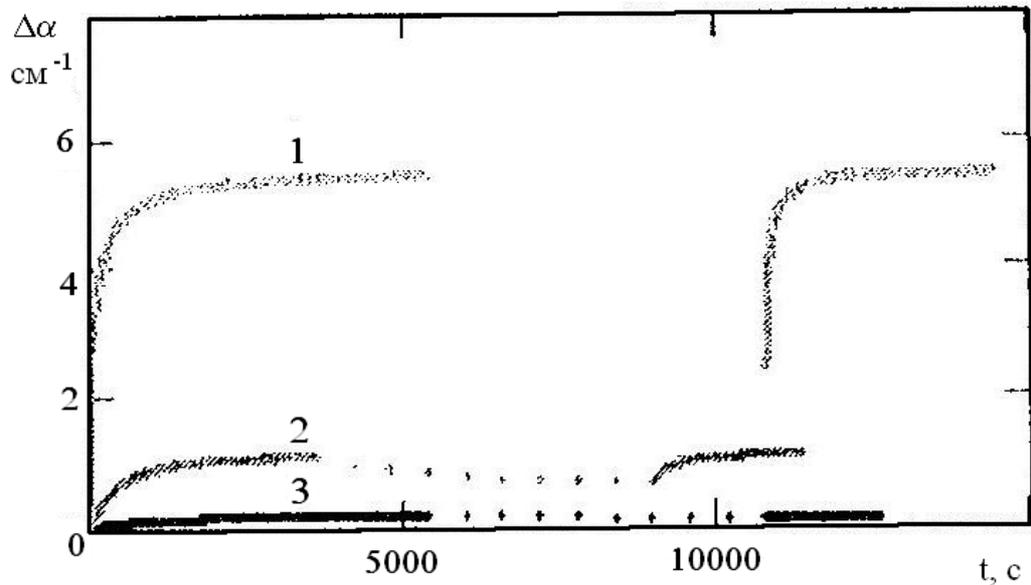


Рисунок 11 – Динамика фотоиндуцированного изменения коэффициента поглощения кристалла $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe},\text{Cu}$ на длинах волн 505 (1), 570 (2), 660 нм (3)

На рис. 12 точками показана выборка из тех же экспериментальных данных, что и для рис. 11, для сопоставления их с теоретическими зависимостями (сплошные кривые), полученными из рассматриваемой ниже теоретической модели.

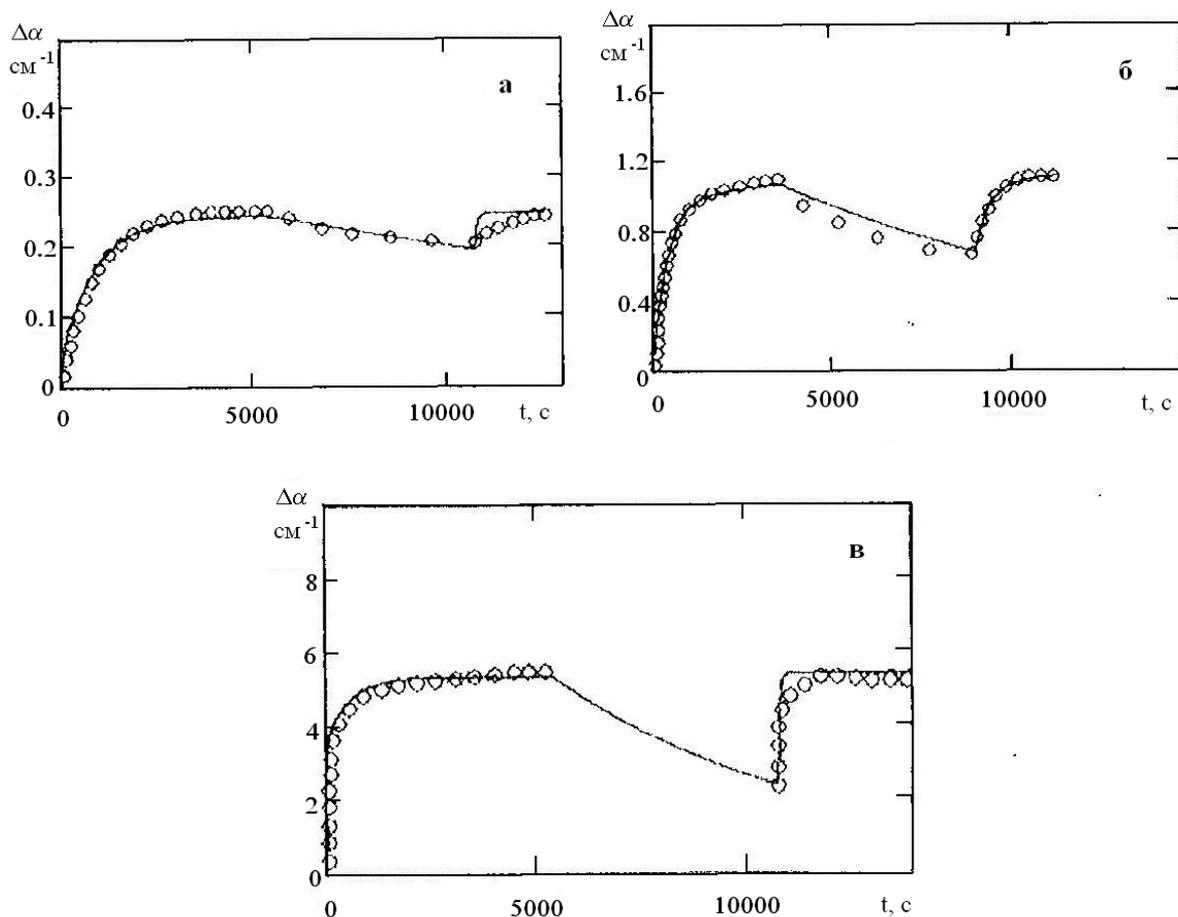


Рисунок 12 – Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошные кривые) зависимости динамики фотоиндуцированного поглощения в кристалле ВТО:Cu,Fe на длинах волн 660 (а), 570 (б) и 505 нм (в)

Из рисунков 11 и 12 видно, что на всех длинах волн наблюдается переход от начального быстрого участка роста $\Delta\alpha$ к медленному, а затем зависимость $\Delta\alpha(t)$ выходит на уровень, близкий к стационарному. Скорость фотоиндуцированных изменений в поглощении и стационарный уровень $\Delta\alpha$ существенно возрастают с уменьшением длины волны облучающего света. Наибольшие значения стационарного уровня ($\Delta\alpha_{st} \sim 5,4 \text{ см}^{-1}$, $I_G \approx 10 \text{ мВт/см}^2$) и скорости фотоиндуцированных изменений наблюдались для зеленого света ($\lambda = 505 \text{ нм}$). Для красного излучения ($\lambda = 660 \text{ нм}$) как значения стационарного уровня ($\Delta\alpha_{st} \sim 0,18 \text{ см}^{-1}$, $I_G \approx 35 \text{ мВт/см}^2$), так и скорости изменений являются наименьшими.

Характерно, что переход от быстрого участка роста $\Delta\alpha$ к медленному является более резким при вторичной засветке кристалла.

2.1.3. Теоретическая модель

Предпринятые попытки теоретического описания наблюдаемой динамики фотоиндуцированного поглощения в кристалле ВТО:Cu,Fe на основе модели, рассмотренной в п. 1.3.3 главы 1 (см. рис. 8 и уравнения (1.15)–(1.17)), показали значительные различия в характере поведения экспериментальных данных и расчетных кривых. В связи с этим представляется целесообразным развитие этой модели, которое позволяет учесть влияние температуры кристалла и на электроны, находящиеся на промежуточном уровне, который на рис. 8 обозначен как P . Сопоставляя этому энергетическому положению электронов донорный центр $D2$ и его ловушечное состояние $T2$ (рис. 13), рассмотрим ниже соответствующую модель фотоиндуцированных изменений оптического поглощения.

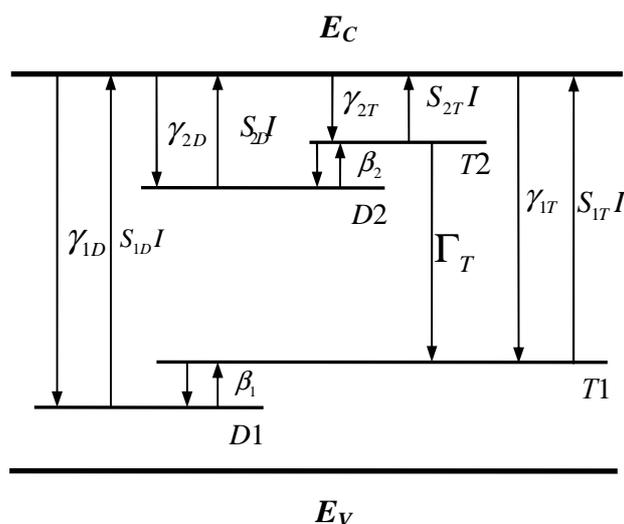


Рисунок 13 – Схема энергетических уровней в запрещенной зоне кристалла

В данной модели основной уровень представляет разделенные потенциальным барьером донорное состояние $D1$ и ловушечное $T1$, причем положение этих уровней относительно дна зоны проводимости определяется энергией кванта используемого светового излучения. Промежуточный уровень, характеризуемый состояниями $D2$ и $T2$, находится ближе к дну зоны проводимости, чем основной уровень. Под действием света происходит генерация электронов в зону проводимости с неионизированных доноров $D1$, $D2$ и ловушек $T1$, $T2$, заполненных электронами. Рекомбинация электронов возможна на ионизированные донорные центры и пустые ловушки. Большую роль в модели играют переходы электронов между донорными и ловушечными состояниями под действием термического возбуждения. В соответствии с моделью, описанной в п. 1.3.2, близко расположенные донорные и ловушечные центры разделены потенциальным барьером (рис. 5), сквозь который электроны могут туннелировать с вероятностью β , зависящей от температуры кристалла.

В результате освещения кристалла светом с интенсивностью I , в нем происходит перераспределение электронов по уровням. С ловушек $T2$ захваченные электроны могут туннелировать на ловушки $T1$ со скоростью, определяемой коэффициентом Γ_T . Принимается во внимание возможность фотовозбуждения электронов в зону проводимости с уровней $D1$, $D2$ и $T1$, $T2$, имеющих эффективные сечения фотоионизации S_{1D} , S_{2D} и S_{1T} , S_{2T} , соответственно. Скорости рекомбинации на эти центры характеризуются коэффициентами γ_{1D} , γ_{2D} и γ_{1T} , γ_{2T} .

В рамках принятых приближений система скоростных уравнений, описывающих перераспределение зарядов по дефектным центрам под действием пространственно однородного освещения с интенсивностью I , была получена в следующем виде [89]:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} = & -S_{1D}IN_1 + \gamma_{1D}(N_{1D} - N_1 - M_1)n + \\ & + \beta_1 \left[M_1 \exp\left(-\frac{E_{1a}^T}{kT}\right) - N_1 \exp\left(-\frac{E_{1a}^D}{kT}\right) \right], \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dt} = & -S_{1T}IM_1 + \gamma_{1T}(N_{1D} - N_1 - M_1)n + \Gamma_T M_2(N_{1D} - N_1 - M_1) - \\ & - \beta_1 \left[M_1 \exp\left(-\frac{E_{1a}^T}{kT}\right) - N_1 \exp\left(-\frac{E_{1a}^D}{kT}\right) \right], \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} = & -S_{2D}IN_2 + \gamma_{2D}(N_{2D} - N_2 - M_2)n + \\ & + \beta_2 \left[M_2 \exp\left(-\frac{E_{2a}^T}{kT}\right) - N_2 \exp\left(-\frac{E_{2a}^D}{kT}\right) \right], \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_2}{dt} = & -S_{2T}IM_2 + \gamma_{2T}(N_{2D} - N_2 - M_2)n - \Gamma_T M_2(N_{1D} - N_1 - M_1) - \\ & - \beta_2 \left[M_2 \exp\left(-\frac{E_{2a}^T}{kT}\right) - N_2 \exp\left(-\frac{E_{2a}^D}{kT}\right) \right], \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} = & (S_{1D}N_1 + S_{2D}N_2 + S_{1T}M_1 + S_{2T}M_2)I - \\ & - \left[(\gamma_{1D} + \gamma_{1T})(N_{1D} - N_1 - M_1) + (\gamma_{2D} + \gamma_{2T})(N_{2D} - N_2 - M_2) \right] n, \end{aligned} \quad (2.6)$$

где N_{1D} – общая концентрация $D1/T1$ центров, приведенная к уровню $D1/T1$; N_{2D} – общая концентрация $D2/T2$ центров, приведенная к уровню $D2/T2$; N_1 и N_2 , M_1 и M_2 – приведенные концентрации неионизированных доноров и заполненных ловушек; n – концентрация электронов в зоне проводимости; β_1 и β_2 – коэффициенты, определяющие скорость термического возбуждения переходов электронов между «донорным» и «ловушечным» состояниями основного и промежуточного уровней, соответственно; E_{1a}^T и E_{1a}^D – высота потенциального барьера для доноров $D1$ и ловушек $T1$; E_{2a}^T и E_{2a}^D – высота потенциального барьера для доноров $D2$ и ловушек $T2$ (см. схему используемой модели потенциальной энергии электрона на рис. 5).

Коэффициент поглощения света в рамках данной модели будет определяться следующим выражением:

$$\alpha = \hbar\omega(S_{1D}N_1 + S_{1T}M_1 + S_{2D}N_2 + S_{2T}M_2). \quad (2.7)$$

При подгонке под экспериментальные данные временных зависимостей фотоиндуцированного изменения поглощения $\Delta\alpha(t)$ для светового излучения с длинами волн $\lambda = 505, 570$ и 660 нм (см. рис. 12), которая проводилась на основе численного анализа с использованием полученных уравнений (2.2)–(2.7), были найдены значения материальных параметров исследованного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ в рамках развитой здесь модели, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Материальные параметры кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$, используемые при расчете теоретических зависимостей

Обозначение и ед. измерения	Численные значения параметров для различных длин волн		
	волн		
λ , нм	505	570	660
N_{1D} , м ⁻³	$1,2 \times 10^{26}$	$1,08 \times 10^{26}$	$1,0 \times 10^{26}$
N_{2D} , м ⁻³	$1,0 \times 10^{25}$	$1,0 \times 10^{25}$	$1,0 \times 10^{25}$
$E_{1a}^T = E_{2a}^T$, эВ	0,478	0,478	0,478
$E_{1a}^D = E_{2a}^D$, эВ	0,586	0,586	0,586
$S_{1D} = S_{2D}$, м ² /Дж	$18,1 \times 10^{-6}$	$6,13 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-6}$
$S_{1T} = S_{2T}$, м ² /Дж	$3,58 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^{-4}$
γ_{1D} , м ³ /с	$9,43 \times 10^{-18}$	$9,43 \times 10^{-18}$	$9,43 \times 10^{-18}$
γ_{2D} , м ³ /с	$1,0 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-19}$
γ_{1T} , м ³ /с	$2,793 \times 10^{-18}$	$2,793 \times 10^{-18}$	$2,793 \times 10^{-18}$
γ_{2T} , м ³ /с	$3,0 \times 10^{-19}$	$3,0 \times 10^{-19}$	$3,0 \times 10^{-19}$
Γ_T , м ³ /с	$1,0 \times 10^{-31}$	$1,2 \times 10^{-31}$	$1,4 \times 10^{-31}$
$\beta_1 = \beta_2$, с ⁻¹	2×10^4	$1,2 \times 10^4$	$0,8 \times 10^4$

Сравнение расчетных кривых с экспериментальными зависимостями (рис. 12) показывает, что предложенная модель удовлетворительно описывает начальные участки нарастания фотоиндуцированного поглощения, переход от быстрого начального участка к медленному, значение стационарного уровня $\Delta\alpha$ и динамику темновой релаксации наведенных изменений в поглощении при засветке кристалла ВТО:Fe,Cu излучением с длинами волн 660, 570 и 505 нм.

Таким образом, в настоящем подразделе 2.1 представлены результаты экспериментальных исследований и теоретического анализа динамики фотоиндуцированного поглощения света при облучении кристалла титаната висмута, легированного железом и медью, излучением полупроводниковых светодиодов с длинами волн в диапазоне от 505 до 870 нм [89].

Проведенный численный анализ показал, что наблюдаемая экспериментально динамика оптического поглощения удовлетворительно описывается в рамках развитой теоретической модели фотоиндуцированного перераспределения электронов, позволяющей учесть влияние температуры кристалла и на электроны, находящиеся на промежуточном уровне, путем сопоставления этому энергетическому положению двух возможных состояний, отличающихся сечениями фотоионизации, условно называемых в работах [63, 89] «донорным» и «ловушечным».

2.2 Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах силиката и титаната висмута при облучении импульсами пикосекундной длительности

Как отмечалось в п. 1.4.2, в работе [46] показано, что облучение кристалла титаната висмута наносекундными лазерными импульсами на длине волны $\lambda = 532$ нм приводит к увеличению оптического поглощения в диапазоне 492–840 нм, а величина наведенных изменений растет с экспозицией. Авторы [46] связывают

наблюдаемые ими явления с заполнением электронами центров с энергиями ионизации, равными 1,6 и 2,57 эВ. Однако они ограничиваются изучением и объяснением стационарной составляющей фотоиндуцированных изменений и не анализируют их динамику.

В настоящем подразделе представлены результаты экспериментального исследования динамики фотоиндуцированного оптического поглощения, наблюдаемой в кристаллах силиката и титаната висмута на фиксированной длине волны 633 нм при воздействии на них лазерными импульсами пикосекундной длительности с $\lambda = 532$ нм, а также численного моделирования наблюдаемой временной зависимости коэффициента поглощения на длине волны 633 нм [90] на основе развитой выше в п. 2.1.3 теоретической модели.

2.2.1. Описание экспериментальной установки и методики эксперимента

Исследования изменений оптического поглощения проводились Д.О. Сивуном, Р.В. Киселевым и А.В. Станкевичем на установке, созданной на кафедре лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, схематически изображенной на рис. 14.

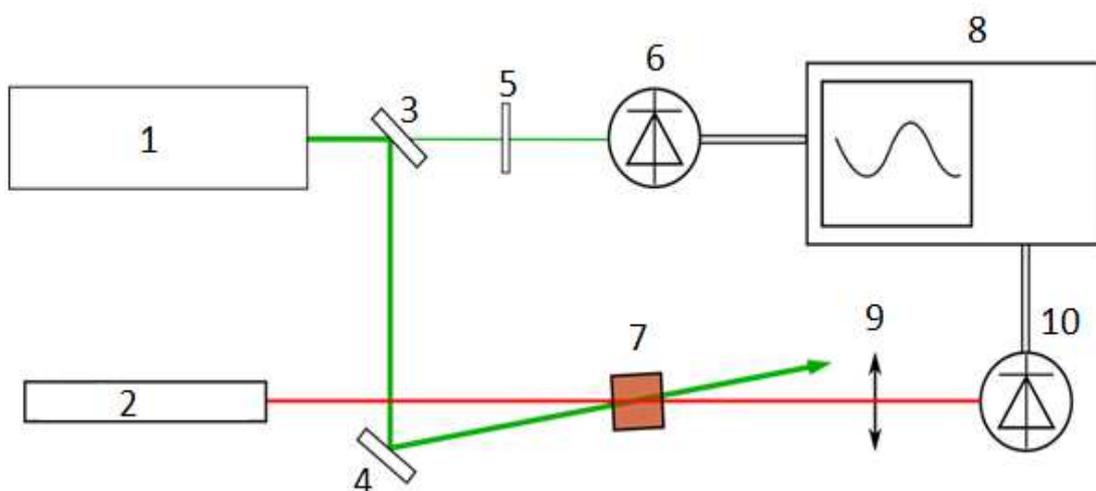


Рисунок 14 – Схема экспериментальной установки для исследования динамики оптического поглощения на длине волны 633 нм в кристаллах силленитов при воздействии на них пикосекундными импульсами с $\lambda = 532$ нм: 1 - пикосекундный Nd:YAG лазер с активной синхронизацией мод (LOTIS LS-2151); 2 – гелий-неоновый лазер; 3 – полупрозрачное зеркало; 4 – зеркало; 5 – светофильтр HC-10; 6 – фотоприемник ФД24К; 7 – исследуемый кристалл; 8 – электронный осциллограф Tektronix TDS2022B; 9 – линза; 10 – скоростное оптоволоконное фотоприемное устройство

В экспериментах использовались нелегированные кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ среза (100), имеющие толщину $d = 6$ мм, выращенные Ю.Ф. Каргиным. Фотоиндуцированные изменения поглощения наводились импульсами с длиной волны $\lambda_G = 532$ нм (вторая гармоника лазера на алюмоиттриевом гранате с неодимом), длительностью 70 пс, частотой следования 5–10 Гц и энергией одного импульса около 50 мДж. Средняя интенсивность индуцирующего излучения на входе в кристалл составляла ~ 300 мВт/см². Для зондирования изменений в наведенном поглощении использовалось излучение непрерывного He-Ne лазера с длиной волны $\lambda_R = 633$ нм, интенсивность которого в кристалле не превышала 100 мВт/см². Прошедший через кристалл зондирующий пучок фокусировался на скоростное фотоприемное устройство 10, данные с которого регистрировались электронным осциллографом Tektronix TDS2022B с полосой пропускания 200

МГц (сбор данных со скоростью до 2 Гбит/с). В качестве синхроимпульсов использовались импульсы YAG лазера, ответвлённые с помощью полупрозрачного зеркала 3. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

2.2.2. Экспериментальные результаты

Во всех экспериментах засветка кристаллов ВТО и BSO приводила к уменьшению интенсивности проходящего через них зондирующего излучения с $\lambda_R = 633$ нм. Временная эволюция оптического пропускания для этой длины волны, наблюдаемая экспериментально на начальном участке после воздействия индуцирующего импульса в кристаллах ВТО и BSO, представлена точками на рис. 15, а и 16, а, соответственно. Для обоих кристаллов наблюдается рост фотоиндуцированного поглощения света за время, составляющее около 90 нс. Далее наблюдалось восстановление коэффициентов пропускания кристаллов ВТО и BSO для светового пучка с длиной волны 633 нм, динамика которых после воздействия импульса представлена на рис. 15, б для кристалла ВТО и на рис. 16, б для кристалла BSO. Возвращение поглощения к начальному уровню в кристалле ВТО происходило за период, составляющий 0,2 с, а для кристалла BSO время восстановления поглощения было гораздо меньшим и составило величину $\sim 0,03$ с.

