

Академия наук СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи  
Для служебного пользования  
Экз. № ~~00-080~~

УДК 548.53'55+535.343+546.87

БАЙСЫМАКОВ МЕЛИСБЕК АМАНОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УРОВНЯ ЛЕГИРОВАНИЯ  
НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА  
МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$**

Специальность 02.00.04 — физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

№ 12204-1-30 ДСП от 21.3.89 г.

Москва — 1989

Отно с научными  
потребностями Б. А. Курякова  
И. Б. Равич 23.05.89.

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курякова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **В. М. Скориков**; кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник **В. И. Чмырев**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Г. Б. Равич**; кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник **Г. А. Ермаков**.

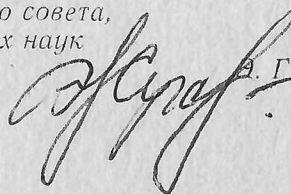
Ведущая организация — Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС), г. Александров.

Защита состоится 25 мая 1989 г.  
в 10 часов на заседании специализированного совета К 002.37.04 по присуждению ученой степени кандидата наук в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курякова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-1, Москва В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться / у **УЧЕНОГО СЕКРЕТАРЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОГО СОВЕТА.**

Автореферат разослан 25 апреля 1989 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета,  
кандидат химических наук

 **В. Г. ЖУКОВ**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Монокристаллы титаната висмута относятся к структуре типа силленита с общей формулой  $Bi_{12}RO_{20}$ , где  $R = Si, Ge, Ti$  и т.д. Среди этих кристаллов наиболее изученными являются силикат и германат висмута. Эти кристаллы обладают одновременно фотопроводимостью в видимой области спектра и линейным электрооптическим эффектом. Благодаря указанным свойствам эти монокристаллы применяются в качестве активного элемента для создания пространственно-временных модуляторов света (ПВМС) типа PROM и ПРИЗ [1,2]. Их фоторефрактивные свойства используются для записи голограмм [3].

Титанат висмута обладает более высокими фоточувствительными свойствами и большим значением электрооптического модуля, чем силикат и германат висмута, что предопределяют ему хорошую перспективу.

Имеются отдельные работы по влиянию легирования различными элементами на оптические и фотопроводящие свойства титаната висмута. Однако в работе [4.] показана необходимость исследования влияния концентрационных рядов легирующих элементов на фотопроводящие свойства  $Bi_{12}TiO_{20}$ , поскольку отдельный результат легирования может как улучшить фотопроводящие свойства, так и ухудшить и даже полностью подавить их. Поэтому систематические исследования оптических и фотопроводящих свойств монокристаллов  $Bi_{12}TiO_{20}$  в ряду концентрация легирующих элементов-свойства являются весьма актуальными, так как это дает возможность целенаправленно изменять свойства кристаллов и применять их в приборах и устройствах твердотельной оптоэлектроники.

Цель работы - исследование влияния состава и концентрации легирующих примесей на оптические и фотопроводящие свойства моно-

кристаллов титаната висмута и выращивание кристаллов с заданными свойствами.

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- синтезированы монокристаллы титаната висмута, легированного добавками различного состава и концентрации;

- измерены и интерпретированы спектры поглощения, ИК и Раман спектры, а также спектры фотопроводимости в широком спектральном диапазоне при комнатной температуре.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- исследована концентрационная зависимость коэффициента поглощения и фотопроводимости в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  и установлено, что рост концентрации цинка в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  приводит к гашению фотопроводимости за счет уменьшения коэффициента поглощения;

- предложен способ определения концентрации цинка в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  с помощью концентрационной зависимости коэффициента поглощения;

- исследованы стационарная фотопроводимость и ее кинетика (коротковременная релаксация,  $\sim 0,1$  с) в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  от концентрации ванадия и обнаружено, что кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , легированные ванадием, проявляют долговременную релаксацию фототока и остаточную проводимость, увеличивающиеся с уменьшением концентрации ванадия;

- разработана неразрушающая независимая методика определения концентрации ванадия в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  с помощью Раман спектров;

- изучено влияние концентрации примесей фосфора на оптические и фотопроводящие свойства  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Установлено, что монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{P}$  показывают на два порядка более высокую фоточувствительность, чем нелегированный титанат висмута;

- изучена спектральная зависимость фотопроводимости от кон-



центрации кадмия в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$ . Показано, что с ростом концентрации кадмия фоточувствительность кристалла уменьшается несущественно, в отличие от  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$ .

