

# Фотохромный эффект в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , легированных Cu и Ag

© Т.В. Панченко, К.Ю. Стрелец

Днепропетровский национальный университет,  
49050 Днепропетровск, Украина

E-mail: sksu83@mail.ru, pancht@mail.ru

(Поступила в Редакцию 27 ноября 2007 г.)

Исследованы спектры стационарного и фотоиндуцированного поглощения кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , легированных медью и серебром. Показано, что примесное поглощение обусловлено ионами  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ , занимающими близкие к октаэдрическим позиции  $\text{Bi}^3$ . Предлагается механизм фотохромного эффекта, включающий изменение зарядового состояния примесных ионов меди и серебра по схемам  $\text{Cu}^{2+} - e \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ ;  $\text{Ag}^+ - e \rightarrow \text{Ag}^{2+}$ .

PACS: 78.40.Na, 78.30.Hv

## 1. Введение

Интерес к материалам, содержащим медь и серебро, обусловлен возможностями их применения в функциональной электронике. К таким материалам относятся легированные широкозонные ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  [1,2]) и узкозонные ( $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.4$  [3]) кристаллические полупроводники, кристаллы и стекла тетрабората лития (ТБЛ) [4], силикатные стекла [5], слоистые кристаллы  $\text{CdI}_2$  [6], диэлектрики ( $\text{KTaO}_3$  [7]), фоторефрактивные кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (ВМО, где  $\text{M} = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Ti}$ ) [8–14], а также оксиды и сульфиды серебра ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) [15].

Ионы  $\text{Ag}$  и  $\text{Cu}$  существенно влияют на оптическое поглощение, люминесцентные и фотоэлектрические свойства пленок  $\text{ZnO}$  [1], кристаллов  $\text{KTaO}_3$  [7],  $\text{CdI}$ ,  $\text{CdS}$  [2,6], ВМО [8–11,13,14]. Медь улучшает фоторефрактивные характеристики ВМО [12], нелинейные оптические свойства  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  [3], повышает чувствительность  $\text{CdI}$  и ТБЛ к высокоэнергетическому излучению [4,6]. Легированные кристаллы  $\text{CdI}_2$  используются как люминофорная и фотохромная среда для оптической записи информации [6],  $\text{CdS}$  — как фоторезисторы и фотоэлектрические элементы [2], ТБЛ — как дозиметрические датчики [4], кристаллы  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_2$  нашли применение в квантовой электронике и нелинейной оптике [3]. Наночастицы серебра и меди в силикатных стеклах способствуют возникновению радиационных дефектов и повышению поглощения в ближней УФ-области, что используется в переключателях с ультракоротким световым откликом, в оптических ограничителях лазерного излучения [5]. Практически полезными свойствами обладают соединения серебра:  $\text{Ag}_2\text{S}$  интересен как эффективный фотопроводник, а  $\text{Ag}_2\text{O}$  — как компонент многих фотохромных стеклообразующих составов [8].

Таким образом, медь и серебро позволяют существенно модифицировать оптические и фотоэлектрические свойства многих материалов, расширить области их применения. В то же время влияние этих ионов на свойства актуальных в функциональной электронике кристаллов ВМО изучено недостаточно. Разрозненная,

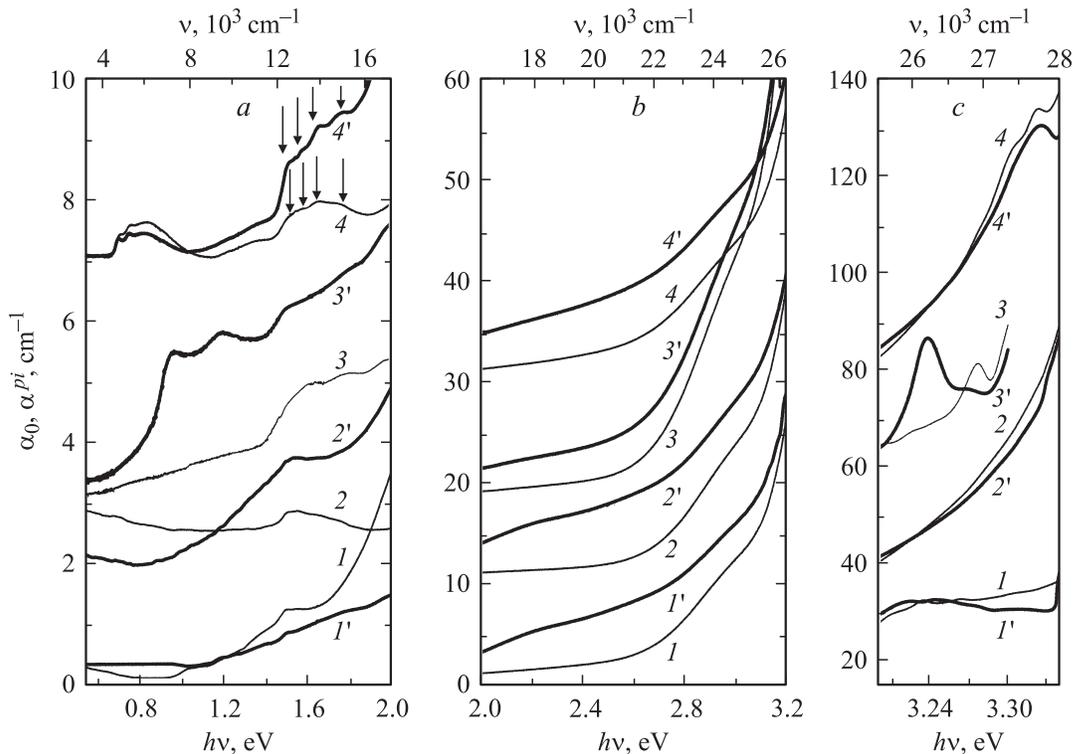
отчасти противоречивая информация [8–13] относится в основном к ионам меди, влияние серебра отмечено лишь в [8], где приведен спектр поглощения кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Ag}$  ( $\text{BGO}:\text{Ag}$ ), содержащий одну слабую полосу поглощения. В [9,13] показано, что с увеличением концентрации меди (до 0.3 mass.%) растет оптическое поглощение и падает фотопроводимость кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cu}$  ( $\text{BTO}:\text{Cu}$ ) и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cu}$  ( $\text{BGO}:\text{Cu}$ ). В [10,11,14] наблюдался фотохромный эффект (ФХЭ) в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Cu}$  ( $\text{BSO}:\text{Cu}$ ),  $\text{BTO}:\text{Cu}$ , однако спектры поглощения не имели структур, не охватывали ближний ИК-диапазон и не могли быть обоснованно интерпретированы. Остается открытым и вопрос о природе ФХЭ в кристаллах  $\text{BMO}:\text{Cu}$  и  $\text{BMO}:\text{Ag}$ .

