# ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО АЛЮМИНИЕМ КРИСТАЛЛАТИТАНАТА ВИСМУТА ПРИ ГАРМОНИЧЕСКОЙ МОДУЛЯЦИИ ЗОНДИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ

## Тимофей Алексеевич Журин

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634034, Россия, г. Томск, ул. Вершинина, 74, магистрант, тел. (999)177-43-48, e-mail: timoxazh1@gmail.com

#### Елена Сергеевна Сим

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634034, Россия, г. Томск, ул. Вершинина, 74, аспирант, тел. (952)888-86-19, e-mail: lenoliya@rambler.ru

### Станислав Михайлович Шандаров

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634034, Россия, г. Томск, ул. Вершинина, 74, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой электронных приборов, тел. (3822)413-887, e-mail: stanislav.m.shandarov@tusur.ru

Получено, что анализ гармонических составляющих, определяющих временную зависимость коэффициента пропускания легированного алюминием кристалла титаната висмута при синусоидальной модуляции зондирующего излучения по длине волны, позволяет определить спектральное положение максимумов для внутрицентровых переходов в дефектных центрах, вносящих вклад в примесное оптическое поглощение.

Ключевые слова: модуляционная спектроскопия, оптическое пропускание, титанат висмута.

# ANALYSIS OF THE SPECTRAL DEPENDENCES THE TRANSMISSION COEFFICIENT IN A BISMUTH SILICATE CRYSTAL AT HARMONIC MODULATION OF EXCESS RADIATION UNDER WAVE LENGTH

#### Timofey A. Zhurin

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 74, Vershinin St., Tomsk, 634034, Russia, Graduate, phone: (999)177-43-48, e-mail: timoxazh1@gmail.com

## Elena S. Sim

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 74, Vershinin St., Tomsk, 634034, Russia, Ph. D. Student, phone: (952)888-86-19, e-mail: lenoliya@rambler.ru

### Stanislav M. Shandarov

Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 74, Vershinin St., Tomsk, 634034, Russia, D. Sc., Professor, Head of Department Electronic Devices, phone: (3822)413-887, e-mail: stanislav.m.shandarov@tusur.ru

It was found that the analysis of harmonic components determining the time dependence the transmission coefficient of a bismuth silicate crystal during sinusoidal modulation of the probe radiation over the wavelength makes it possible to determine the spectral position of the maxima for intracenter transitions in defective centers contributing to impurity optical absorption.

It was found that the analysis of harmonic components, which determine the time dependence transmission coefficient an aluminum-doped bismuth titanate crystal with sinusoidal modulation of probe radiation over a wavelength, makes it possible to determine the spectral position of the maxima for intracenter transitions in defective centers that contribute to impurity optical absorption.

Key words: optical transmission, bismuth titanate, modulation spectroscopy.

# Введение

Кристаллы титаната висмута Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>, относящиеся, наряду с Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> и Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>,к классу силленитов, проявляют чувствительность к излучению видимого и ближнего ИК диапазона благодаря наличию дефектных центров различной природы. В результате в них наблюдаются различные фотоиндуцированные явления, такие как примесная фотопроводимость, фотохромный и фоторефрактивный эффекты, представляющие интерес для использования в устройствах динамической голографии и обработки информации [1-6]. В качестве основного механизма этих эффектов обычно рассматривается процессы фотовозбуждения неравновесных носителей заряда с донорных центров, с последующей рекомбинацией и перезарядкой ловушек [3-6]. Другой механизм фотохромного эффекта, экспериментально наблюдаемого по появлению и исчезновению в кристаллах силиката висмута некоторой совокупности полос поглощения [7–10], связывается с внутрицентровыми переходами, которые могут быть обусловлены как примесными центрами, замещающими ионы кремния и висмута [7, 8], так и собственными структурными дефектами, предположительно связанными с ионами висмута [9, 10]. Оба эти механизма дают вклад в примесное оптическое поглощение, модель спектральной зависимости которого для кристаллов Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub>и Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>: Al была рассмотрена в [10].

