

Г 6 ОД

27 СЕН 1993

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ
И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

ЕГОРЫШЕВА Анна Владимировна

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Mn, Fe и Cu
НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ $Bi_{12}TiO_{20}$

(02.00.04 - физическая химия)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 1993

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнаков РАН.

Научный руководитель - доктор химических наук профессор В.М.Скориков.

Официальные оппоненты: доктор технических наук профессор В.А.Федоров; доктор химических наук П.П.Федоров.

Ведущая организация - Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова, г.Москва

Защита состоится 14 октября 1993 в 10 часов на заседании специализированного совета К 002.37.02 по присуждению ученой степени кандидата наук в ордена Ленина Институте общей неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН адресу: 117907, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОХН РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31

Автореферат разослан 9 сентября 1993

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат химических наук

 Э.Г.Журав

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Монокристаллы со структурой типа силленита, одновременно обладают избирательной фоточувствительностью и линейным электрооптическим эффектом. Они находят широкое применение в качестве фоторефрактивных сред, не уступая по своим свойствам таким известным материалам как LiNbO_3 и BaTiO_3 . Менее изученный монокристалл титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ демонстрирует лучшие электрооптические свойства и высокую фоточувствительность по сравнению с используемыми в настоящий момент силикатом $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и германатом висмута $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, что определяет перспективность его применения.

Улучшение характеристик устройств оптоэлектроники и дальнейшее расширение области применения этих кристаллов связано с целенаправленным изменением свойств за счет легирования. На примере других материалов было замечено, что легирование переходными металлами группы железа существенно улучшает фоторефрактивные свойства. С другой стороны, внесение этих элементов приводит к появлению фотохромного эффекта, что в сочетании с фоторефрактивным эффектом открывает новые возможности для применения.

Оптимизация свойств материала для фоторефракции требует детального изучения процессов, происходящих в кристалле. В частности, необходимо иметь информацию о взаимодействии центров, вносимых примесью с решеткой кристалла, о механизме оптического возбуждения и процессах переноса заряда. В то же время вопрос о влиянии легирования переходными элементами группы железа на свойства титаната висмута и их зависимость от концентрации вводимой примеси практически не освещен в литературе.

Таким образом, проведение исследования по влиянию легирования переходными элементами группы железа на фотоиндуцированные свойства

титаната висмута является актуальной задачей как с научной, так и с практической точек зрения.

Цель работы. Целью данной работы является исследование влияния легирования переходными металлами на примере Mn, Fe и Cu на оптические, фотохромные и фотоэлектрические свойства монокристаллов титаната висмута.

Для достижения поставленной цели решаются следующие конкретные задачи:

-получение монокристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных Mn, Fe и Cu, методом вытягивания из раствора в расплаве;

-исследование влияния легирования в различных концентрациях на поглощение кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, идентификация полос поглощения примесных ионов, исследование их температурной зависимости и расчет соответствующих им сил осцилляторов;

-выяснение зарядового состояния и локального окружения вводимых в кристалл примесей на основании сравнения экспериментально полученных данных с рассчитанными теоретически;

-изучение фотохромного эффекта в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$, легированных Mn, Fe и Cu, а также влияния на него различных термических обработок, исследование температурной зависимости термообесцвечивания, построение модели фотохромных превращений в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$, содержащих Mn, Fe, Cu;

-исследование дисперсии fotocувствительных свойств полученных материалов в зависимости от концентрации легирующей примеси, а также связи этих свойств с поглощением;

-нахождение дисперсии показателя преломления и величины электрооптического модуля r_{41} кристаллов $Bi_{12}TiO_{20}$, а также влияния на них легирования Mn, Fe, Cu.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование влияния легирования переходными металлами на оптические, фото-

кромные, фотопроводящие и электрооптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Выполненное на одних и тех же кристаллах, в одинаковых условиях, с учетом концентраций примеси в кристалле такое исследование позволяет создать объективную картину изменения свойств материала и их взаимосвязи.

Проведенные исследования влияния легирования Mn, Fe и Cu в различных концентрациях на коэффициент поглощения монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ позволили предложить неразрушающий способ определения концентрации Mn и Fe в данном материале по величине поглощения в диапазоне концентраций 0.02–0.60 масс.% для Mn и 0.06–0.17 масс.% для Fe; показано, что отжиг в вакууме приводит к полной перезарядке ионов Mn и частичной – ионов Fe и Cu. Изучена температурная зависимость интенсивностей примесных полос поглощения.