В настоящей работе приведены результаты дальнейшего исследования оптического поглощения и ФХЭ в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Ag}$  и  $\text{BSO}:\text{Cu}$ .

## 2. Методика экспериментов

Номинально чистые кристаллы  $\text{BSO}$  и кристаллы  $\text{BSO}:\text{Ag}$ ,  $\text{BSO}:\text{Cu}$  были выращены методом Чохральского вдоль кристаллографического направления [001]. Легирование достигалось введением оксидов меди и серебра в шихту. Концентрация легирующих добавок в кристаллах определялась спектрально-эмиссионным анализом и составляла 0.01 и 0.1 mass.% ( $\text{Ag}$ ) и 0.1 mass.% ( $\text{Cu}$ ). Образцы для исследования были приготовлены в виде полированных пластин с большими плоскостями (001) и толщинами  $d = 0.46$  и  $4.6$  mm ( $\text{Ag}$ );  $0.28$  и  $5.5$  mm ( $\text{Cu}$ ).

Спектры оптического пропускания  $t(h\nu)$  регистрировались на спектрофотометрах Specord M40 и Cary-5E в области энергии фотонов  $h\nu = 0.5\text{--}3.35$  eV (волнового числа  $\nu = 3000\text{--}28000$   $\text{cm}^{-1}$ ), перекрывающей область оптической прозрачности кристаллов ВМО. Спектры поглощения  $\alpha(h\nu)$  рассчитывались по методике [16]. ФХЭ возбуждался и стирался светом (с энергией квантов  $h\nu_1 = 2\text{--}2.8$  eV,  $h\nu_2 = 0.5\text{--}2.3$  eV соответственно) галогеновой лампы НЛРА мощностью 600 W с интерференционными светофильтрами. Измерения проводились при



**Рис. 1.** Спектры стационарного  $\alpha_0(h\nu)$  (1–4) и фотоиндуцированного (светом с энергией квантов  $h\nu_1 = 2.73$  eV) оптического поглощения  $\alpha^{pi}(h\nu)$  (1'–4') кристаллов BSO:Ag, 0.01 mass.% (1, 1'), BSO (2, 2'), BSO:Ag, 0.1 mass.% (3, 3'), BSO:Cu, 0.1 mass.% (4, 4'). Кривые смещены вдоль осей  $\alpha_0, \alpha^{pi}$  на 1 (a, 3, 3'), 2 (a, 2, 2'), 7 (a, 4, 4'), –5 (b, 1, 1'); 5 (c, 3, 3'), 10 (b, 2, 2'), 15 (b, 3, 3') и 30 единиц (b, c, 4, 4, 4').

температуре 90 К, процедура состояла в следующем. На образцах, электронная подсистема которых была приведена в равновесное состояние (прогревом до  $\sim 800$  К и последующим медленным, в течение  $\sim 40$  h, охлаждением до 90 К в темноте), измерялись спектры стационарного пропускания  $t_0(h\nu)$ . После фотоактивации образцов в течение 10 min светом с энергией фотонов  $h\nu_1$  измерялись спектры фотоиндуцированного пропускания  $t^{pi}(h\nu)$ . На следующем этапе экспериментов образцы 10 min освещались светом с  $h\nu_2 \leq h\nu_1$ , что обеспечивало релаксацию электронной подсистемы к равновесному состоянию, затем измерялись спектры пропускания  $t^{pd}(h\nu)$ , характеризующие оптическое стирание фотоиндуцированного пропускания.

Исследовались соответствующие спектры стационарного  $\alpha_0(h\nu)$ , фотоиндуцированного  $\alpha^{pi}(h\nu)$  поглощения, спектры  $\alpha^{pd}(h\nu)$  оптического стирания фотоиндуцированного поглощения и разностные спектры, характеризующие ФХЭ —  $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu) = \alpha^{pi}(h\nu) - \alpha_0(h\nu)$ , а также оптическое стирание ФХЭ —  $\Delta\alpha^{OD}(h\nu) = \alpha^{pi}(h\nu) - \alpha^{pd}(h\nu)$ .

