

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.0 : 535.3.081-2

К. С. АЛЕКСАНДРОВ, А. Т. АНИСТРАТОВ, Ю. Н. ГРЕХОВ,  
Н. Г. МАЛЫШЕВСКИЙ, А. Г. СИЗЫХ

(Красноярск)

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  
ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ И БОРОМ

В последние годы проявляется повышенный интерес к кристаллам типа силленита  $\gamma - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , принадлежащим к ацентрическому классу 23 кубической сингонии [1] и обладающим комплексом полезных для практических применений физических свойств: высоким коэффициентом электромеханической связи [2], хорошим акусто-оптическим качеством [3], большим электрооптическим коэффициентом [4], фотопроводимостью [5] и высоким темновым электросопротивлением [6]. Кристаллы этого семейства, преимущественно германосилленит  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и силикосилленит  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , используются в пространственно-временных модуляторах света типа PROM [7] и находят применение в устройствах голографической записи с большим временем хранения информации [8]. Изучение оптических свойств этих материалов приобретает, таким образом, не только научный, но и непосредственный практический интерес.

Недавно проведенные исследования  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  показали, что небольшие добавки элементов третьей группы, например алюминия, существенно влияют на свойства материала, расширяя область прозрачности и уменьшая акустические потери [9, 10]. В настоящей работе изучено влияние малых примесей алюминия и бора на коэффициент поглощения, показатель преломления и оптическую активность  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в видимой области спектра. С помощью легирования решена задача оптимизации свойств этого материала для применения в системах оптической обработки информации.

**Методика измерений.** Монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  были выращены из расплава стехиометрического состава методом Чохральского [11, 12] на установках типа «Редмет» в платиновых тиглях. Выращивание проводилось в направлении [110], при скорости вращения 10 об./мин. Полученные кристаллы оптического качества имели длину 200 мм, диаметр 25—30 мм. Легирование алюминием и бором проводилось путем введения в шихту окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в концентрациях до 0,5 вес.%. Содержание неконтролируемых примесей Al и B в исходных реактивах не превышало 0,010%, поэтому минимальная концентрация легирования была выбрана равной 0,025%. В зависимости от содержания примеси алюминия кристалл изменяет окраску от желтой до бесцветной. Кристаллы с примесью бора остаются желтыми.

Для измерений коэффициента поглощения и оптической активности использовались ориентированные рентгеновским методом с точностью  $\pm 10'$  оптически полированные пластинки толщиной 0,7—2 мм и минимальной площадью  $15 \times 15$  мм<sup>2</sup>. Измерения показателя преломления проводились на призмах с преломляющим углом  $\sim 15^\circ$ .

Коэффициенты поглощения определялись по спектрам пропускания и экстинкции кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Al}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{B}$ , которые записывались на спектрофотометрах типа СФД-2, СФ-26 и SPECORD UV-VIS. При расчете коэффициентов поглощения учитывалась поправка на отражение, вычисленная из показателя преломления.

Показатели преломления  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Al}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{B}$  измерялись в интервале длин волн 400—700 нм по методу призмы [13]. Источником света служила кинопроекционная лампа накаливания, свет необходимой длины волны выделялся монохроматором типа ДМР-4. Преломляющий угол призмы и угол отклонения света измерялись гониометром-спектрометром типа ГС-5. Передняя грань призмы устанавливалась перпендикулярно падающему световому пучку. Показатель преломления определялся с точностью  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ .

Для исследования дисперсионной зависимости удельной оптической активности  $\rho(\lambda)$  была использована схема фотоэлектрического поляриметра. Источником света служила проекционная лампа, требуемая длина волны выделялась монохроматором типа УМ-2. Образец помещался между поляризатором и анализатором,

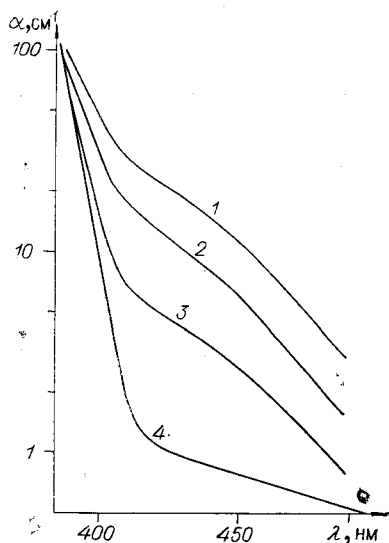


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от длины волны  $\lambda$ : 1 — нелегированный  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} : \text{B}$ ; 2 — 0,05; 3 — 0,075; 4 — 0,1 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