Показан концентрационный характер фотохромного эффекта в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, обусловленного вводимой примесью. Обнаружено совпадение полос возбуждения фотохромного эффекта для кристаллов, содержащих Mn, Fe, Cu, свидетельствующее о единой природе генерации электронов в процессе перезарядки примеси. Изучено влияние отжига в вакууме на фотохромные свойства исследуемых кристаллов.

Установлены координационное окружение и зарядовое состояние легирующих элементов. Предложены возможные механизмы перезарядки ионов примеси при засветке и отжиге в вакууме.

Методами термообесцвечивания и термостимулированной люминесценции найдены энергии активации процессов перезарядки, приводящих к релаксации фотохромного возбуждения.

Исследовано и объяснено влияние легирующих добавок на фоточувствительные свойства титаната висмута, показано, что с ростом концентрации примеси фототок падает в результате конкуренции двух процессов: поглощения, сопровождаемого d-d переходом в ионе примеси, и поглощения с последующей ионизацией электрона в зону проводимости.

В области 2.4-2.8 эВ падение фототока связано с уменьшением времени жизни фотоносителей в результате захвата на примесные уровни.

Впервые измерена дисперсия показателя преломления монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ в видимой области спектра. Уточнено значение электрооптического модуля γ_{41} и показано, что его величина не зависит от длины волны падающего на образец света, а также от содержания примеси в кристалле в изученном концентрационном интервале.

Практическая значимость работы. Показана принципиальная возможность управления уровнем поглощения, фотохромного возбуждения и фоточувствительности при легировании монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ переходными металлами Mn, Fe, Cu, что может быть использовано для получения фоторефрактивного материала с заданными свойствами. Даны рекомендации по использованию указанных примесей для создания новых фоторефрактивных устройств.

Предложен неразрушающий безталонный метод определения содержания ионов Mn и Fe в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ по величине коэффициента поглощения в максимуме полосы, соответствующей d-d переходам указанных ионов, что позволяет определять содержание Mn в диапазоне концентраций 0.02-0.60 и Fe- 0.06-0.17 масс.%.

Показано преимущество специально нелегированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, а также содержащих Mn, Fe, Cu в малых концентрациях, перед используемыми в настоящее время кристаллами $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ за счет большей электрооптической эффективности ($\gamma_{41}n^3$) и высокой фоточувствительности.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на III Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов (Звенигород, 1988г.), а также на ежегодных конференциях молодых ученых ИОНХ РАН (в 1989, 1990, 1992 гг.). По теме диссертации опубликовано 5 печатных работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы из 138 наименований. Работа изложена на 171 странице, содержит 46 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранного направления исследований, сформулированы цель, задачи, новизна и практическая ценность настоящей работы, приведены основные результаты и краткое содержание последующих глав.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором приводятся известные сведения о фазовых равновесиях с участием Bi_2O_3 оксидов различных элементов, рассмотрены некоторые особенности кристаллической структуры и кристаллохимии соединений типа илленита, в частности титаната висмута. Приведены основные физико-химические параметры кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TlO}_{20}$. Рассматриваются оптические, фотохромные и фотопроводящие свойства кристаллов со структурой типа силленита, влияние на эти свойства легирования, в частности переходными элементами группы железа. Обсуждаются существующие модели формирования дефектного центра, ответственного за "плечо" в спектре поглощения и фотопроводимости, а также модели фотохромного возбуждения. Рассматриваются электрооптические и рефрактивные свойства исследуемых кристаллов. В конце обзора сделан вывод о необходимости исследования оптических, фотохромных и фотопроводящих свойств кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TlO}_{20}$, содержащих переходные элементы группы железа в различных концентрациях, и создания модели, описывающей экспериментально полученные данные.

Вторая глава посвящена методическим аспектам работы. В ней описаны аппаратура, условия выращивания и исследования монокристаллов, используемые в настоящей работе. Выращивание специально