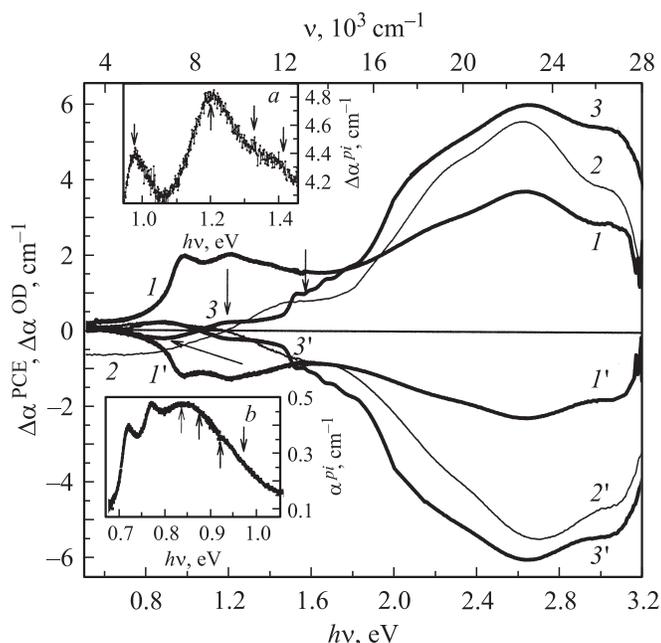
### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Спектры поглощения. Спектры поглощения рассмотрим в диапазонах  $h\nu = 0.6-1.4$  (A),  $1.4-2$  (B),  $2-3.1$  (C) и  $3.1-3.34$  eV (D). Стационарные спектры

$\alpha_0(h\nu)$  нелегированных кристаллов BSO имеют вид монотонно спадающих (с уменьшением  $h\nu$ ) кривых с „плечом“ поглощения в интервале  $h\nu = 2.8-3.1$  eV из C-диапазона и слабым пиком в B-диапазоне. Для фотоиндуцированных спектров  $\alpha^{pi}(h\nu)$  характерны усиление поглощения в B- и C-диапазонах и ослабление на краях исследованной спектральной области в A- и D-диапазонах (рис. 1). Длинноволновая граница возбуждения фотоиндуцированного поглощения  $h\nu_{1b} \approx 2.25$  eV (зеленый свет). В спектрах ФХЭ  $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu)$  выявляются три интенсивные C- и слабая B- полосы поглощения с максимумами  $h\nu_{max} = 3.06, 2.6, 2.22, 1.4$  eV, а также A- и D-полосы „просветления“ при  $1 \geq h\nu \geq 3.2$  eV. Эти полосы воспроизводятся в спектрах оптического стирания ФХЭ  $\Delta\alpha^{OD}(h\nu)$  (рис. 2). К стиранию приводит освещение с  $h\nu_2 \leq h\nu_{1b}$ , т.е. зеленый свет инициирует ФХЭ, если электронная подсистема кристаллов BSO находится в равновесном состоянии, или приводит к оптическому стиранию ФХЭ, если она возбуждена.

Ионы меди и серебра обуславливают изменения спектров поглощения  $\alpha_0(h\nu)$ ,  $\alpha^{pi}(h\nu)$ ,  $\Delta\alpha^{PCE}(h\nu)$  и  $\Delta\alpha^{OD}(h\nu)$  кристаллов BSO, характер которых зависит от вида примеси и степени легирования.

При малом содержании серебра (0.01 mass.%) наблюдается падение стационарного и фотоиндуцированного поглощения во всей спектральной области; визуаль-



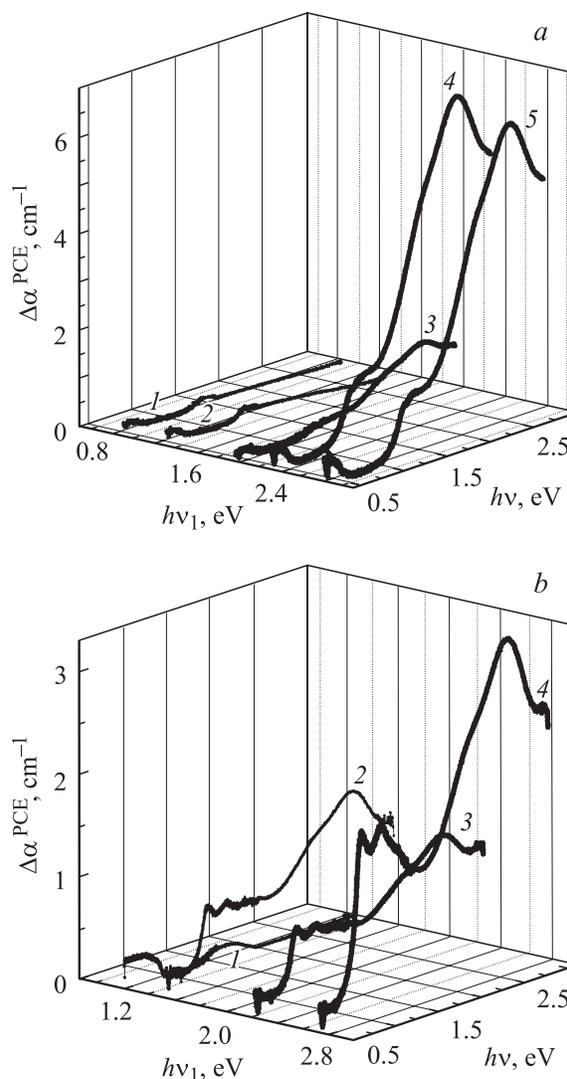
**Рис. 2.** Спектры ФХЭ  $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(hv)$  (1–3) и оптического стирания ФХЭ  $\Delta\alpha^{\text{OD}}(hv)$  ( $1'$ – $3'$ ) кристаллов BSO:Ag, 0.1 mass.% (1,  $1'$ ), BSO (2,  $2'$ ), BSO:Cu, 0.1 mass.% (3,  $3'$ ). На вставках — А-полоса фотоиндуцированного поглощения кристаллов BSO:Ag, 0.1 mass.% (a) и BSO:Cu, 0.1 mass.% (b).

