

- [7] О с ь к и н а Т.Е., Т р е т ь я к о в Ю.Д., С о л д а т о в Е.А. // Сверхпроводимость. Физика, Химия, Техника, 1989. Т. 2. В. 3. С. 24-29.
- [8] С а м с о н о в Г.В. Физико-химические свойства элементов. Киев: Наукова думка, 1965. 807 с.
- [9] С h e n g C.W., R o s e-I n n e s A.C. // Supercond. Sci. Technol. 1988. V. 1. N 3. P. 113-117.
- [10] Г а с п а р о в В.А., Д и т е А.Ф., О в ч и н н и - к о в И.М. и др. // Сверхпроводимость. Физика, Химия, Техника. 1989. Т. 2. В. 2. С. 13-19.

Поступило в Редакцию  
15 апреля 1989 г.

В окончательной редакции  
21 июля 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 20

26 октября 1989 г.

06.3

#### ФОТОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ

В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ  $Bi_{12}SiO_{20}$

Т.В. П а н ч е н к о, Ю.Г. О с е ц к и й

Фоточувствительные электрооптические кристаллы  $Bi_{12}SiO_{20}$  ( $BSO$ ) эффективно используются в качестве реверсивных сред в устройствах голографии [1]. Согласно [2], запись и хранение информации обеспечивают фотохромный эффект (ФХЭ). При комнатной температуре ФХЭ чистых кристаллов  $BSO$  очень слаб. В [3] показано, что легирование кристаллов  $BSO$  ионами  $Mn$  и  $Cr$  усиливает ФХЭ, однако в [4] они не был обнаружен. Очевидно, условия существования ФХЭ зависят не только от вида примеси, но и от степени легирования, однако возможность оптимизации характеристик ФХЭ кристаллов  $BSO$  путем легирования различными ионами переходных металлов не изучалась.

В данной работе представлены сравнительные характеристики ФХЭ кристаллов  $BSO$ , легированных ионами  $Mn$ ,  $Cr$  и  $Fe$  ( $BSO : Mn$ ,  $BSO : Cr$ ,  $BSO : Fe$  соответственно).

Кристаллы выращивались методом Чохральского. Оптически однородные, не содержащие видимых включений и напряженных областей при контроле поляризационно-оптическим методом под микроскопом кристаллы  $BSO : Mn$ ,  $BSO : Cr$  и  $BSO : Fe$  были получены при содержании примеси в шихте в количестве  $3 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$ – $2,7 \cdot 10^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1}$  мас% соответственно. Технология выращивания всех кристаллов идентична описанной в [5]. Следует

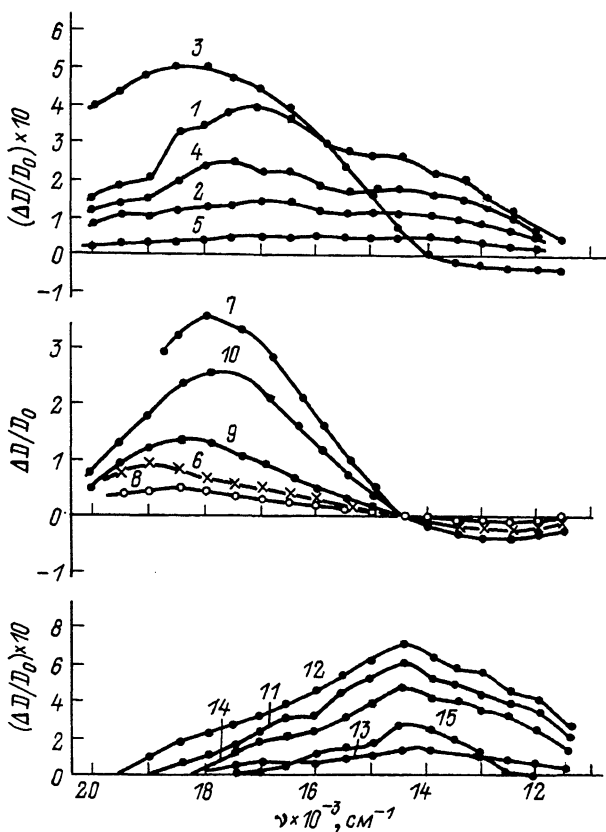


Рис. 1. Спектральные зависимости относительного изменения оптической плотности фотоиндуцированных центров окраски чистых кристаллов  $BSO$  (1); кристаллов  $BSO:Fe$  (2-4) при содержании  $Fe$   $5 \cdot 10^{-3}$  (2),  $5 \cdot 10^{-2}$  (3) и  $2 \cdot 10^{-1}$  (4) мас%; кристаллов  $BSO:Mn$  (6-8) при содержании  $Mn$   $3 \cdot 10^{-2}$  (6),  $8 \cdot 10^{-2}$  (7) и  $2 \cdot 10^{-1}$  (8) мас%; кристаллов  $BSO:Cr$  (11-13) при содержании  $Cr$   $6 \cdot 10^{-4}$  (11),  $2 \cdot 10^{-3}$  (12) и  $5 \cdot 10^{-3}$  (13) мас%; после 10 мин освещения светом с  $\lambda \geq 600$  нм (5, 9, 14) и после хранения в темноте в течение 70 ч (10, 15) кристаллов  $BSO:Fe$  (5),  $BSO:Mn$  (9, 10) и  $BSO:Cr$  (14, 15), содержащих  $Fe$ ,  $Mn$  и  $Cr$  в количестве  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $8 \cdot 10^{-2}$  и  $2 \cdot 10^{-3}$  мас% соответственно.