нелегированного и легированных монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ проводили методом Чохральского из раствора в расплаве из полоторного оксида висмута и диоксида титана марки "ос.ч." при температурах 1115-1130° на установках омического нагрева с применением дополнительных тепловых экранов из Al_2O_3 , что позволило снизить аксиальный температурный градиент до 8 град/см. Выбранные условия кристаллизации приводили к образованию атомно гладких граней, составляющих стационарную форму кристалла. При этом скорость вытягивания из раствора в расплаве не превышала 1.2 мм/час, при скорости вращения 20-50 об./мин. Исходя из формы роста и морфологии поверхности фронта кристаллизации, можно предположить, что вытягивание монокристаллов осуществляли в условиях анизотропного послыонного механизма кристаллизации. Температура перегрева расплава не превышала 10-20°. Легирование осуществляли добавлением к исходной шихте оксидов соответствующих элементов квалификации "ос.ч." в следующих концентрациях: Mn_2O_3 - 0.013-0.60 масс.%, Fe_2O_3 - 0.08-0.40 масс.%, CuO - 0.10-0.30 масс.%. Экспериментально установлена предельная концентрация Mn_2O_3 в расплаве, равная 0.60 масс.%, позволяющая получать качественные монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Получены специально нелегированный, легированные Mn и Fe, а также легированные одновременно Cu и Fe монокристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, обозначенные в тексте как $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cu}$.

Рентгенофазовый анализ, проведенный на рентгеновском дифрактометре "Geigerflex", показал, что все полученные монокристаллы обладают структурой типа силленита. Приводятся значения параметра элементарной ячейки, плотности полученных кристаллов, измеренные гидростатическим взвешиванием, а также данные ЛМС и химического анализов о концентрации легирующего элемента и других примесей. Установлено, что содержание легирующего элемента превышало сумма

ную концентрацию примесей. Описываются процесс подготовки образцов к исследованиям, методики измерения и расчета.

В работе были использованы следующие установки: для изучения спектров пропускания и отражения в диапазоне 200–900 нм – спектрофотометр "Specord-M40", в диапазоне 0.8–2.5 мкм – "Hitachi-3400", Раман спектры снимали на лазерном спектрофотометре ДЭС-24 с Ar-лазером ($\lambda = 5145.3129 \text{ \AA}$) (совместно с д.х.н. Н.А.Чумаевским ИОНХ РАН)

Исследования стационарной фотопроводимости, термообесцвечивания, термостимулированной люминесценции, дисперсии показателя преломления и продольного электрооптического эффекта проводили на оригинальных установках, описания и блок-схемы которых приведены в работе.

Третья и четвертая главы посвящены описанию экспериментально и теоретически полученных результатов, а также их обсуждению.

Исследование влияния легирования Mn, Fe и Cu в различных концентрациях на коэффициент поглощения монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ в диапазоне длин волн 0.4–2.5 мкм показало, что при легировании на спектрах поглощения появляются полосы обусловленные d-d переходами в примесных ионах, а также процессами переноса заряда (рис.1,2), что приводит к потемнению кристаллов в видимой области спектра. Положение максимумов этих полос было уточнено с помощью дифференциальных спектров пропускания, позволяющих получить информацию о недоступной для обычных спектров поглощения области вблизи края собственного поглощения (рис.3).

Установлено, что фотохромный эффект в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ носит объемный характер. Во всех исследуемых кристаллах, наряду с фотохромным эффектом наведенным ионами вводимой примеси, присутствует "собственный" фотохромный эффект, характерный для специально нелегированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Причем с увеличением содержания лигатуры в образце, происходит тушение "собственного" эффекта.

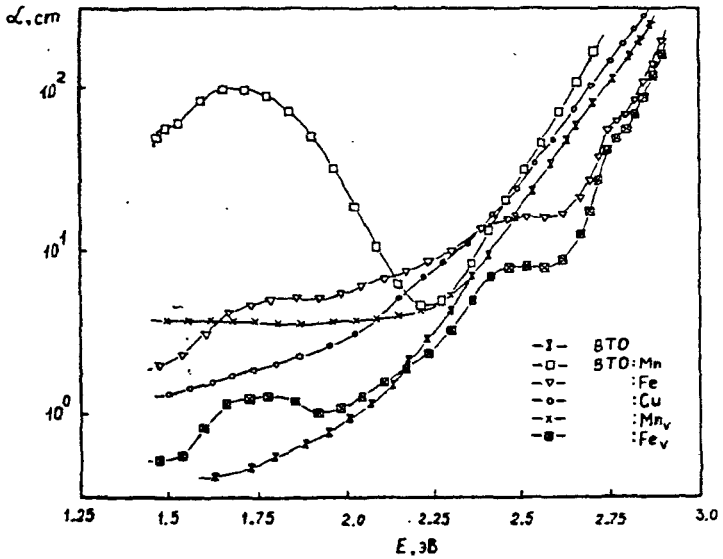


Рис.1. Спектры поглощения легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.
 ∇ - указывает на отжиг в вакууме.