но кристаллы BSO:Ag (0.01 mass.%) кажутся более прозрачными, чем нелегированные BSO. При этом в А-, В- и С-диапазонах особенности спектров  $\alpha_0(hv)$  и  $\alpha^{\text{pi}}(hv)$  те же, что и для нелегированного BSO, а резкое падение поглощения в D-диапазоне указывает на коротковолновый сдвиг края фундаментального поглощения (рис. 1). Подобная ситуация имеет место для стационарного поглощения кристаллов BTO:Cu с малым содержанием меди [9,13]. Отметим также, что ФХЭ кристаллов BSO:Ag (0.01 mass.%) значительно слабее, чем для нелегированного BSO.

Увеличение содержания и серебра, и меди (до 0.1 mass.%) приводит к иному эффекту: фоновое стационарное поглощение  $\alpha_0(hv)$  кристаллов BSO:Cu и BSO:Ag усиливается, „плечо“ искажается, формируются D-полосы краевого поглощения. В кристаллах BSO:Cu появляются также многокомпонентные полосы в А- и В-диапазонах, на длинноволновом склоне А-полосы прописываются колебательные компоненты. При этом дистанция между первыми двумя низкоэнергетическими компонентами  $\Delta hv = 0.0624$  eV соответствует частоте продольных оптических фононов ( $\nu_{\text{phon}} = 506$  cm $^{-1}$ ) BSO [17]. В кристаллах BSO:Ag усиливается В-полоса, характерная для BSO. Фотоиндуцированное поглощение  $\alpha^{\text{pi}}(hv)$  обоих кристаллов в В-, С- и D-диапазонах тоже усиливается (относительно стационарного), но в А-диапазоне в кристаллах BSO:Cu поглощение падает, а в BSO:Ag — растет с формированием новой структурированной А-полосы (рис. 1).

Спектры ФХЭ свидетельствуют о появлении А-полосы „просветления“, В- и С-полос фотоиндуцированного поглощения в кристаллах BSO:Cu, А-, В- и С-полос фотоиндуцированного поглощения в кристаллах BSO:Ag. При этом С-полосы коррелируют с полосами ФХЭ, имеющимися в BSO, однако в BSO:Cu они усиливаются, а в BSO:Ag ослабевают. В D-диапазоне появляются полосы поглощения и „просветления“, отличные от полосы просветления нелегированного BSO (рис. 2).

Возбуждение ФХЭ в легированных кристаллах (рис. 3) имеет разные длинноволновые границы:  $hv_b = 1.56$  eV (BSO:Cu), 1.9 eV (BSO:Ag). Максимальный интегральный ФХЭ  $\int_{0.4}^{3.24} \Delta\alpha^{\text{PCE}}(hv)d(hv)$  наблюдается в условиях одинаковой с нелегированным BSO фотоактивации с  $hv_{1\text{max}} = 2.25$  eV.



**Рис. 3.** Спектры ФХЭ  $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(hv)$  кристаллов BSO:Ag (a) и BSO:Cu (b), возбужденного светом с различной энергией квантов.  $hv_1$ , eV: a) 0.83 (1), 1.24 (2), 1.9 (3), 2.25 (4), 2.76 (5); b) 1.24 (1), 1.56 (2), 2.25 (3) и 2.755 (4).

**Таблица 1.** Энергия смешения для ионов Cu и Ag в решетке кристаллов BSO

Ион	Параметры			Энергия смешения	
	$r, \text{Å}$ [22]	Коорд. число	$E_{\text{пр}}$ kJ/mol [21]	$Q_{\text{Si}}$ kJ/mol	$Q_{\text{Bi}}^*$ kJ/mol
$\text{Ag}^+$	1.14	4	—	855.91	2.93
	1.29	6	4.2	1237.95	12.27
$\text{Ag}^{2+}$	1.08	6	—	722.52	6.92
	0.93	4	—	438.92	40.93
$\text{Ag}^{3+}$	0.81	4	—	262.92	89.89
	0.91	6	46	407.5	46.76
$\text{Cu}^{2+}$	0.71	4	—	151.16	150.54
	0.87	6	−84	346.17	66.43
$\text{Cu}^{3+}$	0.68	6	—	126.37	175.13

Примечание. Ионные радиусы взяты из [22] как наиболее точные, полученные с учетом их зависимости от валентного состояния иона и его локальной симметрии.

При освещении светом с  $h\nu_2 \leq h\nu_{1\text{max}}$  наблюдается частичное оптическое стирание ФХЭ. Полное стирание достигается длительным освещением из ИК-диапазона, при этом спектры  $\Delta\alpha^{\text{OD}}(h\nu)$  и  $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$  симметричны относительно оси  $h\nu$  (рис. 2).

3.2. Локализация ионов меди и серебра. Трансформацию спектров  $\alpha_0(h\nu)$ ,  $\alpha^{\text{pi}}(h\nu)$ ,  $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$  и  $\Delta\alpha^{\text{OD}}(h\nu)$  (рис. 1–3) за счет легирования кристаллов BSO медью и серебром можно объяснить следующим образом. При малом содержании серебра (0.01 mass.%) и, вероятно, меди проявляется их роль как акцепторов, компенсирующих глубокие донорные центры (например, собственные дефекты в виде „антиструктурных“ ионов  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+}$ , занимающих позиции  $\text{Si}^{4+}$  [18]). Это ведет к эффекту просветления — уменьшению поглощения типа примесь  $\leftrightarrow$  зона (примесной уровень запрещенной зоны — зона проводимости или валентная) в области „плеча“ и фундаментального края (рис. 1, b, c). Большая концентрация ионов Ag и Cu ( $\sim 0.1$  mass.%) обеспечивает рост вкладов в поглощение электронных переходов с переносом заряда типа лиганд  $\leftrightarrow$  металл ( $L \leftrightarrow M$ ) ( $O \leftrightarrow \text{Ag}$  или  $\text{Cu}$ ) и внутрицентровых  $d-d$ -переходов в ионах Ag и Cu. Эти вклады перекрывают эффект просветления и обуславливают изменение структуры спектров стационарного, фотоиндуцированного поглощения и ФХЭ (рис. 1–3).

