

04,09

Линейные оптические свойства γ -модификации висмутового бората BiV_3O_6

© С.В. Мельникова¹, Л.И. Исаенко²

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: msv@iph.krasn.ru, lisa@uiggm.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2012 г.)

Измерена дисперсия показателей преломления кристалла γ - BiV_3O_6 в области длин волн 0.43–0.81 μm . Показано, что в среднем значения главных показателей преломления n_1, n_2, n_3 выше, чем у α - BiV_3O_6 , но немного ниже, чем у δ - BiV_3O_6 . Исследованы температурные зависимости угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ и двулучепреломления $\Delta n_2(T) = (n_1 - n_3)(T)$ в области температур 100–963 К. Показано, что кристалл γ - BiV_3O_6 стабилен в этой температурной области.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ (НШ-4828.2012.2) и интеграционного проекта СО РАН № 28.

1. Введение

Боратные соединения являются объектами повышенного внимания из-за их исключительных оптических свойств, а также многообразия формирующихся структур. В настоящее время известны, как минимум, четыре структурные модификации висмутового бората: моноклинные α - BiV_3O_6 ($C2$), $\rho = 5.033 \text{ g/cm}^3$ [1,2]; β - BiV_3O_6 ($P2_1/n$), $\rho = 5.411 \text{ g/cm}^3$; γ - BiV_3O_6 ($P2_1/n$), $\rho = 6.177 \text{ g/cm}^3$ [3]; ромбический δ - BiV_3O_6 ($Pca2_1$), $\rho = 6.378 \text{ g/cm}^3$ [4]. Интерес к этим веществам объясняется их уникальными свойствами: широким окном прозрачности (50%) — от 290 до 2500 nm и более для α - BiV_3O_6 и от 315 до 3500 nm и более для δ - BiV_3O_6 , а также большими значениями показателей преломления [5,6]. Кроме того, первая и последняя из названных модификаций не имеют центра инверсии и активно исследуются в качестве нелинейно-оптических материалов для оптоэлектроники. Плотность вещества BiV_3O_6 постепенно увеличивается от α - к δ -модификации [1–4], поэтому следует предполагать подобную тенденцию и для значений показателей преломления.

Оптические константы, их дисперсия и область прозрачности подробно исследованы только для α - и δ -модификаций BiV_3O_6 [4–6], так как только они были получены в виде объемных монокристаллов. Исследования β - и γ -модификаций BiV_3O_6 ограничились изучением структуры и (p - T)-диаграмм на порошкообразных образцах [3,7]. Технология выращивания объемных монокристаллов γ - BiV_3O_6 высокого оптического качества разработана недавно [8]. Здесь же описан габитус и приведены поляризационные спектры пропускания этого вещества. Показано, что область прозрачности кристалла этой модификации расположена от 315 до 3150 nm (50%) [8].

В настоящей работе измерены показатели преломления и их дисперсия в области длин волн 430–810 nm, определены температурные зависимости двулучепреломления $\Delta n_2(T) = (n_1 - n_3)(T)$ и угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$ в области температур 100–963 К в кристалле γ - BiV_3O_6 . Главные показатели преломления n_1, n_2, n_3 измерены методом призмы. Измерение температурных зависимостей угла погасания $\varphi(T)$ и величины двулучепреломления $\Delta n_2(T)$ выполнено с помощью поляризационного микроскопа „Axioskop-40“ с использованием компенсатора Берека („Leica“) и низко- и высокотемпературных камер „Linkam“. Методика выращивания монокристаллов для исследований описана в [8].

2. Оптические исследования

Кристалл γ - BiV_3O_6 имеет моноклинную симметрию $P2_1/n$ и параметры ячейки $a = 8.4992 \text{ \AA}$, $b = 11.7092 \text{ \AA}$, $c = 4.2596 \text{ \AA}$, $\beta = 121.141^\circ$ [3]. Такой большой угол моноклинности приводит к трудностям в процессе подготовки образцов для измерения физических констант. На рис. 1 показано взаимное расположение осей кристаллографической (a, b, c), ортогональной кристаллофизической (X, Y, Z) и кристаллооптической (n_1, n_2, n_3) систем координат в кристалле γ - BiV_3O_6 . Угол φ описывает поворот оптической индикатрисы вокруг направления [010]. Значение φ может зависеть от длины волны и температуры.

