

05.2; 07

© 1990

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ В НЕЛЕГИРОВАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $Bi_{12}SiO_{20}$

Т.В. Панченко, Ю.Г. Осецкий

В связи с использованием кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ и $Bi_{12}GeO_{20}$ в качестве функциональных сред квантовой электроники, оптоэлектроники и голографической памяти исследуются возможности направленной модификации свойств этих материалов путем легирования и различных внешних воздействий. В [1] описано влияние электрического поля на фотохромный эффект в кристаллах $Bi_{12}GeO_{20}$, легированных марганцем, в [2] сообщалось об электрическом проявлении голограмм в кристаллах $Bi_{12}SiO_{20}$, в [3] показано, что стимуляция темновой проводимости электрическим полем приводит к уменьшению оптического поглощения кристаллов $Bi_{12}GeO_{20}$ в видимом диапазоне длин волн. Разрозненность имеющихся результатов затрудняет их интерпретацию.

С целью получения дополнительной информации об электрополевых эффектах нами исследован электрохромный эффект — влияние электрического поля на оптическое поглощение специально нелегированных и легированных ионами Fe , Mn , Cr , Ag , Cu кристаллов $Bi_{12}SiO_{20}$ (BSO ; $BSO:Fe$; $BSO:Mn$; $BSO:Cr$; $BSO:Ag$; $BSO:Cu$).

Технология получения кристаллов идентична описанной в [4]. Содержание примесей Fe , Mn , Ag , Cr , Cu в шихте составляло $5 \cdot 10^{-2}$, $8 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ масс. % соответственно. Образцы приготавливались в виде полированных пластин размерами $10 \times 10 \times (5-6)$ мм³, вырезанных перпендикулярно кристаллографическому направлению [001]. В качестве электродов использовался растворимый в ацетоне электропроводящий клей „Dotite“ (Япония). Спектры оптической плотности $D(\nu)$ или оптического пропускания $T(\nu)$ записывались на двухлучевом спектрофотометре „Specord M 40“ в диапазоне $21000-11000$ см⁻¹. Перед началом измерений все образцы отжигались на воздухе при 570 К, затем выдерживались при комнатной температуре не менее 7 суток. После этого записывались исходные спектры $D_0(\nu)$, либо $T_0(\nu)$. Затем на плоскости (001) наносились электроды и прикладывалось электрическое поле $E = 5$ кВ·см⁻¹. Длительность поляризации 2 часа была одинаковой для всех образцов, температура поляризации варьировалась от 300 до 570 К. После поляризации электроды смывались в ацетоне и записывались новые спектры $D_E(\nu)$, $T_E(\nu)$.

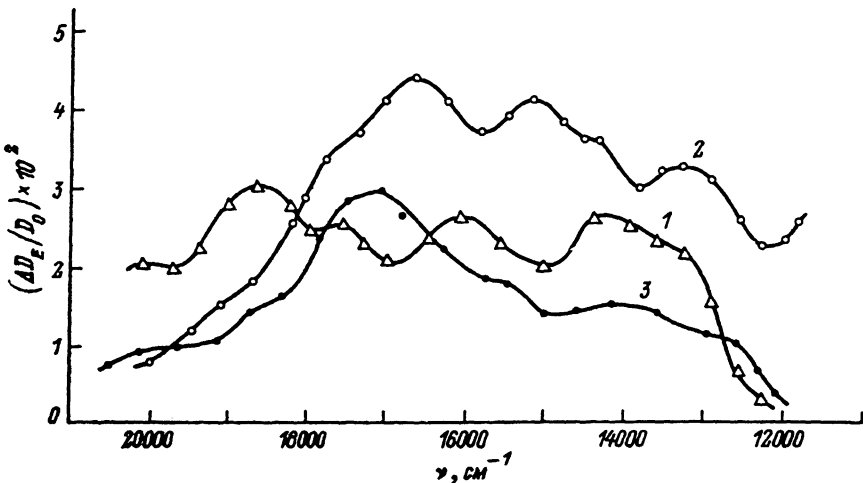


Рис. 1. Спектральные зависимости $\frac{\Delta D_E}{D_0} (\nu)$ для кристаллов *BSO* (1), *BSO:Cu* (2), *BSO:Ag* (3) при 300 К.

С целью исключения фотохромного эффекта за счет фоновой подсветки все манипуляции с образцами (отжиг, хранение, установка в кристаллодержатель, нанесение и снятие электродов) производились либо в темноте, либо при красной подсветке малой интенсивности, поскольку красная подсветка способствует не увеличению, а снятию электрохромного эффекта, аналогично тому, как это имеет место для фотохромного эффекта.

