

05;06.3;07;12

Влияние степени очистки исходных материалов на запись динамических голограмм в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

© Ю.Б. Афанасьев, Е.В. Мокрушина, А.А. Нечитайлов,
В.В. Прокофьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Университет в Йоенсуу, Vox 111, SF-80101 Йоенсуу, Финляндия

Поступило в Редакцию 27 ноября 1996 г.

В работе методом голографической записи во внешнем переменном электрическом поле измеряются параметры кристаллов ВТО, выращенных с использованием окиси висмута различной степени очистки. Проведено сравнение с кристаллом, специально легированным хромом. Определялись такие параметры кристаллов, как диффузионная длина фотовозбужденных носителей заряда и дебаевская длина экранирования. Показано, что слабое допирование хромом, как и недостаточная очистка шихты, существенно влияют как на спектр поглощения материала, так и на эффективность голографической записи.

Пьезоэлектрические кристаллы со структурой силленита обладают значительно более низкими электрооптическими коэффициентами, чем сегнетоэлектрические фоторефрактивные материалы, но могут сравниться с ними по эффективности двухволнового взаимодействия. Это обусловлено относительно большой длиной свободного пробега фотовозбужденных носителей заряда, что дает возможность осуществлять эффективную голографическую запись во внешнем переменном электрическом поле [1]. При этом поле записываемой решетки оказывается сильно зависящим от таких параметров материала, как диффузионная длина пробега свободных носителей заряда (L_d) и дебаевская длина экранирования (L_D), что позволяет с высокой точностью определять эти параметры голографическим методом. В работе [2] было показано, что даже малое (не более 0.001 вес.%) количество примеси вследствие недостаточной очистки шихты сильно влияет на эффективность голографической записи в кристалле ВТО ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) из-за снижения величины L_d . Исследование силленитов, слабо легированных хромом, показало,

что его незначительное (~ 0.0001 вес.%) присутствие в шихте во всех случаях снижает диффузионную длину фотоиндуцированных носителей, но действие этой примеси на кристаллы ВТО и BSO ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$) оказывается существенно разным: в ВТО эффективность двухволнового взаимодействия резко снижалась, а в BSO — даже несколько повышалась за счет уменьшения дебаевской длины экранирования [3].

В данной работе было проведено сравнение влияния на свойства кристаллов ВТО различной степени очистки исходной окиси висмута и слабого допирования атомами хрома. Параметры изучаемых материалов, как и в работе [3], определялись посредством измерений пространственно-частотных зависимостей эффективности двухволнового взаимодействия. Исследуемые образцы экспонировались интерференционной картиной, образованной двумя (сигнальным и опорным) когерентными пучками света с длиной волны 0,63 мкм. Интенсивность света на поверхности кристалла менялась от 3 до 30 мВт/см². Отношение интенсивностей сигнального и опорного пучков составляло около 0,01. К образцу вдоль направления вектора решетки прикладывалось переменное электрическое поле в форме меандра с периодом $\tau = 160$ мс и амплитудой до 6 кВ. Плоскость поляризации записывающих лучей была ориентирована под углом 45° к плоскости падения. При этом в образце записывалась объемная решетка показателя преломления, а интенсивность световых пучков менялась вследствие явления самодифракции (двухволнового взаимодействия).

Как известно [1], в этом случае (при соблюдении условия $\tau \ll \tau_{\sim} \ll \tau_{cs}$, где τ — время жизни фотоиндуцированных носителей, τ_{cs} — характерное время записи решетки) коэффициент двухволнового усиления равен

$$\Gamma = \frac{\pi}{U_{\lambda/2}} \cdot \frac{E_d}{K^2 L_D^2} \cdot \frac{1 + Q_d(E/E_d)^2}{1 + Q_D(E/E_d)^2}, \quad (1)$$

где $E_d = K(kT/e)$ — диффузионное поле, K — модуль волнового вектора решетки, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, e — заряд электрона, $Q_{d,D} = K^2 L_{d,D}^2 / (1 + K^2 L_{d,D}^2)$, $U_{\lambda/2}$ — полуволновое напряжение материала.