В эксперименте отсчет значений угла φ производился относительно осей X и Z кристаллофизической системы. Согласно [8], в γ - BiV_3O_6 грань роста (010) формируется ребрами, расположенными вдоль оси c (Z), поэтому угол φ в эксперименте определялся на пластинке (010) с естественной огранкой, что позволило

провести измерения с высокой точностью. Погасание этой пластинки имеет дисперсию, которая выражается в покраснении или посинении образца при вращении вправо-влево от положения наибольшего потемнения. При комнатной температуре угол поворота оптической индикатрисы составляет $\varphi = 4.6^\circ$ и в интервале температур 100–963 К изменяется незначительно (рис. 2, кривая 1). При комнатной температуре двулучепреломление пластинки составляет $\Delta n_2 \approx 0.088$ и плавно понижается с ростом температуры (рис. 2, кривая 2), не демонстрируя каких-либо аномалий, которые свидетельствовали бы о структурных изменениях в $\gamma\text{-BiV}_3\text{O}_6$. Небольшие отклонения от гладкой зависимости вблизи 900 К связаны с плавлением тонкого поверхностного слоя при температурах выше 870 К, которое наблюдалось в поле зрения микроскопа в процессе эксперимента.

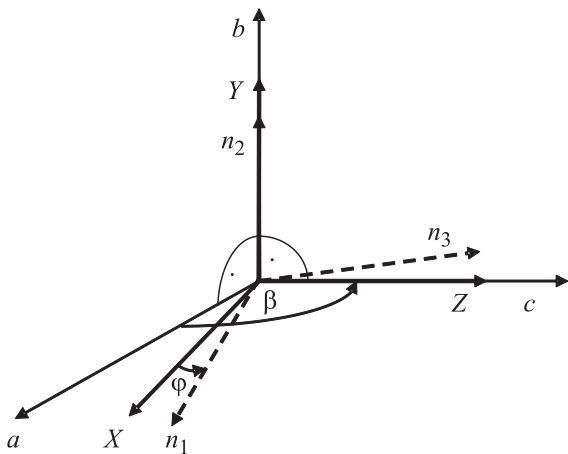


Рис. 1. Взаимное расположение кристаллографической (a, b, c), кристаллофизической (X, Y, Z) и кристаллооптической (n_1, n_2, n_3) систем координат в $\gamma\text{-BiV}_3\text{O}_6$. Углы $\beta = 121.14^\circ$, $\varphi = 4.6^\circ$ при комнатной температуре.

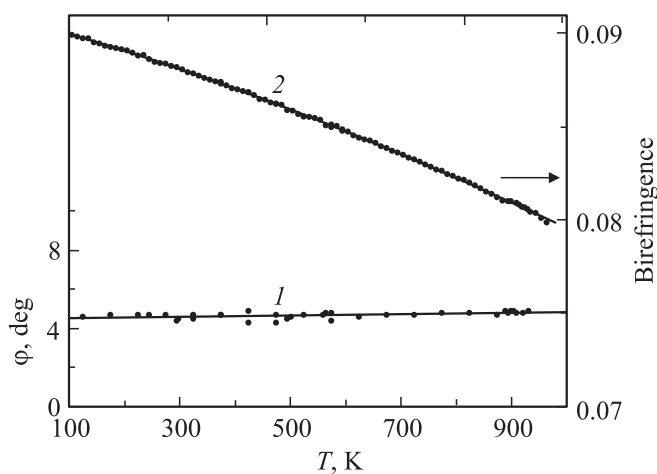


Рис. 2. Температурные зависимости оптических характеристик кристалла $\gamma\text{-BiV}_3\text{O}_6$: 1 — угла поворота оптической индикатрисы $\varphi(T)$, 2 — двулучепреломления $\Delta n_2(T)$.

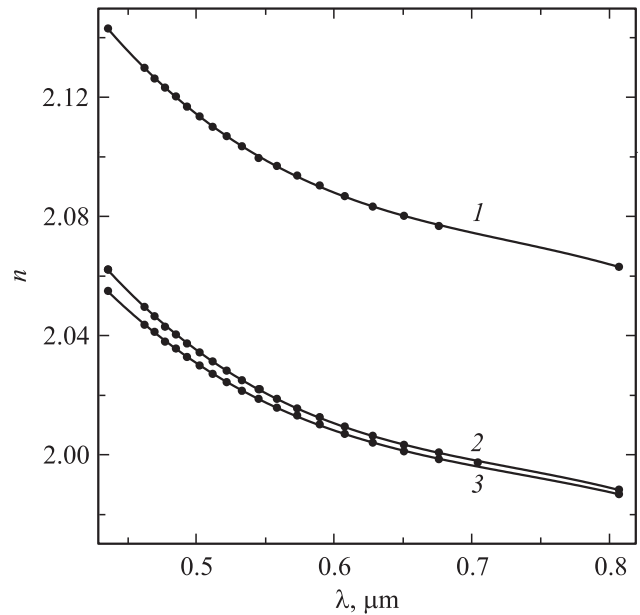


Рис. 3. Дисперсия показателей преломления $\gamma\text{-BiV}_3\text{O}_6$ при комнатной температуре. 1 — n_1 , 2 — n_2 , 3 — n_3 .

