

02

## Дифференциальные характеристики спектров оптического пропускания кристаллов класса силленитов

© Т.А. Журин, Е.С. Сим, В.Г. Дю, М.Г. Кистенева, С.М. Шандаров

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
634050 Томск, Россия

e-mail: timoxazh1@gmail.com

Поступила в редакцию 15.03.2020 г.

В окончательной редакции 15.05.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Представлены результаты сравнительного анализа дифференциальных характеристик измеренного экспериментально спектра оптического пропускания монокристаллического образца  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с результатами расчета спектральных зависимостей фурье-компонент в его временном разложении при гармонической модуляции зондирующего излучения по длине волны.

**Ключевые слова:** германат висмута, оптическое пропускание, дифференциальные характеристики, численное моделирование.

DOI: 10.21883/OS.2020.09.49861.91-20

### Введение

Кристаллы класса силленитов  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ ), обладающие фотопроводящими, фоторефрактивными и фотохромными свойствами, являются привлекательными материалами для исследования эффектов взаимодействия и самовоздействия световых пучков и реализации устройств фоторефрактивной нелинейной оптики и динамической голографии [1–16]. Эти фоточувствительные свойства связываются с дефектными центрами, энергетические уровни которых расположены в запрещенной зоне. Фотопроводимость в силленитах обеспечивается возбуждением с дефектов донорного типа электронов в зону проводимости, а их дрейф и захват на ловушечные центры приводит к фотоиндуцированному перераспределению зарядов, сопровождающемуся вследствие линейного электрооптического эффекта возмущениями показателя преломления, т.е. к фоторефрактивному эффекту [1,4–7]. Различия в сечениях фотоионизации доноров и ловушек, захвативших электроны, обуславливает фотохромные изменения спектра оптического поглощения, особенно заметные для кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  [2,3,7,17]. В этих кристаллах обнаружен также вклад в оптическое поглощение, зависящий от внешних воздействий, таких как температурный отжиг и оптическая засветка, и связанный с внутрицентровыми переходами [17,18]. Описание наблюдаемых спектральных зависимостей оптического поглощения в монокристаллических образцах силленитов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Al}$ , принимающее во внимание вклады в него как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с донорных центров, так и внутрицентровых переходов [17], показало близость параметров последних для этих кристаллов. Предположительно, такие внутрицентровые переходы

имеют общую природу и происходят между уровнями структурных дефектов, связанными с ионами висмута, к которым, как к возможным центрам люминесценции в стеклах и монокристаллах, проявляется значительный интерес [19].

Определение типов дефектных центров и измерение их параметров в силленитах прямыми методами затруднено тем, что оптические спектры этих кристаллов характеризуются широкими перекрывающимися полосами поглощения. Идентификация дефектных центров, вносящих вклад в примесное оптическое поглощение, возможна при использовании метода модуляционной (дифференциальной) спектроскопии [20,21], основанного на анализе временного спектра отклика среды на малые гармонические возмущения длины волны входного сигнала ( $\lambda$ -модуляция). Экспериментальные исследования методом  $\lambda$ -модуляционной спектроскопии образцов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Fe}$  позволили, например, определить положение примесных уровней в запрещенной зоне данного кристалла [22]. Проведенное в [23] численное моделирование временных зависимостей коэффициента пропускания образца  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  при гармонической модуляции возбуждающего излучения по длине волны (с использованием модели оптического поглощения [17]) продемонстрировало возможность идентификации методом  $\lambda$ -модуляции внутрицентровых переходов в диапазоне 640–1000 nm, где вклад в поглощение фотовозбуждения электронов с донорных центров относительно невелик.

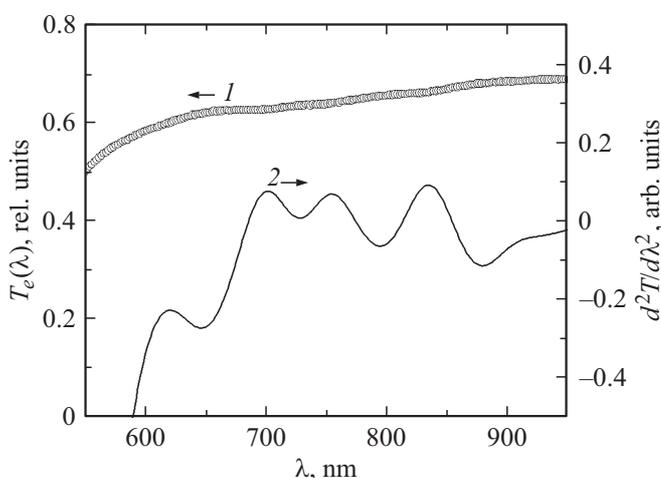
Целью настоящей работы является сравнительный анализ дифференциальных характеристик полученного экспериментально спектра оптического пропускания монокристаллического образца  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с результатами расчета спектральных зависимостей фурье-компонент в его временном разложении при гармонической модуля-

ции зондирующего излучения по длине волны, проведенного в рамках модели примесного поглощения [17].