#### Практическая значимость работ.

1. Результаты исследований концентрационной зависимости фотопроводимости и коэффициента поглощения в монокристаллах

$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  можно использовать для выращивания монокристаллов титаната висмута с желаемой фоточувствительностью (в сторону уменьшения) путем легирования их цинком. Предложенный способ определения концентрации цинка в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  используется для определения неизвестной концентрации Zn в самом кристалле.

2. Используя полученные экспериментальные данные по фотопроводимости  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{P}$ , можно вырастить монокристаллы титаната висмута с высоким и расширенным диапазоном фоточувствительности с помощью легирования его фосфором в разной концентрации, что позволяет повысить порог чувствительности и расширить спектральный диапазон фоточувствительности ПВМС на основе титаната висмута.

3. Остаточную проводимость, обнаруженную в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$ , можно использовать для создания ПВМС с долговременной оптической памятью.

4. Методику неразрушающего определения концентрации ванадия в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  можно использовать для определения неизвестной концентрации ванадия в монокристаллах титаната висмута.

Апробация работ и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на VIII Межреспубликанской научной конференции молодых ученых АН Кирг.ССР (Фрунзе, 1986); на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР (Москва, 1986, 1988); на УП Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Фрунзе, 1988).

По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ и получено одно авторское свидетельство.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 116 наименований работ зарубежных и советских авторов. Работа изложена на 138 страницах, содержит 49 рисунков, 4 таблицы.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, приведены основные результаты и их практическая значимость, а также краткое изложение последующих глав.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором приводятся известные сведения о фазовом взаимодействии между  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , рассмотрены кристаллохимия соединений со структурой силленита, а также известные данные по электропроводности, фотопроводности и оптическим свойствам монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Обсуждается влияние легирования различными элементами на оптические свойства и фотопроводимость монокристаллов со структурой силленита  $\text{Bi}_{12}(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti})\text{O}_{20}$ . В конце обзора сделан вывод о необходимости исследования оптических и фотопроводящих свойств  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  от состава и концентрации легирующих примесей, а также сформулирована задача исследований.

Вторая глава посвящена выращиванию кристаллов в методическом аспектам работы. Синтез монокристаллов титаната висмута производили в платиновых тиглях методом Чохральского из раствора в расплаве  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , которые имели марки "ос.ч.". Легирование кристаллов осуществлялось добавлением к исходной шихте оксидов ряда элементов марки "ос.ч.". После выбора температуры отжига по данным дифференциально-термического анализа (ДТА) исходных компонентов, производился отжиг со ступенчатым подъемом температуры, которая не превышала 1065 К. Кристаллы выращивали, используя уста-

новку "Донец-1" и самодельные печи. Монокристаллы титаната висмута ориентировали на рентгеновском дифрактометре "Гейгерфлекс" (Япония) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

Для исследования оптических и фотопроводящих свойств кристаллов были приготовлены концентрационные ряды монокристаллических образцов, легированных различными элементами. Оптические спектры отражения и пропускания образцов измеряли на спектрофотометре "Specord M-40" фирмы "Карл Цейс Йена" в диапазоне 200-900 нм при комнатной температуре. А спектры поглощения были вычислены на ЭВМ, согласно методике [4].

ИК спектры сняты на двухлучевом ИК спектрометре "Perkin-Elmer 180" в диапазоне частот 1200-2000  $\text{cm}^{-1}$  с использованием приставки для отражения, а Раман спектры на лазерном спектрометре ДФС-24 с Ar-лазером ( $\lambda = 5145,319 \text{ \AA}$ ) (совместно с д.х.н. Н.А.Чумаевским, ИОНХ АН СССР).