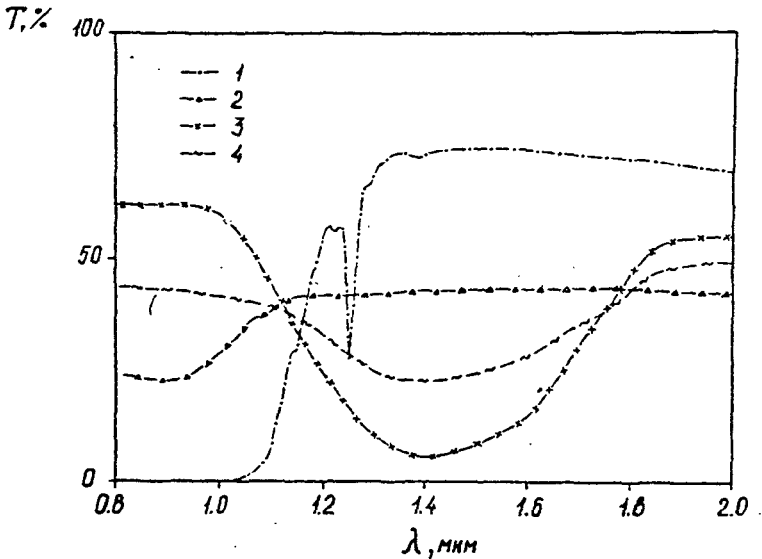


Рис.2. ИК-спектры пропускания $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, легированных: Mn - 1, Fe - 2, Cu - 3, 4 - до и после засветки соответственно.

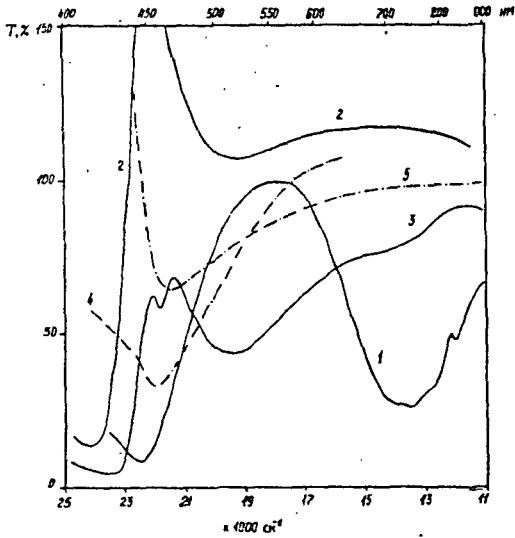


Рис.3. Дифференциальные спектры пропускания $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, содержащих: Mn-1,4, Cu-2,5, Fe-3, относительно нелегированного кристалла до облучения - 1,2,3 и облученных кристаллов относительно необлученных-4,5.

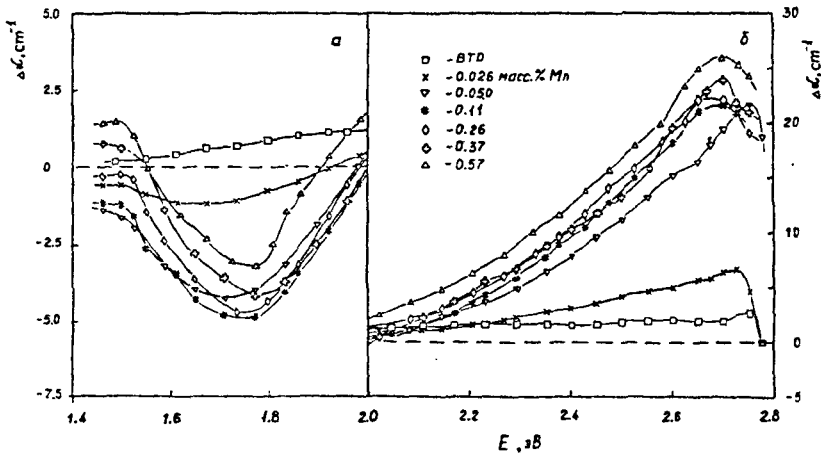


Рис.4. Спектры дополнительного поглощения $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Mn}$; отрицательная область значений $\Delta\alpha$ - а, положительная - б.

Исследование полосы возбуждения фотохромного эффекта показало, что положение ее максимума при 2.4–2.5 эВ не зависит от состава и концентрации легирующих элементов, являясь одним и тем же для всех рассматриваемых образцов. Это свидетельствует о единой природе центра, играющего роль поставщика электронов в процессе переноса заряда, лежащего в основе фотохромного эффекта.