Влияние электрического поля будем характеризовать спектральной зависимостью относительного изменения оптической плотности $\frac{\Delta D_E}{D_0} (\nu)$, где $\Delta D_E = D_E - D_0$. В ряде случаев спектры $D(\nu)$ рассчитывались как $D(\nu) = \lg\left(\frac{1}{T(\nu)}\right)$.

Действие электрического поля на все исследованные кристаллы заключается в появлении широких структурированных полос дополнительного поглощения, спектральное распределение интенсивности которых определяется видом примеси I. Наиболее ярко эффект выражен в кристаллах *BSO:Mn* и *BSO:Cu*.

Для кристаллов *BSO* можно выделить 4 полосы поглощения примерно одинаковой интенсивности с $\nu_{max1} = 18700 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{max2} = 17500 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{max3} = 16000 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{max4} = 14300 \text{ см}^{-1}$. Спектральное поглощение этих полос коррелирует с положением полос поглощения фотоиндуцированных центров окраски, однако соотношение интенсивностей различно [7].

Спектры электрохромного эффекта кристаллов *BSO:Cu* и *BSO:Ag* подобны. Их общей особенностью является доминирование

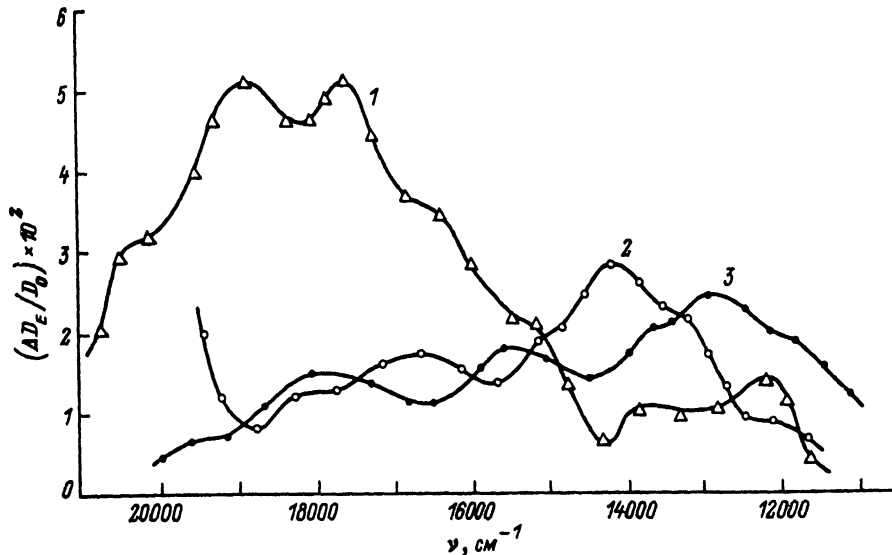


Рис. 2. Спектральные зависимости $\Delta D_E/D_0(\nu)$ для кристаллов $BSO:Mn$ (1), $BSO:Cr$ (2), $BSO:Fe$ (3) при 300 К.

полосы поглощения из диапазона $15500-17500\text{ см}^{-1}$, а также наличие отчетливо выраженных полос убывающей интенсивности в диапазоне $15000-12000\text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

Электрохромный эффект кристаллов $BSO:Mn$ и $BSO:Cr$ качественно аналогичен фотохромному [6, 7], а для кристаллов $BSO:Mn$ — фотоэлектрохромному, наблюдавшемуся на кристаллах $Bi_{12}GeO_{20}:Mn$ [1]. Однако следует отметить более четко выраженную структурированность полос, а также тот факт, что в диапазоне $14000-12000\text{ см}^{-1}$ имеется полоса дополнительного поглощения, в то время как фотохромный эффект кристаллов $BSO:Mn$ характеризуется полосой „просветления“. Для кристаллов $BSO:Fe$ электрополевое окрашивание связано с появлением трех полос дополнительного поглощения с тенденцией к росту его интенсивности в ближней ИК области спектра (рис. 2).

Повышение температуры поляризации и освещение из ближнего ИК диапазона приводит к существенному ослаблению электрохромного эффекта.

Полученное нами дополнительное электрополевое окрашивание нелегированных кристаллов BSO не соответствует уменьшению поглощения, описанному в [3]. Учитывая различие в экспериментальных условиях, можно предположить, что характер электрополевых эффектов определяется степенью инжекции электронов, а следовательно, зависит как от величины электрического поля, так и от материала электродов. В то же время в [1] для кристаллов

$Bi_{12}GeO_{20} : Mn$ отмечена независимость характера электрополевого окрашивания от материала электродов.