Для исследования стационарной и нестационарной фотопроводимости кристаллов использовали собранную нами установку на основе монохроматора МДР-12, электрометрического усилителя У5-7, самописца Н-307/1 и запоминающего осциллографа С8-12. Чувствительность всей установки позволяла измерять токи до  $10^{-13}$  А, временные параметры до 0,1 с. Топоподводящие электроды к образцам напыляли в вакууме из нихрома, серебра в виде "сэндвич" и "планарной" структуры. Напряжение на образец подавалось от сухих батарей. Поскольку монокристаллы со структурой силленита высокоомные, измерения в них токов такой величины представляют собой непростую задачу. Необходима тщательная экранировка всего измерительного тракта от внешних электромагнитных полей и контроль интенсивности падающего на образец излучения. Все эти "процедуры" выполнялись перед измерением. Из измеренных значений темнового ( $J_T$ ) и светового ( $J_c$ ) токов вычисляли фототок по формуле:  $J_\phi = (J_c - J_T) R/R_0$

где  $P_x$  — мощность падающего излучения;  $P_0$  — постоянная величина в исследуемой области длин волн.

В третьей главе представлены полученные экспериментальные данные и их обсуждение по оптическим и фотоэлектрическим свойствам монокристаллов  $Bi_{12}TiO_{20}$  легированного различными оксидами в равной концентрации.

В первом параграфе приводятся результаты измерений спектральной зависимости фототока от мощности падающего излучения и приложенного напряжения, а также вольт-амперные и люкс-амперные характеристики кристаллов  $Bi_{12}TiO_{20}:Zn$  (0,013 масс. % Zn) и  $Bi_{12}TiO_{20}:CaF_2$  (0,1 вес. %). Установлено, что фототок зависит линейно от мощности падающего на образец излучения в интервале  $0,1 \cdot 10^{-5} - 0,2 \cdot 10^{-4}$  Вт/см<sup>2</sup>. С ростом приложенного на образец напряжения фототок во всем исследованном диапазоне длин волн (360–900 нм) возрастает линейно, что не приводит к изменению характера спектра фотопроводимости. Показано, что при малых полях  $U \leq 50$  В ВАХ кристаллов  $Bi_{12}TiO_{20}$  подчиняются закону Ома. Выяснены необходимые условия для дальнейших экспериментов.

Во втором параграфе изложены результаты измерения спектральной зависимости фототока и коэффициента пропускания монокристаллов  $Bi_{12}TiO_{20}$  легированных  $CdO$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $CaF_2$  и  $ZnO$  при одной концентрации и их сравнение с аналогичным спектром нелегированного силиката висмута. Показано, что все легированные кристаллы титаната висмута превышают по фоточувствительности  $Bi_{12}SiO_{20}$  на 1...2 порядка в зависимости от состава легирующих примесей. Все исследованные кристаллы титаната висмута проявляют индуцированную примесью фотопроводимость, заключающуюся в том, что при повторном снятии кривой после коротковолнового облучения фоточувствительность кристалла в длинноволновой области спектра возрастает. Уста-

новлено, что если при концентрации легирующего элемента  $\text{Ca}$   $c = 0,1$  вес.%, fotocувствительность  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  меняется не существенно, то при  $c = 0,05$  вес.% она повышается в 3,5 раза по сравнению с первым. Таким образом делается вывод о необходимости систематического исследования fotocувствительных и оптических свойств  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  от состава и концентрации легирующих примесей.

В третьем параграфе представлены результаты исследований спектральной и концентрационной зависимостей коэффициента поглощения и фотопроводимости в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  в интервале концентраций  $0,009-0,15$  масс.%  $\text{Zn}$ . Показано, что с ростом концентрации цинка край поглощения кристаллов сдвигается в область высоких энергий квантов. Зависимость коэффициента поглощения от концентрации цинка в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  хорошо отображается прямыми линиями в двойном логарифмическом масштабе (рис.1), что позволяет по известному коэффициенту поглощения определять концентрации цинка в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$ . В табл.1 приведены значения концентраций  $\text{Zn}$  определенных этим методом и методом лазерной масс-спектрометрии (совместно с В.Т.Тимошиным, МИФИ). Видно хорошее количественное совпадение данных двух методик.