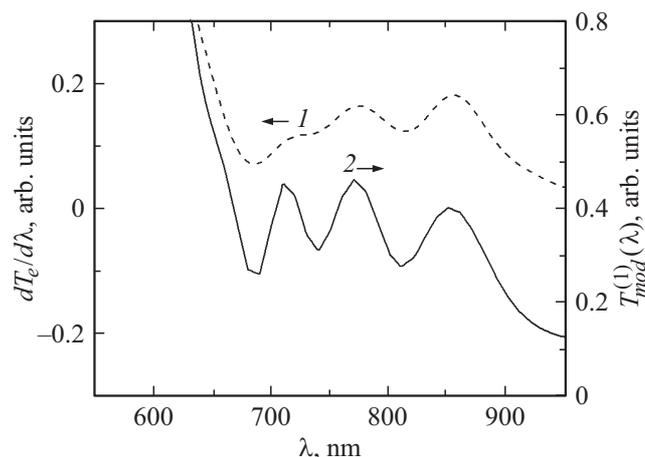
### Методика эксперимента и численного моделирования

В экспериментах по исследованию спектральной зависимости коэффициента пропускания  $T_e(\lambda)$  использовался плоскопараллельный монокристаллический образец  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) с толщиной  $d = 10.5 \text{ mm}$ , который имел оптически полированные грани с ориентацией (100). Измерения проводились с помощью спектрофотометра СФ-56 в диапазоне 570–950 nm при комнатной температуре. Полученный спектр пропускания  $T_e(\lambda)$  исследованного образца BGO представлен точками на рис. 1 (зависимость 1). Исходные экспериментальные данные для  $T_e(\lambda)$  сглаживались с помощью встроенной в программу MathCad функции ksmooth и далее подвергались дифференцированию, результаты которого для  $dT_e/d\lambda$ , показаны штриховой кривой 1 на рис. 2. Вторая производная коэффициента пропускания  $d^2T_e/d\lambda^2$ , представленная кривой 2 на рис. 1, имеет характерные максимумы на длинах волн  $\lambda = 619, 701, 755$  и  $835 \text{ nm}$ .

В случае гармонического закона  $\lambda$ -модуляции зондирующего излучения с частотой  $f$  амплитуда второй гармоники  $T_m^{(2f)}(\lambda_0)$  временного спектра в прошедшем образце световом пучке на частоте  $2f$  пропорциональна второй производной коэффициента пропускания  $d^2T/d\lambda^2$ . Поэтому для определения спектрального положения полос поглощения, соответствующих внутрицентровым переходам в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , в работе [23] использовался расчет зависимости амплитуды второй гармоники  $T_m^{(2f)}(\lambda_0)$  от центральной длины волны зондирующего пучка  $\lambda_0$ . Реализация данной методики для исследуемого образца BGO осуществлялась аппроксимацией спектра его показателя поглощения  $k(\lambda)$ ,



**Рис. 1.** Экспериментальная спектральная зависимость коэффициента пропускания  $T_e(\lambda)$  (1) и спектральная зависимость его второй производной  $d^2T_e/d\lambda^2$  (2) для кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .



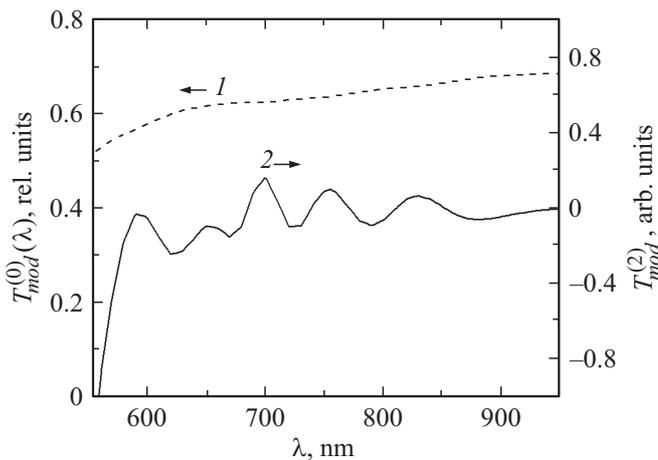
**Рис. 2.** Спектральные зависимости первой производной  $dT_e/d\lambda$  (1) и амплитуды первой фурье-гармоники  $T_{\text{mod}}^{(1)}(\lambda_0)$  (2) оптического пропускания для кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в режиме гармонической  $\lambda$ -модуляции зондирующего пучка с амплитудой  $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ .

рассчитываемого из экспериментальных значений для коэффициента пропускания  $T_e(\lambda)$  (зависимость 1 на рис. 1), с использованием подхода, описанного в [17]. Процесс аппроксимации потребовал учета четырех внутрицентровых переходов с гауссовой формой частотной зависимости и с максимумами на длинах волн  $\lambda_m^{ic} = 645, 700, 754$  и  $827 \text{ nm}$ . Далее из спектра  $k(\lambda)$ , являющегося непрерывной функцией, вычислялась временная зависимость коэффициента пропускания плоскопараллельного образца для случая гармонической  $\lambda$ -модуляции зондирующего пучка с амплитудой  $\Delta\lambda$  и центральной длиной волны  $\lambda_0$  [23]:

$$T_{\text{mod}}(\lambda_0, t) = \frac{[1 - R(\lambda_0, t)]^2 \exp[-k(\lambda_0, t)d]}{1 - R^2(\lambda_0, t) \exp[-2k(\lambda_0, t)d]}, \quad (1)$$

где  $R(\lambda_0, t)$  — френелевский коэффициент отражения от граней образца по интенсивности при нормальном падении светового пучка.

Временные зависимости  $T_{\text{mod}}(\lambda_0, t)$  рассчитывались для  $\lambda_0$ , изменяющейся в спектральном диапазоне от 570 до 950 nm, при значении амплитуды модуляции  $\Delta\lambda = 10 \text{ nm}$ . Далее они аппроксимировались разложением в ряд Фурье, содержащим постоянную составляющую  $T_{\text{mod}}^{(0)}(\lambda_0)$  и четыре гармоники частоты модуляции с частотами  $nf$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) и соответствующими амплитудами  $T_{\text{mod}}^{(n)}(\lambda_0)$ , с использованием метода наименьших квадратов. Спектральные зависимости для амплитуд  $T_{\text{mod}}^{(0)}(\lambda_0)$  и  $T_{\text{mod}}^{(2)}(\lambda_0)$  представлены на рис. 3 кривыми 1 и 2 соответственно, а зависимость  $T_{\text{mod}}^{(1)}(\lambda_0)$  показана на рис. 2 сплошной кривой 2. Характерно, что на кривой 2 на рис. 3 максимумы для амплитуды второй гармоники имеют место при  $\lambda_0 = 594, 653, 699, 754$  и  $829 \text{ nm}$ .



**Рис. 3.** Спектральные зависимости для амплитуд фурье-гармоник оптического пропускания кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$   $T_{\text{mod}}^{(0)}(\lambda_0)$  (1) и  $T_{\text{mod}}^{(2)}(\lambda_0)$  (2) в режиме гармонической  $\lambda$ -модуляции зондирующего пучка с амплитудой  $\Delta\lambda = 10$  nm.

## Обсуждение результатов

Экспериментальная зависимость  $I$  для коэффициента пропускания  $T_e(\lambda)$  исследуемого образца BGO на рис. 1 является достаточно гладкой, а присутствующие на ней плавные отклонения от монотонного поведения не позволяют идентифицировать структурные особенности, обусловленные вкладами центров, различающихся по типу и спектральному положению максимумов поглощения. Однако на спектральной зависимости первой производной коэффициента пропускания  $dT_e/d\lambda$  (кривая 1 на рис. 2) отклонения от монотонности являются хорошо различимыми. Анализ этой зависимости показывает, что наблюдаемые на ней экстремумы не удается сопоставить со спектральными максимумами, характеризующими используемые в численной аппроксимации энергетические параметры как доноров, так и дефектов, описывающих внутрицентровые переходы. Такое сопоставление для спектральной зависимости второй производной коэффициента пропускания  $d^2T_e/d\lambda^2$  (кривая 2 на рис. 1) показывает, что положение трех наблюдаемых на ней максимумов (при  $\lambda = 701, 755$  и  $835$  nm) близко к максимумам гауссовых компонент, полученных при численной аппроксимации показателя поглощения  $k(\lambda)$  и определяющих вклад в него внутрицентровых переходов с  $\lambda_m^{ic} = 700, 754$  и  $827$  nm. Максимум при  $\lambda = 619$  nm на кривой 2 на данном рис. 1 заметно отличается от полученного при аппроксимации значения  $\lambda_m^{ic} = 645$  nm, что связано в первую очередь со значительным вкладом в примесное поглощение в спектральной области  $570\text{--}650$  nm процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с донорных центров, а также с его сильной зависимостью от длины волны.