Для идентификации механизма примесного поглощения и определения параметров, вносящих в него вклад дефектных центров, может быть использован метод модуляционной спектроскопии, основанный на анализе дифференциальных спектров коэффициента пропускания или отражения кристалла при модуляции какого-либо параметра (электрического поля, температуры, длины волны или поляризации света) [11]. В работе [12] рассмотрена возможность оценки спектрального положения гауссовых кривых, описывающих вероятности внутрицентровых переходов, как одного из типов вкладов в примесное поглощение, при численном моделировании временных зависимостей коэффициента пропускания в кристалле Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> при гармонической модуляции зондирующего излучения по длине волны. Было показано, что амплитуда второй фурьегармоники в разложении временной зависимости коэффициента пропускания исследуемого образца Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> максимальна вблизи центральных длин волн для внутрицентровых переходов. В настоящем сообщении представлены результаты численного моделирования по методике, изложенной в [12], временной зависимости коэффициента пропускания, регистрируемой при гармонической модуляции зондирующего излучения по длине волны, в легированном алюминием кристалле титаната висмута (Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>:Al).

#### Методика моделирования

Численное моделирование проводилось с использованием методики, описанной в работах [12–15], на основе теоретической модели [10] для спектральной зависимости показателя примесного поглощения  $k(\omega)$ , с учетом вкладов в него только процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров  $k_{dd}(\omega)$  и внутри центровых переходов $k_{ic}(\omega)$ 

$$k(\omega) = k_{dd}(\omega) + k_{ic}(\omega), \qquad (1)$$

где

$$k_{dd}(\omega) = \int_{0}^{\hbar\omega} B(E_i) \frac{\sqrt{\hbar\omega/E_i - 1}}{\left(\hbar\omega/E_i\right)^3} \frac{1}{1 + \exp\left[\left(E_F - E_i\right)/k_BT\right]} dE_i, \qquad (2)$$

$$k_{ic}(\omega) = \sum_{m} k_m^{ic} \exp\left[-\frac{\left(E_m^{ic} - \hbar\omega\right)^2}{\left(\Delta E_m^{ic}\right)^2}\right].$$
(3)

Здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура и  $E_F$  – расстояние между уровнем Ферми и дном зоны проводимости. Коэффициент  $B(E_i) = \sum_n B_n(E_i)$  учитывает фотовозбуждение электронов со всех глубоких до-

норных центров, где параметр  $B_n(E_i) = S_n N_n(E_i)$ , определяющий приходящийся на единичный энергетический интервал вклад в показатель поглощения такого центра *n*-типа, характеризуется сечением ионизации  $S_n$  и нормальным распределением концентрации  $N_n(E_i)$  по энергии ионизации  $E_i$  [10]. Вклад внутрицентровых переходов в поглощение, описываемый (3), предполагался равным сумме гауссовых компонент со спектральной полушириной  $\Delta E_m^{ic}$  и с амплитудой  $k_m^{ic}$  при энергии кванта, равной  $E_m^{ic}$ .

Как известно [10], в кристалле  $Bi_{12}TiO_{20}$ : Аl возможны обратимые изменения в спектре оптического поглощения, реализуемые в результате светового воздействия и температурного отжига, приводящие к состояниям с минимальными и максимальными показателями поглощения. Экспериментальные спектральные зависимости  $k(\omega)$  в этих состояниях аппроксимировались в [10] с использованием соотношений (1)–(3), что позволило определить параметры кристалла, описывающие вклад в поглощение для переходов электронов в зону проводимости с глубоких доноров и для внутрицентровых переходов. В качестве основы для численного моделирования экспериментальной зависимости показателя поглощения при произвольных законах изменения по времени длины волны зондирующего излучения  $\lambda(t)$  была использована кривая численной аппроксимации  $k_{max}(\omega)$ , соответствующая состоянию с максимальным поглощением.