Определение вида  $d-d$ -переходов осложнено тем, что ионы Ag и Cu в разных зарядовых состояниях ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{3+}$ ) в кристаллах BSO могут замещать как ионы  $\text{Si}^{4+}$  в тетраэдрическом кислородном окружении (тетраэдр), так и ионы  $\text{Bi}^{3+}$  в искаженных (с локальной симметрией, близкой к  $C_2$  [19]) кислородных октаэдрах (октаэдр). Однако можно отдать предпочтение тем или иным вариантам замещения, оценив вероятность вхождения ионов Ag и Cu в  $\text{Bi}^{3+}$ - и  $\text{Si}^{4+}$ -узлы в рамках модели энергетического изоморфизма. В соответствии с этой моделью

находилась энергия смешения  $Q$  для системы матрица (BSO)-активатор (Ag, Cu):

$$Q \approx Q_{1,2} = a(\Delta r/R_{1,2}^*)^2 + b(\Delta^i S)^2, \quad (1)$$

где  $a, b$  — константы,  $\Delta r$  — разность радиусов ионов  $r$ , замещающих друг друга,  $R_1^* = 2.48 \text{ Å}$  и  $R_2^* = 1.65 \text{ Å}$  — средняя длина связей  $\text{Bi}-\text{O}$  и  $\text{Si}-\text{O}$  соответственно,  $\Delta^i S$  — разность степеней ионности связей металл–кислород; энергии  $Q_1$  и  $Q_2$  отвечают случаям замещения примесными ионами (Ag и Cu) ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  соответственно. Оценка  $^i S$  была сделана согласно соотношению [20]:

$$^i S \approx (\chi_{\text{Ag,Cu}} - \chi_0)/(\chi_{\text{Ag,Cu}} + \chi_0), \quad (2)$$

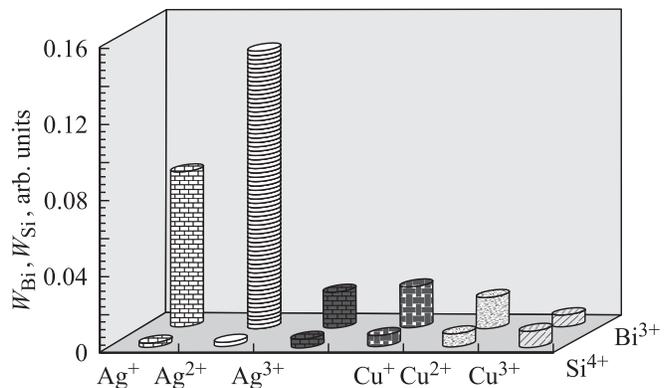
где  $\chi_{\text{Ag,Cu}}$  — электроотрицательность ионов Ag или Cu,  $\chi_0 = 3.1$  — электроотрицательность кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Для определения констант  $a$  и  $b$  использовалось эмпирическое выражение для коэффициента распределения  $K_d$  легирующей примеси [20]:

$$\ln K_d \approx R^{-1}[\Delta H_f(T_{\text{cr}}^{-1} - T_f^{-1}) - Q(1.2T_{\text{cr}}^{-1} - t^{-1})], \quad (3)$$

где  $\Delta H_f$  — теплота плавления,  $T_{\text{cr}}$  — температура кристаллизации BSO,  $T_f$  — температура плавления примесного компонента,  $R = 8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$  — универсальная газовая постоянная. Значения  $a \approx 4.25 \cdot 10^6 \text{ J/mol}$ ,  $b = 1.7 \cdot 10^7 \text{ J/mol}$  и  $t = 1059 \text{ K}$  были найдены с использованием экспериментально полученных величин  $K_d$  для примесных ионов Al и Ga в кристаллах BSO [21] и известных для BSO значений  $\Delta H_f$ ,  $T_{\text{cr}}$ ,  $T_f$ . Результаты свидетельствуют о существенном влиянии на  $Q_1$  и  $Q_2$  величин  $\Delta r/R_{1,2}^*$  и  $\Delta^i S$  (табл. 1).

Уточнение значений  $Q_1$  было сделано с учетом энергии предпочтения к октаэдрическому окружению  $E_{\text{пр}}$  [23]:  $Q_1^* = Q_1 + E_{\text{пр}}$  (табл. 1).

Оценка вероятности вхождения ионов Ag и Cu в октаэдрические и тетраэдрические узлы кристаллов BSO ( $W_{\text{Bi}} \sim Q_1^{*-1}$ ,  $W_{\text{Si}} \sim Q_2^{-1}$ )



**Рис. 4.** Диаграммы распределения вероятностей замещения примесными ионами меди и серебра тетраэдрически координированных ионов  $\text{Si}^{4+}$  и октаэдрически координированных ионов  $\text{Bi}^{3+}$ .