Определяемая выражением (2) зависимость амплитуды решетки от пространственной частоты имеет максимум при $K = K_{\max}$, а ее форма зависит от величин L_d и L_D , причем в первом приближении диффузи-

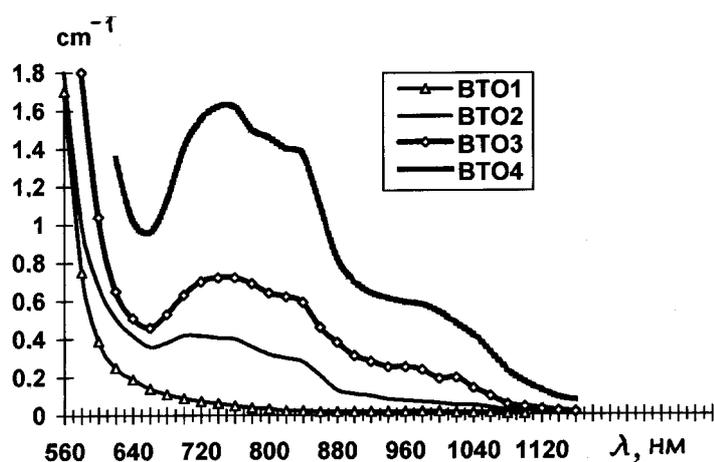


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов, выращенных с использованием окиси висмута различной степени очистки (ВТО 1, 2, 3), а также кристалла, специально легированного хромом (ВТО 4).

онная длина определяет скорость возрастания $E_{cs}(K)$ при низких пространственных частотах, а длина экранирования — скорость спадания при $K > K_{\max}$. Эти особенности позволяют определять значения диффузионной и дебаевской длин путем измерения зависимости $\Gamma(K)$ и использования этих величин в качестве подгоночных параметров.

Исследуемые кристаллы ВТО были выращены в Физико-техническом институте РАН им. А.Ф. Иоффе методом Чохральского из высокотемпературного нестехиометрического (10:1) расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2$. Образцы были вырезаны в стандартной геометрии: полированные поверхности параллельны плоскости $\langle 110 \rangle$, переменное электрическое поле прикладывалось вдоль оси $[\bar{1}10]$. Толщина образцов и среднее расстояние между электродами составляли соответственно 6 и 4 мм.

Четыре монокристалла ВТО выращивались с использованием исходных материалов различной степени очистки. Для изготовления кристаллов ВТО 1, 2, 3 бралась соответственно окись висмута марок "особо чистая", "чистая для анализа" и "чистая". Кристалл ВТО 4 выращивался из "особо чистой" окиси висмута с добавлением 0.001 вес.% Cr_2O_3 .

Параметры исследуемых кристаллов

	Маркировка окиси висмута	Содержание хрома, вес. %		Диффузионная длина, мкм	Дебаевская длина экранирования, мкм
		шихта	кристалл		
ВТО 1	особо чистая (extra pure)	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	0.25	0.10
ВТО 2	чистая для анализа (pure for analyses)	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	0.07	0.11
ВТО 3	чистая (pure)	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.033	0.11
ВТО 4	особо чистая 10^{-3} вес.% Cr ₂ O ₃	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$7.6 \cdot 10^{-4}$	0.031	0.15

Концентрация хрома в исходном материале и в выращенных кристаллах определялась при помощи химического анализа с использованием фотометрии (минимальная измеряемая концентрация — 5×10^{-5} вес.%) [4]. Результаты анализа приведены в таблице.

На рис. 1 показаны спектры поглощения кристаллов ВТО 1–4, измеренные с помощью спектрофотометра СФ-8. Видно, что кристаллы из "недоочищенных" материалов, в отличие от ВТО 1, имеют области сильного (650–880 нм) и более слабого (880–1060 нм) поглощения в ближнем ИК. В то же время добавка 0.001% Cr к "особо чистой" окиси висмута приводит к появлению аналогичной по форме полосы поглощения (ВТО 4).

На рис. 2 представлены зависимости коэффициента двухволнового усиления от пространственной частоты записываемой решетки. Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии показывают теоретические зависимости, рассчитанные по выражению (2) с использованием величин L_d и L_D в качестве подгоночных параметров. Сравнение кривых 1, 2 и 3, снятых при одинаковых полях, показывает прямую зависимость коэффициента двухволнового усиления от степени очистки окиси висмута. Малая примесь хрома оказывает аналогичное действие (кристаллы 3 и 4 имеют одинаковые параметры, поэтому зависимости снимались при разных полях, чтобы кривые не слились на рисунке).

Полученные значения диффузионной длины фотовозбужденных носителей и дебаевской длины экранирования также приведены в таблице.