Применяя к исследуемым образцам различные методы воздействия (УФ-облучение, отжиг в вакууме и кислороде), удалось разделить наблюдаемые полосы на системы по природе их происхождения (табл.1). Показано, что при облучении светом из области максимума полосы возбуждения фотохромного эффекта на спектрах поглощения $\text{Bi}_{12}\text{TlO}_{20}:\text{Mn}$ появляется новая полоса при 2.7 эВ одновременно с уменьшением интенсивности полос при 1.7 и 2.8 эВ, что отчетливо проявляется на спектрах дополнительного поглощения в виде отрицательной области $\Delta\epsilon$ (рис.4). После термовакуумного воздействия ($t=460^\circ\text{C}$, $\tau=3$ часа) на $\text{Bi}_{12}\text{TlO}_{20}:\text{Mn}$ наблюдалось обесцвечивание образцов, спектр поглощения которых мало отличим от спектра специально нелегированного кристалла, что свидетельствует о произошедшей в них полной перезарядке ионов Mn. После отжига в тех же условиях кристаллов, содержащих Fe и Cu, также обнаружено некоторое просветление образцов, особенно в области 2.95–3.00 эВ, интенсивность остальных полос при этом не изменялась. Спектр поглощения облученных светом кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TlO}_{20}:\text{Fe}$ не содержит новых полос, изменения проявляются только в увеличении интенсивности полосы при 0.99 эВ и некотором уменьшении поглощения в остальных полосах. Для кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TlO}_{20}:\text{Cu}$ облучение приводит к возникновению на спектрах дифференциального поглощения новой интенсивной полосы при 2.66 эВ, а также к просветлению в области 0.89 эВ.

Таблица 1.

Положение полос поглощения, обнаруженных в исследуемых кристаллах различными методами

Материал	Спектры поглощения		Спектры дополнительного поглощения		Спектры дифференциального поглощения	
	см ⁻¹	эВ	см ⁻¹	эВ	см ⁻¹	эВ
ВТО:Zn	12000- 14500*	1.48- 1.80*	14100* 21800	1.75* 2.7	12000- 14500* 22000** 22900*	1.48- 1.80* 2.73** 2.84*
ВТО:Cu	7150*	0.89*	20150 21400 22200 23400	2.5 2.65 2.75 2.9	19800 21500*,** 24000**	2.45 2.67*,** 2.97**
ВТО:Fe	8000 11100 14000 19800 21940	0.99 1.37 1.74 2.45 2.72	18800	2.33	13600 14400 19500 21800 23800*	1.68 1.78 2.42 2.70 2.95*

* - полоса исчезает после отжига в вакууме

** - проявляется после засветки

Показана линейная концентрационная зависимость поглощения в полосах при 1.7 эВ в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Mn}$ и при 1.67 эВ в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe}$ (рис.5). По формуле А.Смакулы рассчитаны величины сил осцилляторов, соответствующие этим полосам. Их порядок 10^{-4} указывает на то, что данные переходы являются запрещенными по четности, разрешаемые с участием нечетных колебаний.

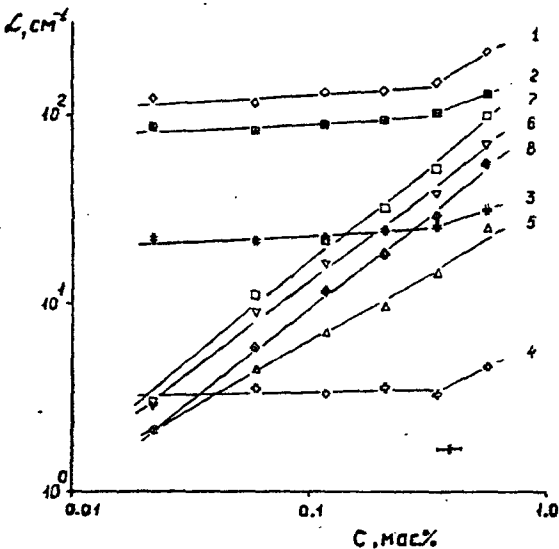


Рис.5. Концентрационная зависимость коэффициента поглощения $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Mn}$ для значений энергий падающего света: 2.73 -1, 2.68 -2, 2.50 -3, 2.23 -4, 1.98 -5, 1.83 -6, 1.67 -7, 1.49 эВ -8.

Изучение температурных зависимостей интенсивностей этих полос не обнаружило влияния температуры на величину поглощения в них, что свидетельствует о нецентросимметричном расположении ионов вводимой примеси, например тетраэдрическом.