отметить, что замена ионов  $^{56}\text{Fe}$  изотопами  $^{57}\text{Fe}$  позволяет несколько улучшить оптическую однородность кристаллов  $\text{BSO}:\text{Fe}$ .

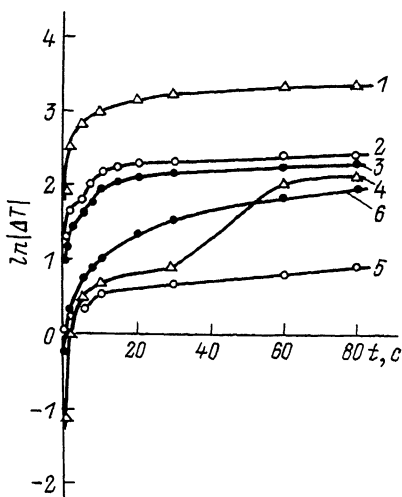
Образцы приготавливались в виде полированных пластин размерами  $10 \times 10 \times (4 \pm 6)$  мм<sup>3</sup>, вырезанных перпендикулярно направлению  $[001]$ . ФХЭ наблюдался при комнатной температуре, при освещении кристаллов светом галогенной лампы типа  $\text{HPLA}$  мощностью 600 Вт. через светофильтр с  $\lambda = 430$  нм, обесцвечивание (стирание информации) достигалось с помощью освещения через пороговый светофильтр с  $\lambda \geq 600$  нм или прогрева до 500 К. Спектры оптического пропускания  $T(\nu)$  и оптической плотности  $D(\nu)$  записывались на двухлучевом спектрофотометре  $\text{Specord M40}$  в диапазоне  $26\,000\text{--}11\,000$  см<sup>-1</sup>.

ФХЭ и обесцвечивание будем характеризовать спектральной зависимостью относительного фотоиндуцированного изменения оптической плотности  $\Delta D / D_0 = f(\nu)$ , где  $\Delta D = D_{\varphi} - D_0$ , и зависимостью  $\ln|\Delta T| = f(t)$  абсолютного контраста  $\Delta T = T_{\varphi} - T_0$  от времени  $t$  (дозы) экспозиции, где  $D_0$ ,  $T_0$  и  $D_{\varphi}$ ,  $T_{\varphi}$  — оптическая плотность и пропускание до и после фотоактивации соответственно. Перед измерениями все образцы отжигались в темноте при 500 К на воздухе.

Полученные спектральные зависимости представлены на рис. 1. По сравнению с ФХЭ в чистых кристаллах  $\text{BSO}$  фотоиндуцированные центры окраски в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Mn}$  дают значительно более интенсивную полосу дополнительного поглощения в диапазоне  $20\,000\text{--}15\,000$  см<sup>-1</sup>, а также полосу просветления в диапазоне  $14\,000\text{--}12\,000$  см<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 7), в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Cr}$  наблюдаются полосы фотоиндуцированного поглощения в области  $18\,000\text{--}12\,000$  см<sup>-1</sup>, перекрывающей спектральный диапазон полосы просветления кристаллов  $\text{BSO}:\text{Mn}$  (рис. 1, кривая 12). Спектральные положения основных полос фотоиндуцированного поглощения чистых кристаллов  $\text{BSO}$  и кристаллов  $\text{BSO}:\text{Fe}$  при содержании  $\text{Fe}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  мас% совпадают (рис. 1, кривые 1, 2). Это позволяет предположить, что ФХЭ кристаллов  $\text{BSO}$  обусловлен присутствием неконтролируемой примеси  $\text{Fe}$ . Однако при увеличении содержания  $\text{Fe}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  мас% резко возрастает интенсивность полосы поглощения с  $\nu_{\text{max}} = 18\,500$  см<sup>-1</sup> и появляется полоса просветления в области  $\nu \leq 14\,000$  см<sup>-1</sup>, аналогично тому как это имеет место в кристаллах  $\text{BSO}:\text{Mn}$  (рис. 1, кривая 3). Полоса поглощения, обусловленная переносом заряда  $O^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , для большинства железосодержащих минералов весьма чувствительна к изменению концентрации  $\text{Fe}$ . Появление полос просветления у кристаллов  $\text{BSO}:\text{Fe}$  и  $\text{BSO}:\text{Mn}$  свидетельствует о близости механизмов фотогенерации центров окраски (см., например, перенос заряда по типу металл-металл).