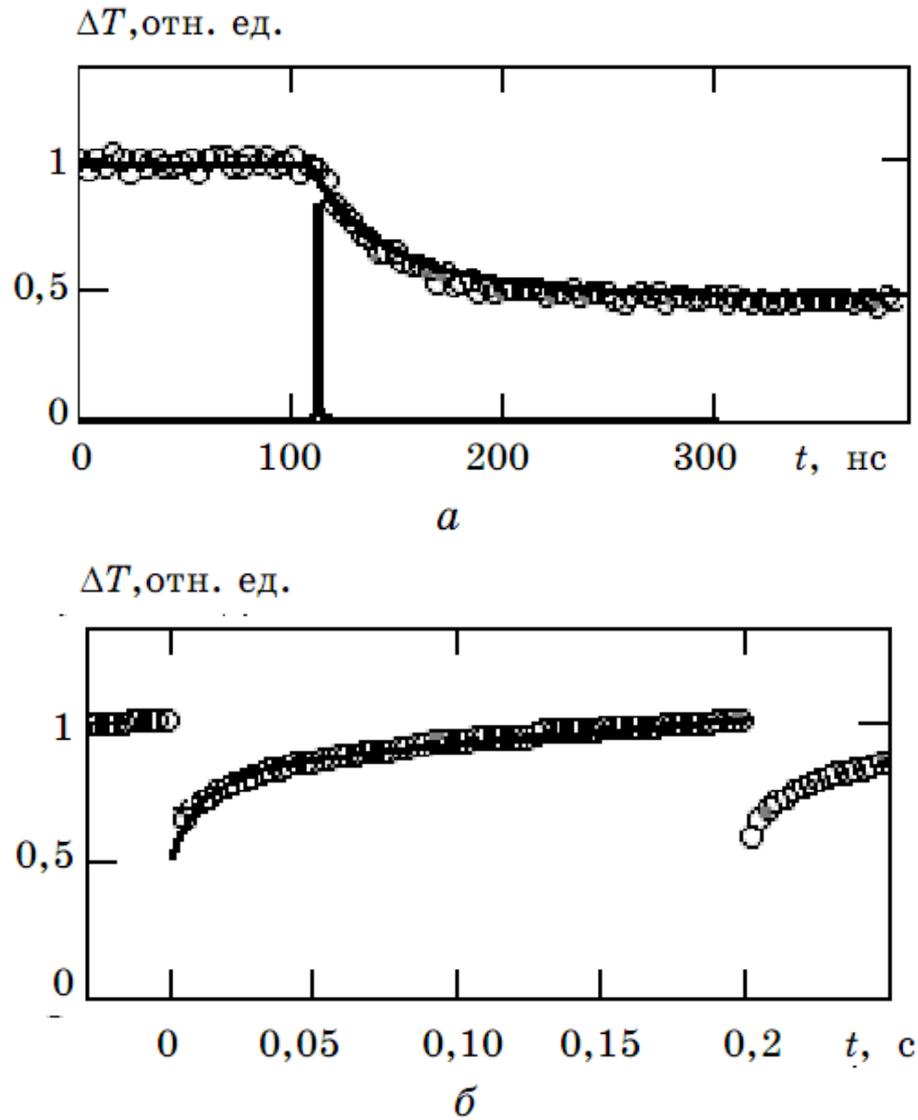


Рисунок 15 – Экспериментальные (кружки) и расчетные (сплошные кривые) временные зависимости изменений коэффициента пропускания на длине волны 633 нм, индуцированные в кристалле $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}$ лазерными импульсами пикосекундной длительности на длине волны 532 нм. Момент воздействия первого лазерного импульса показан на рисунке вертикальной линией (а); период повторения импульсов – 0,2 с

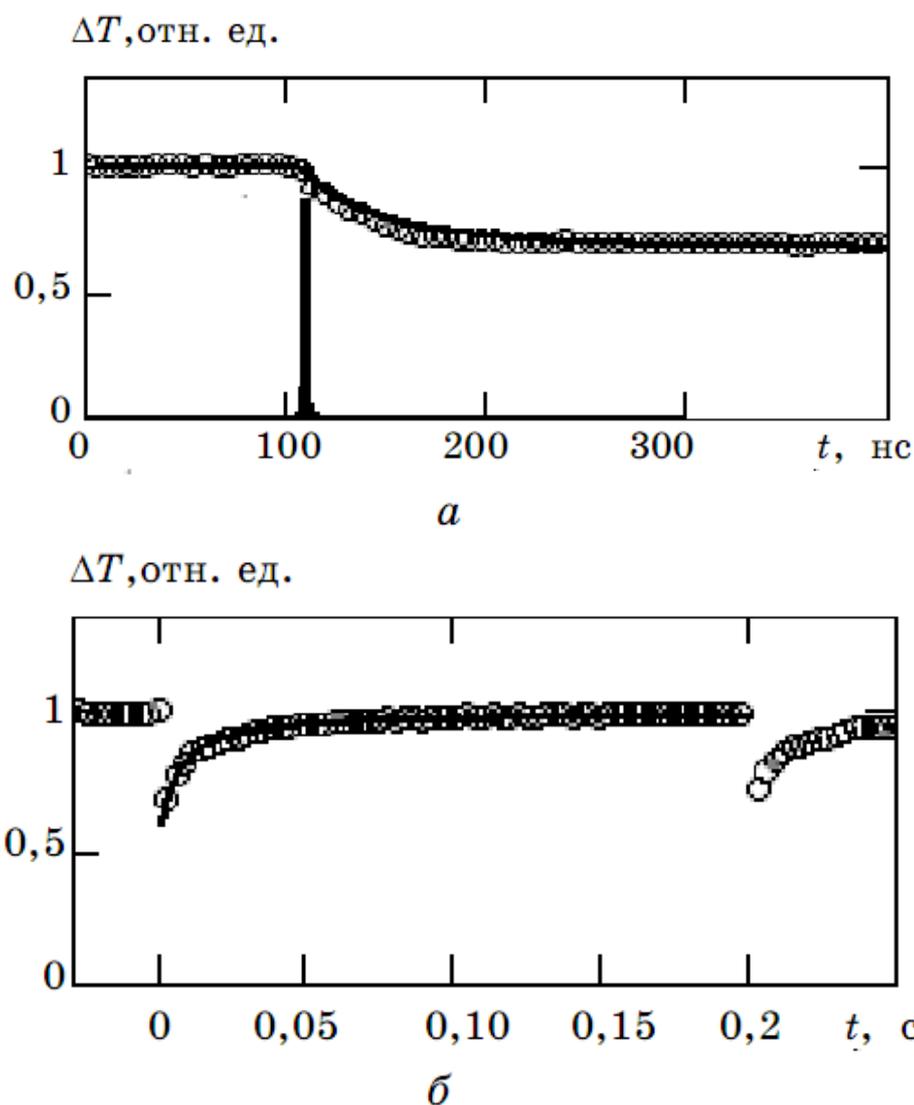


Рисунок 16 – Экспериментальные (кружки) и расчетные (сплошная кривая) временные зависимости изменений коэффициента пропускания на длине волны 633 нм, индуцированные в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ лазерными импульсами пикосекундной длительности на длине волны 532 нм. Момент воздействия первого лазерного импульса показан на рисунке вертикальной линией (а); период повторения импульсов – 0,2 с

2.2.3. Численное моделирование динамики фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах ВТО и BSO

Для описания наблюдаемой динамики фотоиндуцированного поглощения света в нелегированных кристаллах титаната и силиката висмута была использована модель, развитая в [89] и описанная выше в п. 2.1.3.

Коэффициент поглощения для света с длиной волны 532 нм, энергия кванта которого $\hbar\omega_G$ позволяет возбуждать электроны в зону проводимости и с более глубоких центров ($D1 - T1$), в рамках данной модели определяется выражением, аналогичным (2.7):

$$\alpha_G = \hbar\omega_G (S_{1D}N_1 + S_{1T}M_1 + S_{2D}N_2 + S_{2T}M_2). \quad (2.8)$$

Для света с длиной волны 633 нм, кванты которого способны переводить электроны в зону проводимости только с центров типа 2, коэффициент поглощения может быть найден из выражения

$$\alpha_R = \hbar\omega_R (S_{2D}N_2 + S_{2T}M_2). \quad (2.9)$$

При подгонке под экспериментальные данные на основе численного решения системы уравнений (2.2)–(2.6) и использования соотношения (2.9) для расчета временной эволюции $\alpha_R(t)$ были определены значения параметров кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, приведенные в таблице 2.2. Подобранные значения параметров позволили удовлетворительно описать динамику уменьшения и восстановления оптического пропускания для исследованных кристаллов на периоде повторения индуцирующих импульсов (сплошные кривые на рис. 15 и 16) относительно уровня начального пропускания, принимаемого в расчетах за $T(0)=1$ для момента времени $t = 0$, отстоящего на $t_0 = 110$ пс от центра индуцирующего импульса с интенсивностью, моделируемой как $I_p(t) = I_0 \exp\left[-(t-t_0)^2/\tau_p^2\right]$, с параметрами $I_0 = 9 \times 10^{12}$ Вт/см² и $\tau_p = 70$ пс.

Для компьютерного моделирования динамики изменений в оптическом поглощении, фотоиндуцированных пикосекундными импульсами, была

разработана методика численного анализа системы уравнений (2.2)–(2.6), состоящая из трех стадий. В связи с большими различиями в скоростях процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости (максимальная скорость процессов), их рекомбинации на центры $D1/T1$ и $D2/T2$ (среднее значение скорости) и наиболее медленных процессов установления стационарных распределений, обусловленных туннелированием электронов между D и T состояниями, а также из состояния $T2$ в $T1$, эти стадии по временной длительности отличались на несколько порядков. Ниже подробно описана методика компьютерного моделирования динамики фотоиндуцированных изменений оптического поглощения и её подгонки под экспериментальные данные для кристалла BSO.

На первом участке, от момента времени $t = 0$ до $t_{12} = 300$ пс, проводился численный расчет с использованием всех пяти дифференциальных уравнений (2.2)–(2.6), при $I_p(t) = I_0 \exp\left[-(t-t_0)^2/\tau_p^2\right]$ и начальном условии $n(0) = 0$. Начальные значения $N_1(0)$ и $M_1(0)$, $N_2(0)$ и $M_2(0)$ выбирались равновесными, то есть такими, чтобы члены в квадратных скобках в уравнениях (2.2) и (2.3), (2.4) и (2.5) обращались в ноль. Установлено, что на данном участке достаточно использовать в расчетах шаг $\Delta t_1 = 4$ пс. В результате численного моделирования было получено, что при воздействии пикосекундного импульса происходит уменьшение заполнения электронами центров $T1$, $D1$, $T2$, $D2$ и увеличение их концентрации в зоне проводимости за время ~ 200 пс до некоторых стационарных значений, сохраняющихся в течение последующих 100 пс. Таким образом, на первом этапе процессами рекомбинации электронов на центры $D1/T1$ и $D2/T2$ можно пренебречь. Здесь происходит небольшое просветление кристаллов, которое при подобранных параметрах модели (см. табл. 2.2) близко к экспериментальной погрешности измерения их пропускания. Конечные значения концентраций $n(t_{12})$, $N_1(t_{12})$, $M_1(t_{12})$, $N_2(t_{12})$ и $M_2(t_{12})$ использовались на втором временном участке в качестве начальных условий.

На втором участке, продолжительностью от момента времени $t_{12} = 300$ пс до $t_{23} = 300$ нс, $I_p(t) = 0$, и за счет рекомбинации концентрация электронов в зоне проводимости падает до нулевого уровня, $n(t_{23}) = 0$. Здесь также необходимо рассматривать все пять уравнений, как дифференциальные, для нахождения эволюции коэффициента поглощения кристалла $\alpha_R(t)$ и конечных значений для концентраций $N_1(t_{23})$, $M_1(t_{23})$, $N_2(t_{23})$ и $M_2(t_{23})$. Минимально необходимое значение шага для данного участка, которое и использовалось в расчетах, составило $\Delta t_2 = 10$ нс. При численном моделировании было установлено, что наблюдаемое увеличение оптического поглощения $\Delta\alpha_R(t)$ обусловлено заполнением центров $D2$ и $T2$ за счет рекомбинации электронов из зоны проводимости. Однако вследствие значительно большего сечения фотоионизации заполненных электронами ловушечных центров $T2$ (см. таблицу 2.2) основной вклад в максимальный уровень поглощения, достигаемый на втором этапе, дают переходы электронов именно на этот ловушечный уровень ($\Delta\alpha_R^{T2\max} = 1,29 \text{ см}^{-1}$). За счет переходов на донорные центры $D2$ поглощение увеличивается на величину $\Delta\alpha_R^{D2\max} = 0,13 \text{ см}^{-1}$.

На третьем участке, от момента времени $t_{23} = 300$ нс до начала следующего импульса при $t = 0,2$ с, когда процессы заполнения центров электронами $D1/T1$ и $D2/T2$ за счет рекомбинации из зоны проводимости уже завершены, происходит, во-первых, релаксация оптического поглощения к исходному уровню за счет туннелирования электронов с центра $T2$ в состояние с меньшей энергией, соответствующее заполнению ими центра $T1$. Во-вторых, оно уменьшается также за счет термоиндуцированных переходов электронов между донорными и ловушечными состояниями в центрах $D1/T1$ и $D2/T2$ до установления исходного равновесного состояния. Как отмечалось выше, для этого состояния члены в квадратных скобках в уравнениях (2.2) и (2.3), (2.4) и (2.5) обращаются в ноль. Расчет проводится с использованием четырех скоростных уравнений (2.2)–(2.5) при значениях интенсивности света $I_p(t) = 0$ и концентрации электронов

проводимости $n(t) = 0$, с использованием в качестве начальных значений концентраций заполненных электронами центров $N_1(t_{23})$, $M_1(t_{23})$, $N_2(t_{23})$ и $M_2(t_{23})$, полученных в результате их вычислений на втором этапе. Шаг расчета здесь принимался равным $\Delta t_3 = 4$ мкс. В ходе расчетов было получено, что наблюдаемое уменьшение оптического поглощения до исходного значения, соответствующего необлученному кристаллу $\Delta\alpha_r = 0,2 \text{ см}^{-1}$ происходит в основном за счет опустошения ловушечного уровня $T2$ за время, составляющее около 0,03 с.

По описанной выше методике было проведено также компьютерное моделирование динамики фотоиндуцированных изменений оптического поглощения и её подгонка под экспериментальные данные для кристалла титаната висмута.

Таблица 2.2 – Материальные параметры кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, используемые при численном моделировании

Обозначение параметра	Численное значение параметра	
	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$
$N_{1D}, \text{м}^{-3}$	$1,436 \times 10^{26}$	$7,3 \times 10^{25}$
$N_{2D}, \text{м}^{-3}$	$1,784 \times 10^{24}$	$2,3 \times 10^{24}$
$E_{1a}^T = E_{2a}^T, \text{эВ}$	0,65	0,65
$E_{1a}^D = E_{2a}^D, \text{эВ}$	0,69	0,69
$S_{1D} = S_{2D}, \text{м}^2/\text{Дж}$	$7,6 \times 10^{-5}$	$7,3 \times 10^{-5}$
$S_{1T}, \text{м}^2/\text{Дж}$	$5,8 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$
$S_{2T}, \text{м}^2/\text{Дж}$	$4,55 \times 10^{-4}$	$12,8 \times 10^{-4}$
$\gamma_{1D}, \text{м}^3/\text{с}$	$0,3 \times 10^{-18}$	$0,038 \times 10^{-17}$
$\gamma_{2D}, \text{м}^3/\text{с}$	$3,45 \times 10^{-19}$	$0,24 \times 10^{-18}$
$\gamma_{1T}, \text{м}^3/\text{с}$	1×10^{-18}	$0,19 \times 10^{-17}$
$\gamma_{2T}, \text{м}^3/\text{с}$	$1,15 \times 10^{-18}$	$0,8 \times 10^{-18}$
$\Gamma_T, \text{м}^3/\text{с}$	$6,5 \times 10^{-23}$	8×10^{-24}
$\beta_1, \text{с}^{-1}$	2×10^{12}	$1,5 \times 10^{11}$
$\beta_2, \text{с}^{-1}$	2×10^{12}	$1,5 \times 10^{11}$

Таким образом, в данном разделе 2.2 представлены результаты экспериментальных исследований и теоретического анализа динамики фотоиндуцированного поглощения света с длиной волны 633 нм в кристаллах силиката и титаната висмута при их облучении лазерными импульсами пикосекундной длительности на длине волны 532 нм. Разработана методика численного анализа, учитывающая большие различия в скоростях процессов

фотовозбуждения электронов в зону проводимости, их рекомбинации и релаксации к исходному распределению по дефектным центрам.

Проведенный численный анализ показал, что наблюдаемая экспериментально динамика оптического поглощения удовлетворительно описывается в рамках развитой выше в п. 2.1.3. теоретической модели фотоиндуцированного перераспределения электронов, инициированного импульсами пикосекундной длительности.

2.3 Выводы

В настоящей главе представлены результаты работ [89, 90], выполненных автором совместно с Кистеневой М.Г., Смирновым С.В., Толстиком А.Л., Агишевым И.Н., Каргиным Ю.Ф. и другими членами научной группы по исследованию динамики фотоиндуцированного поглощения в кристаллах класса силленитов. Основные результаты состоят в следующем:

1. Проведены экспериментальные исследования динамики фотоиндуцированного поглощения света при облучении кристалла титаната висмута, легированного железом и медью, излучением полупроводниковых светодиодов с длинами волн в диапазоне от 505 до 870 нм. Установлено, что для всех длин волн наблюдается переход от начального быстрого участка роста фотоиндуцированных изменений $\Delta\alpha$ к медленному, с выходом на уровень, близкий к стационарному. При этом скорость фотоиндуцированных изменений в поглощении и стационарный уровень $\Delta\alpha$ существенно возрастают с уменьшением длины волны облучающего света, а переход от быстрого участка роста $\Delta\alpha$ к медленному является более резким при вторичной засветке кристалла.
2. Развита теоретическая модель фотоиндуцированного перераспределения электронов, позволяющая учесть влияние

температуры кристалла на электроны, находящиеся на промежуточном уровне, путем сопоставления этому энергетическому положению двух возможных состояний, отличающихся сечениями фотоионизации, условно называемых «донорным» и «ловушечным». Проведенный численный анализ показал, что наблюдаемая экспериментально динамика оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ удовлетворительно описывается в рамках модифицированной теоретической модели динамики фотоиндуцированного поглощения.

3. Проведены экспериментальные исследования и теоретический анализ динамики фотоиндуцированного поглощения света с длиной волны 633 нм в кристаллах силиката и титаната висмута при их облучении лазерными импульсами пикосекундной длительности на длине волны 532 нм. Установлено, что засветка кристаллов ВТО и BSO пикосекундными импульсами приводит к уменьшению интенсивности проходящего через них зондирующего излучения. При этом фотоиндуцированное изменение поглощения возрастает до максимального значения за время, составляющее около 90 нс. Восстановление коэффициентов пропускания кристаллов ВТО и BSO для светового излучения с длиной волны 633 нм происходит за время, составляющее ~0,2 с и ~0,03 с, соответственно.

4. Разработана методика численного анализа, учитывающая большие различия в скоростях процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, их рекомбинации и релаксации к исходному распределению по дефектным центрам. Проведенный численный анализ показал, что наблюдаемая экспериментально динамика оптического поглощения в кристаллах ВТО и BSO удовлетворительно описывается в рамках развитой теоретической модели и для фотоиндуцированного перераспределения электронов, инициированного импульсами пикосекундной длительности.