Таблица 2. Характеристики  $d-d$ -полос поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  с координационным числом 6

$\text{Cu}^{2+}(3d^9)$								
Термы	Кристаллы $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}$ [26]			Кристаллы $\text{BSO}:\text{Cu}$			Диапазон	
	Позиции полос		$F_0 \cdot 10^5$	Позиции полос		$F_0 \cdot 10^5$		
	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$E, \text{eV}$		$\nu, \text{cm}^{-1}$	$E, \text{eV}$			
${}^2E_g$	${}^2B_{1g}^*$						A	
	${}^3A_{1g}^*$	9640	1.19	4	4200	0.52		1.67
	${}^2E_{2g}^*$	10390	1.28	1.3	4500	0.56		1
${}^3T_{1g}$	${}^2E_{1g}^*$	11940	1.47	4.9	6000	0.74		1.89
	${}^2B_{1g}^*$	13110	1.62	1.1	6800	0.84		1.6
$\text{Cu}^{3+}(3d^8)$								
Термы	Разные кристаллы [27]		Кристаллы $\text{BSO}:\text{Cu}$			Диапазон		
	Позиции полос		Позиции полос		$F_0 \cdot 10^5$			
	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$E, \text{eV}$	$\nu, \text{cm}^{-1}$	$E, \text{eV}$				
${}^1A_{1g}$						A		
${}^3T_{2g}$	8300–10200	1.02–1.26	850** 10250** 11500**	0.104 1.26** 1.42**				
${}^3T_{1g}$	13000–15000	1.6–1.85	12130 14250 15100 15800	1.49 1.76 1.86 1.95	6.67 0.52 0.1 0.47		B	
${}^3T_{1g}$	19000–25400	2.34–3.13	22000–25000***	2.71–3.1		C		

\* В кристаллическом поле симметрии  $C_2$ .

\*\* Все компоненты полосы  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$  ( $\text{Cu}^{3+}$ ) не прописаны.

\*\*\* В кубическом кристаллическом поле; приближенная оценка по диаграммам Танабе–Сугано [27].

соответственно) показала, что кристаллохимическая ситуация наиболее благоприятна для локализации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  вместо ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в октаэдрах кристаллической решетки, лишь ионы  $\text{Cu}^{3+}$  имеют примерно одинаковую вероятность замещения  $\text{Si}^{4+}$  в тетраэдрах и  $\text{Bi}^{3+}$  — в октаэдрах (рис. 4).

ЭПР-исследования [23] кристаллов  $\text{BGO}:\text{Cu}$ , родственных  $\text{BSO}:\text{Cu}$ , также свидетельствуют о преимущественной локализации меди в виде ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Bi}$ -позициях с близкой к октаэдрической локальной симметрией.

3.3. Оптические переходы и ФХЭ. Отметим, что спектральные позиции и структура  $A$ -,  $B$ - и  $D$ -полос стационарного и фотоиндуцированного поглощения кристаллов  $\text{BSO}:\text{Cu}$ ,  $\text{BSO}:\text{Ag}$  не коррелируют с позициями порогов и структурой спектров стационарной и фотоиндуцированной фотопроводимости [14], что указывает на определяющую роль внутрицентровых переходов (относительно переходов примесь–зона) [14]. Многокомпонентность и различная реакция на действие фотоактивирующей подсветки (усиление  $A$ - и ослабление  $B$ -полос,  $\text{BSO}:\text{Cu}$ ; появление  $A$ - и усиление  $B$ -полос,  $\text{BSO}:\text{Ag}$ ) позволяют считать, что легированные кристаллы  $\text{BSO}$  содержат ионы  $\text{Cu}$  или  $\text{Ag}$  в нескольких зарядовых со-

стояниях. Принимая во внимание большую вероятность замещения ионов  $\text{Bi}^{3+}$  (рис. 4) и характер фотоиндуцированных изменений поглощения, полагаем, что это ионы  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^+$ ,  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{3+}$  и  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^{2+}$ ,  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^+$ . Тогда спектры обусловлены  $d-d$ -переходами в ионах  $\text{Cu}$  или  $\text{Ag}$  и переходами с переносом заряда типа  $L \leftrightarrow M$  ( $O^{2-} \leftrightarrow \text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$ ,  $O^{2-} \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{Bi}}^{2+}$  от  $3d$ -,  $4d$ -орбиталей переходного металла к  $3p$ -орбиталям кислорода). Интенсивные полосы  $L \leftrightarrow M$  обычно наблюдаются в далекой УФ-области, однако для деформированных кислородных октаэдров могут быть смещены в область  $\nu \leq 30000 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Усиление краевого поглощения кристаллов  $\text{BSO}:\text{Cu}$  и  $\text{BSO}:\text{Ag}$  (относительно  $\text{BSO}$ ) свидетельствует в пользу переходов типа  $L \leftrightarrow M$ , а длинноволновой край соответствующих полос обуславливает наблюдающееся повышение фонового поглощения в видимой области спектров. Подобная ситуация отмечена для переходов  $L \leftrightarrow M$  в кристаллах  $\text{LiCl}:\text{Cu}$  [25].

Ионы  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}(3d^9)$  и  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^{2+}(4d^9)$  могут быть ответственны лишь за одну широкую полосу  $d-d$ -поглощения, соответствующую переходу из основного состояния  ${}^2E_g(t_2^6 e^3)$  в возбужденное  ${}^2T_{2g}(t_2^5 e_g^4)$ . Мы связываем с данным переходом в ионах  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$  полосу поглоще-

ния из  $A$ -диапазона, по которой определяется величина кристаллического поля  $10Dq = 6400 \text{ cm}^{-1}$ , а в ионах  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^{2+}$  —  $10Dq = 7800 \text{ cm}^{-1}$ . Четырехкомпонентная структура  $A$ -полос в обоих случаях объясняется снятием вырождения данных состояний в кристаллическом поле искаженного кислородного октаэдра с симметрией, близкой к  $C_2$ . В соответствии с тем, что для конфигурации  $4d^9$  величина кристаллического поля  $Dq$  выше, чем для  $3d^9$ ,  $A$ -полоса поглощения в ионах  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^{2+}$  смещена в коротковолновую область спектра, а ее ширина  $\Delta\nu = 7917 \text{ cm}^{-1}$  больше, чем ширина  $A$ -полосы в ионах  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$   $\Delta\nu = 6645 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2, вставки  $a, b$ ). Сила осциллятора компонент  $A$ -полосы для ионов  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$ , рассчитанная из соотношения [25]

$$F_o = 4.6 \cdot 10^{-9} \left( \frac{\alpha_{\text{max}}}{dc} \right) \Delta\nu_{1/2}, \quad (4)$$

где  $\alpha_{\text{max}}$ ,  $\Delta\nu_{1/2}$  — поглощение в максимуме и полуширина компонент,  $c$  — концентрация меди (в at.%), имеет значения, соответствующие запрещенным  $d-d$ -переходам (табл. 2).

Подобная структура полосы поглощения и набор сил осциллятора наблюдались для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , замещающих ионы  $\text{K}^+$  в искаженных кислородных октаэдрах кристаллов  $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}$  [26]. Смещение данной полосы в ИК-область (относительно полосы в  $\text{LiKSO}_4:\text{Cu}$ ) обусловлено увеличением средней длины связи  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$  до  $2.48 \text{ \AA}$  в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Cu}$ . Отметим, что в [8–10] с  $d-d$ -переходами в ионах  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$  ( $3d^1$ ) связывают слабую бесструктурную  $B$ -полосу поглощения кристаллов  $\text{BGO}$  с  $h\nu_{\text{max}} = 1.9 \text{ eV}$  (возможно, лишь по причине ограниченного спектрального диапазона исследований, где не могла быть обнаружена  $A$ -полоса).

Полосы поглощения из  $B$ - и  $C$ -диапазонов в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Cu}$  могут быть обусловлены электронными переходами в ионах  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{3+}$  (конфигурация  $3d^8$ ). Такие переходы ответственны за три широкие полосы поглощения из основного состояния  $^1A_{1g}(t_2^6e^2)$  в возбужденные  $^3T_{2g}(t_2^5e^3)$ ,  $^3T_{1g}(t_2^5e^3)$ ,  $^3T_{1g}(t_2^4e^4)$ . Выявлена четырехкомпонентная структура одной из них —  $B$ -полоса (переходы  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}(t_2^5e^3)$ , рис. 1,  $a$ ). Она обусловлена, как и структура  $A$ -полосы для  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$ , низкой симметрией кислородного октаэдра; сила осциллятора тоже соответствует  $d-d$ -переходам (табл. 2). Структура  $A$ -полосы для  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{3+}$  (переходы  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}(t_2^5e^3)$ ) полностью не выявлена, однако полоса прописывается в спектре ФХЭ, что позволяет оценить  $10Dq \approx 8500 \text{ cm}^{-1}$ .  $C$ -полоса (переходы  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}(t_2^4e^4)$ ) попадает в область трехкомпонентной полосы поглощения собственных дефектов нелегированного  $\text{BSO}$  и не прописывается. Возможные электронные переходы в  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{3+}$  и  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$  сопоставимы с экспериментально выявленными полосами поглощения в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Cu}$  (рис. 1–3, табл. 2).

Аналогичной является ситуация для кристаллов  $\text{BSO}:\text{Ag}$ . Спектр стационарного поглощения не содержит структурированных полос  $d-d$ -переходов. Это обусловлено преимущественным входением серебра

в виде ионов  $\text{Ag}^+$ . В спектре фотоиндуцированного поглощения появляется широкая четырехкомпонентная  $A$ -полоса, которую можно связать с  $d-d$ -переходом в ионах  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^{2+}$  (рис. 1–4).

Анализ спектров  $\alpha_0(h\nu)$ ,  $\alpha^{\text{pi}}(h\nu)$  и  $\Delta\alpha^{\text{PCE}}(h\nu)$  для  $\text{BSO}:\text{Ag}$  и  $\text{BSO}:\text{Cu}$  с учетом усиления или появления одних и ослабления других полос поглощения позволяет предположить, что ФХЭ обусловлен изменением соотношения концентраций разнозарядных  $\text{Ag}$ - или  $\text{Cu}$ -центров окраски в связи с фотоиндуцированным изменением их зарядового состояния. Фотохимические реакции, ответственные за изменения заряда примесных ионов при переходе в метастабильное фотоиндуцированное состояние, реализуются по схемам:  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}-e \rightarrow \text{Cu}_{\text{Bi}}^{3+}$ ;  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^+-e \rightarrow \text{Ag}_{\text{Bi}}^{2+}$ . Зарядовая нейтральность в обоих случаях обеспечивается дырочными центрами  $\text{O}^-$ ; таким образом, за ФХЭ ответственны парные центры:  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}-\text{O}^-$ ,  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^+-\text{O}^-$ . Тот факт, что максимальный ФХЭ наблюдается при возбуждении с  $h\nu_{1\text{max}} = 2.25 \text{ eV}$ , т. е. в области максимума фотопроводимости и „плеча“ поглощения ( $C$ -диапазон), обусловленного собственными дефектами нелегированного  $\text{BSO}$  [28], указывает на участие в фотохимических реакциях этих дефектов и процессов фотопереноса.