Для измерения показателей преломления использовались две призмы с преломляющими углами $\theta \approx 22^\circ$ и разной ориентацией входящих граней: (010) и $(\bar{1}01)$. На первом образце были определены показатели преломления n_1 и n_3 , на второй призме был измерен показатель n_2 . Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 3. Видно, что в среднем полученные значения

Таблица 1. Экспериментальные значения показателей преломления кристалла $\gamma\text{-BiV}_3\text{O}_6$ при 295 К (ошибка измерений составляет ± 0.0002)

$\lambda, \mu\text{m}$	n_1	n_2	n_3
0.436	2.1430	2.0622	2.0550
0.462	2.1298	2.0496	2.0436
0.470	2.1262	2.0465	2.0413
0.477	2.1232	2.0430	2.0380
0.485	2.1202	2.0404	2.0357
0.493	2.1168	2.0374	2.0328
0.502	2.1135	2.0344	2.0300
0.512	2.1100	2.0314	2.0272
0.522	2.1069	2.0283	2.0244
0.533	2.1035	2.0250	2.0215
0.545	2.0996	2.0220	2.0181
0.559	2.0969	2.0188	2.0158
0.573	2.0937	2.0156	2.0132
0.590	2.0904	2.0127	2.0103
0.608	2.0868	2.0095	2.0071
0.628	2.0833	2.0064	2.0041
0.651	2.0802	2.0034	2.0012
0.676	2.0768	2.0008	1.9986
0.705		1.9975	
0.807	2.0631	1.9884	1.9868

показателей преломления выше, чем у α - BiV_3O_6 [5], но ниже, чем у δ - BiV_3O_6 [6]. Наибольшую оптическую анизотропию кристалл обнаруживает при распространении света в направлении [010]: двулучепреломление $\Delta n_2 = (n_1 - n_3) = 0.076 - 0.088$ на разных длинах волн от красной до фиолетовой области. В то же время двулучепреломление $\Delta n_1(T) = (n_2 - n_3)(T)$ очень мало и в красной области спектра близко к нулю. Полученные экспериментальные значения показателей преломления укладываются на дисперсионную кривую типа зависимости Зельмейера

$$n^2 = A + \frac{B}{1 + C\lambda^2} + D\lambda^2. \quad (1)$$

Значения коэффициентов A, B, C, D этого уравнения для показателей n_1, n_2, n_3 приведены в табл. 2.

Дисперсия показателей преломления кристалла γ - BiV_3O_6 в видимой области спектра может быть описана в рамках модели эффективного осциллятора формулой

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{S_0\lambda_0^2}{1 - (\lambda_0/\lambda)^2}, \quad (2)$$

где S_0, λ_0 — средние значения силы и длины волны осциллятора [9]. Подтверждением этого предположения служат линейные зависимости величин $[n^2(\lambda) - 1]^{-1}$ от λ^{-2} (рис. 4). По данным этого рисунка можно оценить значения S_0, λ_0 и другие параметры модели: энергию осциллятора $E_0 = (hc/e)\lambda_0^{-1}$, энергию дисперсии $E_d = (hc/e)^2 S_0 E_0^{-1}$ и степень ионности f_i или ковалентности химических связей рассматриваемого соединения. Результаты такой оценки приведены в табл. 3. Видно, что рассчитанные значения параметров модели λ_0, E_0, E_d характерны для оксидов [9]. Согласно этой оценке степень ионности данного кристалла составляет $f_i \approx 70\%$, причем ковалентные связи играют значительную роль, т.е. в γ - BiV_3O_6 осуществляется полярная ковалентная связь.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Зельмейера (1) для кристалла γ - BiV_3O_6

n	A	B	C	D
n_1	4.16423	0.06584	0.03827	0.02216
n_2	3.86328	0.05837	0.04098	0.00608
n_3	3.86215	0.05757	0.03185	0.01092

Таблица 3. Дисперсионные параметры модели эффективного осциллятора для кристалла γ - BiV_3O_6

n	λ_0, nm	$S_0 \cdot 10^{-14}, \text{m}^{-2}$	E_0, eV	E_d, eV	$f_i, \%$
n_1	155	1.30	8.0	25	70
n_2	153	1.21	8.1	23	
n_3	148	1.28	8.38	23.5	

