ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ $Bi_{12}SiO_{20}$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ИК ИЗЛУЧЕНИЯ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 1053 нм

В.Г. Дю[1)], С.М. Шандаров[1)], М.Г. Кистенева[1)], С.В. Смирнов[1)], Ю.Ф. Каргин[2)]
[1)]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия*
[2)]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*
valeriya.dyu@gmail.com, stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru, serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

Представлены результаты экспериментальных исследований спектральных зависимостей оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ и их изменений, наблюдаемых при воздействии импульсного лазерного излучения с длиной волны 1053 нм и непрерывного лазерного излучения с длиной волны 532 нм. Показано, что облучение импульсным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм и частотой следования импульсов 0.1-10 кГц приводит к уменьшению оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ во всем исследованном диапазоне длин волн 500-850 нм. Для рассматриваемых частот импульсного излучения с одной и той же дозой облучения величина наведенных изменений в кристалле одинакова. Воздействие на кристалл непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к увеличению оптического поглощения и к одному и тому же состоянию при его достаточной длительности. Спектры оптического поглощения аппроксимировались в рамках модели примесного поглощения, учитывающей вклад как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов с гауссовым видом частотных зависимостей.

Ключевые слова: силикат висмута; оптическое поглощение; спектральная зависимость; лазерное излучение.

STUDY OF OPTICAL ABSORPTION SPECTRA IN A $Bi_{12}SiO_{20}$ CRYSTAL EXPOSED TO PULSED IR RADIATION WITH A WAVELENGTH OF 1053 nm

Valeria Dyu[1)], Stanislav Shandarov[1)], Marina Kisteneva[1)], Serafim Smirnov[1)], Yuryi Kargin[2)]
[1)]*State University of Control System and Radioelectronics, 40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia*
[2)]*Baikov Institute of Metallurgy and Material Sciences of the RAS, 119991 Moscow, Russia*
valeriya.dyu@gmail.com, stanislavshandarov@gmail.com, m-kisteneva@mail.ru, serafim.smirnov@mail.ru, yu.kargin@rambler.ru

The results of experimental studies of the spectral dependences of optical absorption in a $Bi_{12}SiO_{20}$ crystal and their changes observed upon exposure to pulsed laser radiation with a wavelength of 1053 nm and continuous laser radiation with a wavelength of 532 nm are presented. It is shown that crystal irradiation with wavelength of 1053 nm and pulse repetition rate of 0.1-10 kHz leads to decrease in the absorption coefficient in the spectral range 500-850 nm. The magnitude of the induced changes in the optical absorption is the same for the considered frequencies of pulsed radiation with the same exposure. Crystal illumination with continuous laser radiation with a wavelength of 532 nm leads both to an increase of optical absorption and to the just one crystal state for sufficient duration of one. The time dependence of changes in the optical absorption coefficients is satisfactorily described by sum of three exponentials with characteristic times of $3\cdot10^2$, $6\cdot10^3$, and $3.36\cdot10^4$ s for all pulse repetition rate. The difference in spectrum dependences of changes in the optical absorption coefficients demonstrate a resonance nature of absorption, which is due to intracentre transitions. The optical absorption spectra were approximated in the framework of the impurity absorption model, which takes into account the contribution of both photoexcitation of electrons to the conduction band from deep donor centers with a normal distribution law of concentrations in terms of ionization energy, and intracenter transitions with Gaussian type of frequency dependencies. We take into account four intracenter transitions with Gaussian spectral characteristics having the maxima at quantum energies equal to 1.51, 1.63,

1.77, and 2.42 eV. For the transitions of electrons to the conduction band four deep donor centers were taken into account with average ionization energies of 1.17; 1.60; 1.94 and 2.70 eV. Calculations show that decrease in the absorption in the range from 500 nm to 850 nm in the $Bi_{12}SiO_{20}$ crystal caused by pulsed IR irradiation may be associated with decrease in the contributions of all intracenter transitions to it and with a decrease of the electron filling of centers with an ionization energy of 1.17 eV. In addition, an increase of the electron filling of donor centers with an ionization energy of 1.60 and 2.70 eV takes place.

Keywords: bismuth silicon oxide; optical absorption; spectral dependence; laser radiation.