Измерение спектральной зависимости фототока в нелегированном и легированных цинком монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  показало (рис.2), что с ростом количества цинка от  $0,009$  до  $0,15$  масс.% fotocувствительность кристалла падает и практически подавляется при концентрации  $\text{Zn}=0,15$  масс.%, уменьшаясь на более чем два порядка в максимуме fotocувствительности по сравнению с нелегированным кристаллом. Такое поведение кристаллов обусловлено уменьшением коэффициента поглощения с увеличением концентрации цинка в кристалле.

Концентрационные зависимости fotocувствительности построенные для максимума ( $E = 3,4 \pm 0,05$  эВ) и плеча фотопроводимости ( $E = 2,6 \pm 0,05$  эВ) тоже отображаются прямыми линиями в двойном логарифми-



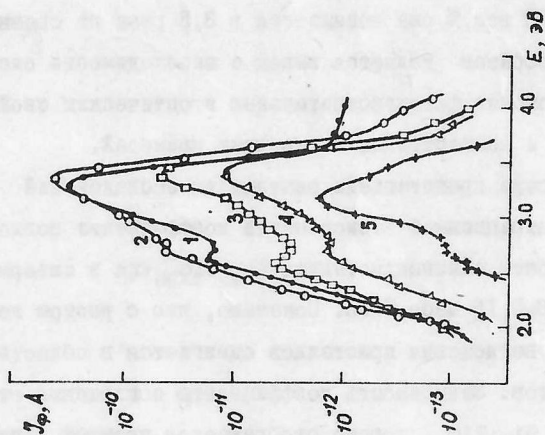


Рис. 2. Спектральные зависимости фототока от концентрации Zn в монокристаллах  $V_{12}TiO_{20}$ :  
 1 - нелегированный; 2 - 0,009; 3 - 0,014;  
 4 - 0,035; 5 - 0,0155 масс. % Zn.

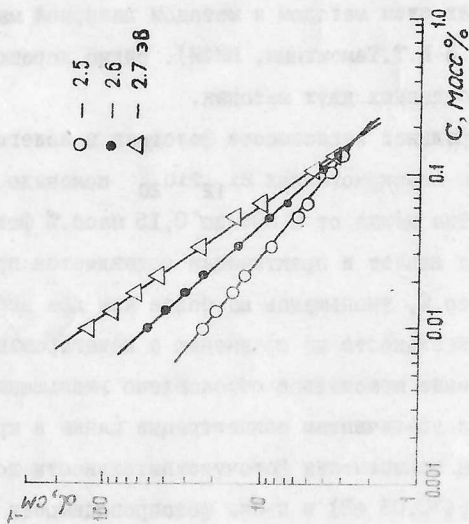


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента поглощения в монокристаллах  $V_{12}TiO_{20}:Zn$ .

Таблица I.

Концентрация цинка (масс.%) в образцах монокристаллов

 $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , определенная различными методами

Номер образца	$c \cdot 10^{-3}$ (ЛМС)	$\alpha \cdot 10^{-3}$ ( $\alpha(c)$ )			$c_{\text{ср}} \cdot 10^{-3}$
		$E$ , эВ			
		2,5	2,6	2,7	
I	-	-	-	-	-
44 2	10	10	11	11	11
3		13	13	14	13
4	15	17	18	17,5	17,5
5		21	22	23	22
54 6	35	34	35	35	35
52 7		64	66	66	65,3
56 8	100	115	130	145	130

ческом масштабе аналогично с  $\alpha(c)$ . Такую зависимость также можно использовать для оценки концентрации цинка в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$ , однако такая оценка зависит от условий опыта и предистории образца. Для концентраций цинка в интервале  $0,010 \leq \text{Zn} \leq 0,15$  масс.%, для  $E = 2,6$  эВ связь между  $\alpha$  и  $J_{\text{ф}}$ , а также  $\alpha(c)$  и  $J_{\text{ф}}(c)$ , где  $c$  - концентрация Zn, можно описать следующими выражениями:

$$\alpha_E = 0,26 \cdot c^{-1,2} \text{ см}^{-1} \quad (\text{а})$$

$$J_{\text{ф}}(E) = 0,32 \cdot 10^{-14} \cdot c^{-1,7} \text{ А} \quad (\text{б})$$

$$J_{\text{ф}}(E) = 0,32 \cdot 10^{-13} \alpha^{1,4} \text{ А} \quad (\text{в})$$