Глава 3. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристаллах класса силленитов

Как отмечено в п. 1.4.2, предварительная экспозиция излучением из видимой области кристаллов титаната висмута, относящихся к классу силленитов, приводит к увеличению их фоторефрактивной чувствительности в ближней ИК области [86, 87] и может также приводить к увеличению быстродействия устройств динамической голографии на их основе [46]. Данные эффекты обусловлены фотоиндуцированными изменениями спектра оптического поглощения $\alpha(\omega)$, которые принято связывать с перераспределением фотоактивных носителей заряда по донорным и ловушечным центрам с различными сечениями фотоионизации (см. п. 1.3.3 и главу 2).

В настоящей главе представлены результаты работ автора, выполненных совместно с Кистеневой М.Г., Смирновым С.В., Толстиком А.Л., Каргиным Ю.Ф., Дю В.Г. и другими членами научной группы по исследованию наведенных изменений в спектральных зависимостях оптического поглощения в монокристаллах силленитов при их облучении лазерным и квазимонохроматическим светом из видимой и ближней инфракрасной областей спектра [91–95]. Проведена аппроксимация полученных экспериментально спектральных зависимостей в рамках модели, предложенной в работе [44] и описанной выше в п. 1.2.2. Показано, что в кристаллах силленитов необходимо учитывать вклад в примесное поглощение не только процессов фотоионизации глубоких донорных центров, но и внутрицентровых переходов [93–95].

3.1 Описание методики эксперимента

В экспериментах регистрировались спектральные зависимости пропускания $T(\lambda)$ исследуемого кристалла с использованием спектрофотометров СФ-56 и Genesys2, работающих в диапазоне от 200 до 1100 нм. Спектры $T(\lambda)$ измерялись непосредственно до облучения кристалла, сразу после воздействия излучением, а также на этапе релаксации наведенных изменений. Исследуемые образцы содержались в темноте и помещались в оправы, позволяющие совмещать облучаемую область кристалла с областью, через которую проходило излучение в спектрофотометре. Все эксперименты проводились в темновых условиях при комнатной температуре.

Изменения в оптическом поглощении наводились в кристаллах как непрерывным и импульсным лазерным излучением, с длинами волн $\lambda_e = 532, 633$ и 1064 нм, так и непрерывным излучением полупроводниковых светодиодов ($\lambda_e = 505, 625$ и 870 нм). При использовании лазерного излучения с помощью системы, состоящей из сферической и цилиндрической рассеивающих линз, формировался пучок излучения с поперечным сечением в виде эллипса с размерами $1,5 \times 0,6$ см². В случае использования полупроводниковых светодиодов с помощью сферической изображающей линзы создавалась освещенная область, диаметр которой на входной грани кристалла составлял около 1,2 см.

Расчет спектральной зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ проводился из экспериментальных данных по $T(\lambda)$ по методике, описанной в п. 1.2.4, с использованием соотношений (1.3) и (1.4), или (1.3) и (1.5).

3.2. Результаты экспериментов и аппроксимации спектральных зависимостей

3.2.1. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$, наведенные излучением с длиной волны 625 нм

В настоящем п. 3.2.1 представлены результаты исследования автором фотоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле титаната висмута, легированного кадмием [91], выполненного совместно с Кистеневой М.Г., Каргиным Ю.Ф., Толстиком А.Л. и другими членами научной группы.

В экспериментах использовался образец $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$, имеющий толщину $d=1,5$ мм вдоль кристаллографического направления [100] и полированные грани (100). Спектральные зависимости пропускания $T(\lambda)$ исследуемого кристалла регистрировались при помощи спектрофотометра СФ-56 в диапазоне 450–1100 нм. Для наведения фотоиндуцированных изменений использовалось излучение полупроводникового светодиода с центральной длиной волны 625 нм и интенсивностью $4,5$ мВт/см². Облучение кристалла длилось в течение 2 часов.

Зависимости коэффициента поглощения от энергии кванта оптического излучения для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$, измеренные до и после его облучения, а также в ходе релаксации наведенных изменений, представлены на рис. 17.

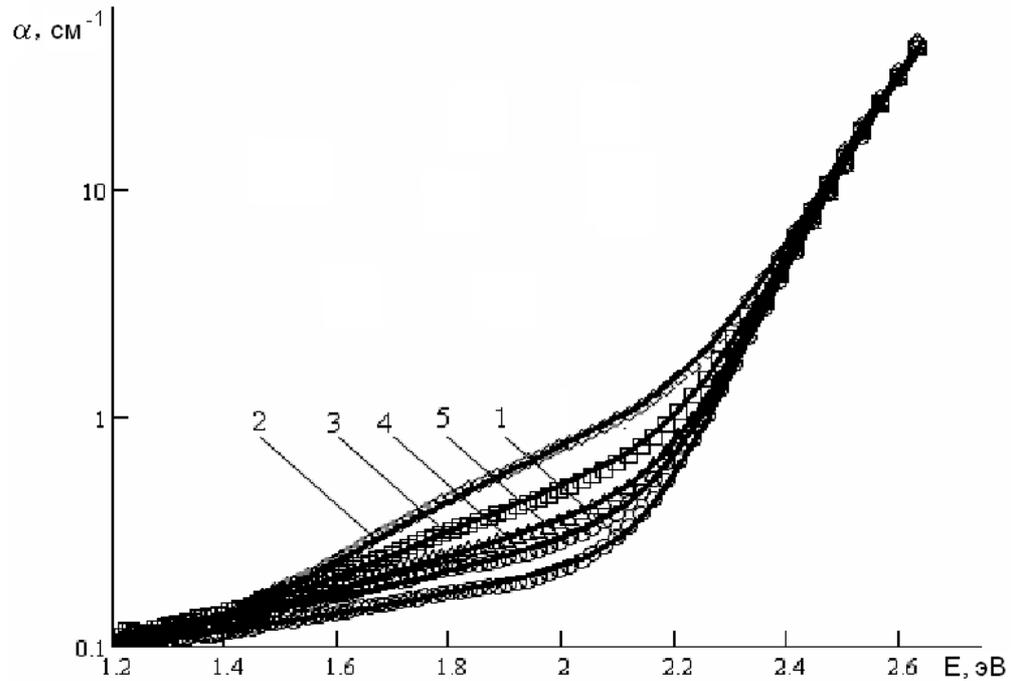


Рисунок 17 – Экспериментальные (точки) и расчетные (сплошные линии) спектральные зависимости оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$: до облучения (1); сразу после облучения квазимонохроматическим светом с длиной волны 625 нм (2); на этапе темновой релаксации в течение 24 (3), 72 (4) и 120 часов (5).

Из рисунка 17 видно, что при воздействии на кристалл $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ квазимонохроматического излучения с $\lambda_e = 625$ нм наблюдалось увеличение оптического поглощения в диапазоне длин волн 500–900 нм (для квантов с энергией 1,38–2,48 эВ), причем величина изменений возрастает с уменьшением длины волны. В процессе темновой релаксации наблюдались относительно быстрый (около 48 часов) и длительный (около 140 часов) этапы уменьшения наведенных изменений в поглощении.

3.2.2. Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$

Для описания наблюдаемых спектральных зависимостей оптического поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ и их изменений после воздействия на него излучением из зеленой и ИК - областей спектра воспользуемся моделью примесного поглощения [46], описанной выше в п. 1.2.2. Коэффициент поглощения в рамках данной модели рассчитывается по формуле (1.4), в которой может быть использована функциональная зависимость коэффициента $B(E_I, t)$, предполагающая наличие в кристалле нескольких глубоких дефектных центров с нормальным законом распределения по энергии ионизации E_I . Авторами [46] предполагалось, что параметры такого распределения для каждого n -го центра остаются неизменными при фотовозбуждении с них электронов в заполненном состоянии и при рекомбинации на них электронов для ловушечного (опустошенного) состояния, и что зависимость $B(E_I, t)$ может быть представлена в следующем виде [46]:

$$B(E_I, t) = \sum_n b_n(t) \exp\left[-\frac{(E_n - E_I)^2}{\Delta E_n^2}\right], \quad (3.1)$$

где функция $b_n(t)$ учитывает временную зависимость заполнения центра n -типа электронами.

Проведенный анализ процедуры аппроксимации экспериментально измеренных спектральных зависимостей также показал необходимость учета правила Урбаха (см. формулу (1.2) в п. 1.2.1). В результате для теоретического описания представленных ниже в пп. 3.2.2 и 3.2.3 спектральных зависимостей было использовано следующее выражение:

$$\alpha(\hbar\omega) = \int_0^{\hbar\omega} \frac{\sqrt{\hbar\omega/E_I - 1}}{(\hbar\omega/E_I)^3} \sum_n b_n \exp\left[-\frac{(E_n - E_I)^2}{\Delta E_n^2}\right] \times \\ \times \frac{1}{1 + \exp[(E_F - E_I)/k_B T]} dE_I + \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_g - \hbar\omega}{\Delta E_g}\right), \quad (3.2)$$

где ΔE_g – энергия Урбаха [96], характеризующая крутизну зависимости оптического поглощения вблизи его края, при $\hbar\omega \leq E_g$, от энергии кванта.

Подгонка теоретических спектральных зависимостей $\alpha(\lambda)$ (сплошные кривые на рис. 17) под представленные здесь же экспериментальные данные проводилась численно с использованием соотношения (3.2), метода наименьших квадратов [97] и известных данных по ширине запрещенной зоны для кристалла титаната висмута $E_g=3,08$ эВ [7]. При этом было получено [91], что данные зависимости удовлетворительно аппроксимируются в рамках данной модели при $\Delta E_g = 0,0610$ эВ и $\alpha_0 = 1600$ см⁻¹, при учете четырех дефектных центров, параметры которых для исследованного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры модели для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$

	До облучения	Сразу после облучения	Через 24 часа после облучения	Через 72 часа после облучения	Через 120 часов после облучения
E_1 , эВ	1,10	1,00	1,00	1,04	1,14
ΔE_1 , эВ	0,0467	0,0455	0,0455	0,0455	0,0461
b_1 , см ⁻¹ эВ ⁻¹	3,700	3,370	4,090	3,680	3,82
E_2 , эВ	1,80	1,60	1,59	1,59	1,58
ΔE_2 , эВ	0,6560	0,6560	0,5870	0,6440	0,6290
b_2 , см ⁻¹ эВ ⁻¹	0,800	0,050	0,350	0,611	0,464
E_3 , эВ	2,47	2,276	2,280	2,278	2,280
ΔE_3 , эВ	0,7013	0,6560	0,6674	0,6550	0,673
b_3 , см ⁻¹ эВ ⁻¹	0,830	10,380	5,500	2,970	2,090
E_4 , эВ	2,896	2,896	2,896	2,898	2,893
ΔE_4 , эВ	0,3230	0,3230	0,3230	0,3230	0,3230
b_4 , см ⁻¹ эВ ⁻¹	3300	3300	3400	3330	3330
E_F , эВ	0,8	0,83	0,80	0,83	0,82

Следует отметить, что при использовании данной модели для аппроксимации параметры для самого глубокого из них, такие как среднее значение энергии ионизации $E_4 = 2,896$ эВ, полуширина распределения по энергии $\Delta E_4 = 0,323$ эВ и функция, учитывающая заполнение центров электронами, $b_4 = 3300$ см⁻¹ эВ⁻¹, действительно не зависят от состояния кристалла (до облучения, сразу после облучения, и т.д.). Изменение среднего значения энергии ионизации для самого «мелкого» уровня E_1 в сравнительно небольших пределах, от 1,00 до 1,14 эВ, может быть связано с экспериментальными ошибками измерений малых значений коэффициента поглощения в соответствующей спектральной области, которая и оказывает основное влияние на определение положения данного уровня при аппроксимации.

Для уровней E_2 и E_3 результаты аппроксимации для необлученного кристалла дают средние значения энергий ионизации, значительно отличающиеся от тех, которые получены как сразу после облучения, так и в процессе релаксации. Поскольку данные для стадии релаксации отличаются слабо, их можно связать с погрешностями эксперимента и аппроксимации. Значительные различия в данных для E_2 и E_3 , появляющиеся после облучения кристалла, могут быть обусловлены недостаточностью модели примесного поглощения, учитывающей только процессы фотоионизации электронов с глубоких донорных уровней в зону проводимости. Как отмечалось выше в п. 1.2.3, в кристаллах силиката висмута, также принадлежащих к классу силленитов, вклад в примесное поглощение дают и внутрицентровые переходы, которые в процессе представленной нами в работе [91] аппроксимации не учитывались.

Значения для полуширины распределения концентрации по энергии ΔE_4 самого глубокого уровня также остаются неизменными на всех этапах эксперимента. Различия в данных по полуширине для уровня E_1 незначительны и могут быть связаны с погрешностями эксперимента и аппроксимации. Более заметные изменения значений полуширин ΔE_2 и ΔE_3 для соответствующих центров, полученные из проведенной аппроксимации спектральной зависимости

коэффициента поглощения, наблюдаемой на различных этапах эксперимента, как и для самих значений энергии ионизации E_2 и E_3 , также могут быть связаны с недостаточностью используемой модели.

Полученные из аппроксимации значения параметров b_1 , b_2 и b_3 свидетельствуют о том, что в процессе облучения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ квазимонохроматическим светом с центральной длиной волны 625 нм происходит сильное уменьшение заселения электронами центров со средней энергией ионизации $E_2 \sim 1,6$ эВ и их захват на более глубокие центры с $E_3 \sim 2,28$ эВ. При этом происходит и некоторое опустошение для наиболее мелких центров с $E_1 \sim 1,1$ эВ. В процессе темновой релаксации сначала наблюдается возрастание заселения электронами этих мелких центров до значений, превышающих исходное ($b_1 = 4,09 \text{ см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$ через 24 часа после облучения; $b_1 = 3,7 \text{ см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$ до облучения). Далее происходит уменьшение параметра b_1 до значений, близких к начальным, немонотонный характер которого может быть связан как с погрешностями эксперимента и аппроксимации, так и с недостаточностью используемой здесь модели для более точного описания наблюдаемых спектральных зависимостей.

Полного восстановления исходной заселенности центров с $E_2 \sim 1,6$ эВ электронами ($b_2 = 0,8 \text{ см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$ до облучения) при темновой релаксации в течение 120 часов не происходит. Сам процесс восстановления также является немонотонным – заполнение центров характеризуется величиной $b_2 = 0,611 \text{ см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$, достигаемой через 72 часа релаксации, а затем она снижается до значения $b_2 = 0,464 \text{ см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$. Заселенность электронами центров с энергией ионизации $E_1 \sim 2,28$ эВ в процессе темновой релаксации монотонно снижается (с уменьшением параметра b_3 от значения $10,38 \text{ см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$ до $2,09 \text{ см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$ за 120 часов), не достигая, однако, исходного уровня, которому соответствовало $b_3 = 0,830 \text{ см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$.

Таким образом, облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ излучением с длиной волны 625 нм приводит к увеличению оптического поглощения в диапазоне длин волн 500–900 нм с последующей релаксацией наведенных изменений за период,

превышающий время его наблюдения, составляющее в данном случае 120 часов. Получено, что возможна аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех донорных центров со средними энергиями ионизации, изменяющимися в пределах $E_1 = 1,0 \div 1,14$, $E_2 = 1,58 \div 1,8$, $E_3 = 2,276 \div 2,47$ и $E_4 = 2,893 \div 2,898$ эВ. Расчетные зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (рис. 17), однако наблюдаемый разброс параметров модели (табл. 3.1) позволяет предположить, что рассматриваемая модель недостаточно точно отражает процессы фотоиндуцированного изменения оптического поглощения в исследованном кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$, вызванные засветкой с длиной волны 625 нм.

3.2.3. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$, наведенные излучением с длиной волны 870 нм

В настоящем п. 3.2.3 представлены результаты исследования автором фотоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле титаната висмута, легированного кальцием [92], выполненного совместно с Кистеневой М.Г., Каргиным Ю.Ф., Толстиком А.Л. и другими членами научной группы.

В экспериментах использовался кристалл титаната висмута, легированного кальцием, толщиной 5,9 мм, вырезанный вдоль кристаллографического направления [100], и излучение полупроводниковых светодиодов из зеленой ($\lambda = 505$ нм, интенсивность 15 мВт/см^2) и ИК-областей спектра ($\lambda = 870$ нм, интенсивность 54 мВт/см^2). Спектральные зависимости пропускания $T(\lambda)$ исследуемого кристалла регистрировались при помощи спектрофотометра СФ-56 в диапазоне 508–1100 нм.

На рис. 18 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения $k(\lambda)$ кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$, измеренные до облучения, после облучения квазимонохроматическим излучением светодиода из зеленой области

спектра, после последовательного воздействия на него излучения светодиодов из зеленой и ИК-областей спектра и на этапе релаксации.

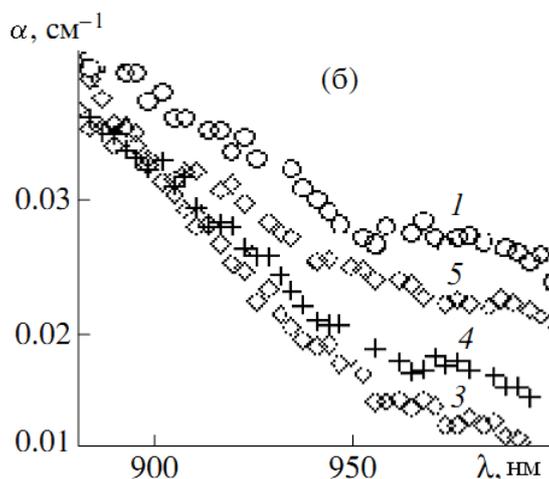
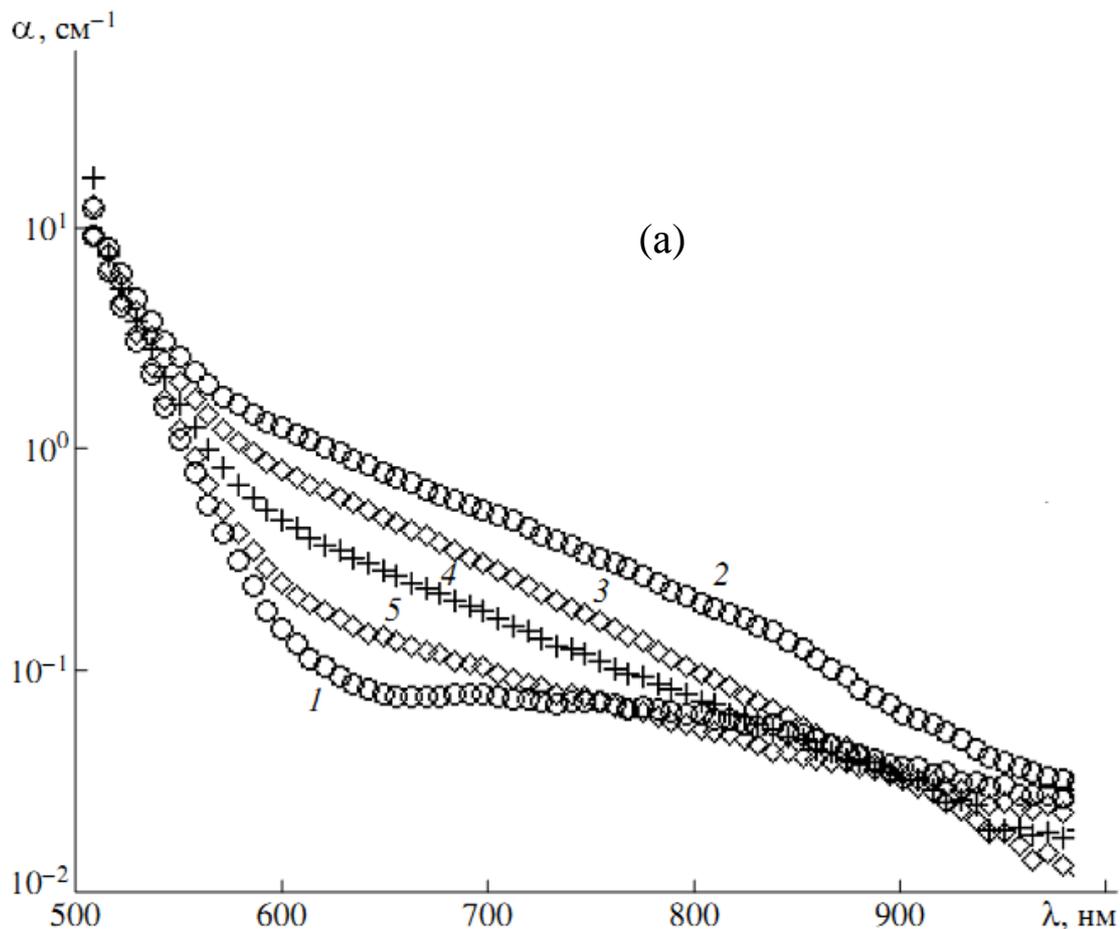


Рисунок 18 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ в спектральных диапазонах 500–980 нм (а) и 880–980 нм (б): до облучения (1); после облучения зеленым светом ($\lambda = 505$ нм) (2); после последовательного облучения зеленым ($\lambda = 505$ нм) и ИК-светом ($\lambda = 870$ нм) (3); через 3 ч после облучения (4), через 24 ч после облучения (5)

Из рис. 18а видно, что после облучения кристалла ВТО:Са зеленым светом наблюдается увеличение коэффициента поглощения во всем исследованном диапазоне длин волн. Последовательное облучение кристалла зеленым и ИК-светом увеличивает оптическое поглощение в области 508–880 нм (рис. 18а) и уменьшает его в области 880–980 нм (рис. 18б). При этом наведенные изменения в фотоиндуцированном поглощении меньше по величине, чем в случае облучения кристалла только зеленым светом. В темновых условиях фотоиндуцированные изменения релаксируют к нулевому уровню в течение более 150 ч.