Введение

Использование кристаллов со структурой силленита $Bi_{12}MO_{20}$ (M = Si, Ge, Ti) в качестве светочувствительной среды в устройствах динамической голографии обусловлено их фоторефрактивными и фоточувствительными свойствами [1, 2]. При этом необходимо принимать во внимание наличие у них фотохромных свойств, связанных с дефектными центрами, энергетические уровни которых локализованы в запрещенной зоне [3]. Эти центры обуславливают перераспределение носителей заряда под действием различных внешних воздействий, таких как температурный отжиг или оптическая засветка [4 – 6]. Кроме того, в кристаллах $Bi_{12}MO_{20}$ обнаружен вклад в оптическое поглощение, зависящий от длины волны излучения, используемой для их предварительной экспозиции, и исчезающий при отжиге в воздушной атмосфере при температурах 230-375 °C, обусловленный внутрицентровыми переходами [2]. В результате термо- или фотоиндуцированных изменений зарядовых состояний дефектных центров наблюдается изменение оптического поглощения, которое может оказывать значительное влияние на характеристики устройств, использующих кристаллы силленитов. Диапазон длин волн лазерного излучения, которое чаще всего используется для исследования фоторефрактивных эффектов в силленитах, простирается от 442 нм до 1064 нм и может быть отнесен к области примесного поглощения [7]. Облучение кристаллов лазерным излучением из этого диапазона приводит к устойчивым изменениям в спектрах оптического поглощения [2, 6, 7].

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по влиянию лазерных импульсов с длиной волны 1053 нм с частотой следования в диапазоне 0.1-10 кГц на оптическое поглощение в кристалле силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$. Полученные спектры оптического поглощения аппроксимировались в рамках модели примесного поглощения, учитывающей вклад в него как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов с гауссовым видом частотных зависимостей [7].

Методика эксперимента и результаты

В экспериментах исследовался нелегированный монокристалл силиката висмута $Bi_{12}SiO_{20}$ с толщиной d = 8 мм, выращенный методом Чохральского. Его спектры пропускания регистрировались для исходного состояния кристалла и после каждой экспозиции с помощью спектрофотометра UV-2700 в диапазоне длин волн 500-850 нм. Исследуемый образец подвергался засветке лазерными импульсами с длиной волны 1053 нм. Длительность импульсов составляла 10 нс, частота следования варьировалась в диапазоне 0.1-10 кГц. Доза облучения для всех частот была одинаковой и составляла 1.02 кДж/см^2. Все эксперименты проводились при комнатной температуре и в отсутствии внешнего освещения.

Получено, что хотя в исходном состоянии спектр оптического поглощения $k(\lambda)$ исследуемого образца $Bi_{12}SiO_{20}$ изменялся от эксперимента к эксперименту, экспозиция светом с длиной волны λ_i = 532 нм в течение 5 мин, используемая на первом

этапе, каждый раз приводила его к неизменной форме. Доза облучения зеленым лазерным излучением составила 11.6 Дж/см^2.

Экспериментальная спектральная зависимость оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$, подвергнутого облучению непрерывным лазерным излучением с длиной волны λ_i = 532 нм, представлена кружками на рис. 1 (зависимость 1). Как видно из рисунка, облучение кристалла лазерными импульсами с частотой следования 10 кГц и дозой 1.02 кДж/см^2 приводит к уменьшению оптического поглощения во всем исследованном спектральном диапазоне (кривая 2). Наведенные изменения в оптическом поглощении сохранялись в течение более 3 суток в темновых условиях. Однако облучение кристалла непрерывным лазерным излучение с длиной волны 532 нм всегда возвращало исследуемый образец в одно и то же состояние.

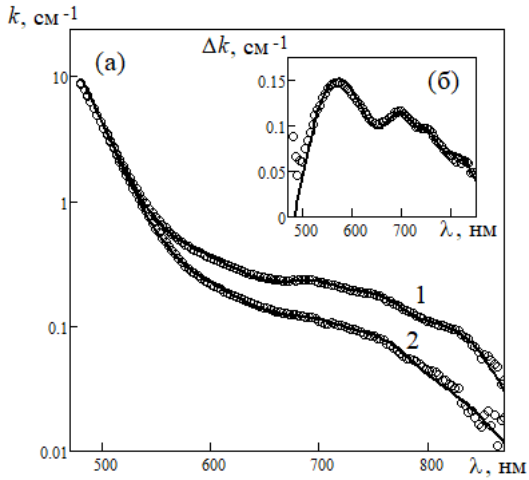

Рис. 1. Спектральные зависимости показателя оптического поглощения (а) и его изменений (б) в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$: 1 – после облучения непрерывным излучением с λ_i = 532 нм; 2 – после облучения лазерными импульсами с λ = 1053 нм и с f = 10 кГц. Кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные зависимости

Fig. 1. Optical absorption spectra and its changes in the $Bi_{12}SiO_{20}$ crystal: 1 – after laser irradiation with λ_i = 532 nm, 2 – after pulse laser irradiation with λ = 1053 nm and f = 10 kHz. The circles represent the experimental data and the solid lines show a theoretical fit to the data

Зависимость наведенных изменений оптического поглощения, полученная путем вычитания данных для показателя поглощения кристалла после облучения импульсным излучением из аналогичных данных для кристалла после облучения зеленым светом, представлена на рис. 1б. Из рис. 1б видно, что наведенные изменения показателя поглощения носят резонансный характер с максимумами при длинах волн 567, 696, 750 и 826 нм. Максимальное изменение показателя поглощения наблюдается на длине волны 567 нм и составляет Δk=0.14 см$^{-1}$. Для случая исследования влияния ИК облучения с меньшими частотами, 100 Гц и 1кГц, время засветки рассчитывалось таким образом, чтобы доза облучения составляла 1.02 кДж/см^2. Изменения в спектрах оптического поглощения для частот следования импульсов 100 Гц и 1 кГц наблюдаются такими же, что и для импульсной засветки с частотой повторения 10 кГц.