Формулу (б) можно использовать для оценки величины фототока от концентрации Zn, а формулы (а) и (б), наоборот, для определения концентрации примеси Zn в выращенном монокристалле. Формула (в), связывающая фототок и коэффициент поглощения, говорит о том, что введение примеси в исходный кристалл является доминирующей причи-

ной изменения фоточувствительности. Использование формулы (б) дает возможность управлять фоточувствительностью кристалла, определяя по заданным значениям фототока необходимую концентрацию цинка. Отметим, что такое управление направлено в сторону уменьшения фоточувствительности, поскольку для концентраций  $Zn < 0,010$  масс.% формулы (б) и (в) не работают, хотя (а) по прежнему верна.

Высокая фоточувствительность нелегированного кристалла и ее последующее уменьшение вместе с исчезновением максимума в районе 2,6 эВ с повышением концентрации цинка говорит о "залечивании" структурных дефектов в процессе роста кристаллов. Такими дефектами, по-видимому, являются вакансии по титану, поскольку известно [5], что фактор заполнения решетки ионами  $Ge^{4+}$  в структуре  $Bi_{12}GeO_{20}$  порядка  $0,911 \pm 0,084$ , что допускает  $\sim 10\%$  вакансий в структурном мотиве  $BO_4$ , где  $B = Si, Ge, Ti$ . Несложный расчет показывает, что введение в кристалл цинка в количестве 0,2 масс.% способно полностью компенсировать недостаток по титану. Таким образом, ионы  $Zn^{2+}$  преимущественно заполняют вакансии по титану в тетраэдрических позициях, при этом улучшается структура кристалла, а сам кристалл перестает поглощать свет в области примесной фотопроводимости, что и приводит к ее падению.

В четвертом параграфе обсуждаются влияние степени легирования ванадием монокристаллов  $Bi_{12}TiO_{20}$  на их спектры поглощения, Раман, ИК-спектры и фотопроводимость. Содержание  $V_2O_5$  в шихте варьировалось в пределах 0,05-0,4 масс.%. Измерение Раман спектров нелегированного (1) и легированного ванадием (2-6) монокристаллов  $Bi_{12}TiO_{20}$  показало (рис.3), что во всех легированных кристаллах наряду с линией  $\nu_1 = 539 \text{ см}^{-1}$  обусловленная рассеянием на колебаниях тетраэдра  $[TiO_4]^{3-}$  в высокочастотной области наблюдается дополнительная линия с частотой  $\nu_2 = 794 \text{ см}^{-1}$  обусловленная рассеянием на тетраэдре  $[VO_4]^{3-}$ , что подтверждается Раман