В нелегированном  $\text{BSO}$  собственными дефектами, ответственными за поглощение в „плече“, являются антиструктурные ионы  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$  и  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+}$ , которые замещают ионы  $\text{Si}^{4+}$  в кислородных тетраэдрах, а фотохромизм  $\text{BSO}$  обусловлен изменением соотношения между этими центрами в связи с изменением их зарядового состояния по схеме:  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+} + 2e \rightarrow \text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$ . Зарядовая компенсация ионов  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$  обеспечивается дырочными центрами  $\text{O}^-$ ; кроме того, средний заряд  $4+$  дает чередование ионов  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$  и  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+}$  [18]. Обращает на себя внимание усиление ФХЭ в  $C$ -диапазоне в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Cu}$  и его ослабление в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Ag}$ . Это может быть связано с более эффективной компенсацией акцепторами  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^+$  донорных центров  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+}$ , а также с отсутствием вклада в спектры ФХЭ  $d-d$ -переходов в ионах  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^{3+}$ .

## 4. Выводы

1) Получены характерные структурированные спектры оптического поглощения кристаллов  $\text{BSO}:\text{Cu}$  и  $\text{BSO}:\text{Ag}$ , охватывающие область их прозрачности ( $0.5-3.34 \text{ eV}$ ).

2) Показано, что легирование кристаллов  $\text{BSO}$  ионами  $\text{Ag}$  или  $\text{Cu}$  ( $0.1 \text{ mass.}\%$ ) обуславливает смещение реверсивного ФХЭ в красную и ближнюю ИК-области, что представляет интерес для дальнейшей разработки этих кристаллов.

3) В рамках модели микроизоморфизма определено как более вероятное замещение ионами  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в искаженных кислородных октаэдрах.

4) Показано, что спектральные характеристики стационарного и фотоиндуцированного поглощения в кри-

сталлах BSO:Cu и BSO:Ag обусловлены  $d-d$ -переходами в октаэдрически координированных ионах  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{2+}$ ,  $\text{Cu}_{\text{Bi}}^{3+}$  и  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^+$ ,  $\text{Ag}_{\text{Bi}}^{2+}$ , а также переходами с переносом заряда типа лиганд–металл. Предложены схемы изменения зарядового состояния данных ионов, ответственные за ФХЭ.

## Список литературы

- [1] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов. ФТП **37**, 275 (2003).
- [2] Г.Є. Давидюк, Л.В. Булатецька, В.З. Панкевич. RNAOPM. Lutsk–Shatsk Lakes, Volyn, Ukraine (2005). P. 108.
- [3] Г.Є. Давидюк, І.Д. Олексюк, Г.П. Шаварова, Г.П. Горгут. RNAOPM. Lutsk–Shatsk Lakes, Volyn, Ukraine (2005). P. 106.
- [4] M. Ignatovych, V. Holovey, T. Vidoczy, P. Baranyai, A. Kelemen, V. Laguta, O. Chuiko. Functional Mater. **12**, 313 (2005).
- [5] Р.А. Гансеев, А.И. Ряснянский, А.Л. Степанов, Т. Усманов. ФТТ **46**, 341 (2004).
- [6] М.М. Рудка. Всеукраїнський з'їзд „Фізика в Україні“. Тез. и доповідей. Астропринт, Одеса (2005). С. 177.
- [7] С.А. Басун, А.Г. Раздобарин, Л.С. Сочава, D.R. Evans. ФТТ **46**, 253 (2004).
- [8] M.T. Borowiec. SPIE **3178**, 173 (1997).
- [9] В.М. Скориков, В.И. Чмырев, А.В. Егорышева, В.В. Волков. Высококачественные вещества **2**, 81 (1991).
- [10] P. Potera, A. Picuch. Physica B **387**, 392 (2007).
- [11] V. Marinova. Opt. Mater. **15**, 2, 149 (2000).
- [12] Ph.C. Lemaire, M.P. Georges. Opt. Mater. **4**, 6511 (1995).
- [13] H. Marquet, M. Tapiero, J.C. Merle, J.P. Zielinger, J.C. Launay. Opt. Mater. **11**, 53 (1998).
- [14] T.V. Panchenko, S.Yu. Strelets. Cond. Matter Phys. **10**, 289 (2007).
- [15] Д.Г. Федоров. Автореф. канд. дис. Кемерово (2006).
- [16] T.V. Panchenko, S.Yu. Kopylova. Ferroelectrics **322**, 69 (2005).
- [17] Е.И. Леонов, А.Е. Семенов, А.Г. Щербаков. ФТТ **28**, 1590 (1986).
- [18] T.V. Panchenko, N.A. Truseyeva, Yu. Osetsky. Ferroelectrics **129**, 113 (1992).
- [19] В.С. Урусов. Теория изоморфной смесимости. Наука, М. (1977). 251 с.
- [20] Н.Г. Горашенко, Ж.С. Кучук, А.А. Майер, В.А. Балашов. Тез. докл. Шестой Всесоюз. конф. по росту кристаллов. Ч. I. Рост кристаллов. АН АрмССР, Ереван (1985). С. 84.
- [21] Л.А. Резницкий. Неорган. материалы **20**, 855 (1984).
- [22] Б.К. Вайнтшейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. Наука, М. (1979). 355 с.
- [23] V. Chevrier, J.M. Dance, J.C. Launay, R. Berger. J. Mater. Sci. Lett. **15**, 363 (1996).
- [24] А.Н. Платонов. Природа окраски минералов. Наука, думка, Киев (1976). 264 с.
- [25] Shin-ichi Hirako, Ryumyo Onaka. J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 1255 (1982).
- [26] S.V.J. Lakshman, A. Sundarjacob. Phys. Lett. **101** A, 109 (1984).
- [27] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976). 266 с.
- [28] Т.В. Панченко, З.З. Янчук. ФТТ **38**, 3042 (1996).