Использовавшиеся нами электроды позволяют исключить инжекцию как фактор, обеспечивающий электрополевоe окрашивание. Другой причиной увеличения оптического поглощения может быть изменение химического состава поверхности кристаллов под действием электрического поля.

Контроль за состоянием поверхности исследованных нами образцов кристаллов заключался в сравнении исходных спектров оптической плотности $D_o(\nu)$ или оптического пропускания $T_o(\nu)$ и спектров $D_E(\nu)$, $T_E(\nu)$, полученных после прогрева до 600 К с целью снятия электрохромного эффекта. Он показал полную идентичность этих спектров с точностью не хуже 0.5 %, соответствующей точности спектрофотометра, т.е. химический состав поверхности кристаллов в данном случае не изменяется.

Авторами [8] наблюдалось образование металлической пленки восстановленного висмута при совместном действии электрического поля и света. Однако сильная зависимость процесса образования пленки от спектрального состава света и возможность ее появления без действия электрического поля позволяют считать поле не определяющим этот процесс фактором.

Полученные нами результаты можно объяснить заполнением глубоких локализованных электронных состояний примесных атомов или собственных дефектов кристаллов BSO за счет электрополевого опустошения мелких состояний из области „хвоста“ состояний, прилегающего к дну зоны проводимости. Электрополевоe окрашивание легированных кристаллов BSO , возможно, найдет свое отражение в эффекте электрического проявления голограмм, наблюдавшемся на нелегированных кристаллах BSO [2]. Этот процесс, как и выяснение механизма электрохромного эффекта, требует дальнейших экспериментов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Бурак Я.В., Сай А.С., Слонимский И.В. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. В. 16. С. 966-968.
- [2] Трофимов Г.С., Степанов С.И. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 11. С. 669-673.
- [3] Кудзин А.Ю., Соколянский Г.Х., Юдин А.С. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 6. С. 1864-1865.
- [4] Панченко Т.В., Кудзин А.Ю., Костюк В.Х. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1983. Т. 19. В. 7. С. 1144-1147.
- [5] Гусев В.А., Детиненко В.А., Соколов А.П. // Автометрия. 1983. № 1. С. 34-43.
- [6] Панченко Т.В., Трусеева Н.А. // Укр. физ. журн. 1984. Т. 29. № 8. С. 1186-1191.
- [7] Панченко Т.В., Осецкий Ю.Г. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. В. 20. С. 20-25.

[8] Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И.,
Малиновский В.К. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 9.
С. 2786-2789.

Днепропетровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
31 августа 1989 г.
В окончательной редакции
1 апреля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 13 12 июля 1990 г.
05.1

© 1990

ОБЛАСТЬ ЖУРКОВА НА ДИАГРАММАХ ЭШБИ

В.Л. Инденбом

В работе [1] автором была высказана гипотеза о том, что установленная С.Н. Журковым и др. температурно-временная зависимость прочности и скорости ползучести различных твердых тел [2, 3] и даже отклонения от этой зависимости могут быть единообразно и количественно объяснены конкуренцией междузельного и вакансионного механизмов переноса масс. Ряд предсказаний теории был сразу же подтвержден экспериментами, выполненными В.А. Степановым и др. [4, 5]. Подтвердился предсказанный теорией излом на кривых ползучести-долговечности, построенных как функция напряжений σ или температуры T . Характерная для „области Журкова“ линейная зависимость энергии активации от напряжения $U = U_0 - \gamma \sigma$ экстраполировалась на значение U_0 , близкое к энергии образования междузельного атома U_f^i и энергии активации самодиффузии по междузельным атомам U_{SD}^i (энергия миграции U_m^i обычно мала по сравнению с $U_f^i = U_{SD}^i - U_m^i$). При понижении напряжения или повышении температуры энергия активации падала до энергии активации самодиффузии по вакансиям U_{SD}^v или даже энергии миграции вакансий U_m^v , что косвенно свидетельствовало о высоком уровне вакансионного пересыщения. При закалке в области Журкова выпадают междузельные дислокационные петли, а вне этой области – вакансионные петли. Влияние давления на величину U_0 соответствовало объему междузельного атома и т.д.

Однако проверка теории по энергии активации $U(\sigma)$ и активационному объему $\gamma = -\frac{\partial U}{\partial \sigma}$ процессов ползучести-долговечности встречает ряд возражений, поскольку открытым остается вопрос о роли предэкспоненты (см., например, [6]). Эта трудность отпадает, если использовать непосредственно экспериментальные данные