

## Структурные и оптические свойства монокристаллов силиката висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

В.Т. Аванесян, И.В. Писковатскова

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

тел: (812) 312-44-92, факс: (812) 312-11-95, эл. почта: [avanesyan@mail.ru](mailto:avanesyan@mail.ru)

Сложные кислородные соединения висмута  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (ВМО), где М– Si, Ge, Ti, относятся к классу силленитов, отличаются уникальной комбинацией пьезоэлектрических, электрооптических, акустооптических и фотоэлектрических свойств и представляют собой активные диэлектрики. Высокое значение фотопроводимости и малое время фотоотклика указанных материалов обуславливают их широкое применение в интерферометрии, для оптической обработки информации и в биомедицине. Фоторефрактивный эффект, присущий силленитам, то есть изменение показателя преломления кристалла при его интенсивном освещении, в частности, лазерным излучением, связан с захватом носителей заряда, генерируемых за счёт фотовозбуждения, на глубокие уровни и позволяет формировать объемные голограммы в кристаллах ВМО [2]. Оптические свойства силленитов зависят от присутствия в них структурных дефектов, которые могут быть созданы различными способами:

а) термохимическим воздействием: после отжига кристалла в кислородной среде заполняются вакансии кислорода в тетраэдрах  $\text{MO}_4$  кристаллической решетки ВМО, при этом происходит осветление материала. При отжиге в вакууме ионы  $\text{Bi}^{3+}$  занимают позиции катионов М, что придает кристаллу силленита характерный желтый цвет;

б) введением примесей в процессе выращивания кристалла без нарушения стехиометрии, что позволяет варьировать его свойства в требуемом направлении с помощью легирования при минимальной концентрации примесей.

В процессе легирования ВМО возможно также искажение кислородных тетраэдров с образованием вакансий по кислороду. Указанные дефекты обуславливают ловушечные состояния для электронов и дырок в кристаллической решетке, что является необходимым условием для записи оптической информации.

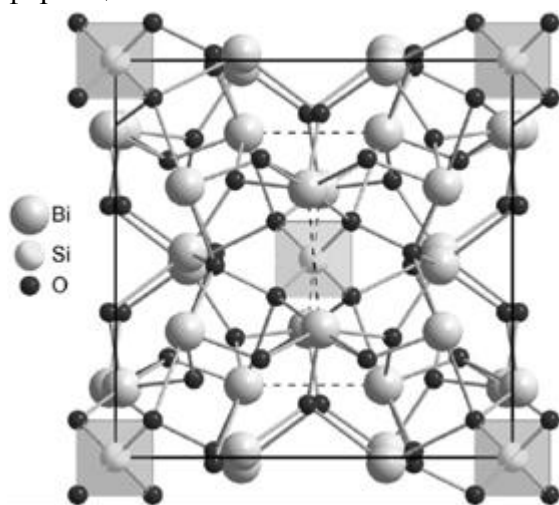


Рис.1. Кристаллическая структура силленита  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  [4].

Особенностью кристаллов со структурой силленита является наличие стереохимически активной  $6s^2$  неподеленной электронной пары, принадлежащей ионам  $\text{Bi}^{3+}$  [3, 4], которые размещаются в больших полостях, образованных четырьмя пирамидами  $\text{BiO}_5$  и двумя тетраэдрами  $\text{MO}_4$  (рис.1). Асимметричная конфигурация электронного облака неподеленной пары в ряде случаев приводит к формированию нецентрированных или полярных кристаллических структур.

Нами исследовались оптические свойства фоторефрактивных монокристаллов силиката кремния  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) выращенных методом Чохральского. Образцы представляли собой оптически полированные пластины толщиной  $d = 1$  мм. Спектры оптической плотности  $D$  монокристаллов регистрировались с помощью однолучевого спектрофотометра СФ–56 с шагом 1 нм в диапазоне длин волн  $\lambda = 200\text{--}600$  нм.

Поглощение оптического излучения в начальной области спектра можно объяснить возбуждением электронов на глубоких центрах с разными сечениями и энергиями ионизации, а также высокой степенью разупорядочения кристаллической решетки, которая приводит к случайным флуктуациям концентрации дефектов, вызывающим изменения потенциала ионизации. На процесс поглощения электромагнитного излучения монокристаллом значительное влияние оказывают нарушения его структуры, которые приводят к формированию локальных энергетических уровней в запрещенной зоне. Известно, что именно присутствие указанных локальных центров обуславливает фоторефрактивные и фотохромные свойства исследуемого материала.

Количественная обработка полученных экспериментальных результатов по стандартной методике, включающей анализ спектральной зависимости квадрата коэффициента поглощения, позволила получить значение ширины запрещенной зоны 3.05 эВ. При этом следует учитывать возможность возникновения флуктуаций положения энергетических уровней в запрещенной зоне за счет влияния фононного спектра, а также дефектности структуры кристаллической решетки.

Сложный состав силленита BSO и характерная структура кристаллической решетки способствуют образованию собственных дефектов, которые имеют не только примесную природу, но и связаны с нарушениями структуры или стехиометрии. Эти дефектные центры, уровни которых расположены в запрещенной зоне, оказывают влияние на оптические, фоторефрактивные и другие физические свойства нелегированных кристаллов силленитов. В нелегированных кристаллах BSO собственными дефектами, ответственными за поглощение, могут являться антиструктурные ионы  $\text{BiSi}^{3+}$  и  $\text{BiSi}^{5+}$ , которые замещают атомы  $\text{Si}^{4+}$  в кислородных тетраэдрах, образуя дефект ( $\text{Bi}^{3+} + \text{h}$ ).

В работе также показано, что комплексные ионы висмута  $\text{BiO}_7$ , являясь одним из основных структурных элементов исследуемого соединения, поглощают за краем основного поглощения в видимой области спектра вследствие того, что они связаны с вакансиями кремния.

## Литература

- [1] В.Т. Аванесян, М.П. Севрюгина *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. Материалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC – 2012»* (М.: МИРЭА) с. 124–126 (2012)
- [2] А.Л. Толстик, А.Ю. Матусевич, М.Г. Кистенева, С.М. Шандаров, А.Е. Мандель, Ю.Ф. Каргин, Ю.Н. Кульчин, Р.В. Ромашко *Квантовая электроника* **37** 1027 (2007)
- [3] V.T. Avanesyan, V.A. Bordovskii, S.A. Potachev *Journal of Non-Crystalline Solids* **305** p. 136-139 (2006)
- [4] L. Wiehl, F. Friendrich, E. Haussuh, W. Morgenroth, A. Grzechnik, K. Friese, B. Winkler, K. Refson, V. Milman *Journal of Physics: Condensed Matter* **V. 22**, p. 1–16 (2010)