3.2.4. Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Вi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Са}$

Для интерпретации полученных результатов воспользуемся той же моделью [46], которая применялась выше в п. 3.2.2 к анализу спектральных зависимостей примесного поглощения и его фотоиндуцированных изменений в кристалле $\text{Вi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$. Результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей $k(\lambda)$ при учете пяти центров со средними энергиями ионизации $E_1 \sim 1,27$ эВ, $E_2 \sim 1,46$ эВ, $E_3 \sim 1,89$ эВ, $E_4 \sim 2,43$ эВ и $E_5 \sim 2,89$ эВ [92] показаны сплошными линиями на рис. 19.

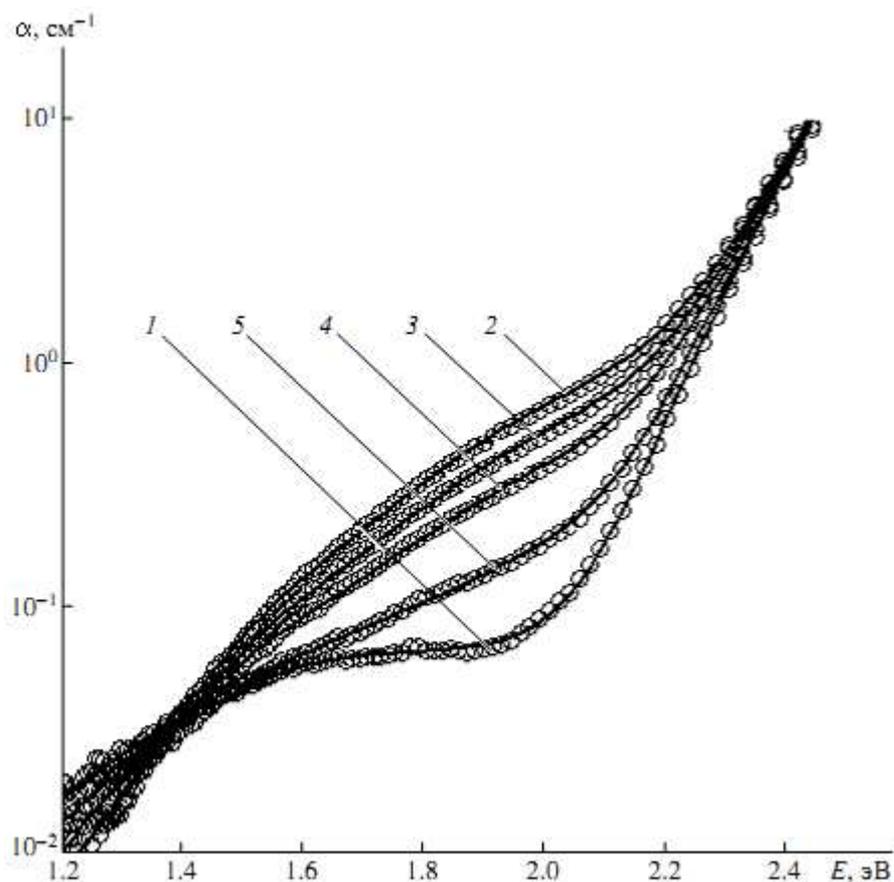


Рисунок 19 – Экспериментальные (кружки) и расчетные (сплошные линии) спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$: до облучения (1); после облучения зеленым светом ($\lambda = 505$ нм) (2); после последовательного облучения зеленым ($\lambda = 505$ нм) и ИК-светом ($\lambda = 870$ нм) (3); через 3 ч после облучения (4), через 24 ч после облучения (5)

В результате аппроксимации было получено, что облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ зеленым и ИК-светом приводит к уменьшению заполнения электронами центра с энергией ионизации $E_1 \sim 1,27$ эВ и повышению заполнения центров с энергиями $E_2 \sim 1,46$ эВ, $E_3 \sim 1,89$ эВ и $E_4 \sim 2,43$ эВ. Этим можно объяснить наблюдаемое увеличение оптического поглощения в области энергий кванта $E = 1,4\text{--}2,5$ эВ и его снижение в области $E = 1,2\text{--}1,4$ эВ. Следует отметить, что средние значения энергии ионизации центров $E_3 \sim 1,89$ эВ, $E_4 \sim 2,43$ эВ и $E_5 \sim 2,89$ эВ для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ близки к значениям $E_2 = 1,58 \div 1,8$ эВ, $E_3 =$

$2,276 \div 2,47$ эВ и $E_4 = 2,893 \div 2,898$ эВ, полученным выше в п. 3.2.2 для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$. Это может быть обусловлено тем, что данные дефектные центры не связаны с легирующими примесями, а являются собственными структурными дефектами кристаллической решетки титаната висмута.

Таким образом, последовательное облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ зеленым и ИК-светом увеличивает оптическое поглощение в области 508–880 нм и уменьшает его в области 880–980 нм с последующей релаксацией наведенных изменений за период, превышающий 150 часов. Полученные экспериментально спектральные зависимости (рис. 19) удовлетворительно описываются в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех донорных центров со средними энергиями ионизации $E_1 \sim 1,27$, $E_2 \sim 1,46$ эВ, $E_3 \sim 1,89$ эВ и $E_4 \sim 2,43$ эВ.

3.2.5. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, наведенные излучением с длиной волны 1053 нм

В настоящем п. 3.2.5 представлены результаты исследования автором фотоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения кристалла силиката висмута [93], выполненного совместно с Кистеневой М.Г., Каргиным Ю.Ф., Смирновым С.В. и другими членами научной группы.

В экспериментах использовался монокристаллический образец силиката висмута, выращенный методом Чохральского и имеющий толщину $d = 2,9$ мм вдоль кристаллографического направления [100]. Изменения в оптическом поглощении наводились импульсным лазерным ИК-излучением ($\lambda = 1053$ нм, длительность импульсов 10 нс, частота следования 10 кГц, средняя интенсивность излучения – $2,3$ Вт/см²). Спектральные зависимости пропускания $T(\lambda)$ исследуемого кристалла регистрировались при помощи спектрофотометра СФ-56 в диапазоне 450–900 нм.

На рис. 20 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения $k(\lambda)$ кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, измеренные до облучения (кривая 1) и после облучения лазерными импульсами с длиной волны 1053 нм в течение 1 часа (кривая 2, доза облучения $\sim 8,3 \text{ кДж/см}^2$).

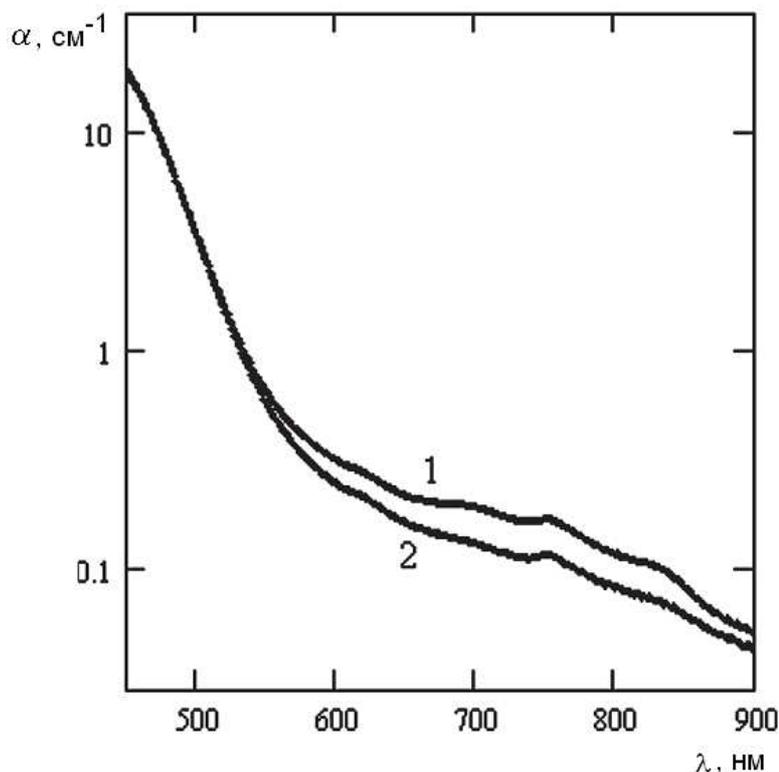


Рисунок 20 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ($d = 2.9 \text{ мм}$) до облучения (1) и после облучения лазерными импульсами с $\lambda = 1053 \text{ нм}$ в течение 1 часа (2)

Как видно из рис. 20, после облучения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ импульсным инфракрасным излучением его коэффициент поглощения уменьшается. Получено, что релаксация таких наведенных изменений в темновых условиях происходит медленно, и они сохраняются в течение более 150 часов. Анализ разностной спектральной зависимости, полученной вычитанием коэффициента поглощения кристалла в исходном состоянии из коэффициента поглощения

облученного кристалла и представленной точками на рис. 21, показал, что она демонстрирует резонансный характер наведенных изменений.

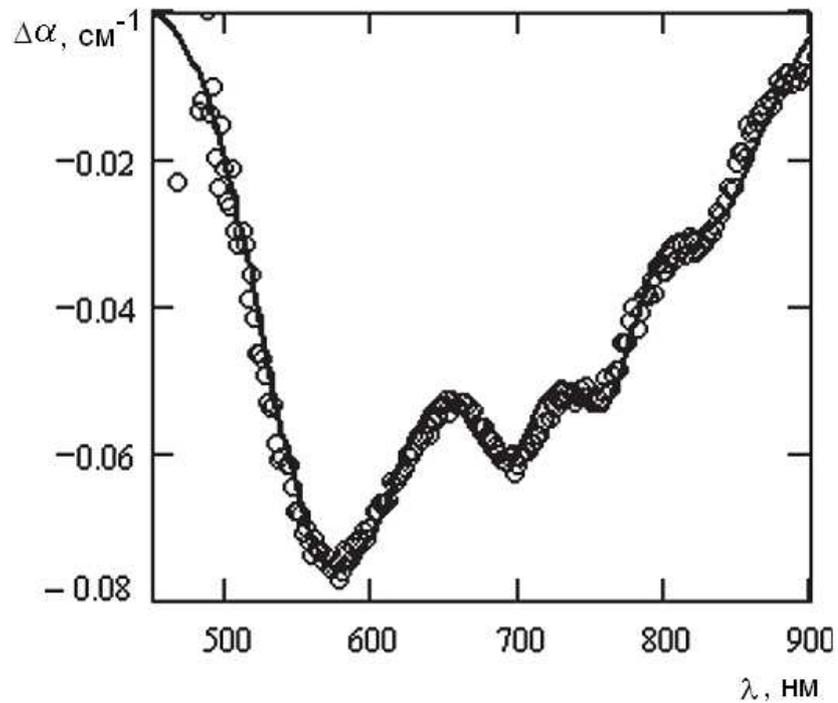


Рисунок 21 – Спектральные зависимости фотоиндуцированных изменений коэффициента поглощения в кристалле $\text{Vi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ($d = 2.9$ мм) после облучения лазерными импульсами ($\lambda = 1053$ нм). Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет с использованием формулы (3.4) и материальных параметров, приведенных в табл. (3.2) и (3.3)

На представленной на рис. 21 спектральной зависимости можно выделить четыре широкие перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами на длинах волн $\lambda_m = 570, 700, 750$ и 820 нм. Максимальные изменения оптического поглощения Δk наблюдались на длинах волн 570 и 700 нм и составляли $\sim 0,08$ и $\sim 0,06$ см^{-1} при исходном коэффициенте поглощения $0,45$ и $0,2$ см^{-1} соответственно.

3.2.6. Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Наблюдаемые экспериментально спектральные зависимости наведенных изменений оптического поглощения (см. рис. 21) не удалось удовлетворительно описать, используя только переходы с глубоких донорных центров, которые принимались во внимание при аппроксимации спектров поглощения для кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$, результаты которой представлены выше в пп. 3.2.2 и 3.2.4. Обнаруженный нами резонансный характер фотоиндуцированных изменений в поглощении для силиката висмута (см. рис. 21) позволяет сделать заключение, что и в данном нелегированном кристалле заметный вклад в поглощение дают внутрицентровые переходы, как это было установлено ранее для кристаллов $\text{BSO}:\text{Mo}$ [47] и $\text{BSO}:\text{Cu}$ [48] (см. п. 1.2.3).

Для количественного описания вклада внутрицентровых переходов в спектры оптического поглощения воспользуемся разложением на компоненты гауссовой формы, как это предлагалось, например, в работе [49], в следующем виде:

$$\alpha_{in} = \sum_m k_m \exp \left[-\frac{(E_m^{in} - \hbar\omega)^2}{(\Delta E_m^{in})^2} \right], \quad (3.3)$$

где k_m определяет вклад в поглощение m -й компоненты со спектральной полушириной ΔE_m^{in} в её максимуме, при энергии кванта, равной E_m^{in} .

С учетом соотношений (3.2) и (3.3) получаем, что для корректного теоретического описания спектральных зависимостей оптического поглощения в кристаллах силленитов может быть использовано следующее выражение:

$$\begin{aligned}
\alpha(\hbar\omega) = & \int_0^{\hbar\omega} \frac{\sqrt{\hbar\omega/E_I - 1}}{(\hbar\omega/E_I)^3} \sum_n b_n \exp\left[-\frac{(E_n - E_I)^2}{\Delta E_n^2}\right] \times \\
& \times \frac{1}{1 + \exp[(E_F - E_I)/k_B T]} dE_I + \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_g - \hbar\omega}{\Delta E_g}\right) + \\
& + \sum_m k_m \exp\left[-\frac{(E_m^{in} - \hbar\omega)^2}{(\Delta E_m^{in})^2}\right].
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Результаты аппроксимации спектральной зависимости наведенных импульсным ИК-излучением изменений в оптическом поглощении в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с использованием формулы (3.4) представлены сплошной кривой на рис. 21. С использованием метода наименьших квадратов при этом было получено, что вклад внутрицентровых переходов в поглощение необлученного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (зависимость 1 на рис. 20) может быть описан суммой четырех гауссовых компонент с параметрами, приведенными в таблице 3.2. После облучения кристалла (зависимость 2 на рис. 20) наблюдается заметное уменьшение вклада внутрицентровых переходов, соответствующих поглощению квантов света с энергией $E_1^{in} \sim 1,495$, $E_2^{in} \sim 1,630$, $E_3^{in} \sim 1,775$ и $E_4^{in} \sim 2,145$ эВ, в то время как изменения параметра k_4 для перехода с $\hbar\omega \sim E_4^{in}$ не происходит.

Таблица 3.2 – Параметры модели для внутрицентровых переходов в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

m	E_m^{in} , эВ	ΔE_m^{in} , эВ	Параметр k_m (см^{-1}) до облучения	Параметр k_m (см^{-1}) после облучения
1	1,495	0,090	0,052	0,022
2	1,630	0,071	0,061	0,023
3	1,775	0,120	0,058	0,014
4	2,145	0,300	0,079	0,001
5	2,400	0,161	0,157	0,157

Параметры модели исследованного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, описывающие вклад в примесное поглощение для переходов электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров, приведены в табл. 3.3. Как видно из таблицы, в результате облучения заполнение электронами глубоких донорных центров с энергиями ионизации $E_2 \sim 1,6$, $E_3 \sim 1,916$, $E_4 \sim 2,178$ и $E_5 \sim 2,7$ эВ не изменяется, а для центра с $E_1 \sim 1,22$ эВ оно увеличивается.

Таблица 3.3 – Параметры модели для глубоких донорных центров в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

n	E_n , эВ	ΔE_n , эВ	Параметр b_n ($\text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$) до облучения	Параметр b_n ($\text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$) после облучения
1	1,22	0,2	0,43	0,459
2	1,6	0,17	1,18	1,18
3	1,916	0,1445	1,276	1,276
4	2,178	0,252	2,845	2,845
5	2,7	0,255	359,24	359,24

Таким образом, облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ импульсным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм приводит к уменьшению оптического поглощения в диапазоне длин волн 450–900 нм с сохранением наведенных изменений в течение более 150 часов. Спектр фотоиндуцированных изменений носит резонансный характер с максимумами полос поглощения на длинах волн 570, 700, 750 и 820 нм.

Получено, что аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей возможна в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с пяти глубоких донорных центров и четыре внутрицентровых перехода.

3.2.7. Фотоиндуцированные изменения спектров оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, наведенные излучением с длинами волн 660 и 1064 нм

В настоящем п. 3.2.7 представлены результаты исследования автором фотоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения кристалла титаната висмута, легированного алюминием [95], выполненного совместно с Кистеневой М.Г., Толстиком А.Л., Дю В.Г. и другими членами научной группы.

В экспериментах был исследован кристалл $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ толщиной $d = 6,6$ мм, вырезанный вдоль кристаллографического направления [100]. Фотоиндуцированные изменения оптического поглощения наводились излучением непрерывного полупроводникового лазера ($\lambda = 660$ нм, доза облучения $W = 69$ Дж/см²) и импульсного твердотельного лазера ($\lambda = 1064$ нм, $W = 300$ Дж/см², длительность импульсов 10 нс). Спектры пропускания кристалла $T(\lambda)$ регистрировались до облучения, после облучения и в ходе релаксации спектрофотометрами Genesys2 и СФ-56 с шагом измерения 1 нм в диапазоне 500–850 нм. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в отсутствие внешнего освещения.

На рис. 22 и рис. 23 представлены спектральные зависимости оптического поглощения α и его наведенные изменения $\Delta\alpha$ в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ после засветки лазерным излучением с длинами волн 660 и 1064 нм.

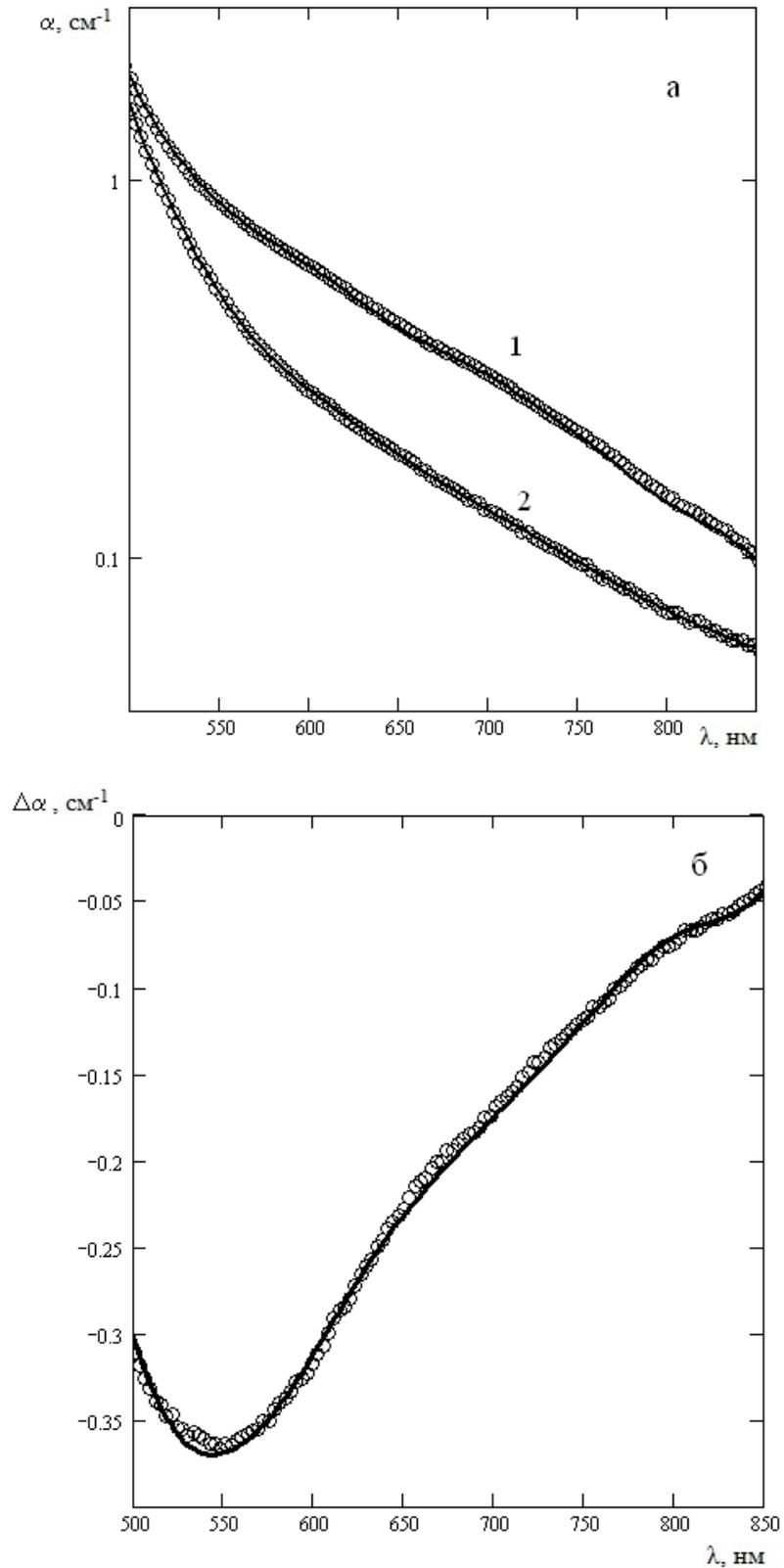


Рисунок 22 – Спектральные зависимости оптического поглощения (а) и его наведенных изменений (б) в кристалле $\text{Vi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ после экспозиции лазерным излучением с длиной волны 660 нм. 1 – до облучения; 2 – после облучения (доза 69 Дж/см²). Кружки – экспериментальные данные, сплошные кривые – расчетные зависимости