При численном моделировании временного спектра в прошедшем образце BGO световом пучке, наблюда-

емом при гармонической  $\lambda$ -модуляции зондирующего излучения, зависимость для нулевой гармоники  $T_{\text{mod}}^{(0)}(\lambda_0)$  (кривая 1 на рис. 3) с достаточной точностью совпадает со спектром коэффициента пропускания исследуемого образца  $T_e(\lambda)$  (зависимость 1 на рис. 1). Можно также отметить, что максимумы на спектральной зависимости для первой временной гармоники  $T_{\text{mod}}^{(1)}(\lambda_0)$  (кривая 2 на рис. 2) являются близкими по положению к таковым для спектра  $dT_e/d\lambda$ , представленного на том же рис. 2 кривой 1, но более ярко выраженными.

Сравнение спектральных зависимостей для второй производной  $d^2T_e(\lambda)/d\lambda^2$  (кривая 2 на рис. 1) и для второй временной гармоники  $T_{\text{mod}}^{(2)}(\lambda_0)$  (кривая 2 на рис. 3) показывает, что в области  $680\text{--}950$  nm они качественно согласуются друг с другом. Спектральное положение трех максимумов для амплитуды второй гармоники  $T_{\text{mod}}^{(2)}(\lambda_0)$  в этой области (с  $\lambda_0 = 699, 754$  и  $829$  nm) отличается от использованных значений  $\lambda_m^{ic}$  при численной аппроксимации показателя поглощения  $k(\lambda)$  исследуемого кристалла BGO не более чем на 2 nm.

## Заключение

Таким образом, в работе проведен анализ дифференциальных характеристик экспериментально измеренного спектра оптического пропускания монокристаллического образца  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с толщиной  $d = 10.5$  mm. Получено, что вторая производная коэффициента пропускания исследованного образца имеет четыре максимума, три из которых близки по спектральному положению к максимумам гауссовых компонент, найденных при численной аппроксимации его показателя поглощения и определяющих вклад в последний внутрицентровый переход. Рассмотренный подход позволяет идентифицировать внутрицентровые переходы между уровнями возможных центров люминесценции и в других кристаллах класса силленитов.

Для оценки возможности экспериментальной идентификации внутрицентровых переходов методом  $\lambda$ -модуляции в работе проведено численное моделирование временных зависимостей коэффициента пропускания исследованного образца  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  при гармонической модуляции зондирующего излучения по длине волны с использованием модели оптического поглощения силленитов, рассмотренной в [17]. Проведенный сравнительный анализ показал, что оба подхода дают близкие значения для спектрального положения максимумов гауссовых компонент, описывающих внутрицентровые переходы в  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в диапазоне  $640\text{--}1000$  nm, где вклад в оптическое поглощение процессов фотовозбуждения электронов с донорных центров относительно невелик.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской

Федерации в рамках Госзадания на 2020–2022 годы (задание FEWM-2020-0038/3).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб.: Наука, 1992. 320 с.
- [2] Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск: Наука, 1990. 160 с.
- [3] Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышева А.В. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_3\text{O}_{20+\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: Изд-во ИОНХ РАН, 2004. 316 с.
- [4] Stepanov S.I. // Repts. Progr. Phys. 1994. V. 57. P. 39. doi org/10.1088/0034-4885/57/1/002
- [5] Solymar L., Webb D.J., Grunnet-Jepsen A. The Physics and Application of Photorefractive Materials. Oxford: Clarendon Press, 1996. 512 p.
- [6] Petrov M.P., Bryksin V.V. // Photorefractive Materials and Their Applications 2. / Ed. by Gunter P., Huignard J.P. Berlin: Springer-Verlag, 2007. P. 285
- [7] Шандаров С.М., Шандаров В.М., Мандель А.Е., Буримов Н.И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах. Томск: ТУСУР, 2007. 242 с.
- [8] Шандаров С.М., Буримов Н.И., Кульчин Ю.Н., Ромашко Р.В., Толстик А.Л., Шепелевич В.В. // Квант. электрон. 2008. № 38. С. 1059.
- [9] Колегов А.А., Шандаров С.М., Симонова Г.В., Кабанова Л.А., Буримов Н.И., Шмаков С.С., Быков В.И., Каргин Ю.Ф. // Квант. электрон. 2011. № 41. С. 847.
- [10] Брюшинин М.А., Куликов В.В., Соколов И.А., Delaye P., Pauliat G. // ФТТ. 2014. № 56. С. 1158; Bryushinin M.A., Kulikov V.V., Sokolov I.A., Delaye P., Pauliat G. // Phys. Solid State. 2014. V. 56. N 6. P. 1206. doi 10.1134/S1063783414060092
- [11] Kamshilin A.A., Raita E., Prokofiev V.V., Jaaskelainen T. // Appl. Phys. Lett. 1995. N 67. P. 3242. doi 10.1063/1.114885
- [12] Iturube-Castillo M.D., Marquez-Aguilar P.A., Sanchez-Mondragon J.J., Stepanov S.I., Vysloukh V.A. // Appl. Phys. Lett. 1994. N 64. P. 408. doi org/10.1063/1.111163
- [13] Шепелевич В.В., Коваршик Р., Кислинг А., Матусевич В., Голуб А.А. // Квант. электрон. 2003. N 33. С. 446; Shepelevich V.V. et al. // Quantum Electronics. 2003. N 33(5). P. 446. doi org/10.1070/QE2003v033n05ABEH002432
- [14] Fazio E., Ramadan W., Belardini A., Bosco A., Bertolotti M., Petris A., Vlad V. // Phys. Rev. E. 2003. N 67. 026611. doi org/10.1103/PhysRevE.67.026611
- [15] Garcia-Quirino G.C., Iturube-Castillo M.D., Vysloukh V.A., Sanchez-Mondragon J.J., Stepanov S.I., Lugo-Martinez G., Torres-Cisneros G.E. // Opt. Lett. 1997. N 22. P. 154. doi org/10.1364/OL.22.000154
- [16] Marinova V., Huei Lin S., Chung Liu R., Hsu K.Y. // Photorefractive Effect: Principles, Materials, and Near-Infrared Holography. John Wiley & Sons, Inc. 2016. P. 1. doi 10.1002/047134608X.W6010.pub2
- [17] Кистенева М.Г., Худякова Е.С., Шандаров С.М., Акрестина А.С., Дю В.Г., Каргин Ю.Ф. // Квант. электрон. 2015. Т. 45. № 7. С. 685; Kisteneva M.G., Khudyakova E.S., Shandarov S.M., Akrestina A.S., Duy V.G., Kargin Yu.F. // Quantum Electronics. 2015. T. 45. N 7. C. 685. doi 10.1070/QE2015v045n07ABEH015521
- [18] Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Shandarov S.M., Smirnov S.V., Bikeev O.N., Lovetskii K.P., Kargin Yu.F. // J. Holography and Speckle. 2009. N 5. P. 280. doi 10.1166/jhs.2009.1029
- [19] Дианов Е.М. // Квант. электрон. 2010. Т. 40. № 4. С. 283; Dianov E.M. // Quantum Electronics. 2010. V. 40. N 4. P. 283. doi org/10.1070/QE2010v040n04ABEH014304
- [20] Кардона М. Модуляционная спектроскопия. М.: Мир, 1972. 414 с.
- [21] Георгобиани А.Н. // Соросовский образовательный журнал. 2001. № 6. С. 75.
- [22] Petkova P., Kostova B., Marinova V., Tacheva J. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2010. V. 15. P. 012070. doi 10.1088/1757-899X/15/1/012070
- [23] Сим Е.С., Кистенева М.Г., Журин Т.А., Шандаров С.М. // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 2. С. 117; Sim E.S., Kisteneva M.G., Zhurin T.A., Shandarov S.M. // Russ. Phys. J. 2019. V. 62. N 2. P. 132. doi org/10.1007/s11182-019-01693-0