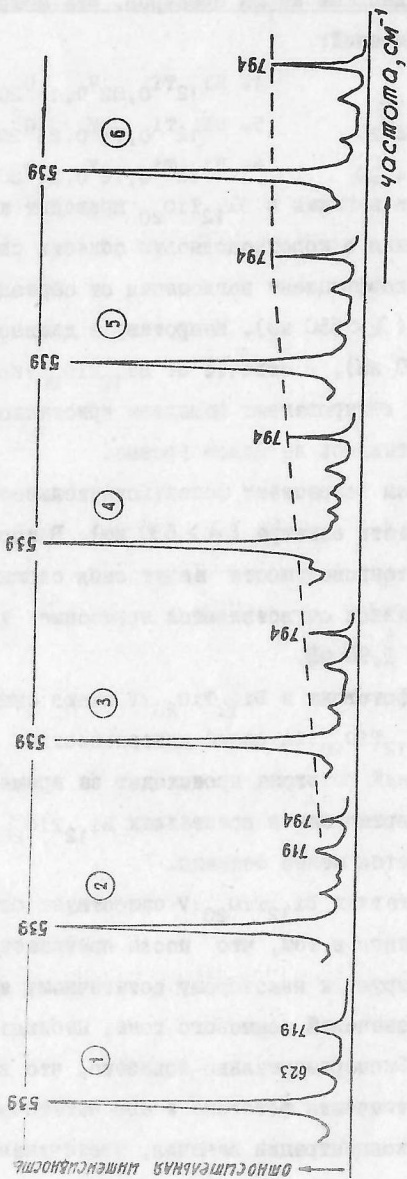


Рис.3. Фрагменты из Раман спектров кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (I) и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  ( $\% = 6$ ):  
 2 - 0,08; 3 - 0,14; 4 - 0,18; 5 - 0,23; 6 - 0,24 масс. % V.

спектром монокристаллов  $\text{Bi}_{25}\text{VO}_{40}$ . Полученные результаты были количественно подтверждены данными из ИК спектров. Эта методика дает следующие формулы соединений:

- |   |   |
|---|---|
| 1. $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$                              | 4. $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{,82}\text{VO}_{,18}\text{O}_{20}$ |
| 2. $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{,92}\text{VO}_{,08}\text{O}_{20}$ | 5. $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{,77}\text{VO}_{,23}\text{O}_{20}$ |
| 3. $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{,86}\text{VO}_{,14}\text{O}_{20}$ | 6. $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{,76}\text{VO}_{,24}\text{O}_{20}$ |

Увеличение концентрации ванадия в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  приводит к сдвигу края оптического поглощения в коротковолновую область спектра. Одновременно уменьшается и коэффициент поглощения от образца 2 к образцу 6 в той же области ( $\lambda < 550$  нм). Напротив, в длинноволновой области спектра ( $\lambda > 550$  нм), в отличие от  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$ , коэффициент поглощения у всех легированных ванадием кристаллов практически не меняется, оставаясь на одном уровне.

При легировании ванадием возрастает фоточувствительность кристаллов в длинноволновой области спектра ( $\lambda > 530$  нм). В коротковолновой области спектры фотопроводимости ведут себя сложным образом. У легированных кристаллов ощущаются примесные уровни с глубиной залегания I,67 и I,90 эВ.

Релаксационные кривые фототока в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  имеют существенные отличия от таковых в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  своей длительностью. Установление стационарных значений фототока происходит за время, превышающее час и более, в то время как в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{P}$  на это потребуется менее секунды.

Обнаружено, что в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  существует остаточная проводимость, заключающаяся в том, что после прекращения освещения темновой ток релаксирует к некоторому остаточному значению, которое отличается от значений темнового тока, наблюдавшегося в образце до освещения. Экспериментально показано, что время установления стационарного значения фототока и его остаточное значение сильно зависит от концентрации ванадия, увеличиваясь с



уменьшением содержания ванадия в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

Зависимость фототока от концентрации ванадия в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  отображается прямыми линиями (рис.4) в полулогарифмическом масштабе. Существует некая предельная концентрация ( $c \approx 0,22$  масс.%,).

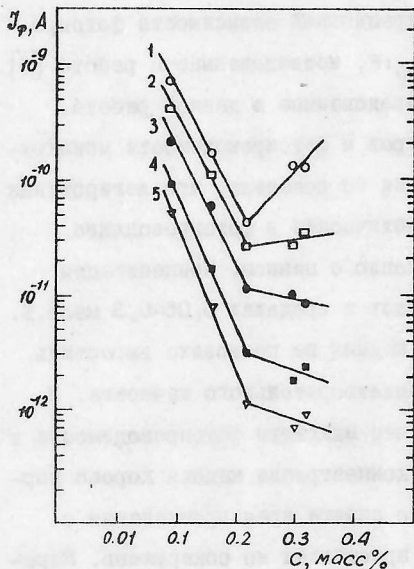


Рис.4. Зависимость фототока от концентрации ванадия в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ : 1 - max  $E$ ; 2 - 2,48; 3 - 2,25; 4 - 2,06; 5 - 1,9 эВ.