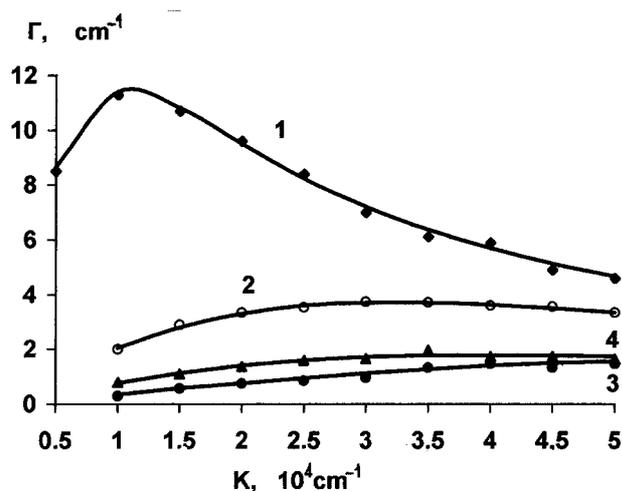


Рис. 2. Зависимости коэффициента двухволнового усиления во внешнем переменном поле: кривые 1, 2, 3 соответствуют кристаллам ВТО 1, 2, 3 при амплитуде поля $E = 9 \text{ кВ/см}$, кривая 4 — кристаллу ВТО 4 при амплитуде поля 14 кВ/см .

Из данных, приведенных на рис. 1 и в таблице, можно сделать вывод, что хром является одной из основных примесей, даже в малом количестве сильно влияющих на спектр поглощения кристаллов ВТО. Однако следует отметить, что кристаллы 2 и 3, по-видимому, содержат и другие виды примесей, которые влияют на спектр поглощения не так сильно, как хром, но также снижают величину L_d : концентрация хрома в ВТО 3 в два с половиной раза ниже, чем в ВТО 4, но диффузионная длина в обоих кристаллах одинакова и почти на порядок ниже, чем в "чистом" кристалле ВТО 1. Путем химического анализа было также установлено, что содержание железа в окиси висмута марки "pure" колеблется от 1 до $2 \cdot 10^{-3}$ вес.%, что почти на порядок больше, чем его содержание в Bi_2O_3 марки "особо чистая". Возможно, именно железо, наряду с хромом, снижает величину L_d в кристалле ВТО 3.

Следует отметить, что в данном случае величина дебаевской длины экранирования, обратно пропорциональная объемной плотности свободных ловушек, почти не меняется от наличия примесей. Именно поэтому

в "недостаточно чистых" кристаллах ВТО двухволновое усиление в переменном поле оказывается малоэффективным (в отличие от кристаллов BSO:Cr [3], где обе величины L_d и L_D снижаются пропорционально), т. е. малые примеси в кристалле ВТО влияют не на плотность ловушек, а на другие параметры фотоиндуцированных носителей (подвижность и вероятность захвата), от которых зависит величина L_d .

Из полученных данных можно заключить, что:

— хром, скорее всего, является основной из малых (до 10^{-3} вес.%) примесей, влияющих на спектр поглощения кристаллов ВТО;

— специально введенная примесь хрома, так же как и недостаточная очистка шихты, в кристаллах ВТО приводит к возникновению характерной полосы поглощения в ближнем ИК и к существенному снижению диффузионной длины фотоиндуцированных носителей заряда, без изменения дебаевской длины экранирования;

— вследствие этого малые примеси в кристаллах ВТО (в отличие от BSO) снижают эффективность двухволнового взаимодействия в переменном поле.

Природа различного влияния малых примесей на свойства кристаллов ВТО и BSO может быть объектом дальнейшего изучения.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

Список литературы

- [1] *Stepanov S.I., Petrov M.P.* In *Photorefractive Materials & Their Applications 1* / Eds. P. Gunter and J.P. Huignard. Springer-Verlag, London, 1987. Chapter 9.
- [2] *Sochava S.L., Mokrushina E.V., Prokof'ev V.V., Stepanov S.I.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1993. В 10. P. 1600–1604.
- [3] *Mokrushina E.V., Nechitailov A.A., Prokofiev V.V.* // *Opt. Comm.* 1996. V. 123. P. 592–596.
- [4] *Nechitailov A.A., Prokof'ev V.V., Krasinkova M.V.* // *Sov. J. Anal. Chem.* 1985. V. 940. P. 1593–1596.