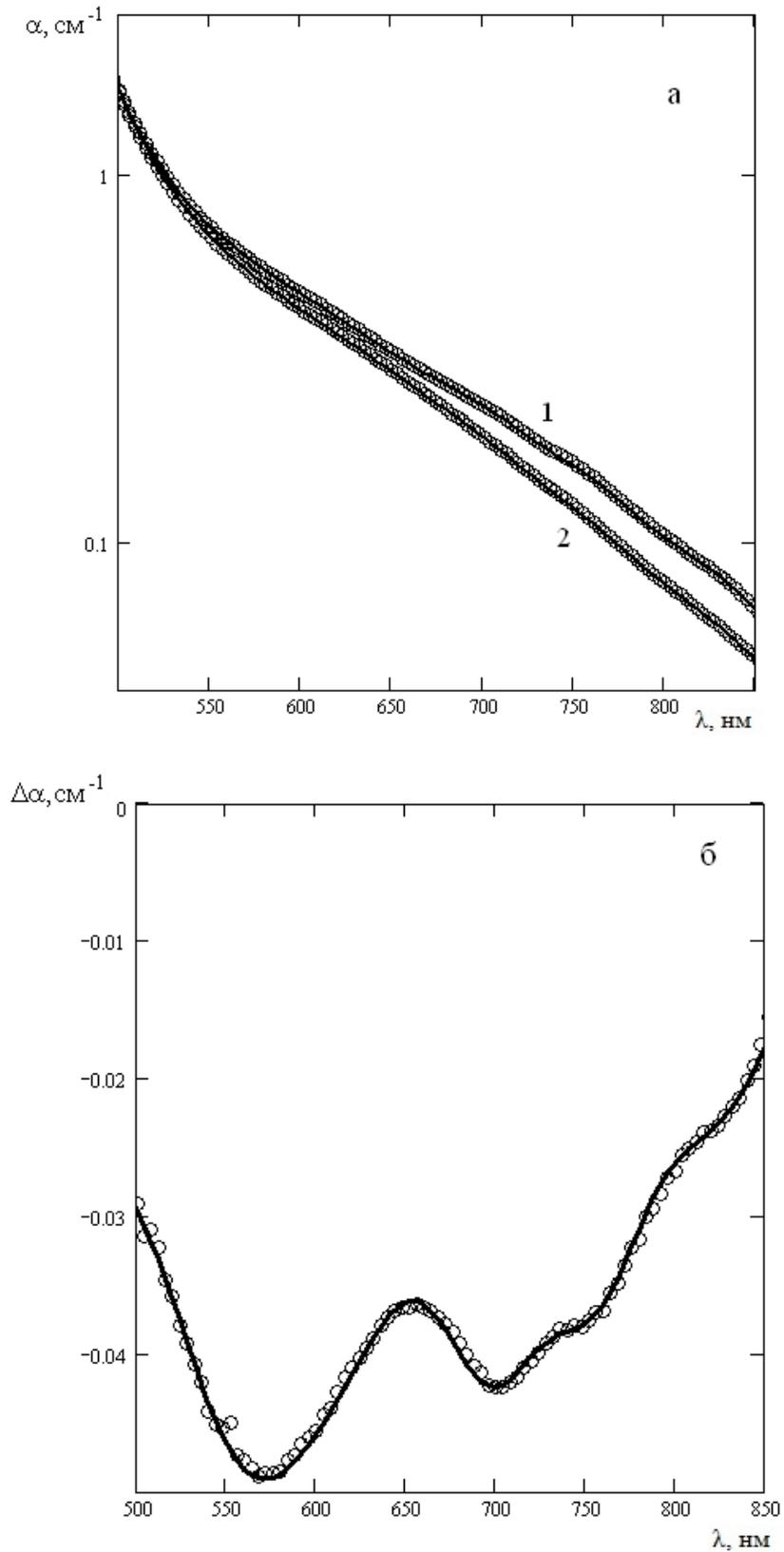


Рисунок 23 – Спектральные зависимости оптического поглощения (а) и его наведенных изменений (б) в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ после экспозиции лазерным излучением с длиной волны 1064 нм. 1 – до облучения; 2 – после облучения (доза 300 Дж/см²). Кружки – экспериментальные данные, сплошные кривые – расчетные зависимости

Как видно из рис. 22 и 23, облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ как непрерывным лазерным излучением из красной области спектра, так и импульсным ИК излучением приводит к уменьшению коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ во всей исследованной спектральной области. Наведенные изменения в спектрах поглощения имеют резонансный характер, особенно четко проявляющийся после ИК засветки (рис. 23, б). После такого воздействия в разностном спектре поглощения можно выделить четыре полосы, положения максимумов которых были определены нами как $\lambda_m = 575, 700, 750$ и 820 нм. После засветки излучением с длиной волны 660 нм в разностном спектре (рис. 22, б) центру наиболее интенсивной полосы соответствует длина волны 550 нм. Положениям центров для трех более слабых полос соответствуют длины волн $680, 740$ и 820 нм. Максимальные изменения оптического поглощения, зафиксированные на длинах волн 550 нм для экспозиции светом из красной области, и 570 нм для ИК-диапазона, составили около $-0,36 \text{ см}^{-1}$ и $-0,05 \text{ см}^{-1}$ при значениях коэффициента поглощения для исходного состояния $0,85 \text{ см}^{-1}$ и $0,59 \text{ см}^{-1}$, соответственно. Наведенные изменения в спектре поглощения сохранялись в течение не менее 96 часов.

Было установлено, что возвращение коэффициента поглощения в исходное состояние после засветки кристалла красным светом с длиной волны 660 нм достигается его облучением импульсным лазерным излучением с длиной волны 532 нм в течение 45 минут. После засветки инфракрасным излучением наведенные изменения в коэффициенте поглощения исчезали после воздействия на кристалл квазимонохроматическим излучением светодиода с центральной длиной волны излучения 596 нм в течение 20 минут.

3.2.8. Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$

Анализ показал, что спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ могут быть удовлетворительно аппроксимированы в рамках модели, описанной в п. 3.2.6. Представленные на рис. 22 сплошными кривыми зависимости соответствуют такой аппроксимации с использованием соотношения (3.4) и подгонке под экспериментальные данные по методу наименьших квадратов путем варьирования параметров, характеризующих используемую модель. Найденные в результате подгонки параметры представлены в таблицах 3.4 и 3.5.

Таблица 3.4 – Параметры модели для внутрицентровых переходов в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$

m	E_m^{in} , эВ	ΔE_m^{in} , эВ	Параметр k_m (см^{-1}) до облучения красным светом (660 нм) / до облучения ИК- светом (1064 нм)	Параметр k_m (см^{-1}) после облучения красным светом (660 нм) / после облучения ИК-светом (1064 нм)
1	1,5	0,093	0,025 / 0,025	0 / 0,008
2	1,627	0,075	0,023 / 0,025	0 / 0,007
3	1,755	0,105	0,03 / 0,028	0 / 0,008
4	2,12	0,21	0,015 / 0	0,03 / 0,003
5	2,44	0,22	0,21 / 0,199	0,3 / 0,226

Таблица 3.5 – Параметры модели для глубоких донорных центров в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$

n	$E_n, \text{эВ}$	$\Delta E_n, \text{эВ}$	Параметр b_n ($\text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$) до облучения красным светом (660 нм) / до облучения ИК- светом (1064 нм)	Параметр b_n ($\text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$) после облучения красным светом (660 нм) / после облучения ИК-светом (1064 нм)
1	1,25	0,401	0,293 / 0,05	0,36 / 0,056
2	1,9	0,42	4,5 / 3,9	1,4 / 3,467
3	2,05	0,4	0/0	0,3/0,1
4	2,67	0,24	106 / 103,8	112 / 105

Как видно, значения найденных подгонкой параметров k_m и b_n кристалла в исходном состоянии (до облучения) отличаются для проведенных экспериментов по воздействию излучения с длинами волн 660 и 1064 нм. Это может быть следствием, в первую очередь, отличий в предыдущих воздействиях и в условиях хранения образца до соответствующих экспериментов. Предыстория кристалла до первой серии экспериментов (облучение светом с $\lambda = 660$ нм) не известна; ко времени проведения второй серии (облучение светом с $\lambda = 1064$ нм) кристалл был выдержан в темновых условиях в течение около 2 лет.

Таким образом, облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ излучением с длинами волн 660 и 1064 нм приводит к уменьшению оптического поглощения в диапазоне 480–880 нм, что связано с уменьшением вклада в примесное поглощение внутрицентровых переходов, соответствующих поглощению квантов с энергией $E_m^{in} = 1,5; 1,627$ и $1,755$ эВ, и с увеличением этого вклада для переходов с $E_m^{in} = 2,12$ и $2,44$ эВ. Заполнение электронами донорных центров с энергией ионизации

1,25; 2,05 и 2,67 эВ увеличивается, а для центра с $E_n = 1,9$ эВ уменьшается после облучения как красным, так и инфракрасным излучением.

Проведенные расчеты показывают, что экспериментальные спектральные зависимости фотоиндуцированных изменений в данном кристалле хорошо описываются в рамках модели, учитывающей пять внутрицентровых переходов и фотовозбуждение электронов с четырех глубоких донорных центров.

3.3. Выводы

В настоящей главе представлены результаты работ [91–95], выполненных автором совместно с Кистеневой М.Г., Смирновым С.В., Толстиком А.Л., Каргиным Ю.Ф., Дю В.Г. и другими членами научной группы по исследованию наведенных изменений в спектральных зависимостях оптического поглощения в монокристаллах силленитов при их облучении лазерным и квазимонохроматическим светом из видимой и ближней инфракрасной областей спектра. Основные результаты состоят в следующем:

1. Облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ излучением с длиной волны 625 нм приводит к увеличению оптического поглощения в диапазоне длин волн 500–900 нм с последующей релаксацией наведенных изменений за период около 120 часов. Получено, что возможна аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех донорных центров, однако наблюдаемый разброс параметров модели позволил предположить, что рассматриваемая модель недостаточно точно отражает процессы фотоиндуцированного изменения оптического поглощения.
2. Последовательное облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ зеленым и ИК-светом увеличивает оптическое поглощение в области 508–880 нм и уменьшает его в области 880–980 нм с последующей релаксацией наведенных изменений за период, превышающий 150 часов. Полученные экспериментально

спектральные зависимости удовлетворительно описываются в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех донорных центров.

3. Развита теоретическая модель поглощения, учитывающая фотовозбуждение электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения электронов по энергии ионизации; внутрицентровые переходы, для описания которых используется разложение спектра на компоненты гауссовой формы, и краевое поглощения, подчиняющегося правилу Урбаха.
4. Облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ импульсным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм приводит к уменьшению оптического поглощения в диапазоне длин волн 450–900 нм с сохранением наведенных изменений в течение более 150 часов. Спектр фотоиндуцированных изменений носит резонансный характер с максимумами полос поглощения на длинах волн 570, 700, 750 и 820 нм, что позволяет сделать заключение о заметном вкладе в поглощение внутрицентровых переходов. Показано, что аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей возможна в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с пяти глубоких донорных центров и четыре внутрицентровых перехода.
5. Облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ как непрерывным лазерным излучением из красной области спектра, так и импульсным ИК излучением приводит к уменьшению коэффициента поглощения в диапазоне 480–880 нм с сохранением наведенных изменений в течение более 96 часов. Установлено, что наведенные изменения в спектрах поглощения имеют резонансный характер. Проведенный анализ показывает, что экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения и его фотоиндуцированных изменений в данном кристалле хорошо описываются в рамках модели, учитывающей пять внутрицентровых перехода и фотовозбуждение электронов с четырех глубоких донорных центров.

Глава 4. Термоиндуцированные изменения оптического поглощения в кристаллах класса силленитов

Как отмечено в главе 1, в кристаллах класса силленитов изменение температуры влияет как на оптическое поглощение, так и на фотохромный эффект [55–57]. Известные теоретические модели термоиндуцированного оптического поглощения в фоторефрактивных кристаллах [54, 55, 65] основаны на представлениях о перераспределении электронов по донорным и ловушечным центрам с различными сечениями фотоионизации.

В настоящей главе представлены результаты работ автора, выполненных совместно с Кистеневой М.Г., Смирновым С.В., Бикеевым О.Н., Ловецким К.П., Каргиным Ю.Ф. и другими членами научной группы по исследованию температурных зависимостей оптического поглощения, а также термоиндуцированных изменений в спектрах оптического поглощения кристаллов силленитов, после их отжига в воздушной атмосфере [93, 94, 98]. Проведена аппроксимация полученных экспериментально спектральных зависимостей в рамках моделей, предложенных в работах [46] и [65], и описанных выше в п. 1.2.2. и п. 1.3.2

4.1. Описание методики эксперимента

Температурные зависимости коэффициента поглощения образцов на фиксированных длинах волн исследовались в цикле «нагрев – охлаждение» в диапазоне температур 27–100 °С. Изменения оптического поглощения регистрировались на экспериментальной установке, описанной в п. 2.1.1. Управление температурой кристалла производилось с помощью модуля, выполненного на основе термоэлектрического элемента Пельтье, и

специализированного электронного блока [99]. Данный блок управления позволял изменять температуру в указанном диапазоне и поддерживать ее для исследуемого образца с точностью $\pm 0,5$ К. Данные о температуре считывались с помощью цифрового термодатчика в режиме реального времени и регистрировались компьютером. Образец до проведения эксперимента, выдерживался в темноте несколько суток. В эксперименте, после нагревания кристалла до заданной температуры и ее стабилизации, кристалл открывался для прохождения света на непродолжительное время (порядка 1 с), что позволяло минимизировать фотоиндуцированные изменения поглощения. Все эксперименты проводились в отсутствие внешнего освещения. В качестве источников оптического излучения использовались полупроводниковые светодиоды с центральными длинами волн 660, 570, 505 и 470 нм и интенсивностью 25,5; 1,3; 3,5 и 31,8 мВт/см², соответственно.

В экспериментах по исследованию спектральных зависимостей термоиндуцированных изменений оптического поглощения регистрировались спектры пропускания $T(\lambda)$ исследуемого кристалла с использованием спектрофотометров СФ-56 и Genesys2 в диапазоне 200–1100 нм, и LAMBDA950 в диапазоне 1100–2500 нм. Спектры $T(\lambda)$ измерялись непосредственно до температурного отжига кристалла, после охлаждения кристалла естественным образом до комнатной температуры, а также на этапе релаксации наведенных изменений при этой температуре в темновых условиях.

В процессе отжига кристалл помещался в печь в специальной кварцевой трубке. Далее при помощи программируемого микропроцессорного регулятора температуры РПН-4, встроенного в трубчатую электропечь, задавалась скорость нагрева и конечная температура. Отжиг в воздушной атмосфере производился в диапазоне температур $T_{AA} = 230\text{--}590$ °С. После достижения заданной температуры образец выдерживался в течение 30–60 мин и затем остывал в естественных условиях до комнатной температуры в течение более 10 часов.

Расчет спектральной зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ проводился из экспериментальных данных для $T(\lambda)$ по методике, описанной в п. 1.2.4, с использованием соотношений (1.3) и (1.4), или (1.3) и (1.5).

4.2. Исследование температурной зависимости оптического поглощения в кристалле титаната висмута, легированном алюминием

В настоящем подразделе 4.2 представлены результаты исследования термоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ [98], выполненных автором совместно с М.Г. Кистеневой, Ю.Ф. Каргиным и другими членами научной группы.

4.2.1 Результаты экспериментальных исследований

В экспериментах, проведенных по методике, описанной выше в подразделе 4.1, использовался легированный алюминием образец титаната висмута, выращенный TSSG-методом и имеющий толщину 6,6 мм вдоль кристаллографического направления [100]. Представленные на рис. 24 температурные зависимости коэффициентов поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ соответствуют его нагреву до температуры 100 °С с последующим охлаждением до $T_f \sim 30$ °С. Увеличение температуры кристалла от точки к точке осуществлялось со скоростью $\sim 0,015 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$; измерения коэффициента поглощения проводились после выдержки образца при заданной температуре T_N в течение 300 с. При охлаждении кристалла скорость изменения температуры падала с ее приближением к T_f и не превышала величину $0,005 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

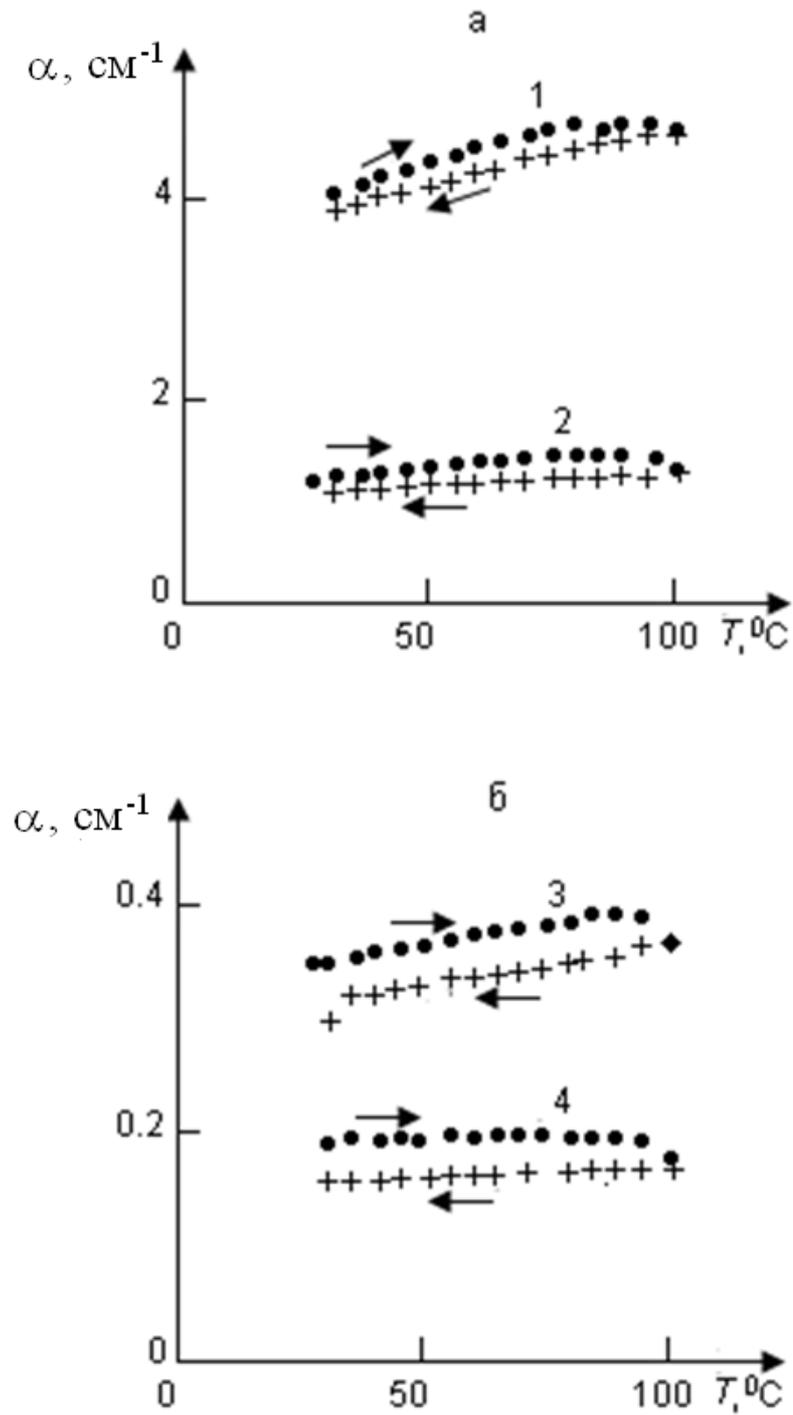


Рисунок 24 - Температурные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ для $\lambda \approx 470$ (1), 505 (2), 570 (3) и 660 нм (4). Стрелки, ориентированные вправо и влево, указывают на нагрев и охлаждение, соответственно

Как следует из рис. 24, коэффициент поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ возрастает с укорочением длины волны. Однако величина оптического поглощения для желтого, зеленого и синего света в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ существенно меньше, чем в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ (ср. с рис.18, а). При температуре $27\text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент поглощения титаната висмута, легированного алюминием, имеет значения $\alpha_R = 0,19$, $\alpha_Y = 0,33$, $\alpha_G = 1,21$ и $\alpha_B = 4,05\text{ см}^{-1}$ на длинах волн 660, 570, 505 и 470 нм, соответственно.