Используя линейную зависимость поглощения от содержания Mn и Fe в указанных полосах, были получены эмпирические формулы для

определения концентрации указанных элементов в интервалах 0.025-0.60 масс. % Mn и 0.06-0.20 масс. % Fe:

$$c = 0.062 \alpha^{0.99}, \quad (\text{масс. \% Mn, } E=1.70 \text{ эВ});$$

$$c = 0.088 \alpha^{0.40}, \quad (\text{масс. \% Fe, } E=1.55 \text{ эВ}).$$

Подобные зависимости позволяют оценить содержание Mn и Fe в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ с точностью не хуже, чем при использовании традиционных химических и ЛМС методов, но без разрушения образца.

С помощью диаграмм Танабе-Сугано и полуэмпирического варианта теории кристаллического поля были найдены возможные положения полос поглощения ионов вводимой примеси во всех наиболее вероятных окружениях и зарядовых состояниях. Показано, что для иона Mn, валентность которого может изменяться от 1 до 7, самые близкие к экспериментальным результаты получаются в случаях: иона Mn^{5+} в тетраэдрическом и иона Mn^{4+} в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях. Полосе, проявляющейся после облучения с максимумом при 2.7 эВ, лучше всего соответствует ион Mn^{3+} . Для Fe наиболее вероятные состояния — Fe^{3+} и Fe^{2+} . Ионы Ca в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ находятся в зарядовом состоянии 2+.

При исследовании Раман спектров образцов, содержащих Mn, обнаружен пик при 740 см^{-1} , интенсивность которого увеличивается с ростом содержания Mn и не наблюдаемый на спектрах специально нелегированного $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Исходя из имеющихся сведений о частотах наблюдаемых линий КРС в кристаллах со структурой типа силленита, а также в других материалах, содержащих Mn известной валентности, показано, что найденную полосу следует отнести к колебаниям нормальной моды тетраэдра по связям Mn-O с зарядовым состоянием Mn меньше 5+.

Рассчитана рентгеновская плотность исследуемых образцов по двум схемам замещения ионами переходных элементов в кристаллической решетке $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$: в тетраэдрических позициях вместо иона Ti^{4+} и в

октаэдрических вместо иона Bi^{3+} . Показано хорошее совпадение теоритических и экспериментальных результатов при условии вхождения ионов Mn, Fe и Cu в тетраэдрические позиции.

На основании нескольких независимых методов исследования: расчета положения полос поглощения, расчета рентгеновской плотности и сравнения ее с экспериментальной, данных спектров КРС и температурного поведения интенсивности полос поглощения — показано, что ионы Mn, Fe и Cu входят в кристалл $Bi_{12}TiO_{20}$ в тетраэдрические позиции. Ион Mn существует в двух зарядовых состояниях $4+$ и $3+$, с преобладанием $4+$ (как имеющее более устойчивую конфигурацию). При облучении светом из области возбуждения фотохромного эффекта происходит перезарядка ионов $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$. Роль донора в этом процессе берет на себя дефектный центр, содержащий однократно заряженную вакансию по кислороду. При термовакуумном воздействии сопровождаемом образованием дополнительных кислородных вакансий, Mn также меняет свою валентность $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, что проявляется в виде просветления кристалла, поскольку d-d переходы иона Mn^{2+} запрещены по спину и характеризуются величиной силы осциллятора в три порядка ниже, чем для иона Mn^{4+} . При последующем отжиге окислительной атмосфере ($t=400^\circ C$, $\tau=3$ часа) ион Mn^{2+} переходит в 4-валентное состояние. Показано, что из-за нарушений в анионно подрешетке, отжиг в вакууме сопровождается изменением веса образца величина которого совпадает с расчетной, необходимой для полной перезарядки ионов Mn^{4+} .

Ионы Fe в монокристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$ также существуют в двух зарядовых состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+} . Причем Fe^{2+} образуется за счет процесса переноса заряда с π -орбитали кислорода на Fe^{3+} . Переход $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ происходит и при засветке, однако новых полос поглощения при этом не возникает. Таким образом, фотохромный эффект обусловленный перезарядкой ионов Fe в кристаллах $Bi_{12}TiO_{20}$:

наблюдается, а уменьшение "собственного" фотохромного эффекта связано с внесением Fe мелких уровней, легко ионизируемых при комнатной температуре.