повышение фоточувствительности происходит во всем исследованном спектральном диапазоне (300-800 нм).

В ИК спектрах кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{P}$  отчетливо проявляются дублеты ИК полос поглощения с частотами  $\nu_1 = 1855 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_2 = 1922 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых меняется в зависимости от степени легирования титаната висмута фосфором. Используя эти дублеты нами определено концентрации фосфора в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ .

начиная с которого наклон кривых меняется.

В пятом и шестом параграфах приводятся результаты исследований влияния легирования фосфором и кадмием на оптические свойства и фотопроводимость кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  от концентрации легирующих примесей. Показано, что все легированные фосфором монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  обнаруживают высокое значение фоточувствительности, превышающее до двух порядков (для некоторых концентраций) по сравнению с нелегированным титанатом висмута и 3-4 порядка, чем хорошо известные

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ . Причем,

Установлено, что с увеличением концентрации фосфора начинает увеличиваться как фототок, так и коэффициент поглощения, но после достижения определенного значения концентрации, обе величины начинают спадать.

Отметим, что характер концентрационной зависимости фотопроводимости в  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{P}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{P}$ , исследованные в работе [6] похож на таковые в  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{P}$  исследованные в данной работе.

Исследование оптических спектров и фотопроводимости монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cd}$  от концентрации Cd показало, что легирование кадмием не влияет существенно на оптические и фотопроводящие свойства титаната висмута по сравнению с цинком. Концентрация кадмия в исходной шихте варьировалась в пределах 0,05-0,3 масс.%. Дальнейшее повышение концентрации кадмия не позволило вырастить монокристаллы титаната висмута удовлетворительного качества. В работе экспериментально показано, что максимум фотопроводимости и край пропускания в зависимости от концентрации кадмия хорошо коррелируют между собой. Существенного сдвига края пропускания с увеличением концентрации кадмия в кристаллах не обнаружено. Ширина запрещенной зоны, определенная из спектров фотопроводимости, одинакова как для нелегированного, так и легированного кадмием кристаллов и составляет  $E_g = 3,18$  эВ при комнатной температуре. Измерение ИК и Рман спектров показало, что они не отличаются от таковых для нелегированного титаната висмута.

Таким образом полученные данные подтвердили тот факт, что из-за сильного различия ионных радиусов ионов  $\text{Ti}$  ( $0,64 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Cd}$  ( $1,03 \text{ \AA}$ ) последний плохо внедряется в решетку кристалла, что приводит к незначительному изменению оптических и фотопроводящих свойств монокристаллов титаната висмута.

В заключении сформулированы основные результаты работы и выводы. Они сводятся к следующему:

1. Результаты исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что путем вариации состава и концентрации легирующих примесей можно менять значение коэффициента поглощения, а также величину фототока в спектральном диапазоне 0,3...0,8 мкм,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  в пределах пяти порядков ( $10^{-12}$ - $10^{-7}$  А) при фиксированной интенсивности падающего света и приложенного напряжения.

2. Экспериментально показано, что с ростом концентрации цинка коэффициент примесного поглощения кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  уменьшается, а край поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра, что приводит к гашению фотопроводимости в этих кристаллах. Предложен способ определения концентрации цинка в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Zn}$  с помощью концентрационной зависимости коэффициента поглощения.

3. Исследования спектральной зависимости стационарной фотопроводимости и ее кинетики в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  от концентрации ванадия показало следующее:

- легирование ванадием приводит к росту фоточувствительности кристаллов в длинноволновой области спектра  $\lambda > 530$  нм, что может быть использовано для создания ПВМС, работающих в указанной области;

- обнаружено расщепление максимума фоточувствительности для образцов с концентрацией ванадия 0,14 и 0,18 масс. % V в области спектра 300-500 нм, причем фоточувствительность образцов с малыми содержаниями ванадия в УФ области превышает таковую для чистого образца в максимуме, что можно использовать для преобразования изображения из УФ в видимую область спектра;

- монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  проявляют долговременную релаксацию фототока и остаточную проводимость, увеличивающиеся с уменьшением концентрации ванадия. С увеличением энергии падающих фотонов уменьшается амплитуда фототока и соответственно остаточная

проводимость, т.е. обнаруживается спектральная фотопамять. Эти свойства кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{V}$  можно использовать в качестве элементов оптической памяти.