Из серии проведенных экспериментов также было получено, что наведенные изменения в кристалле растут с увеличением дозы облучения импульсной ИК засветкой. Облучение кристалла $Bi_{12}SiO_{20}$ в течение 360 мин не приводили к полному насыщению в спектрах оптического поглощения. На рис. 2 графически представлена эволюция наведенных изменений оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ после ИК-облучения в максимуме на длине волны 567 при засветке импульсами с частотой следования 10 кГц (кривая 1), 1 кГц (кривая 2), и 100 Гц (кривая 3). Как видно из рис. 2, фотоиндуцированное поглощение в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ характеризуется участками быстрого и медленного роста. Временная зависимость изменений в поглощении удовлетворительно описывается суммой трех экспонент вида:

$$\Delta k(t) = \Delta k^{st}(f_r)\left[1 - a_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - a_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) - (1 - a_1 - a_2)\exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right)\right]$$

со стационарными значениями Δk^{st}(10 кГц) = 0.224 см$^{-1}$, Δk^{st}(1 кГц) = 0.204 см$^{-1}$,

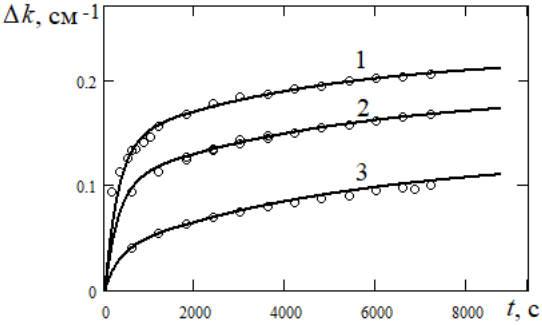

Рис. 2. Эволюция наведенных изменений оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ в максимуме на длине волны 567 нм для частот следования импульсов: 1 – 10 кГц, 2 – 1 кГц, 3 – 100 Гц. Кружки – экспериментальные зависимости, сплошные линии – расчетные зависимости

Fig. 2. Evolution of induced changes in the optical absorption coefficient of the $Bi_{12}SiO_{20}$ crystal at a maximum at wavelength of 567 nm for pulse repetition: 1 – 10 kHz, 2 – 1 kHz, 3 – 100 Hz. The circles represent the experimental data and the solid lines show a theoretical fit to the data

и Δk^{st}(100 Гц) = 0.151 см$^{-1}$ для засветки импульсами с частотой следования 10 кГц, 1 кГц и 100 Гц, соответственно, и с одинаковыми постоянными времени $\tau_1 = 3\cdot 10^2$ с, $\tau_2 = 6\cdot 10^3$ с и $\tau_3 = 3{,}36\cdot 10^4$ с для всех трех значений частоты следования импульсов.

Анализ и обсуждение результатов

Анализ представленных на рис. 1а и 1б зависимостей показывает, что они могут быть описаны в рамках модели, учитывающей вклад в примесное поглощение как фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров с нормальным законом распределения концентраций по энергии ионизации, так и внутрицентровых переходов [7].

Представленные на рис. 1а и 1б расчетные сплошные кривые, полученные в рамках модели [4], учитывают для исследуемого кристалла $Bi_{12}SiO_{20}$ четыре внутрицентровых перехода с гауссовскими спектральными характеристиками с максимумами при энергиях кванта, равных 1.51, 1.63, 1.77 и 2.42 эВ. Для переходов электронов в зону проводимости были учтены четыре глубоких донорных центра со средними энергиями ионизации 1.17, 1.60, 1.94 и 2.70 эВ.

Расчеты показывают, что уменьшение поглощения в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ после облучения лазерными импульсами с длиной волны 1053 нм может быть связано с уменьшением вкладов в него всех внутрицентровых переходов и уменьшением заполнения электронами донорного центра с энергией ионизации 1.17 эВ. При этом наблюдается увеличение заполнения электронами для центров с энергией ионизации 1.60 и 1.94 эВ.