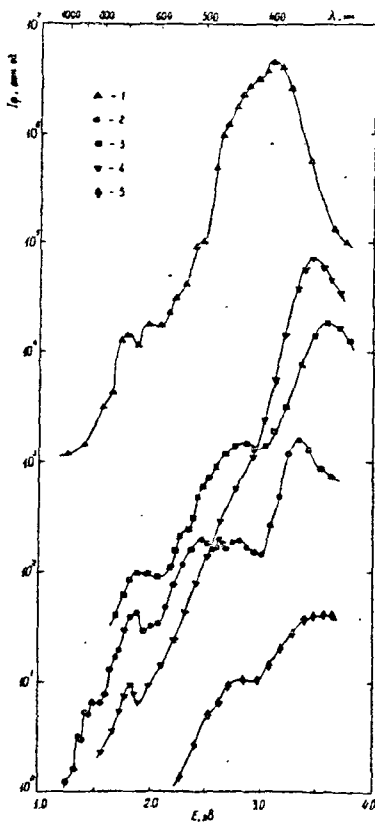
В кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cu}$, ион Cu^{2+} содержится наряду с ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} . При облучении светом из области возбуждения фотохромного эффекта в образце происходят следующие процессы перезарядки: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$. Показано, что существованием последнего процесса и объясняется сильный фотохромный эффект в этих кристаллах.

Методами термообесцвечивания и термостимулированной люминесценции найдены энергии активации центров захвата в специально нелегированном и содержащих Mn, Fe и Cu кристаллах, приводящих к стабилизации фотохромного возбуждения и участвующих в процессах перезарядки. Показано, что термообесцвечивание происходит по ступенчатому закону, отражающему процесс опустошения центров захвата равномерно во всех полосах дополнительного поглощения, и не сопровождается появлением новых полос, что указывает на преобладание одного типа центров окраски. Основной вклад в восстановление поглощения образца вносит опустошение уровней с энергиями активации: для специально нелегированного $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ - 0.63-0.76 эВ, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Mn}$ 0.80-0.96 эВ, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe}$ - 0.34-0.40 эВ, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cu}$ - 0.63-0.80 эВ.

Изучение кинетических зависимостей термообесцвечивания показало существование двух режимов в процессе релаксации фотохромного эффекта, что при условии преобладания одного типа центров окраски указывает на наличие двух различных механизмов рекомбинации. По данным термообесцвечивания, термостимулированной люминесценции и спектров поглощения построена энергетическая диаграмма уровней в запрещенной зоне легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, приведены

возможные модели переходов, сопровождающих возбуждение и релаксацию фотохромного эффекта.

Показано, что фотопроводимость в исследуемых кристаллах носит примесный характер. В ее основе лежат переходы с уровней, участвующих в фотохромном возбуждении образцов. При легировании величина фототока в области $d-d$ переходов резко падает (до 5 порядков в случае легирования Mn, до 4 порядков - Fe, до 2.5 порядков - Cu) с увеличением концентрации лигатуры (рис.6) в результате конкуренции двух процессов поглощения: первого - сопровождаемого $d-d$ переходом электрона и не приводящего к появлению свободного носителя заряда, и



второго - поглощения с последующей ионизацией электрона в зону проводимости. В области, соответствующей полосе возбуждения фотохромного эффекта, уменьшение фототока связано с повышением вероятности рекомбинации носителей и уменьшением их времени жизни в зоне свободных состояний. Изучена кинетика установления стационарного фототока. Определено энергетическое положение глубоких уровней. Показано, что при термовакuumном воздействии на образец происходит внутренняя пере-

Рис.6.Спектральная зависимость фототока в нелегированном $Bi_{12}TiO_{20}$ (1) и легированных: 0.06 масс.% Fe- 2, 0.13 масс.% Cu- 3, 0.05 и 0.57 масс.% Mn- 4,5 соответственно.

стройка кристалла, сказывающаяся на изменении концентрации глубоких и мелких уровней в запрещенной зоне кристалла, а также появлении новых с глубиной залегания 1.3-1.7 эВ.

Впервые получена дисперсионная зависимость показателя преломления $n(\lambda)$ специально нелегированного $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (табл.2). Дисперсия показателя преломления носит нормальный характер. Значения n превосходят аналогичные для широко используемых в настоящее время монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ во всем исследуемом диапазоне.

Таблица 2

Зависимость показателя преломления n от длины волны λ

$\lambda, \text{нм}$	n	$\lambda, \text{нм}$	n
492	2.688	600	2.578
500	2.673	625	2.565
525	2.639	633	2.561
550	2.617	650	2.552
575	2.599	675	2.541

Погрешность измерения - $1 \cdot 10^{-3}$ единиц n .