Большая ширина и структурированность полос фотоиндуцированного поглощения легированных кристаллов могут быть обусловлены присутствием разнозарядных ионов переходных металлов, занимающих позиции  $\text{Bi}^{3+}$  и (или)  $\text{Si}^{4+}$  и изменяющих свою валентность под действием света.

Рис. 2. Кинетика окрашивания (1-3) и обесцвечивания (4-6) при  $\nu = 15\ 800\ \text{см}^{-1}$  кристаллов  $BSO:Mn$  (1, 4),  $BSO:Cr$  (2, 5) и  $BSO:Fe$  (3, 6), содержащих  $Mn$ ,  $Cr$  и  $Fe$  в количестве  $8 \cdot 10^{-2}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  мас% соответственно.



Варьирование содержания легирующей примеси выявило концентрационные зависимости ФХЭ. С ростом концентрации примеси в пределах  $3 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$ – $8 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  мас% в кристаллах

$BSO:Mn$ ,  $BSO:Cr$ ,  $BSO:Fe$

соответственно ФХЭ растет, однако дальнейшее увеличение содержания примеси ведет к снижению эффективности накопления центров окраски (рис. 1). Это может быть обусловлено образованием примесно-вакансионных комплексов дефектов с иным механизмом взаимодействия со светом.

Кинетические зависимости ФХЭ  $\ln|\Delta T| = f(t)$  всех исследованных кристаллов однотипны и свидетельствуют о наличии быстрой и медленной компонент окрашивания, т.е. о двухстадийности процессов образования фотоиндуцированных центров окраски, включающих в себя образование дефектов-предшественников (рис. 2, кривые 1-3).

Процессы обесцвечивания при стирании записанной информации красным светом для кристаллов, легированных различными ионами, существенно различны. Так, для кристаллов  $BSO:Fe$  обесцвечивание практически полное, для  $BSO:Mn$  стирается большая часть информации в полосе  $20\ 000$ – $16\ 000\ \text{см}^{-1}$ , в то время как интенсивность полосы просветления в области  $14\ 000$ – $12\ 000\ \text{см}^{-1}$  остается неизменной. В кристаллах  $BSO:Cr$  большая часть записанной информации сохраняется (рис. 1, кривые 5, 9, 14). Обесцвечивание при красной засветке для всех исследованных кристаллов осуществляется в несколько стадий. Особенно сложен этот процесс протекает в кристаллах  $BSO:Mn$ , где проявляется кумулятивный эффект: после накопления определенной дозы облучения резко стирается большая часть записанной информации (рис. 2, кривые 4-6).

Эффективность хранения информации также существенно зависит от сортамента легирующих ионов. Наилучшим образом проявляют себя кристаллы  $BSO:Mn$  и  $BSO:Fe$ . После 70 ч хранения в темноте при комнатной температуре их спектральные зависимости относительного изменения оптической плотности близки к исходным, в то время как кристаллы  $BSO:Cr$  практически не хранят записанную информацию (рис. 1, кривые 10, 15).

Интересно, отметить, что обесцвечивание для всех исследованных кристаллов не сопровождалось появлением новых центров окраски или увеличением фонового поглощения.

Таким образом, легирование кристаллов  $B50$  ионами переходных металлов позволяет улучшить и в широких пределах варьировать их фотохромные свойства в зависимости от сортамента примеси.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. Л.: Наука, 1983.
- [2] Гусев В.А., Детиненко В.А., Соколов А.П. // Автометрия. 1983. № 1. С. 34.
- [3] Wardzynski W., Lukasiewicz T., Zmija J. // Opt. Commun. 1979. V. 30. P. 203.
- [4] Шилова М.В., Черткова Л.В., Орлов В.М., Колосов Е.Е. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1984. Т. 20. С. 541.
- [5] Паиченко Т.В., Кудзин А.Ю., Костюк В.Х. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т. 19. С. 1144.

Поступило в Редакцию  
30 мая 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 20

26 октября 1989 г.

05.4; 11

#### ИЗМЕРЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $YBa_2Cu_3O_{7-8}$

Ю.С. Ведула, В.Г. Месяц,  
В.В. Поплавский, С.И. Шкуратов

Изучение работы выхода новых высокотемпературных оксидных сверхпроводников представляет интерес в связи с тем, что это одна из важнейших энергетических характеристик поверхности, связанная со свойствами, характеризующими термодинамическую устойчивость кристаллической структуры и энергию межатомного взаимодействия в ней. Вместе с тем знание работы выхода необходимо для использования новых сверхпроводящих материалов в электрофизических устройствах.

Исследуемые образцы  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  изготавливались по стандартной керамической технологии с использованием реактивов  $Y_2O_3$ ,