поскольку к нему прикладывается большое электрическое поле. В случае записи голограмм с увеличением рабочей длины растет дифракционная эффективность голограмм. Поэтому очень важно резкое снижение коэффициента поглощения  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} : \text{Al}$  в рабочей области спектра 400—600 нм. Например, при работе на длине волны 420 нм и коэффициенте неравномерности  $m=0,7$  [6] максимально допустимая рабочая длина составит для нелегированного материала 160 мкм, а для легированного 0,1 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — уже 3,2 мм. При записи голограмм на длине волны 514,5 нм максимально допустимая рабочая длина при легировании 0,1 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составит около 10 мм, что даст существенный выигрыш в дифракционной эффективности.

Результаты измерений показателей преломления  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} : \text{Al}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} : \text{B}$  показаны на рис. 2, из которого видно, что легирование не приводит к существенному изменению дисперсионного поведения показателя преломления в видимой области спектра. На рис. 3 представлена дисперсионная зависимость  $\rho(\lambda)$ . Оптическая активность всех образцов независимо от легирования оказалась одинаковой в пределах экспериментальной погрешности. Наблюдается также хорошее согласие с [14, 15]. Аномальной дисперсии  $\rho(\lambda)$  [4] не обнаружено.

Сопоставление результатов измерения дисперсии оптической активности, показателя преломления и спектров поглощения в легированных алюминием и бором кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с характеристиками нелегированного материала показывает, что легирование заметно не влияет на положение полосы фундаментального поглощения.

Интересно выяснить причины уменьшения коэффициента поглощения  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} : \text{Al}$  в области 410—500 нм. Недавно было показано [16], что поглощение  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в этой области обусловлено экспоненциальной формой края поглощения из-за не-прямых межзонных переходов с наложенной полосой поглощения 420—480 нм, связанной, по-видимому, с кремниевыми вакансиями [8, 9]. В  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  фактор заполнения решетки атомами Ge составляет  $0,91 \pm 0,08$  [1]. Поэтому можно думать, что полоса поглощения в области 440 нм обусловлена германиевыми вакансиями. Введение в материал примеси алюминия стабилизирует структуру силленита [17] и, как следствие, приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения.

Таким образом, легирование алюминием в концентрации 0,075—0,1 вес. % существенно улучшает оптические характеристики  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

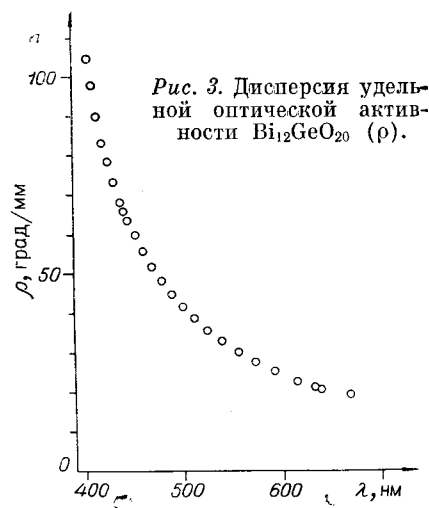
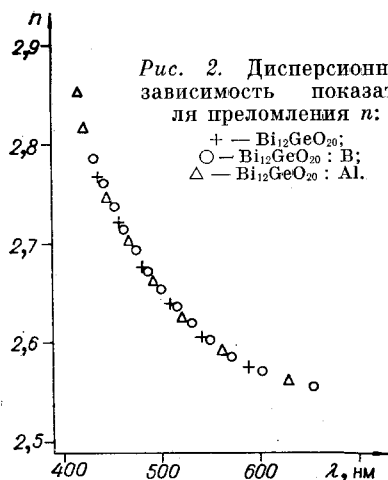
которые были снабжены отсчетными лимбами с точностью  $\pm 1'$ . В качестве нуля-индикатора использовался фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-79 в сочетании с усилителем типа Ф116/2. Погрешность при определении удельной оптической активности не превышала  $\pm 0,3\%$ .

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Частотная зависимость коэффициента поглощения в области спектра 400—500 нм ( $25000$ — $20000 \text{ см}^{-1}$ ) показана в полупологарифмическом масштабе на рис. 1, из которого видно, что легирование  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  алюминием оказывает сильное влияние на поведение  $\alpha(\nu)$ . Уже при небольшом содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в пределах 0,075—0,1 вес. %) происходит резкое уменьшение коэффициента поглощения в области 410—500 нм. При дальнейшем увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  заметных изменений в дисперсионном поведении  $\alpha(\nu)$  не происходит. Значения коэффициента поглощения при различном содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для нескольких важных длин волн приведены в таблице. В то же время легирование бором не оказывает достаточно заметного влияния на коэффициент поглощения  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

Известно, что коэффициент поглощения определяет максимально допустимую рабочую длину устройства, использующего этот материал. Для таких устройств, как PROM, важно иметь не слишком тонкий слой материала,

Зависимость коэффициента поглощения от степени легирования алюминием

Длина волны, нм	Коэффициент поглощения, $\text{см}^{-1}$				
	без добавки $\text{Al}_2\text{O}_3$	с добавкой $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вес. %			
		0,025	0,050	0,075	0,1
420	22,0	16,7	12,4	5,1	1,1
441,6	13,7	10,5	7,8	3,3	0,8
514,5	2,0	1,1	0,7	0,6	0,4
632,8	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2



Учитывая, что электропроводность и фотопроводимость слабодопированного материала практически не ухудшаются по сравнению с недопированным, можно рекомендовать  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Al}$  в качестве перспективной рабочей среды для устройств типа PROM и записи голограмм с высокой эффективностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Abrahams S. C., Jamieson P. B., Bernstein J. L. Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, № 10, p. 4034—4041.
2. Slobodnik A. J., Sethares J. C. Elastic, piezoelectric and dielectric constants of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1972, vol. 43, № 1, p. 247—248.
3. Venturini E. L., Spencer E. G., Ballman A. A. Elasto-optic properties of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ .— J. Appl. Phys., 1969, vol. 40, № 4, p. 1622—1624.
4. Lenzo P. V., Spencer E. G., Ballman A. A. Optical activity and electrooptic effect in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— Appl. Opt., 1966, vol. 5, p. 1688.
5. Aldrich R. E., Hou S. L., Harvill M. L. Electrical and optical properties of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, № 1, p. 192.
6. Клипко А. Т., Котляр П. Е., Неженко Е. С. и др. Пространственно-временные модуляторы света на монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— Автометрия, 1976, № 4, с. 34—43.
7. Hou S. L., Oliver D. S. Pockels readout optical memory using  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— Appl. Phys. Lett., 1971, vol. 18, № 8, p. 325—328.
8. Peltier M., Misheron F. Volume hologram recording and charge transfer process in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, № 9, p. 3683—3690.
9. Hou S. L., Lauer R. B., Aldrich R. E. Transport properties of photoinduced carriers in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, № 6, p. 2652—2658.
10. Rehwald W., Frick K., Lang G. K., Meier E. Doping effects upon the ultrasonic attenuation of  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— J. Appl. Phys., 1976, vol. 47, № 4, p. 1292—1294.
11. Ballman A. A. The growth and properties of the piezoelectric bismuth germanium oxide  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— J. Cryst. Growth, 1967, vol. 1, № 1, p. 37—40.
12. Соболев А. Т., Копылов Ю. Л., Кравченко В. Б., Куча В. В. Зависимость оптической неоднородности монокристалла германосилленита от условий роста.— Кристаллография, 1978, т. 23, № 1, с. 174—179.
13. Меланхолия Н. Н. Методы исследования оптических свойств кристаллов. М., Наука, 1970.
14. Кизель В. А., Бурков В. И., Красиллов Ю. П. и др. О гиротропии кристаллов типа силленит.— Опт. и спектр., 1973, т. 34, № 6, с. 1165—1171.
15. Hennessey P., Vedam K. Piezo- and thermo-optical properties of  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .— I. Optical rotatory dispersion.— J. Opt. Soc. Amer., 1975, vol. 65, № 4, p. 436—441.
16. Efendiev Sh. M., Bagiev V. E., Zeinally A. Ch., Skorikov V. M. Optical transitions in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .— Phys. Stat. Sol. (a), 1978, vol. 50, № 2, p. K141—K143.
17. Levin E. M., Roth R. S. Polymorphism of bismuth sesquioxide. II. Effect of oxide additions on the polymorphism.— J. Res. Nat. Bur. Std., 1964, vol. 68A, № 2, p. 197.

Поступило в редакцию  
29 марта 1979 г.