При моделировании длина волны светового излучения принималась зависящей от времени по гармоническому закону, соответствующему традиционной λ-модуляции [11]:

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta \lambda \cos\left(\frac{2\pi}{T}t\right),\tag{4}$$

с периодом *Т*и глубиной  $\Delta\lambda$  вблизи центральной длины волны  $\lambda_0$ .

В этом случае коэффициент пропускания кристалла  $T(\lambda)$  представляет собой сумму гармонических составляющих (Фурье-компонент) с периодами T/nи амплитудами  $t_n$ , определяемыми номером гармоники n, и для каждого значения длины волны может быть получен в виде:

$$T_{\lambda}(t) = \frac{\left[1 - R(t)\right]^2 \exp\left[-k(t)d\right]}{1 - R^2(t) \exp\left[-2k(t)d\right]},$$
(5)

где d – толщина кристалла,  $R(\lambda)$  – коэффициент френелевского отражения от входной и выходной граней кристалла по интенсивности и  $k(\lambda)$  – его показатель поглощения.

### Результаты моделирования

В качестве образца для исследований использовался кристалл титаната висмута, легированный алюминием (Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub>:Al, или BTO:Al), с толщиной d = 6,6 мм. Полученные в результате моделирования коэффициента пропускания на основе соотношений (1)–(5) спектральные зависимости постоянной составляющей  $A_0(\lambda_0)$  и амплитуды двух Фурье-гармоник  $A_n(\lambda_0)$  (n = 1, 2) при таком виде модуляции  $\lambda(t)$  от центральной длины волны  $\lambda_0$ , представлены на рис. 1.



Рис. 1. Спектральные зависимости для амплитуд временных гармоник оптического пропускания образца ВТО:Al  $A_0(\lambda_0)$ ,  $A_1(\lambda_0)$  и  $A_2(\lambda_0)$  при модуляции по длине волны с амплитудой  $\Delta \lambda = 10$  нм

Кривая 1 описывает спектральную зависимость амплитуды постоянной составляющей коэффициента пропускания исследуемого образца от длины волны  $\lambda_0$  и соответствует его спектру пропускания в отсутствие  $\lambda$ -модуляции. Спектральные зависимости для амплитуд первой и второй гармоник коэффициента пропускания образца отображены на графике как кривые 2 и 3. На спектральной зависимости амплитуды второй гармоники коэффициента пропускания (кривая 3) можно выделить 5 максимумов при  $\lambda_0 = 472$ , 598, 691, 756 и 826 нм, четыре из которых являются близкими по спектральному положению к максимумам гауссовых компонент, определяющих вклад внутрицентровых переходов в рассматриваемой модели поглощения, которые представлены гауссовыми кривыми 1–5 на рис. 2 и имеют энергии кванта  $E_m^{ic} = 1,513, 1,632, 1,774, 2,17$  и 2,45 эВ.



Рис. 2. Спектральные зависимости гауссовых компонент, дающих аддитивный вклад в показатель поглощения  $k_m^{ic}(\lambda)$  (1–5)

На рис. 2 вертикальными точечными линиями обозначены положения максимумов для спектральной зависимости амплитуды второй гармоники коэффициента пропускания, которые, как видно из рисунка, позволяют оценить вклад отдельных внутрицентровых переходов в суммарное примесное поглощение в кристалле титаната висмута методом модуляции длины волны возбуждающего излучения. Не трудно заметить, что максимумы на кривой 3 при  $\lambda_0 = 472$  нм и  $\lambda_0 = 598$  (см. рис. 1) имеют значительные сдвиги, равные примерно 30 нм, относительно близких к ним гауссовых компонент (см. рис. 2, кривые 4 и 5). Предположительно, это связано со значительным вкладом в примесное поглощение процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров, изменяющего спектральную зависимость  $A_n(\lambda_0)$ , определяемую внутрицентровыми переходами.

## Заключение

В результате проведенного численного моделирования временной зависимости коэффициента пропускания в кристалле титаната висмута легированного алюминием установлено, что экспериментальная реализация данного метода модуляции зондирующего излучения по длине волны может быть использована для оценки вклада в примесное поглощение, связанного с внутрицентровыми переходами между уровнями возможных центров люминесценции.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части Госзадания на 2017–2019 гг. (№ 3.8898.2017/8.9) и РФФИ (Проект № 16-29-14046-офи м).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шварц К. К., Готлиб В. И., Кристапсон Я. Ж. Оптические регистрирующие среды. – Рига : Зинатне, 1976. – 184 с.

2. Малиновский В. К., Гудаев О. А., Гусев В. А., Деменко С. И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. – Новосибирск : Наука, 1990. – 160 с.

3. Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике. – СПб. : Наука, 1992. – 320 с.

4. Buse K. Electric and dielectric properties of  $Bi_{12}TiO_{20}$  single crystals // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 1997. – V. 64. – P. 273–291; 391–407.

5. Шандаров С. М., Шандаров В. М., Мандель А. Е., Буримов Н. И. Фоторефрактивные эффекты в электрооптических кристаллах. – Томск : Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2007. – 242 с.

6. Marinova V., Huei Lin S., Chung Liu R., et al. Photorefractive effect: principles, materials, and near-infrared holography, in: Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. – John Wiley & Sons, Inc., 2016. – P. 1–20.

7. Панченко Т. В., Стрелец К. Ю. Фотохромный эффект в кристаллах Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, легированных Си и Ад // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 10. – С. 1824–1830.

8. Панченко Т. В., Стрелец К. Ю. Фотохромный эффект в кристаллах Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, легированных молибденом // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 2. – С. 277–281.

9. Kisteneva M. G., Akrestina A. S., Shandarov S. M., Smirnov S. V., Bikeev O. N., Lovetskii K. P., Kargin Yu. F. Photo- and thermoinduced changes of the optical absorption in  $Bi_{12}SiO_{20}$  crystals // Journal of Holography and Speckle. – 2009. – V. 5. – P. 280–285.

10. Кистенева М. Г., Худякова Е. С. и др. Спектральные зависимости примесного оптического поглощения в кристаллах силленитов // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45 (7). – С. 685–690.

11. Георгобиани А. Н. Модуляционная спектроскопия полупроводников // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – № 6. – С. 75–81.

12. Сим Е. С., Кистенева М. Г., Журин Т. А., Шандаров С. М. Анализ оптического пропускания кристалла силиката висмута при временной модуляции зондирующего излучения по длине волны // Изв. вузов. Физика. – 2019. – Т. 62, № 1. – С. 117–123.

13. Сим Е. С., Журин Т. А., Кистенева М. Г., Шандаров С. М. Анализ спектральных зависимостей оптического пропускания и фотопроводимости в кристалле Bi<sub>12</sub>GeO<sub>20</sub> методом λ-модуляции // Сборник трудов XVI Всероссийской школы-семинара «Волны в неоднородных средах» имени профессора А. П. Сухорукова. – Можайск, 2018. – С. 63–66.

14. Сим Е. С., Шандаров С. М., Кистенева М. Г., Журин Т. А., Смирнов С. В. λ-модуляция коэффициента пропускания в кристалле германата висмута // Сборник научных трудовVII международной конференции по фотонике и информационной оптике. – М. : НИЯУ МИФИ, 2018. – С. 304–305.

15. Журин Т. А., Сим Е. С. λ-модуляция коэффициента пропускания в кристалле германата висмута // Труды Пятнадцатой Всероссийской конференции студенческих научноисследовательских инкубаторов. – Томск : НТЛ, 2018. – С. 186–188.

© Т. А. Журин, Е. С. Сим, С. М. Шандаров, 2019