Исследован продольный электрооптический эффект в специально нелегированном и легированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Оказалось, что величина электрооптического модуля r_{41} не зависит от длины волны проходящего света и его значение $5.9 \cdot 10^{-12}$ м/В больше аналогичных для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, что в сочетании с высоким показателем преломления делает $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ более предпочтительным при использовании его в оптоэлектронике. Легирование переходными металлами группы железа в максимально полученных концентрациях не привело к изменению величины r_{41} (в пределах ошибки эксперимента, оцениваемой нами в

10%). Исходя из этого сделан вывод, что легирование данными элементами не ухудшает электрооптические свойства $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

В заключении даны рекомендации по вероятному использованию полученных материалов, сформулированы основные результаты и выводы. Они сводятся к следующему:

1. Получены и исследованы физико-химическими методами монокристаллы твердых растворов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, содержащие Mn (0.02-0.60 масс.%), Fe (0.06-0.17 масс.%) и Cu (0.03-0.12 масс.%). Установлено, что легирующие элементы Mn, Fe и Cu входят в тетраэдрические позиции кристаллической решетки $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, замещая кон Ti^{4+} в следующих зарядовых состояниях: Mn^{4+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} , определяющих фотоиндуцированные свойства материала и изменяющихся при внешнем воздействии в результате процессов переноса заряда. Показано, что перезарядка ионов примеси при термовакуумной обработке: $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ - сопровождается обесцвечиванием кристалла, а при УФ-облучении: в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Mn}$ - $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ и в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cu}:\text{Fe}$ - $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ и $\text{Cu}^{+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ - вызывает появление новых полос поглощения и фотохромного эффекта, в отличие от перехода $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe}$, приводящего к просветлению монокристалла. Обнаружено, что введение примеси в рассматриваемом концентрационном интервале приводит к падению fotocувствительности: в случае $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Mn}$ -на 5 порядков, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Fe}$ -на 4 порядка, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cu}$ - на 2.5 порядка. Это связано с повышением вероятности рекомбинации неравновесных носителей заряда и уменьшением их времени жизни, с одной стороны, и уменьшением квантового выхода в результате поглощения d-электронами ионов примеси, с другой. Создана общая картина изменения фотоиндуцированных свойств изученных кристаллов, что является необходимым для целенаправленного изменения свойств материала на основе титаната висмута.

2. Показано, что фотохромный эффект в специально нелегированном и легированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ носит объемный характер. Обнаружено, что положение полосы возбуждения фотохромного эффекта не зависит от состава лигатуры и является одной для всех образцов, что свидетельствует о единой природе поставщика электронов.

3. Найдены энергии активации центров захвата, ответственных за фотохромный эффект в легированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Показано, что процесс термообесцвечивания образцов идет по двум механизмам релаксации. Построена энергетическая диаграмма уровней в запрещенной зоне кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Mn}$.

4. Предложен неразрушающий метод определения содержания Mn и Fe в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ с помощью концентрационной зависимости коэффициента поглощения.

5. Определены дисперсия показателя преломления и электрооптический коэффициент γ_{41} монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, на основании которых показано, что электрооптическая эффективность титаната висмута превосходит аналогичную величину для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, что определяет большую перспективность его применения. Установлено, что легирование не ухудшает электрооптические свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Чмырев В.И., Егорышева А.В. Дисперсия показателя преломления и электрооптического коэффициента в монокристаллах титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // В сб. тез. докл. III Всесоюзной конференции по физико-химическим основам технологии сегнетозлектрических и родственных материалов. Звенигород. 1988. С. 78.

2. Скориков В.М., Чмырев В.И., Егорышева А.В., Волков В.В. Оптические и электрооптические свойства высокосовершенных монокристаллов титаната висмута ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) // Высокочистые вещества. 1989. В. 2. С. 72-75.
3. Скориков В.М., Чмырев В.И., Егорышева А.В., Волков В.В. Влияние легирования Си на фотоэлектрические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ // Высокочистые вещества. 1991. В. 2. С. 81-87.
4. Волков В.В., Егорышева А.В., Скориков В.М. Выращивание и некоторые физические свойства фаз типа силленита с ориентационной разупорядоченностью // Неорг. материалы. 1993. Т. 29. В. 5. С. 652-655.
5. Волков В.В., Егорышева А.В., Каргин Д.Ф., Скориков В.М. Фотохромные центры в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Mn}$ // Неорг. материалы. 1993. в печати.