4. Разработана независимая от эталона, неразрушающая методика определения концентрации ванадия в монокристаллах титаната висмута, основанная на Раман-спектроскопии.

5. Изучение концентрационной зависимости фотопроводимости и коэффициента поглощения в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{P}$  показало, что варьируя концентрацией фосфора, можно получить монокристаллы титаната висмута с фоточувствительностью на 2 порядка выше по сравнению с нелегированным кристаллом в широком спектральном диапазоне (300–800 нм). Такие кристаллы могут быть использованы для обнаружения излучения малой интенсивности в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра.

6. Существенного влияния примесей кадмия, в пределах 0,05–0,3 масс.%  $\text{CdO}$  в расплаве, на оптические и фотоэлектрические свойства монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  не обнаружено.

Список опубликованных работ по теме диссертации:

1. Байсымаков М.А., Волков В.В., Скориков В.М., Чмырев В.И. Фотопроводимость легированных монокристаллов титаната висмута // В сб.: Материалы УШ Межреспубликанской научной конференции молодых ученых АН Кирг.ССР. Фрунзе, 1986, с.183–185.
2. Бурков В.И., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Ситникова В.И., Чмырев В.И., Волков В.В., Байсымаков М.А. Спектроскопические исследования легированных кристаллов титаната висмута // В сб.: Оптика анизотропных сред. М.: МЭТИ, 1987, с.27–32.
3. Скориков В.М., Чмырев В.И., Тимошин В.Т., Быковский Ю.А., Байсымаков М.А., Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Мещеряков А.С. Определение концентрации цинка в монокристаллах титаната висмута и

- ее влияние на оптические и фоточувствительные свойства // Высокочистые вещества. 1988. № 2. С.164-170.
4. Скориков В.М., Чмырев В.И., Байсымаков М.А., Волков В.В., Каргин Ю.Ф. Фоточувствительные свойства титаната висмута легированного цинком // Неорг.материалы. 1988. Т.24. № II. С. 1869-1873.
5. Байсымаков М.А., Волков В.В., Чмырев В.И. Влияние легирования оксидом кадмия на фоточувствительные свойства  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  // В сб.: Тез.докл. УП Всесоюзного совещания по физико-химич. анализу. Фрунзе, 1988, с.90.
6. Волков В.В., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М., Байсымаков М.А., Чмырев В.И. Способ получения монокристаллов титаната висмута. А.С. (СССР) № 1433085, 22.06.1988г. (не публ.).

Цитированная в автореферате литература:

- 1) Nisenson P., Iwasa S. Real time optical processing with  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  PROM // Appl.Opt. 1972. V.11. N 12. P.2760-2767.
- 2) Петров М.П., Хоменко А.В. и др. Преобразователь изображений ПРМЗ и его применение в системах оптической обработки информации // ЖТФ. 1981. Т.51. № 7. С.1422-1432.
- 3) Peltier M., Micheron F. Volum hologram recording and charge transfer process in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // J.Appl.Phys. 1977. V.48. N 9. P.3683-3690.
- 4) Hou S.L., Lauer R.B., Aldrich R.E. Transport processes of photoinduced carries in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  // J.Appl.Phys. 1973. V.44. N 6. P.2652-2658.
- 5) Abrahams S.C., Jamieson P.B. and Berstein J.L. Crystal Structure of Piezoelectric Bismuth Germanium Oxide  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // J. Chem.Physics. 1967. V.47. N 10. P.4034-4041.



- 6) Grabmaier B.C. and Oberschmid R. Properties of Pure and Doped  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  crystals // Phys.Stat.Sol. (a). 1986. V.96. N 1. P.199-210.

*H. Sailer*

Подп. в печ. 21.3.89 г.      Зак. 33      Объем 1,25 п. л.      Тир. 100

---

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева