

# Влияние рентгеновского излучения на оптические свойства фоторефрактивных кристаллов силиката висмута

© В.Т. Аванесян, И.В. Писковатскова, В.М. Стожаров

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 марта 2019 г.

В окончательной редакции 5 апреля 2019 г.

Принята к публикации 8 апреля 2019 г.

Представлены результаты исследования спектров оптического поглощения в монокристаллах силиката висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Определены ширина запрещенной зоны и характеристическая энергия Урбаха. Установлено влияние предварительного рентгеновского облучения на поведение экспериментальных спектральных зависимостей и значения характеристических параметров, обусловленное дефектной структурой силиката висмута.

**Ключевые слова:** силикат висмута, силленит, спектральная зависимость, оптическое поглощение, рентгеновское излучение.

DOI: 10.21883/FTP.2019.08.47992.9115

## 1. Введение

Интерес к нецентросимметричным кубическим кристаллам силиката висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) связан с их высокой чувствительностью к оптическому излучению, которая проявляется в фотопроводимости, фоторефрактивном и фотохромном эффектах [1]. Благодаря уникальному сочетанию величины и скорости фотоотклика, а также возможности изготовления кристаллических образцов различной ориентации с необходимыми размерами указанные материалы силленитной группы типа  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (M — Si, Ge, Ti) широко используются в динамической голографии [2,3]. На процесс поглощения электромагнитного излучения кристаллом значительное влияние оказывает существование структурных дефектных центров, приводящее к формированию локальных энергетических уровней в запрещенной зоне и обуславливающее особенности оптических, электрических и других свойств нелегированных кристаллов силленитов. Присутствием локальных состояний, в частности, объясняется наличие у указанных материалов фоторефрактивных и фотохромных свойств.

Одним из методов повышения фоторефрактивной чувствительности кристаллов силленитной группы является рентгеновское облучение исследуемых образцов [4]. Воздействие рентгеновского излучения может приводить к нарушению стехиометрии, к изменениям в распределении и структуре дефектов в кристаллах, что в свою очередь оказывает существенное влияние на характер оптического поглощения материала. К настоящему времени проблемы, связанные с природой и энергетическими параметрами центров в кристаллах силленитной структуры, ответственных за оптические свойства в области края фундаментального поглощения, не получили решения.

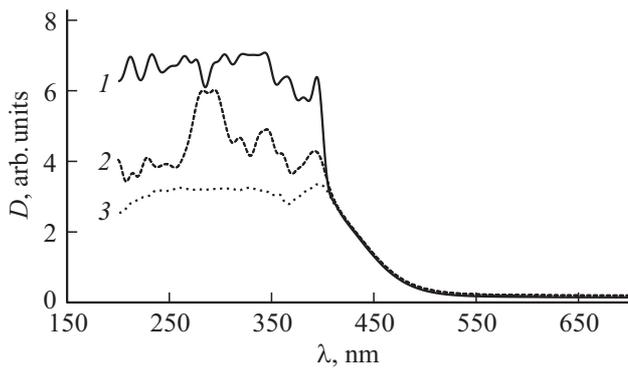
В настоящей работе исследовалось влияние предварительного рентгеновского облучения на оптические характеристики образцов фоторефрактивных кристаллов BSO при различном времени облучения.

## 2. Эксперимент

Образцами для исследования являлись кристаллы, выращенные методом Чохральского, которые представляли собой оптически полированные пластины желтого цвета толщиной  $d = 0.75\text{--}1$  мм. При использовании однолучевого спектрофотометра СФ-56 регистрировались спектры оптической плотности монокристаллов с шагом 1 нм в диапазоне длин волн  $\lambda = 200\text{--}1000$  нм. С применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 проводилось предварительное облучение образцов кристаллов жестким излучением на линии  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  при значении энергии рентгеновского кванта, равном 8.047 эВ. Все измерения проводились при температуре  $T = 293$  К.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены спектральные зависимости оптической плотности  $D(\lambda)$  исследуемых кристаллов BSO, полученные до и после процесса рентгеновского облучения в течение 30 и 90 мин соответственно. В спектрах  $D(\lambda)$  можно выделить два участка: фундаментального и слабого поглощения, на котором функция имеет экспоненциальный характер. Зависимость, полученная без предварительного рентгеновского облучения, характеризуется резким уменьшением значения оптической плотности  $D$  в области длин волн  $400 < \lambda < 500$  нм. Как следует из полученных данных, максимальная оптическая плотность в исследуемых кристаллах наблюдается в ультрафиолетовой области спектра.



**Рис. 1.** Спектральная зависимость оптической плотности  $D(\lambda)$  кристаллов BSO: 1 — в отсутствие рентгеновского облучения; 2, 3 — при облучении в течение 30 и 90 мин соответственно.

При воздействии рентгеновского излучения на исследуемый кристалл имеет место уменьшение параметра  $D$  в области, предшествующей краю фундаментального поглощения. Увеличение времени воздействия рентгеновского излучения приводит к снижению оптической плотности.

С учетом известных соотношений связь между коэффициентом поглощения  $\alpha$  и оптической плотностью  $D$  определяется выражением

$$\alpha = 2.3D/d, \quad (1)$$

где  $d$  — толщина образца кристалла.

Для определения ширины запрещенной зоны обычно используется область фундаментального поглощения, соответствующая электронным переходам зона-зона, в которой спектральная зависимость коэффициента поглощения определяется формулой Тауца [5]

$$(\alpha h\nu)^{1/m} = A(h\nu - E_g), \quad (2)$$

$\alpha$  — коэффициент поглощения,  $h$  — энергия падающих фотонов ( $\nu$  — частота оптического излучения),  $A$  — постоянная, зависящая от природы оптических переходов,  $E_g$  — оптическая ширина запрещенной зоны,  $m$  определяется типом перехода, зависящим от структуры материала. Для прямозонной структуры исследуемого полупроводника доминирующими должны быть переходы, соответствующие  $m = 1/2$ .

Таким образом, спектральная зависимость коэффициента поглощения для прямых разрешенных переходов описывается формулой

$$\alpha = [A(h\nu - E_g)]^{1/2}/h\nu. \quad (3)$$

Экстраполяция линейного участка спектра края поглощения в виде функции  $\alpha^2(h\nu)$  к оси  $h\nu$  (рис. 2) позволяет найти значение оптической ширины запрещенной зоны полупроводника как длину отрезка, отсекаемого на оси энергий. Предварительное воздействие рентгеновского излучения в течение 30 мин приводит к уменьшению

оптической ширины запрещенной зоны с 3.05 до 2.95 эВ. При времени облучения 90 мин значение  $E_g$  уменьшилось до 2.85 эВ.

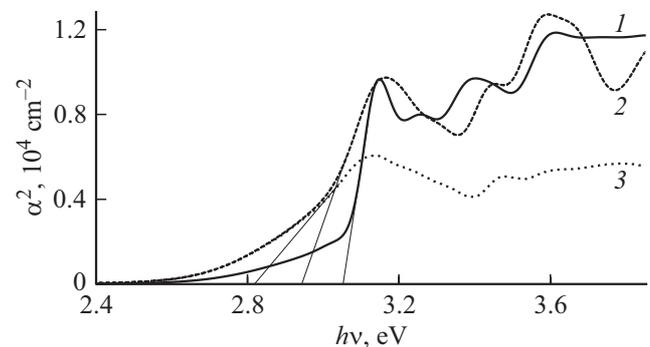
Область энергий  $E_g$ , в которой возможно поглощение оптического излучения, получила название „хвоста“ Урбаха (Urbach tail). На этом участке зависимость  $\alpha(h\nu)$  отвечает экспоненциальному характеру изменения и подчиняется правилу [6]

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp[(h\nu - E_g)/E_U], \quad (5)$$

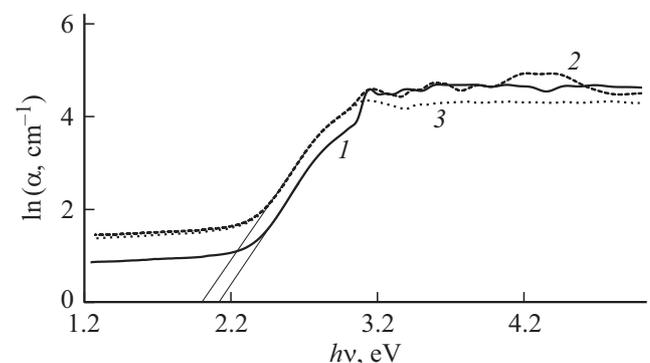
где  $\alpha_0$  — константа,  $E_U$  — так называемая характеристическая энергия Урбаха, которая определяется как отсечка при экстраполяции линейной части зависимости  $\ln(\alpha) = f(h\nu)$  (рис. 3) на ось энергий. Формирование „урбаховского хвоста“, в частности в кристаллических материалах, может быть обусловлено наличием разупорядочения в ближнем порядке при флуктуации значений постоянной решетки и углов между связями [7,8].

Найденное значение параметра  $E_U$  после предварительного рентгеновского облучения в течение 30 мин уменьшилось с 2.25 до 2.15 эВ и осталось неизменным при увеличении времени облучения до 90 мин.

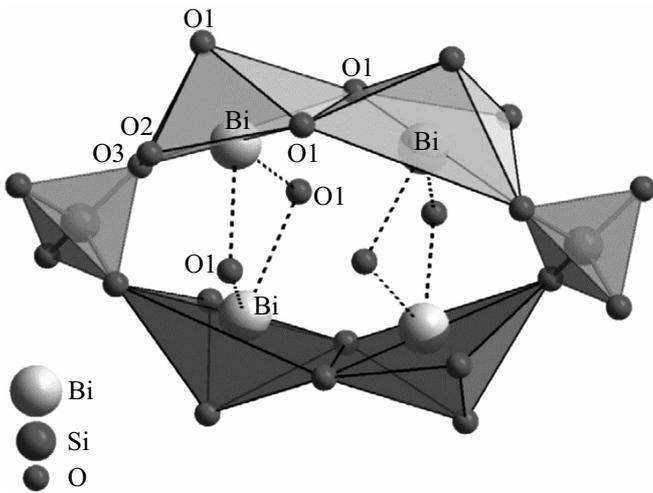
Изучение спектральных зависимостей оптического поглощения полупроводника, кристаллическая решетка



**Рис. 2.** Зависимость  $\alpha^2(h\nu)$  кристаллов BSO: 1 — в отсутствие рентгеновского облучения; 2, 3 — при облучении в течение 30 и 90 мин соответственно.



**Рис. 3.** Зависимость  $\ln \alpha(h\nu)$  кристаллов BSO: 1 — в отсутствие рентгеновского облучения; 2, 3 — при облучении в течение 30 и 90 мин соответственно.



**Рис. 4.** Образование полости в структуре BSO с локализованными неподеленными электронными парами при объединении октаэдра  $\text{BiO}_5$  и тетраэдра  $\text{SiO}_4$  [11].

которого включает структурные дефекты, является одним из эффективных методов, позволяющих установить корреляцию между особенностями строения и оптическими свойствами кристалла. Энергию  $E_U$ , как известно, определяет поглощение электронами на ловушках в запрещенной зоне, появление которых вызвано присутствием структурных дефектов, формирующих „хвосты“ валентной зоны и зоны проводимости и оказывающих влияние на распределение потенциала кристаллической решетки.

Формирование собственных дефектных центров, преобладающих в кристаллической решетке BSO, связано с изоморфизмом ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  в тетраэдрах  $\text{SiO}_4$  [9] (рис. 4), в котором принимает участие стереохимически активная электронная одиночная пара  $6s^2$  иона  $\text{Bi}^{3+}$  [10]. Эти пары принадлежат комплексам  $\text{BiO}_7$  и расположены в полостях, образованных четырьмя пирамидами  $\text{BiO}_5$  неправильной формы и двумя правильными тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ . Антиструктурные ионы ( $\text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$ ) и ( $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+}$ ) замещают ионы  $\text{Si}^{4+}$  в кислородных тетраэдрах, образуя дефекты  $\text{BiSiO}_4$  и  $\text{BiSiO}_3$  соответственно. Указанные группы дефектов обуславливают наличие в кристаллах силленитов спектра локальных состояний вблизи уровня Ферми, по которым осуществляется перенос (перезарядка) носителей заряда в процессе оптического возбуждения.

В процессе рентгеновского облучения исследуемых кристаллов вероятным является искажение октаэдров  $\text{BiO}_5$ , полиэдров  $\text{BiO}_7$  и тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , что приводит к формированию дополнительного числа глубоких и мелких локальных состояний в запрещенной зоне. Возникновение метастабильных радиационных локальных центров в процессе рентгеновского облучения и последующая их оптическая перезарядка под действием вторичных электронов вызывают локальные изменения

краев энергетических зон полупроводника и соответственно флуктуации ширины запрещенной зоны [11].

В процессе расшифровки данных, полученных с помощью дифрактометра ДРОН-7, было установлено блочное строение, полиморфизм кубической структуры исследуемого силленита и некоторое изменение постоянной решетки после предварительной рентгеновской обработки образцов. Средний размер блоков рассчитывался с применением формулы Селякова–Шеррера [12]:

$$d = K\lambda / (\beta \cos \theta), \quad (6)$$

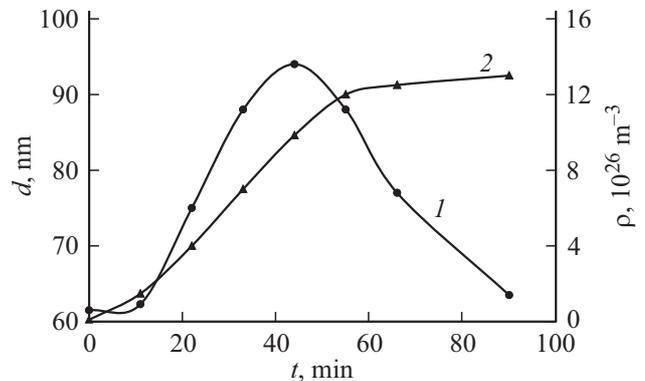
где  $K$  — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера),  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  — ширина рефлекса на полувысоте пика и  $\theta$  — угол дифракции рентгеновских лучей. Зависимость размера блоков  $d$  от длительности облучения образцов представлена на рис. 5 (кривая 1).

Наличие структурных элементов (блоков) предполагает вероятность существования краевых дислокаций различного типа за счет возникновения значительных механических напряжений и, таким образом, представляет собой дополнительный источник дефектообразования в кристалле BSO. Плотность дислокаций, т.е. число линий дислокаций, пересекающих единичную площадку в кристалле, расположенную под определенным углом, является тензором второго ранга и для кубической решетки может быть рассчитана по формуле [13]

$$\rho = [3\eta g \varepsilon^2 / (d^2 b^2 F)]^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\eta$  — фактор формы, составляющий для дифрактометра ДРОН-7 значение  $\eta = 0.6$ ,  $\varepsilon$  — относительная деформация,  $b = a/\sqrt{2}$  — вектор Бюргерса ( $a$  — постоянная решетки),  $g$  — коэффициент, зависящий от формы распределения, описывающего профиль пика и рассчитываемый с применением программного обеспечения установки ДРОН-7,  $F$  — параметр взаимодействия между дислокациями,  $n$  — число дислокаций в блоке (при отсутствии полигонизации  $F = n$ ).

Длительность рентгеновского облучения может оказывать существенное влияние также на плотность дислокаций (рис. 5, кривая 2). При этом перестройка блоков,



**Рис. 5.** Зависимость размера блоков (1) и плотности дислокаций (2) от времени рентгеновского облучения кристаллов BSO.

которые отличаются в выбранном направлении своим значением межплоскостного расстояния, в процессе облучения может приводить как к их слиянию для малых времен облучения, так и к дроблению при повышенной плотности дислокаций с увеличением значения указанного времени.

#### 4. Заключение

На основе экспериментальных данных получены спектральные зависимости оптического поглощения кристаллов силиката висмута. Анализ экспериментальных результатов позволил определить ширину запрещенной зоны и характеристическую энергию Урбаха. Установлено влияние длительности процесса предварительного рентгеновского облучения исследуемых образцов кристаллов BSO на характер поведения спектральных кривых и значения энергетических параметров. Комплексные ионы висмута  $\text{BiO}_7$ , связанные с вакансиями кремния, являются одним из основных структурных образований силиката висмута, обуславливающих оптическое поглощение вблизи края фундаментального поглощения в видимой области спектра. В процессе рентгеноструктурного анализа установлен дополнительный источник дефектообразования, а именно изменение геометрии блочной структуры образца  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и плотности дислокаций в процессе рентгеновского облучения, что в свою очередь может приводить к варьированию значения характеристической энергии Урбаха.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев, С.И. Деменко. *Фотоиндуцированные явления в силленитах* (Новосибирск, Наука, 1990).
- [2] М.П. Петров, С.И. Степанов, А.В. Хоменко. *Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике* (СПб., Наука, 1992).
- [3] M.G. Kisteneva, A.S. Akrestina, S.M. Shandarov, S.V. Smirnov. *J. Holography Speckle*, **5**, 280 (2009).
- [4] Ig. Dementiev, E. Maximov, E. Pocotilov, L. Tarakanova. *J. Moldavian J. Phys. Sci.*, **4** (1), 54 (2005).
- [5] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi*, **15**, 627 (1966).
- [6] F. Urbach. *Phys. Rev.*, **92**, 1324 (1953).
- [7] Г.Я. Клява. *ФТТ*, **27** (5), 1350 (1985).
- [8] П.Г. Петросян, Л.Н. Григорян. *ЖТФ*, **87** (3), 443 (2017).
- [9] В.Т. Аванесян, К.И. Пайма, В.М. Стожаров. *ФТТ*, **59** (6), 1056 (2017).
- [10] В.Т. Аванесян, Н.М. Абрамова. *ФТТ*, **57** (6), 1084 (2015).
- [11] L. Wiehl, A. Friedrich, E. Haussühl, W. Morgenroth, A. Grzechnik, K. Friese, B. Winkler, K. Refson, V. Milman. *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 505401 (2010).
- [12] В.Б. Вайнштейн, Л.М. Инденбом, В.М. Фридкин. *Современная кристаллография* (М., Наука, 1979).
- [13] С.К. De, N.K. Mishra. *Indian J. Phys.*, **71**, 530 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Effect of X-ray radiation on optical properties of bismuth silicate photorefractive crystals

V.T. Avanesyan, I.V. Piskovatskova, V.M. Stozharov

Herzen State Pedagogical University of Russia,  
191186 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results of the study of optical absorption spectra bismuth silicate ( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ) in single crystals are presented. The energy gap width and the characteristic Urbach energy are determined. The effect of preliminary x-ray on the behavior of the experimental spectral dependences and the characteristic parameters values due to the bismuth silicate defect structure is established.