Температурные зависимости $\alpha(T)$ для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ в исследованном диапазоне характеризуются гистерезисным поведением, чем качественно отличаются от аналогичных зависимостей для легированного кальцием титаната висмута, описанных в работе [55]. Абсолютные значения приращений коэффициента поглощения для указанных выше длин волн из желто-синей области, достигающие значений $\Delta\alpha_Y = 0,05\text{ см}^{-1}$, $\Delta\alpha_G = 0,24\text{ см}^{-1}$ и $\Delta\alpha_B = 0,9\text{ см}^{-1}$ для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, примерно на порядок меньше, чем приведенные в работе [55] данные для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$.

С целью изучения наблюдающегося температурного гистерезиса были исследованы зависимости коэффициента поглощения зеленого света $\alpha_G(T)$ для различных максимальных температур нагрева T_m , с последующим охлаждением до температуры $30\text{ }^\circ\text{C}$, представленные на рис. 25.

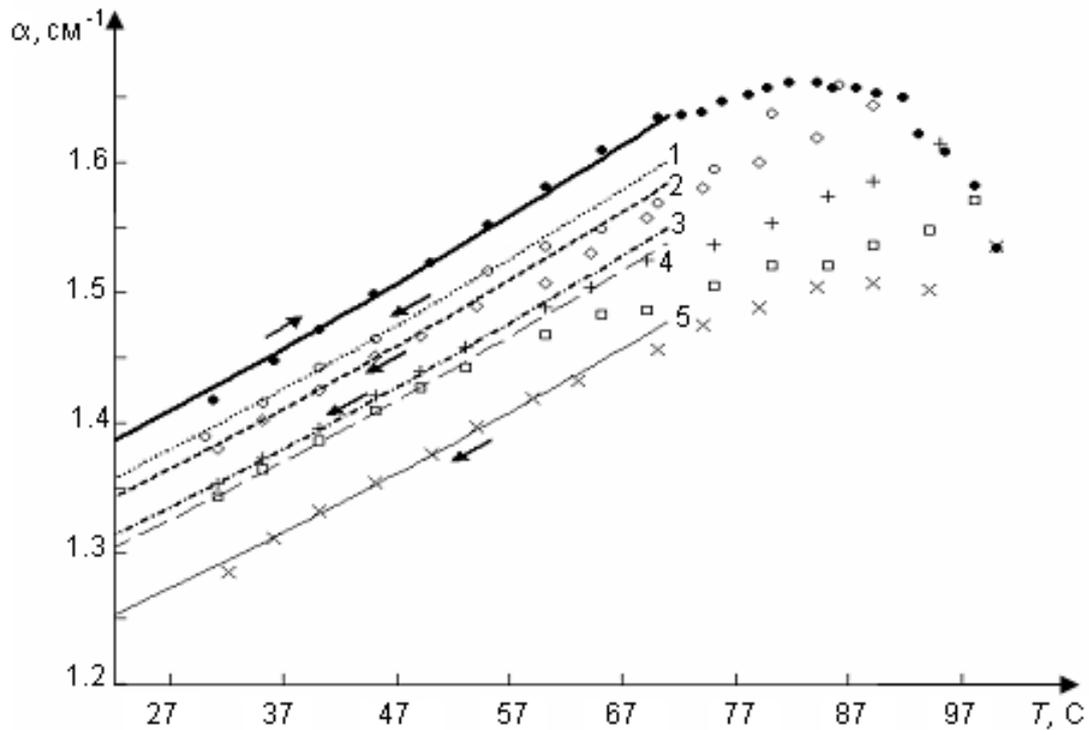


Рисунок 25 – Температурные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ для $\lambda = 505$ нм для различных максимальных температур нагрева T_m : 85 °C (1), 90 °C (2), 95 °C (3), 98 °C (4), 100 °C (5). Стрелки, ориентированные вправо и влево, указывают на нагрев и охлаждение кристалла соответственно.

Сплошные и штриховые линии – расчетные температурные зависимости коэффициента поглощения для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$

Следует отметить, что при нагревании кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ до температуры $T_m = 70$ °C и последующем охлаждении, различия в значениях коэффициента поглощения для одной и той же температуры в циклах нагрева и охлаждения находились в пределах ошибки измерения, то есть температурный гистерезис отсутствовал (см. рис. 25). Охлаждение кристалла, нагретого до температуры $T_m = 85$ °C, когда гистерезис уже проявляется, сопровождается уменьшением коэффициента поглощения практически с такой же скоростью $d\alpha_G/dT$, как и для его роста при нагреве от 27 до 70 °C. При повышении максимальной температуры нагрева до $T_m = 90$ °C и $T_m = 95$ °C происходит снижение скорости уменьшения коэффициента поглощения $d\alpha_G/dT$ при

охлаждении кристалла в диапазоне температур $T = 70\text{--}95$ °С. Наименьшие изменения коэффициента поглощения в пределах данного диапазона при охлаждении кристалла наблюдаются для $T_m = 98$ °С и $T_m = 100$ °С. Наклон зависимостей $\alpha_G(T)$ в области температур $T = 27\text{--}70$ °С, как правило, одинаков как для процесса нагревания, так и для процесса охлаждения, независимо от максимальной температуры нагрева. Это свидетельствует об одинаковом механизме температурных изменений коэффициента поглощения для диапазона температур $T = 27\text{--}70$ °С.

4.2.2 Аппроксимация температурных зависимостей оптического поглощения

Для аппроксимации температурной зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ воспользуемся моделью донорно-ловушечных пар [65], описанной выше в п. 1.3.2, и следующим из неё соотношением (1.14) для $\alpha(T)$.

Использование этой модели позволяет провести аппроксимацию полученных экспериментальных зависимостей $\alpha_G(T)$ в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ в области температур $T = 27\text{--}70$ °С. Результаты расчета температурной зависимости оптического поглощения при нагреве кристалла в диапазоне $27\text{--}70$ °С с использованием уравнения (1.14) при значениях параметров $\Delta E_{DT} = 0,1$ эВ, $S_{TD} = 18$, $\alpha^0 = 1,045$ см⁻¹ представлены на рис. 25 сплошной линией. Штриховыми и штрихпунктирными линиями показаны результаты расчета температурной зависимости коэффициента поглощения при охлаждении кристалла в диапазоне $30\text{--}60$ °С. В этом случае параметры ΔE_{DT} и S_{TD} остаются прежними, а параметр α^0 уменьшается при увеличении температуры нагрева и принимает следующие значения: $\alpha^0 = 1,023$ ($T = 85^\circ\text{C}$); $1,012$ (90 °С); $0,99$ (95 °С); $0,983$ (98 °С) и $0,944$ (100 °С).

В области температур 70–100 °С поведение $\alpha(T)$ невозможно аппроксимировать с помощью выражения (1.14). Можно предположить, что это обусловлено зависимостью параметра α^0 от температуры. Результаты вычисления зависимости $\alpha^0(T)$ с использованием выражения (1.14) и приведенных на рис. 25 экспериментальных данных представлены на рис. 26.

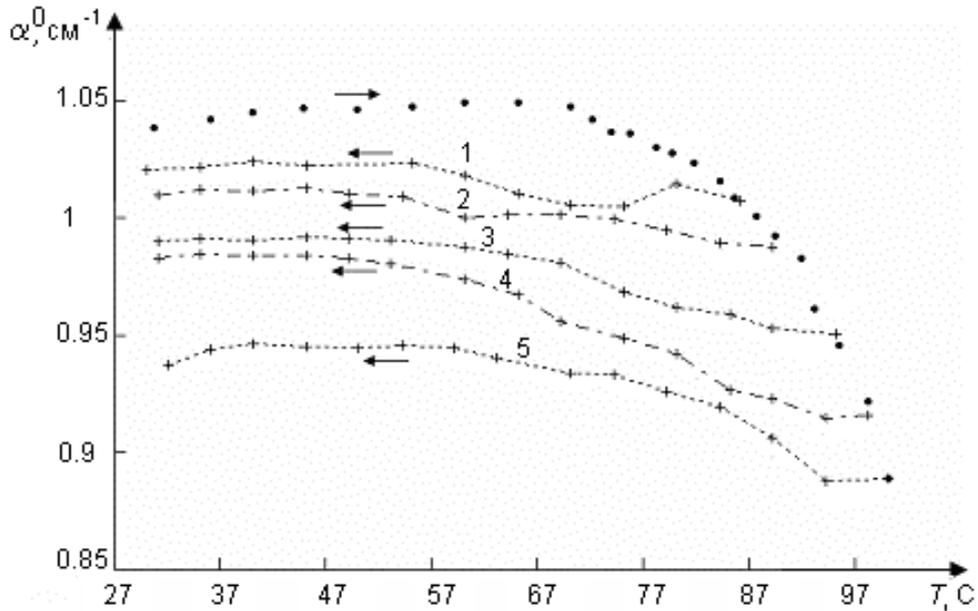


Рисунок 26 – Температурные зависимости коэффициента поглощения α^0 в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ для $\lambda \approx 505$ нм при различных максимальных температурах нагрева T_m : 85 °С (1), 90 °С (2), 95 °С (3), 98 °С (4), 100 °С (5). Стрелки, ориентированные вправо и влево, указывают на нагрев и охлаждение кристалла, соответственно

В диапазоне от 27 до 60 °С разброс значений параметра α^0 является достаточно небольшим, и может быть связан с погрешностями определения коэффициента поглощения из экспериментальных данных. Наблюдаемые в диапазоне температур 70–100 °С более значительные вариации параметра α^0 могут быть обусловлены процессами распада некоторой части донорно-ловушечных пар при росте температуры, и их последующего восстановления при

охлаждении кристалла. Можно предположить, что параметр α^0 не возвращается к исходному равновесному значению, равному $1,045 \text{ см}^{-1}$, вследствие более значительного времени восстановления донорно-ловушечных пар при уменьшении температуры кристалла, чем продолжительность его охлаждения в проведенных экспериментах.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что характер температурной зависимости коэффициента поглощения $\alpha(T)$ в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ в цикле «нагрев–охлаждение» определяется максимальной температурой нагрева T_m . При нагревании образца до температуры T_m , не превышающей $70 \text{ }^\circ\text{C}$, гистерезис отсутствует, что в рамках рассматриваемой теоретической модели обусловлено отсутствием в этом диапазоне температур изменений концентрации донорно-ловушечных пар, обуславливающих примесное оптическое поглощение. При повышении максимальной температуры нагрева, для $T_m > 70 \text{ }^\circ\text{C}$, зависимости $\alpha(T)$ характеризуются температурным гистерезисом. В этом случае нагревание кристалла до температур, превышающих $70 \text{ }^\circ\text{C}$, может сопровождаться уменьшением количества таких донорно-ловушечных пар. При охлаждении кристалла концентрация этих центров восстанавливается частично, что и является причиной температурного гистерезиса оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$.

4.3. Исследование влияния температурного отжига на спектр примесного оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

В настоящем подразделе 4.3 представлены результаты исследований автора, выполненных совместно с М.Г. Кистеневой, О.Н. Бикеевым, К.П. Ловецким, С.В. Смирновым и Ю.Ф. Каргиным и другими членами научной группы, по влиянию температурного отжига в воздушной атмосфере на оптическое поглощение в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [93].

4.3.1 Результаты экспериментальных исследований

В экспериментах использовался образец силиката висмута, выращенного методом Чохральского, толщиной $d = 10,7$ мм вдоль кристаллографического направления [110]. Нагрев кристалла производился в воздушной атмосфере со скоростью около 10 К/мин. По достижению заданной температуры кристалл выдерживался в печи в течение 10–60 минут, затем извлекался из неё и охлаждался естественным образом при комнатной температуре в течение около 1,5 часов. Спектральные зависимости оптического поглощения кристалла BSO, измеренные до и после отжига на воздухе при температуре 375 °С, представлены на рис. 27, а. Спектральные зависимости наведенных изменений $\Delta\alpha(\lambda)$, полученные вычитанием коэффициента поглощения кристалла в исходном состоянии из коэффициента поглощения отожженного кристалла, представлены на рис. 27, б.

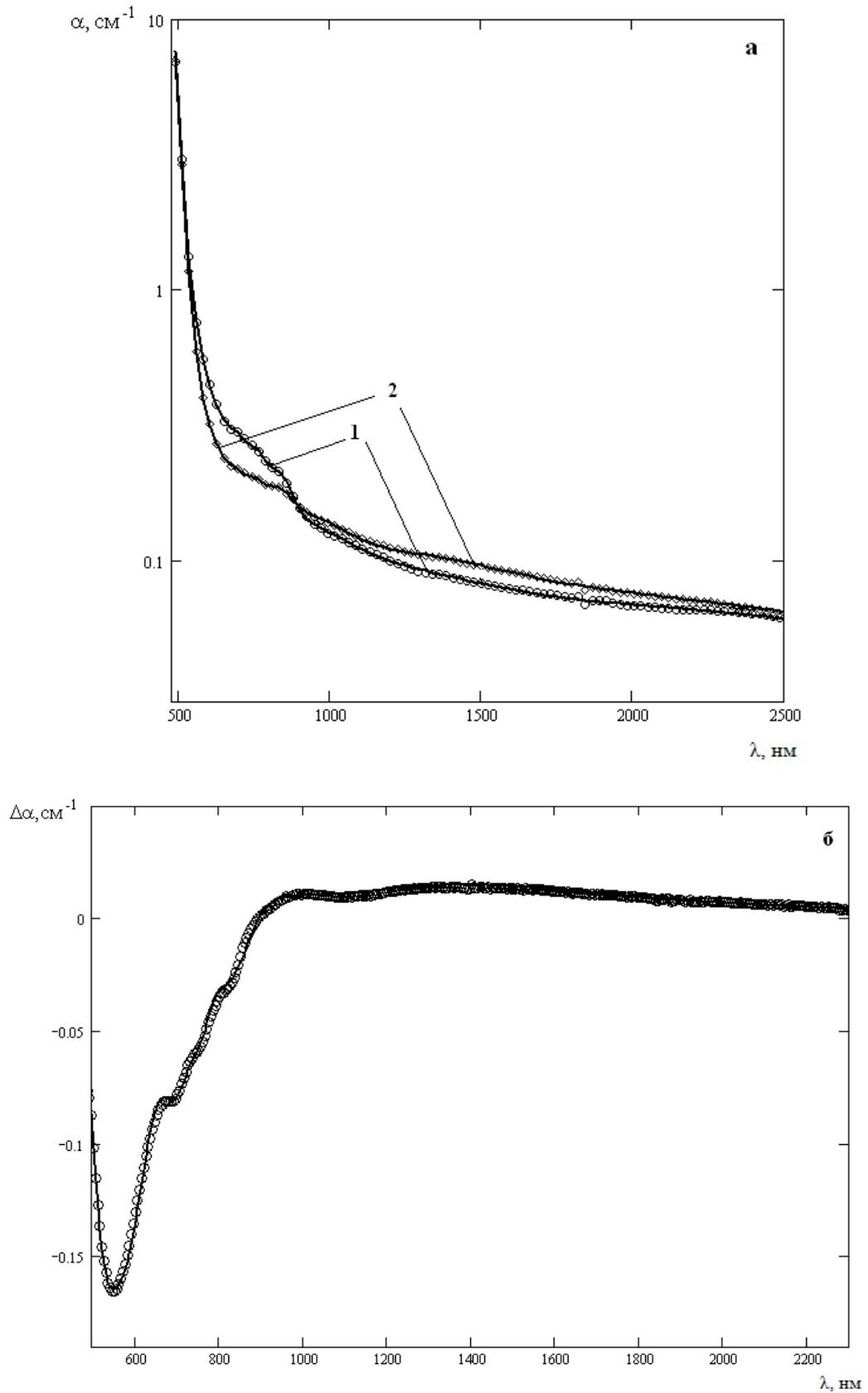


Рисунок 27 – Спектральные зависимости оптического поглощения (а) и его наведенных изменений (б) в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ после отжига в воздушной атмосфере: 1 – до отжига; 2 – после отжига при температуре 375°C в течение 30 МИН

Как видно на рис. 27, отжиг кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ приводит к уменьшению оптического поглощения в диапазоне 490–900 нм и увеличению в диапазоне 900–1500 нм. Спектр наведенных изменений кристалла после отжига демонстрирует резонансный характер. В диапазоне 490–900 нм наблюдаются четыре широкие перекрывающиеся полосы с максимумами на длинах волн 560, 700, 760 и 825 нм, близких по спектральному положению к максимумам, выявляющимся в результате воздействия импульсного ИК-излучения на исследованный в п. 3.2.5 образец $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с толщиной 2,9 мм (см. рис. 21). В спектральной области 900–1500 нм, не исследованной в п. 3.2.5, в результате температурного отжига наводятся две полосы примесного поглощения с максимумами при $\lambda_m = 1000$ и 1400 нм.

Проведенные эксперименты показали, что восстановление спектра оптического поглощения к исходному, наблюдавшемуся до температурного отжига, происходило при облучении кристалла BSO лазерными импульсами твердотельного импульсного лазера с удвоением частоты ($\lambda = 532$ нм, средняя интенсивность около $0,2 \text{ Вт/см}^2$) или мультисоставного непрерывного Ar лазера ($\lambda = 458, 488$ и 514 нм, интенсивность около $0,5 \text{ Вт/см}^2$) в течение 30 минут. В темновых условиях наведенные изменения сохранялись в течение более 150 часов.

4.3.2 Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения кристалла BSO, подвергнутого температурному отжигу

Проведенный в работах автора [100, 101] анализ показал, что спектральные зависимости коэффициента поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ могут быть удовлетворительно аппроксимированы в рамках модели, описанной в п. 3.2.6. Представленные на рис. 27 сплошными кривыми зависимости соответствуют такой аппроксимации с использованием соотношения (3.4) и подгонке под экспериментальные данные по методу наименьших квадратов путем

варьирования параметров, характеризующих используемую модель. Найденные в результате подгонки параметры представлены в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 4.1 – Параметры модели для внутрицентровых переходов в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

m	E_m^{in} , эВ	ΔE_m^{in} , эВ	Параметр k_m (см^{-1}) до отжига	Параметр k_m (см^{-1}) после отжига при температуре 375 °С
1	0,5	0,275	0,052	0,054
2	0,86	0,265	0,051	0,064
3	1,18	0,60	0,071	0,074
4	1,5	0,1	0,072	0,038
5	1,627	0,073	0,052	0,0265
6	1,755	0,120	0,064	0,029
7	2,145	0,300	0,124	0,109
8	2,44	0,161	0,004	0,155

Таблица 4.2 – Параметры модели для глубоких донорных центров в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

n	E_n , эВ	ΔE_n , эВ	Параметр b_n ($\text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$) до отжига	Параметр b_n ($\text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$) после отжига при температуре 375 °С
1	1,22	0,2	1,224	1,381
2	1,6	0,17	1,478	0,847
3	1,916	0,144	0,098	0
4	2,178	0,252	6,167	2,91
5	2,7	0,252	441,5	445

Из приведенных в табл. 4.1 и 4.2 данных следует, что отжиг кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ в воздушной атмосфере при температуре $375\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут приводит, во-первых, к уменьшению параметров k_4 , k_5 , k_6 и k_7 , характеризующих вклад в примесное поглощение внутрицентровых переходов, соответствующих поглощению квантов с энергией $E_m^{in} = 1,5; 1,627, 1,755$ и $2,145$ эВ, а также к увеличению параметров k_2 и k_8 , описывающих соответствующий вклад для переходов с $E_m^{in} = 0,86$ и $2,44$ эВ. Во-вторых, в результате отжига увеличивается заполнение электронами донорных центров с энергией ионизации $1,22$ и $2,7$ эВ, характеризуемое параметрами модели b_1 и b_5 , а для центров с $E_n = 1,6; 1,9$ и $2,178$ эВ (см. параметры b_2 , b_3 и b_4 в табл. 4.2) оно, напротив, уменьшается.

Таким образом, предложенная выше в п. 3.2.6 модель, описывающая спектральную зависимость примесного поглощения в кристаллах класса силленитов, позволяет интерпретировать её изменения для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, вызванные как его отжигом в воздушной атмосфере при температуре $375\text{ }^\circ\text{C}$, так и засветкой ИК-излучением.

Получено, что для удовлетворительной аппроксимации наблюдаемых экспериментальных зависимостей в рамках данной модели достаточно учесть фотовозбуждение электронов в зону проводимости с пяти глубоких донорных центров и восемь внутрицентровых переходов.

4.3.3 Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты показывают, что для дефектных центров, обуславливающих примесное поглощение в кристаллах BSO при комнатной температуре, характерным является наличие двух состояний [93]. Первое из них реализуется в результате засветки кристалла видимым излучением, например, комнатным освещением или лазерными пучками. Для этого состояния заметный вклад в примесное поглощение дают процессы, имеющие резонансный характер. Второе состояние, являющееся метастабильным в темновых условиях, может

быть достигнуто, по крайней мере, двумя способами: отжигом кристалла при температурах ~ 300 °С в течение десятков минут или его засветкой лазерным ИК-излучением с энергией кванта $\sim 1,17$ эВ.