Заключение

Таким образом, облучение импульсным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм и частотой следования импульсов 0.1-10 кГц приводит к уменьшению оптического поглощения в кристалле $Bi_{12}SiO_{20}$ во всем исследованном диапазоне длин волн 500-850 нм. Для рассматриваемых частот импульсного излучения, при одной и той же дозе облучения величина наведенных изменений в кристалле одинакова. Отмечено, что с увеличением дозы облучения до 11.5 кДж/см^2 величина наведенных изменений продолжает возрастать и не достигает состояния насыщения, когда спектр поглощения более не изменяется. Воздействие на кристалл непрерывным лазерным излучением с длиной волны 532 нм приводит к увеличению оптического поглощения и приводит к одному и тому же состоянию, при его достаточной продолжительности.

Наведенные изменения в спектре примесного оптического поглощения обнаруживают резонансный характер с четырьмя максимумами при λ = 567, 696, 750 и 826 нм. Полученные экспериментальные спектральные зависимости оптического поглощения, относящиеся к области примесного поглощения, аппроксимировались и количественно сопоставлялись в рамках модели, учитывающей вклад в него как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с четырех глубоких доноров, так и четырех внутрицентровых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках Госзадания на 2020 – 2022 годы (задание FEWM-2020-0038/3).

Библиографические ссылки

1. Петров М.П., Степанов С.И., Хоменко А.В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. СПб: Наука; 1992. 320 с.
2. Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Shandaros S.M., Smirnov S.V., Bikeev O.N., Lovetskii K.P., Kargin Yu.F. Photo- and Thermoinduced Changes of the Optical Absorption in $Bi_{12}SiO_{20}$ Crystals. *Journal of Holography and Specle* 2009; 5(3): 280-285.
3. Сим Е.С., Кистенева М.Г., Журин Т.А., Шандаров С.М. Анализ оптического пропускания кристалла силиката висмута при временной модуляции зондирующего излучения по длине волны. *Известия вузов. Физика* 2019; 62(1): 117-123.
4. Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск: Наука, 1990. 160 с.
5. Шандаров С.М., Шандаров В.М., Мандель А.Е., Буримов Н.И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах. Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2007. 242 с.
6. Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г., Шандаров С.М., Иткин С.И., Мандель А.Е., Каргин Ю.Ф., Кульчин Ю.Н., Ромашко Р.В. Спектральная зависимость фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле $Bi_{12}TiO_{20}$ импульсным излучением с длиной волны 532 нм *Квантовая электроника* 2007, 37(11): 1027-1033.
7. Кистенева М.Г., Худякова Е.С., Шандаров С.М., Акрестина А.С., Дю В.Г., Каргин Ю.Ф. Спектральные зависимости примесного поглощения в кристаллах силленитов. *Квантовая электроника* 2015; 45(7): 685-690.

References

1. Petrov M.P., Stepanov S.I., Khomenko A.V. Fotorefraktivnyye kristally v kogerentnoy optike optike [Photorefractive crystals in coherent optics]. SPb: Nauka; 1992. 320 p. (In Russian).
2. Kisteneva M.G., Akrestina A.S., Shandaros S.M., Smirnov S.V., Bikeev O.N., Lovetskii K.P., Kargin Yu.F. Photo- and Thermoinduced Changes of the Optical Absorption in $Bi_{12}SiO_{20}$ Crystals. *Journal of Holography and Specle* 2009; 5(3): 280-285.
3. Sim E.S., Kisteneva M.G., Zhurin T.A., Shandarov S.M. Analysis of the optical transmission of a bismuth silicon oxide crystal with temporal wavelength modulation of probe radiation. *Russian Physics Journal.* 2019; 62(1): 132-139.
4. Malinovskiy V.K., Gudayev O.A., Gusev V.A., Demenko S.I. Fotoindutsirovannye yavleniya v sillenitakh [Photoinduced phenomena in sillenite crystals]. Novosibirsk: Nauka, 1990. 160 p. (In Russian).
5. Shandarov S.M., Shandarov V.M., Mandel' A.E., Burimov N.I. Fotorefraktivnye effekty v elektrooptcheskikh kristallakh [Photorefractive effects in electro-optical crystals]. Tomsk: Tomsk. gos. un-t sistem upr. i radioelektroniki, 2007. 242 p. (In Russian).
6. Tolstik A.L., Matusevich A.Yu., Kisteneva M.G., Shandarov S.M., Itkin S.I., Mandel' A.E., Kargin Yu.F., Kul'chin Yu.N., Romashko R.V. Spectral dependence of absorption photoinduced in a $Bi_{12}TiO_{20}$ crystal by 532 nm laser pulses. *Quantum Electronics* 2007; 37(11): 1027-1032.
7. Kisteneva M.G., Khudyakova E.S., Shandarov S.M., Akrestina A.S., Dyu V.G., Kargin Yu.F. Spectral dependences of extrinsic optical absorption in sillenite crystals. *Quantum Electronics* 2015; 45(7): 685-690.