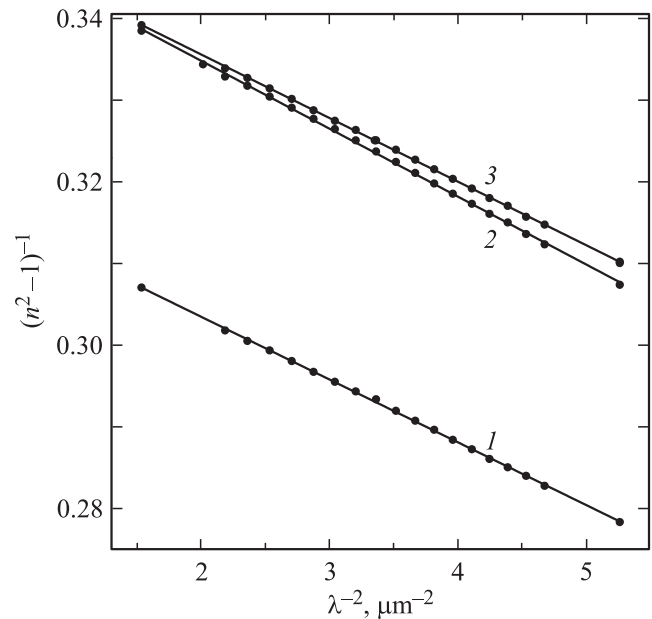


Рис. 4. Зависимость величины $[n^2(\lambda) - 1]^{-1}$ от λ^{-2} для показателей преломления n_1 (1), n_2 (2), n_3 (3).

Как известно [9], поглощение света в модели одно-электронного осциллятора связывают с прямыми электронными переходами между валентной зоной и зоной проводимости. При этом ширина энергетической щели E_g грубо приравнивается к собственной энергии осциллятора E_0 , а интенсивность переходов описывается величиной E_d . Следует отметить, что для γ - BiV_3O_6 собственная энергия осциллятора E_0 , полученная по формуле (2), в 2 раза превышает ширину запрещенной зоны $E_g \approx 4 \text{ eV}$, найденную при исследованиях спектров пропускания-поглощения при комнатной температуре [8].

3. Заключение

Исследована дисперсия показателей преломления γ -модификации висмутового бората BiV_3O_6 в области длин волн 430–810 nm. Показано, что подобно плотности ρ главные показатели преломления n_1, n_2, n_3 этого кристалла в среднем выше, чем у α - BiV_3O_6 , но немного ниже, чем у δ - BiV_3O_6 . Проведенные исследования позволяют утверждать, что кристалл γ - BiV_3O_6 — высококачественный оптический материал. Он обладает широкой областью прозрачности: 315–3150 nm (50%); большой плотностью $\rho = 6.177 \text{ g/cm}^3$; высокими показателями преломления $n > 2.0$. В области температур 100–900 K кристалл стабилен, структурных фазовых переходов не наблюдается. Отработанная техника выращивания позволяет получать крупные ($\sim 6 \text{ cm}^3$) монокристаллы. Вещество обладает малой гигроскопичностью, твердое, прочное, хорошо обрабатывается. При правильном подборе

допирования кристалл γ - BiB_3O_6 может быть использован в качестве матрицы для твердотельных лазеров или как материал для сцинтилляционных детекторов (γ -излучение, нейтроны).

Список литературы

- [1] E.M. Levin, C.L. McDaniel. *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 355 (1962).
- [2] R. Fröhlich, L. Bohatý, J. Liebertz. *Acta Cryst. C* **40**, 343 (1984).
- [3] L. Li, G. Li, Y. Wang, F. Liao, J. Lin. *Inorg. Chem.* **44**, 8243 (2005).
- [4] A.S. Aleksandrovsky, A.D. Vasiliev, A.I. Zaitsev, A.V. Zamkov. *J. Cryst. Growth.* **310**, 4027 (2008) .
- [5] H. Hellwig, J. Liebertz, L. Bohaty. *J. Appl. Phys.* **88**, 1, 240 (2000).
- [6] A.V. Cherepakhin, A.I. Zaitsev, A.S. Aleksandrovsky, A.V. Zamkov. *Opt. Mater.* **34**, 5, 790 (2012).
- [7] R. Cong, J. Zhu, Y. Wang, T. Yang, F. Liao, C. Jin, J. Lin. *Cryst. Eng. Comm.* **11**, 1971 (2009).
- [8] P.N. Gavryushkin, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, V.A. Gets, O.S. P'ina. *Cryst. Growth. Des.* **12**, 75 (2012).
- [9] S.H. Wemple, M. DiDomenico. *Phys. Rev. B* **3**, 4, 1338 (1971).