Резонансный характер примесного поглощения свидетельствует о присутствии в кристаллах BSO дефектов, для которых возможны внутрицентровые переходы. Такими дефектами могут быть, в частности, ассоциации двух центров, например, донорно-акцепторные пары [102]. Температурный отжиг или засветка кристалла ИК-излучением, приводящие к термической или фотоиндуцированной диссоциации таких пар, соответственно, переводит кристаллы BSO в метастабильное состояние. Природа таких дефектов, как и их возможный вклад в формирование динамических фоторефрактивных голограмм в кристаллах BSO, требует дальнейшего исследования.

4.4. Исследование термоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле титаната висмута, легированном алюминием

В настоящем подразделе 4.4 представлены результаты исследования термоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ [94], выполненных автором совместно с М.Г. Кистеневой, С.В. Смирновым и другими членами научной группы.

4.4.1 Результаты экспериментальных исследований

В экспериментах использовался тот же легированный алюминием образец титаната висмута, выращенный TSSG-методом и имеющий толщину 6,6 мм вдоль кристаллографического направления [100], результаты исследования в котором фотоиндуцированных изменений спектров оптического поглощения были

представлены выше в п. 2.3.7. Кристалл подвергался отжигу в воздушной атмосфере, при темновых условиях, до температуры 330 °С со скоростью нагрева около 10 К/мин. После достижения заданной температуры кристалл выдерживался в печи 30 мин, а затем охлаждался естественным образом до комнатной температуры в течение около 1,5 часов. Оптические спектры пропускания в диапазоне 440–1100 нм регистрировались спектрофотометром Genesys2 непосредственно до отжига и после его воздействия на кристалл.

Экспериментально измеренные спектры оптического поглощения, показанные точками на рис. 28, а для кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ в исходном состоянии (зависимость 1) и после отжига (зависимость 2), демонстрируют его просветляющее воздействие в диапазоне от 460 до 1100 нм. Спектральные зависимости наведенных изменений $\Delta\alpha(\lambda)$, полученные вычитанием экспериментальных значений коэффициента поглощения отожженного кристалла из таковых же для кристалла в исходном состоянии, представлены точками на рис. 28, б.

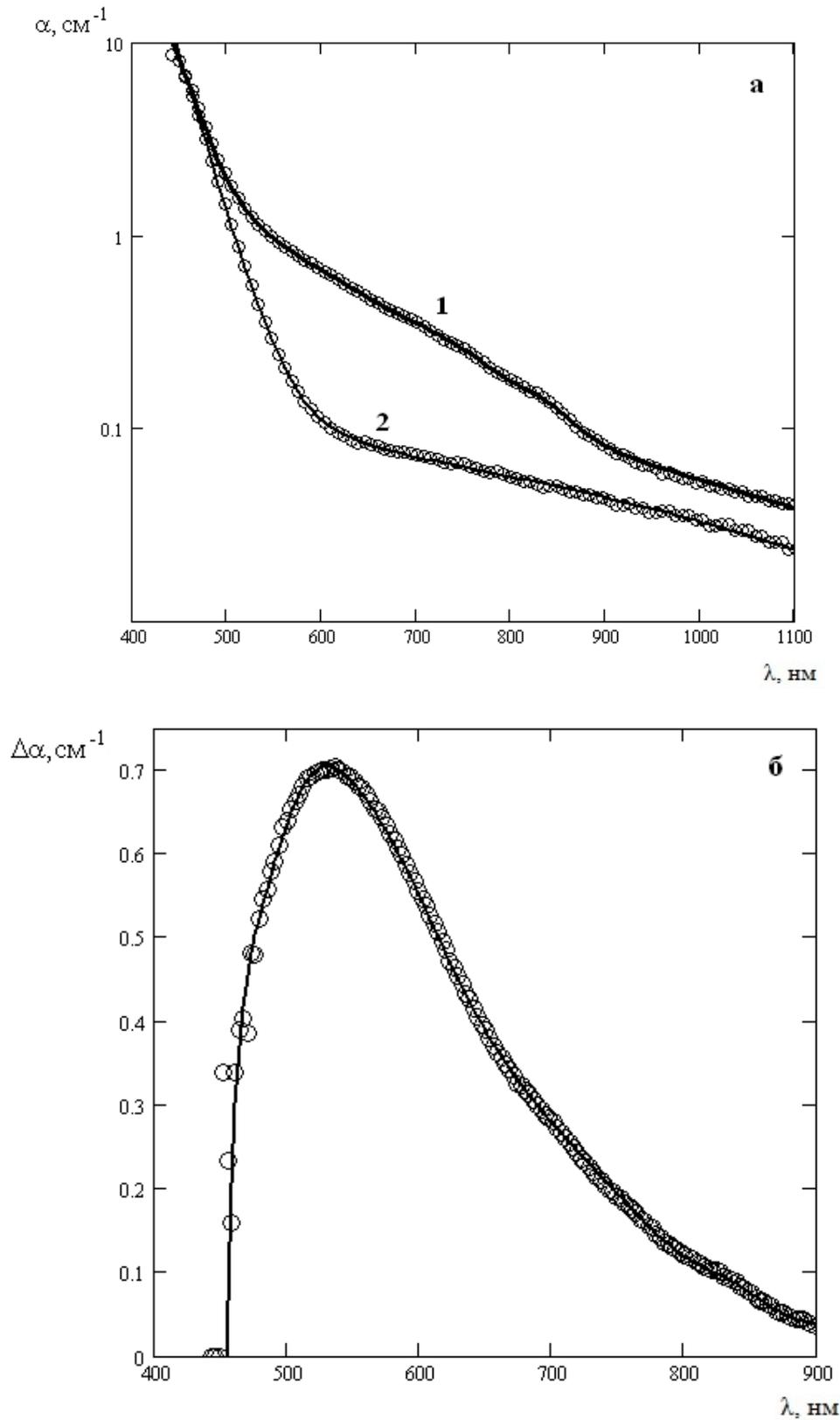


Рисунок 28 – Спектральные зависимости оптического поглощения (а) и его наведенных изменений (б) в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ после отжига в воздушной атмосфере: 1 – до отжига; 2 – после отжига при температуре 330°C в течение 30 мин. Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетная зависимость

Как видно из рис. 28 и рис. 22 (см. п. 3.2.7), отжиг кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ приводит примерно к такому же эффекту просветления, как и облучение лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 660$ нм. Спектральная зависимость наведенных изменений в поглощении $\Delta\alpha(\lambda)$, показанная на рис. 28, б, имеет, как и зависимости, представленные на рис. 22,б и 23,б, резонансный характер. Проведенная ниже аппроксимация показывает (см. сплошные кривые на рис. 28), что в этом спектре можно выделить четыре полосы с экстремумами при $\lambda = 540, 680, 740$ и 820 нм. Максимальное изменение $\Delta\alpha$, составляющее $\sim 0,7 \text{ см}^{-1}$, зафиксировано на длине волны 540 нм.

4.4.2 Аппроксимация спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$

Для описания наблюдаемых спектральных зависимостей оптического поглощения кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ и их изменений после температурного отжига воспользуемся методикой, описанной выше в п. 3.2.6. Результаты аппроксимации данных спектральных зависимостей с использованием формулы (3.4) представлены сплошными кривыми на рис. 28. С использованием метода наименьших квадратов при этом было получено, что вклад внутрицентровых переходов в поглощение необлученного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ (зависимость 1 на рис. 28, а) может быть описан суммой пяти гауссовых компонент с параметрами, приведенными в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Параметры модели для внутрицентровых переходов в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$

m	E_m^{in} , эВ	ΔE_m^{in} , эВ	Параметр k_m (см^{-1}) до отжига	Параметр k_m (см^{-1}) после отжига
1	1,5	0,093	0,045	0
2	1,63	0,075	0,04	0
3	1,75	0,11	0,045	0
4	2,12	0,22	0	0
5	2,443	0,22	0,044	0,16

Параметры модели исследованного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, описывающие вклад в примесное поглощение для переходов электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров, приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры модели для глубоких донорных центров в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$

n	E_n , эВ	ΔE_n , эВ	Параметр b_n ($\text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$) до отжига	Параметр b_n ($\text{см}^{-1}\text{эВ}^{-1}$) после отжига
1	1,25	0,401	0,61	0,4
2	1,9	0,42	4,4	0,1
3	2,05	0,4	1,4	0,46
4	2,7	0,24	120	130

Как видно из таблиц 4.3 и 4.4, отжиг при температуре 330 °С переводит большинство структурных дефектов в кристалле ВТО:Ал в состояние, из которого внутрицентровые переходы, инициируемые квантами с энергией близкой к 1,5; 1,63; 1,75 и 2,12 эВ, становятся невозможными, а вклад внутрицентрового перехода, вызываемого квантами с энергией, близкой к 2,44 эВ, увеличивается.

Также уменьшается и заполнение электронами всех глубоких донорных центров. В результате кристалл просветляется в спектральной области от 460 до 900 нм.

Таким образом, отжиг кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ в воздушной атмосфере при температуре 330 °С приводит к уменьшению оптического поглощения в диапазоне длин волн 460–900 нм. Наведенные изменения носят резонансный характер. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными при исследовании фотоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в том же кристалле (см. п. 3.2.7).

Получено, что аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей возможна в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех глубоких донорных центров и пяти внутрицентровых переходов.

4.5. Выводы

В настоящей главе представлены результаты работ [93, 94, 98], выполненных автором совместно с Кистеневой М.Г., Смирновым С.В., Бикеевым О.Н., Ловецким К.П., Каргиным Ю.Ф. и другими членами научной группы, по исследованию температурных зависимостей оптического поглощения, а также термоиндуцированных изменений в спектрах оптического поглощения кристаллов силленитов, после их отжига в воздушной атмосфере. Основные результаты состоят в следующем:

1. Проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ на фиксированных длинах волн 470, 505, 570 и 660 нм, которые показали, что проявление гистерезиса для таких зависимостей в цикле «нагрев–охлаждение» наблюдаются при максимальной температуре нагрева T_m ,

превышающей 70 °С. Установлено, что для $T_m < 70$ °С температурная зависимость коэффициента поглощения может быть описана в рамках известной модели термически индуцированных туннельных переходов электронов в донорно-ловушечных парах. Нагрев кристалла до температур $T_m > 70$ °С может сопровождаться уменьшением количества таких донорно-ловушечных пар и только частичным восстановлением их концентрации при охлаждении кристалла, что и приводит к температурному гистерезису.

2. Проведено исследование влияния температурного отжига в воздушной атмосфере на оптическое поглощение в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Получено, что спектральная зависимость термически индуцированных изменений поглощения имеет резонансный характер. Показано, что спектральные зависимости оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ могут быть удовлетворительно описаны в рамках модели, учитывающей вклад в него как фотовозбуждения с глубоких донорных центров, так и внутрицентровых переходов. Установлено, что для удовлетворительной аппроксимации наблюдаемых экспериментальных зависимостей в спектральной области от 490 до 2500 нм в рамках данной модели достаточно учесть фотовозбуждение электронов в зону проводимости с пяти глубоких донорных центров и восемь внутрицентровых переходов.
3. Проведено исследование термоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$. Получено, что спектральная зависимость термически индуцированных изменений поглощения имеет резонансный характер. Показано, что аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей в диапазоне 460–900 нм возможна в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех глубоких донорных центров и пять внутрицентровых переходов.

Заключение

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Экспериментально исследована динамика фотоиндуцированного поглощения света при облучении кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ излучением полупроводниковых светодиодов с длинами волн в диапазоне от 505 до 870 нм и установлены основные особенности его поведения, такие как переход от начального быстрого участка роста фотоиндуцированных изменений $\Delta\alpha$ к медленному, с выходом на уровень, близкий к стационарному; рост скорости изменений и их стационарного уровня $\Delta\alpha$ с уменьшением длины волны; более резкий переход от быстрого участка роста $\Delta\alpha$ к медленному при вторичной засветке кристалла.
2. Представлены результаты экспериментального исследования динамики фотоиндуцированного поглощения света с длиной волны 633 нм в кристаллах BSO и ВТО при их облучении лазерными импульсами пикосекундной длительности на длине волны 532 нм, из которых следует, что оно возрастает до максимального значения за время, составляющее около 90 нс, а восстановление коэффициента поглощения кристаллов ВТО и BSO для светового излучения с длиной волны 633 нм происходит за время, составляющее ~0,2 с и ~0,03 с, соответственно.
3. Развита теоретическая модель фотоиндуцированного перераспределения электронов, позволяющая учесть влияние температуры кристалла на электроны, находящиеся на промежуточном уровне, путем сопоставления этому энергетическому положению двух возможных состояний, отличающихся сечениями фотоионизации, условно называемых «донорным» и «ловушечным». Проведенный численный анализ показал, что наблюдаемая экспериментально динамика оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe,Cu}$ удовлетворительно описывается в рамках модифицированной теоретической модели динамики фотоиндуцированного поглощения.

4. Разработана методика численного анализа, учитывающая большие различия в скоростях процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости, их рекомбинации и релаксации к исходному распределению по дефектным центрам. Проведенный численный анализ показал, что наблюдаемая экспериментально динамика оптического поглощения в кристаллах ВТО и BSO удовлетворительно описывается в рамках развитой теоретической модели и для фотоиндуцированного перераспределения электронов, инициированного импульсами пикосекундной длительности.

5. Экспериментально показано, что облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ излучением с длиной волны 625 нм приводит к увеличению оптического поглощения в диапазоне длин волн 500–900 нм с последующей релаксацией наведенных изменений за период около 120 часов. Последовательное облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ зеленым и ИК-светом увеличивает оптическое поглощение в области 508–880 нм и уменьшает его в области 880–980 нм с последующей релаксацией наведенных изменений за период, превышающий 150 часов. Получено, что возможна аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех донорных центров, однако наблюдаемый разброс параметров модели позволил предположить, что рассматриваемая модель недостаточно точно отражает процессы фотоиндуцированного изменения оптического поглощения.

6. Развита теоретическая модель поглощения, учитывающая фотовозбуждение электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения электронов по энергии ионизации; внутрицентровые переходы, для описания которых используется разложение спектра на компоненты гауссовой формы, и краевое поглощения, подчиняющегося правилу Урбаха.

7. Экспериментально установлено, что облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ импульсным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм приводит к

уменьшению оптического поглощения в диапазоне длин волн 450–900 нм с сохранением наведенных изменений в течение более 150 часов. Спектр фотоиндуцированных изменений носит резонансный характер с максимумами полос поглощения на длинах волн 570, 700, 750 и 820 нм, что позволяет сделать заключение о заметном вкладе в поглощение внутрицентровых переходов. Показано, что аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей возможна в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с пяти глубоких донорных центров и четыре внутрицентровых перехода.

8. Экспериментально установлено, что облучение кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ как непрерывным лазерным излучением из красной области спектра, так и импульсным ИК излучением приводит к уменьшению коэффициента поглощения в диапазоне 480–880 нм с сохранением наведенных изменений в течение более 96 часов. Установлено, что наведенные изменения в спектрах поглощения имеют резонансный характер. Проведенный анализ показывает, что экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения и его фотоиндуцированных изменений в данном кристалле хорошо описываются в рамках модели, учитывающей пять внутрицентровых переходов и фотовозбуждение электронов с четырех глубоких донорных центров.

9. Представлены результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ на фиксированных длинах волн 470, 505, 570 и 660 нм, которые показали, что проявление гистерезиса для таких зависимостей в цикле «нагрев–охлаждение» наблюдаются при максимальной температуре нагрева T_m , превышающей 70 °С. Установлено, что для $T_m < 70$ °С температурная зависимость коэффициента поглощения может быть описана в рамках известной модели термически индуцированных туннельных переходов электронов в донорно-ловушечных парах. Нагрев кристалла до температур $T_m > 70$ °С может сопровождаться уменьшением количества таких донорно-ловушечных пар и только частичным

восстановлением их концентрации при охлаждении кристалла, что и приводит к температурному гистерезису.

10. Представлены результаты экспериментального исследования влияния температурного отжига в воздушной атмосфере на оптическое поглощение в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Получено, что спектральная зависимость термически индуцированных изменений поглощения имеет резонансный характер. Показано, что спектральные зависимости оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ могут быть удовлетворительно описаны в рамках модели, учитывающей вклад в него как фотовозбуждения с глубоких донорных центров, так и внутрицентровых переходов. Установлено, что для удовлетворительной аппроксимации наблюдаемых экспериментальных зависимостей в спектральной области от 490 до 2500 нм в рамках данной модели достаточно учесть фотовозбуждение электронов в зону проводимости с пяти глубоких донорных центров и восемь внутрицентровых переходов.

11. Проведено исследование термоиндуцированных изменений в спектре оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$. Получено, что спектральная зависимость термически индуцированных изменений поглощения имеет резонансный характер. Показано, что аппроксимация наблюдаемых экспериментальных зависимостей в диапазоне 460–900 нм возможна в рамках модели, учитывающей фотовозбуждение электронов в зону проводимости с четырех глубоких донорных центров и пять внутрицентровых переходов.

Список литературы

1. 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.
2. Малиновский В. К., Гудаев О. А., Гусев В. А., Деменко С. И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. – 1990. – 160 с.
3. Procofiiev V.V. Growth of single-crystal photorefractive fibers of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ by the laser-heated pedestal growth method / Procofiiev V.V., Andreetta J.P., Lima C.J. de, et al // Journal of Crystal Growth. – 1994. – V. 137. – P. 528–534.
4. Kargin Yu.F. Growth and characterization of doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals / Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Burkov V.I., Shandarov S.M., Mandel A.E., Skorikov V.M. // Journal of Crystal Growth 275. – 2005. – P.779–784.
5. Петров М.П. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике / Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В.// – СПб.: Наука. С.-Петербургское отделение. – 1992. – 320 с.
6. Кистенева М.Г. Стационарные фототоки в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$: дис. на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук : 01.04.10 / Кистенева Марина Григорьевна. – Томск. – 1991. – 216 с.
7. 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.
8. Сафронов Г.М. Некоторые физико-химические свойства силикатов и германатов висмута силленит-типа / Сафронов Г.М., Батог В.Н., Красилов Ю. И. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1970. – Т.6. – №2. – С.284–288.

9. Сперанская Е.П. К вопросу о силленит-фазе / Сперанская Е.П., Скориков В.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1967. – Т.3. – №2. – С.345–350.
10. Levin E.M. Polimorfizm of bismuth sesquioxide. 1. Pure Bi_2O_3 / Levin E.M., Roth R.S. // J. Res. Nat. Bur. Stand. – 1964. – V. 68A. – No. 2. – P.189–195.
11. Huignard J.P. Phase-conjugate wavefront generation via real-time holography in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals / Huignard J.P. // Opt. Lett. – 1979. – V. 4. – № 1. – P. 21–23.
12. Aldrich R.E. Electrical and optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Aldrich R.E., Hou S.L., Harvill M.L. // J. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – № 1. – P. 493–494.
13. Peltier M. Volume hologram recording and charge transfer process in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Peltier M., Micheron F. // J. Appl. Phys. – 1977. – V. 48. – № 9. – P. 3683–3690.
14. Влох О.Г. Влияние электрического поля на поляризацию света в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, NaBrO_3 / Влох О.Г., Царик А.В. // Укр. физ журн. – 1977. – Т.22. – вып. 6. – С. 1032–1036.
15. Кузьминов Ю.С. Выращивание и физико-химические свойства соединений $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$ / Кузьминов Ю.С., Лившиц М.Г., Сальников В.Д. // Кристаллография. – 1969. – Т. 14. – вып. 2. – С. 363–365.
16. Lenzo P.L. Light- and electronic-field-dependent oscillation of space-charge-limited current in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ / Lenzo P.L. // J. Appl. Phys. – 1973. – V. 43. – № 3. – P. 1107–1112.
17. Hou S.L. Transport processes of photoinduced carriers in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Hou S.L., Lauer R.B., Aldrich R.E. // J. Appl. Phys. – 1973. – V. 44. – № 6. – P. 2652–2658.
18. Реза А.А. Оптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Реза А.А., Сенулене Д.Б., Беляев В.А., Леонов Е.И. // Письма в ЖТФ. – 1979. – Т.5. – вып. 7. – С. 465–469.
19. Литвин Б.Н. Синтез и электрооптические свойства монокристаллов Si-силленита / Литвин Б.Н., Шалдин Ю.В., Питовранова Н.Е. // Кристаллография. – 1968. – Т.13. – № 6. – С.1106–1108.

20. Сперанская Е.П. Система окись окись висмута – двуокись германия / Сперанская Е.П., Аршакуни А.А. // ЖНХ. – 1964. – Т.9. – вып.2. – С.414–421.
21. Abrachams S.C. Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ / Abrachams S.C., Jamieson P.B., Bernstein I.L. // J. Chem. Phys. – 1967. – V. 47. – № 10. – P. 4034–4041.
22. Захаров И.С. Определение некоторых электрофизических параметров кристаллов германата висмута / Захаров И.С., Акинфиев П.П., Петухов П.А., Скориков В.М. // Изв. вузов. Физика. – 1978. – № 3. – С. 121–124.
23. Радаев С.Ф. Структурные исследования монокристаллов Ge- и Ti-силленитов / Радаев С.Ф., Мурадян Л.А., Симонов В.И. и др. // Высокочистые вещества. – 1990. – №2. – С.158–164.
24. Сарин В.А. Нейтроноструктурное исследование монокристалла титаната висмута / Сарин В.А., Ридер Е.Э., Канепит В.Н. и др. // Кристаллография. – 1989. – Т.38. – в.7. – С.628–631.
25. Swindelss D.S.N. Absolute Configuration and Optical Activity of Laevorotatory $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ / Swindelss D.S.N., Gonzales J.L. // Acta Crystallogr. B. – 1988. – V.44. – P.12–15.
26. Васильева Г.С. Колебательные спектры и строение кристаллов семейства силленитов / Васильева Г.С., Косов А.В., Сизых А.Г., Сорокин А.В. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1986. – Т.45. – №4. – С.683–685.
27. Ballman A.A. / Ballman A.A., Brown H., Tien P.K., Martin R.J. // J. Cryst. Growth. – 1973. – V.20. – P.251–253.
28. Efendiev Sh.M. Crystal structure of bismuth titanium oxide $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ / Efendiev Sh.M., Kulieva T.Z., Domonov V.A. et al. // Phys. Stat. Solidi. – 1981. – V.74. – P.K17–K21.
29. Oberschmid R. Absorption Centers of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Crystals / Oberschmid R. // Phys. Stat. Solidi. – 1985. – V.85A. – №2. – P.263–270.

30. Степанов С.И. Фотоупругий вклад в фоторефрактивный эффект в кубических кристаллах / Степанов С.И., Шандаров С.М., Хатьков Н.Д. // ФТТ. – 1987. – Т.29. – в.10. – С.3054–3058.
31. Барсукова М.Л., Кузнецов В.А., Лобачев А.Н. Выращивание кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ гидротермальным методом / В кн.: Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. – М.: Наука. – 1977. – С.190–197.
32. Fox A.J. Electro-optic effects in the optically active compounds $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ / Fox A.J., Bruton T.M. // ФТТ. – 1988. – Т.30. – в.9.
33. Кухтарев Н.В. Гиращионный энергообмен световых волн в гиротропных кристаллах / Кухтарев Н.В., Бородин М.С., Волков В.И. // ФТТ. – 1988. – Т.30. – в.9. – С.2757–2760.
34. Петров М.П. Объемные фотогальванические эффекты в кристаллах типа силленита / Петров М.П., Грачев А.И. // ФТТ. – 1980. – Т.22. – в.6. – С.1671–1675.
35. Трофимов Г.С. Фоторефрактивный кристалл $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ для голографической интерферометрии на длине волны $\lambda = 0,63$ мкм / Трофимов Г.С., Степанов С.И. // Письма ЖТФ. – 1985. – Т.И. – № 10. – С.615–621.
36. Степанов С.И. Эффективное вырожденное четырехволновое взаимодействие в фоторефрактивном кубическом кристалле / Степанов С.И., Петров М.П., Красинькова М.В. // ЖТФ. – 1984. – Т.54. – вып. 6. – С.1223–1225.
37. Бондарев А.Д. Получение и исследование оптических и фотоэлектрических свойств гетероэпитаксиальных пленок титаната и галлата висмута / Бондарев А.Д., Кацавец Н.И., Кудрик И.Е. // Письма ЖТФ. – 1985. – Т.И. – в.12. – С.713–717.
38. Бурков В.И. Оптические и хирооптические свойства кристаллов со структурой силленита / Бурков В.И., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф. // Кристаллография. – 2001. – Т.46. – № 2. – С.356–380.
39. Гудаев О.А. / Гудаев О.А., Седелников А.П. // Физика твердого тела. – 1987. – Т.29. – №3. – С.946.

40. Бабонас Г. Оптические свойства силленитов. Электронная структура и оптические спектры полупроводников / Под ред. Ю. Пожелы. – Вильнюс: Мокслас. – 1987. – вып. 6. – С.41.
41. Накамото К. ИК-спектры и спектры КРС неорганических и координационных соединений / Накамото К. // М.: Мир. – 1991. – 536 с.
42. Хомич А.В. Трехфононное поглощение в кристаллах со структурой силленита / Хомич А.В., Каргин Ю.Ф., Перов П.И., Скориков В.М. // Изв. АН СССР, сер. Неорган. Материалы. – 1990. – Т.26. – № 9. – С.1914–1917.
43. Grewal P. K., Lea M. J. Ultrasonic attenuation in pure and doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. – J. Phys. C. – 1983. – V. 16. – N 2. – P.247-257.
44. Гудаев О. А., Детиненко В. А., Малиновский В. К. Энергетический спектр и природа глубоких уровней в кристаллах германата висмута // ФТТ. – 1981. – Т. 23. – Вып. 1. – С.195–201.
45. Пихтин А.Н. Оптическая и квантовая электроника: Учеб. для вузов / Пихтин А.Н. // М.: Высш. Шк., – 2001. – 573 с.: ил.
46. Толстик А.Л. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ импульсным излучением с длиной волны 532 нм / Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Иткин С.И., Мандель А.Е., Каргин Ю.Ф., Кульчин Ю.Н., Ромашко Р.В. // Квантовая электроника. – 37. – №11. – 2007. – С. 1027–1032.
47. Панченко Т.В. Фотохромный эффект в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных молибденом / Панченко Т.В., Стрелец К.Ю. // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – Вып. 2. – С.277–281.
48. Панченко Т.В. Фотохромный эффект в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных Cu и Ag / Панченко Т.В., Стрелец К.Ю. // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 10. – С.1824–1830.
49. Glebovskii D.N. Approximate resolution of a compound line into components / Glebovskii D.N., Krashennnikov A.A., Bedrina M.E. and P.I. Zelikman // Journal of Applied Spectroscopy, – 1981. – V.3. – N. 1. – P.1032–1034.

50. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. Монография. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», М. – 1977.
51. Vedam K. Piezo- and thermo-optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. II. Refractive index / Vedam K., Hennessey P. // J. Opt. Soc. Am. – 1975. – V.65. – N 4. – P.442–445.
52. Иткин С.И. Температурные зависимости оптического поглощения в кристаллах титаната висмута / Выпускная квалификационная работа. – 2005. – С. 78.
53. Мандель А.Е. Фотоиндуцированные явления в фоторефрактивных пьезокристаллах : дис. на соискание ученой степени доктора физико-математических наук : 01.04.05 / Мандель Аркадий Евсеевич. – Томск. – 2006. – 279 с.
54. Шандаров С.М., Шандаров В.М., Мандель А.Е., Буримов Н.И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах : монография. – Томск : Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, – 2007. – 242 с.
55. Shandarov S. Temperature dependences of optical absorption and its light-induced changes in sillenite crystals / Shandarov S., Polyakova L., Mandel A., Kisteneva M., Vidal J., Kargin Yu., and Egorysheva A. // Proc. SPIE. – 2007. – 6595. – 124.
56. Uhrich C. Temperature, intensity, and field dependence of the absorption coefficient of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Uhrich C., Hesselink L. // Opt. Lett. – 1990. – Vol15. – №9. – P.455–457.
57. Дубровин А.Н. Температурные зависимости оптического поглощения и его фотоиндуцированных изменений в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ / Дубровин А.Н., Мандель А.Е., Шандаров С.М. и др. // Неорган. материалы. – 2004. – Т. 40. – № 12. – С.1459.
58. Гусев В.А. Фотохромный эффект и оптическая запись информации в силленитах германия, кремния и титана / Гусев В. А., Детиненко В. А., Соколов А. П. // Автометрия. – 1983. – № 5. – С.34–44.

59. Martin J.J. The Low-Temperature Photochromic Response of Bismuth Germanium Oxide / Martin J.J., Foldvari I., Hunt C.A. // J.Appl.Phys. – 1991. – V.70. – № 12. – P. 7554–7559.
60. Hart D.W. The Low-Temperature Photochromic Response of Bismuth Silicon Oxide / Hart D.W., Hunt C.A., Hunt D.D. et al. // J. Appl. Phys. – 1993. – V.73. – № 3. – P.1443–1448.
61. Hamri A. Influence of initial conditions on the optical and electrical characterization of sillenite-type crystals / Hamri A., Secu M., Topa V., Briat B. // Optical Materials. – 1995. – V.4. – P.197–201.
62. Колосов Е.Е. Релаксация оптического пропускания монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ / Колосов Е.Е., Шилова М.В., Орлов В.М. // Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – В. 7. – С. 1222–1223.
63. Шандаров С.М. Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ / Шандаров С.М., Мандель А.Е., Казарин А.В., Плесовских А.М., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Егорышева А.В. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2002. – Т.45. – № 8. – С. 29–34.
64. Мандель А.Е. Фотоиндуцированное поглощение в кристаллах титаната висмута для узкополосного светового излучения / Мандель А.Е., Плесовских А.М., Шандаров С.М., Цуркан М.И., Плинта К.С., Каргин Ю.Ф., Волков В.В., Егорышева А.В., Шепелевич В.В., Навныко В.Н. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2003. – №12. – С.48–54.
65. Полякова Л.Е., Иткин С.И., Кистенева М.Г., Мандель А.Е., Шандаров С.М., Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. Температурные зависимости оптического поглощения в кристалле силиката висмута / Полякова Л.Е., Иткин С.И., Кистенева М.Г., Мандель А.Е., Шандаров С.М., Каргин Ю.Ф., Егорышева А.В. // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2006. – №3. – С.164–165.

66. Brost G.A. Intensity-dependent absorption and photorefractive effects in barium titanate / Brost G.A., Motes M.A., Rotge J.R. // *J. Opt. Soc. Am. B*, 5. – 1879 (1988).
67. Valley G.C. Erasure rates in photorefractive materials with two photoactive species / Valley G.C // *Appl. Opt.* – 1983. – V. 22. – P.3160–3164.
68. Tayebati P., Mahgerefteh D. Theory of the photorefractive effect for $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and BaTiO_3 with shallow traps / Tayebati P., Mahgerefteh D. // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1991. – V. 8. – N 5. – P.1053–1064.
69. Shandarov S.M. Dynamics of photoinduced absorption of light in bismuth titanate crystals / Shandarov S.M., Mandel A.E., Kisteneva M.G., Itkin V.I., and Vishnev A.S. // *High Energy Chemistry.* – 2008. – Vol. 42. – № 7. – P. 49–51.
70. Агеев Е.Ю. Двухволновое взаимодействие на отражательной решетке в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ / Агеев Е.Ю., Шандаров С.М., Веретенников С.Ю., Мартыанов А.Г., Карташов В.А., Камшилин А.А., Прокофьев В.В., Шепелевич В.В. // *Квантовая электроника.* – 2001. – Т.31. – №4. – С. 343–345.
71. Веретенников С.Ю. Влияние стехиометрии на фотоиндуцированное поглощение и двухпучковое взаимодействие света на отражательной решетке в кристаллах титаната висмута / Веретенников С.Ю., Мандель А.Е., Шандаров С.М., Цуркан М.И., Казарин А.В., Плесовских А.М., Егорышева А.В., Каргин Ю.Ф., Бикеев О.Н., Шепелевич В.В. // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2003. – Т. 46. – №12. – С.39–45.
72. Matusevich A. Investigation of photo-induced absorption in a $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystal / Matusevich A., Tolstik A., Kisteneva M., Shandarov S., Matusevich V., Kiessling A. and Kowarschik R. // *Appl.Phys. B.* – 1995. – V.92. – P.219–224.
73. Станкевич А.В. Фотоиндуцированное поглощение в кристаллах титаната висмута при нано- и пикосекундном возбуждении / Станкевич А.В., Толстик А.Л., Хайдер Х.К. // *Письма в ЖТФ.* – 2011. – Т. 37. – Вып. 16. – С.7–14.

74. Egorysheva A.V. Stoichiometric dependence of optical and photoconductive properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals / Egorysheva A.V., Burkov V.I., Kargin Yu.F., Skorikov V.M. // Proc. SPIE. – 2001. – V. 4358. – P. 97–101.
75. Mersch F. Growth and characterization of undoped and doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals / Mersch F., Buse K., Sauf W., Hesse H., Krätzig E. // Physica Status Solidi (a). – 1993. – V. – 140. – P. 273–281.
76. Kobozev O.V. Light-induced absorption in a $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystal / Kobozev O.V., Shandarov S.M., Kamshilin F.F., Procofiyev V.V. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt., 1. – 1999. – P. 442–447.
77. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике. – М.: Радио и связь. – 1989. – С.288.
78. Морган Д. Устройства обработки сигналов на поверхностных акустических волнах: Пер. с англ – М.: Радио и связь. – 1990. – С.416.
79. Stepanov S.I. Applications of photorefractive crystals / Stepanov S.I. // Repts. Progr. Phys. – 1994. – V. 57. – P.39–116.
80. Захаров И.С. Пространственно-временные модуляторы света / Томск: Изд-во Томск. Ун-та. – 1983. – 264 с.
81. Шандаров С.М. Динамические голограммы Денисюка в кубических фоторефрактивных кристаллах / Шандаров С.М., Буримов Н.И., Кульчин Ю.Н., Ромашко Р.В., Толстик А.Л., Шепелевич В.В. // Квантовая электроника, 38, – №11. – 2008, – С.1059–1069.
82. Ромашко Р.В. Адаптивный интерферометр на основе анизотропной дифракции на фоторефрактивной отражательной голограмме / Ромашко Р.В., Кульчин Ю.Н., Камшилин А.А. // Изв. РАН. Сер. Физич. – 2006. – Т. 70. – № 9. – С. 1296.
83. Kamshilin A.A. Adaptive interferometry with photorefractive crystals / Kamshilin A.A., Romashko R.V., Kulchin Yu.N. // Journal of Applied Physics. – 2009. – 105. – 031101.

84. Колегов А.А. Адаптивная интерферометрия, использующая динамические отражательные голограммы в кубических фоторефрактивных кристаллах / Колегов А.А., Шандаров С.М., Симонова Г.В., Кабанова Л.А., Буримов Н.И., Шмаков С.С., Быков В.И., Каргин Ю.Ф. // Квантовая электроника. – 41. – №9. – 2011. – С.847–825.
85. Shandarov S.M. Two-wave mixing on reflection dynamic gratings in sillenite crystals under phase modulation of signal beam / Shandarov S.M., Kolegov A.A., Burimov N.I., Bykov V.I., Petrov V.M., Kargin Yu.F. // Phys. Wave Phenomena. – 2009. – V. 17. – № 1. – P. 39-44.
86. Odoulov S. G. Photorefractive recording in BTO in the near infrared / Odoulov S. G., Shcherbin K. V., Shumeljuk A.N. // J. Opt. Soc. Am. B. – 1994. – V.11. – №9. – P.1780–1785.
87. Dos Santos P.V. Direct near infrared photorefractive recoding and pre-exposure controlled hole-electron competition with enchanted recoding in undoped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ / Dos Santos P.V., Frejlich J., Carvalho J.F. // Appl. Phys. B. – 2005. – V.81. – P.651–655.
88. Di Girolamo S. Fast adaptive interferometer on dynamic reflection hologram in CdTe:V / Di Girolamo S., Kamshilin A.A., Romashko R.V., Kulchin Y.N., Launay J.-C. // Opt. Express. – 2007. – V.15. – №.2. – P.545–555.
89. Шлыков С.В. Динамика фотоиндуцированных изменений оптического поглощения в легированном медью и железом кристалле титаната висмута / Шлыков С.В., Иткин В.И., Акрестина А.С., Логвиненко А.Н., Стремужевская А.С., Терещенко В.Н., Шмаков С.С., Вишнев А.С. // Материалы XXVI Школы по когерентной оптике и голографии. Иркутск. – 2007. – С.398–403.
90. Кистенева М.Г. Динамика фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах силленитов при облучении импульсами пикосекундной длительности / Кистенева М.Г., Акрестина А.С., Сивун Д.О., Киселев Р.В., Шандаров С.М., Смирнов С.В., Толстик А.Л., Агишев И.Н., Станкевич А.В., Каргин Ю.Ф. // Доклады ТУСУРа. – 2010. – № 2 (22). – Часть 2. – С. 62–65.

91. Kisteneva M. Light-induced changes in the spectrum of optical absorption in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ crystal / Kisteneva M., Akrestina A., Shandarov S., Vishnev A., Kiselyov R., Surtsev A., Kljajm V., Kargin Yu., Tolstik A. // International Conference on Lasers, Applications, and Technologies 2007: Environmental Monitoring and Ecological Applications; Optical Sensors in Biological, Chemical, and Engineering Technologies; and Femtosecond Laser Pulse Filamentation, Proc. of SPIE. – 2007. – V.6733. – P.25-1–25-6.
92. Кистенева М.Г. Изменение фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ca}$ инфракрасным излучением с длиной волны 870 нм / Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Акрестина А.С., Вишнев А.С., Каргин Ю.Ф., Толстик А.Л. // Химия высоких энергий. – 2008. – Т.42. – №4 (приложение). – С.55–57.
93. Kisteneva M.G. Photo- and thermoinduced changes of the optical absorption in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals / Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Shandarov S.M., Smirnov S.V., Bikeev O.N., Lovetskii K.P., Kargin Yu.F. // Journal of Holography and Speckle. – 2009. – V.5. – № 3. – P.280–285.
94. Кистенева М.Г. Фото- и термоиндуцированные изменения поглощения света в кристалле титаната висмута, легированном алюминием / Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Акрестина А.С., Попугаева В.В., Смирнов С.В. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т.53. – №9/3. – С.145–146.
95. Акрестина А.С. Фотоиндуцированные изменения оптического поглощения в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$, наведенные излучением видимого и ИК диапазонов / Акрестина А.С., Попугаева В.В., Дю В.Г., Русякина О.А., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Толстик А.Л. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т.55. – №8/3. – С.76–77.
96. Petkova P. The electron-phonon interaction in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ doped with Fe^{3+} , Cr^{3+} and P^{5+} ions / Petkova P. // Bulgarian Chemical Communications. Proceedings of the IIIrd National Crystallographic Symposium. – 2012. – V. 44. – P.120–123.

97. Коваленко Е.С., Киселев О.Н., Шарыгин Г.С. Основы научных исследований. – Томск: ТГУ. – 1989. – 192 с.
98. Кистенева М.Г. Температурная зависимость оптического поглощения в кристалле титаната висмута, легированном алюминием / Кистенева М.Г., Вишнева А.С., Акрестина А.С., Сергеев А.А, Смычков С.А., Шандаров С.М., Каргин Ю.Ф. // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51. – № 6. – С.12–16.
99. Дубровин А.Н. Терморегулятор для исследований температурных зависимостей оптических эффектов в кристаллах / Дубровин А.Н., Мандель А.Е., Шандаров С.М., Шмаков С.С. // Приборы и техника эксперимента. – 2011. – Т.54. – №4. – С. 593–595.
100. Шандаров С.М. Фотоиндуцированные изменения оптического поглощения в кристалле силиката висмута, наведенные излучением из ближнего ИК диапазона / Шандаров С.М., Кистенева М.Г., Акрестина А.С., Толстик А.Л. // Материалы VII Международной научно-технической конференции «Квантовая электроника», Минск, Беларусь. – 2008. – С. 40.
101. Shandarov S.M. Photoinduced changes of the optical absorption in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals exposed by near-IR laser radiation / Shandarov S.M., Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Sivun D.O., Smirnov S.V., Kargin Yu.F., Tolstik A.L. // Photorefractive materials, effects, and devices – control of light and matter. Proceedings of topical meeting. Bad Honnef, Germany. – 2009. – P.1–36.
102. Kartheuser E. Radiative recombination of donor-acceptor pairs in polar semiconductors / Kartheuser E., Evrad R., and Williams F. // Phys. Rev. B. – V. 21. – 1980. – P.648–658.

Приложение А

УТВЕРЖДАЮ:
 Первый проректор – проректор по учебной работе
 Л.А. Боков
 «19» 06 2014 г.



АКТ

Об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе

от «19» июня 2014 г.

Тема диссертационной работы: **Фото- и термоиндуцированные явления в кристаллах класса силленитов**

Диссертант: ассистент каф. ЭП **Акрестина А.С.**

Экспериментальные установки, созданные в ходе исследования, а также методы и результаты исследований фото- и термоиндуцированных изменений оптического поглощения в кристаллах класса силленитов, используются в учебном процессе кафедры Электронных приборов в следующих курсах:

- Фоторефрактивная нелинейная оптика и динамическая голография;
- Оптическое материаловедение;
- Введение в фотонику и оптоинформатику;
- Оптическая физика;
- Материалы нелинейной оптики и динамической голографии;

а также при проведении научно-исследовательской работы студентов и в рамках группового проектного обучения (проекты «ЭП-1203 Исследование термоиндуцированных явлений в кристаллах силленитов», «ЭП-1103 Исследование фотоиндуцированных свойств кристаллов класса силленитов», «ЭП-0701 Исследование спектральных характеристик динамики фотоиндуцированного поглощения света в кристаллах силленитов в условиях внешней некогерентной подсветки и влияния температуры»).

Зав. каф. ЭП, проф.

 С.М. Шандаров