

КРУГОВОЙ ДИХРОИЗМ В ОБЛАСТИ СОСТОЯНИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ВАКАНСИЯМИ, В КРИСТАЛЛАХ ТИПА СИЛЛЕНИТА

*В.И.Бурков, Ю.Ф.Каргин, В.А.Кизель,
В.И.Ситникова, В.М.Скориков*

Исследована гиротропия чистых и легированных кристаллов типа силленита ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$). Обнаружено, что заметный вклад в круговой дихроизм дают вакансии по кремнию, германию и титану. При легировании алюминием, связанном с заполнением вакансий, этот вклад исчезает.

Исследование гиротропии, индуцированной на электронных состояниях примесных центров, в настоящее время становится одним из методов изучения структуры твердых тел, а также структуры и природы энергетических уровней примесей. Изучаются как хиральные центры в ахиральных матрицах, так и примеси в хиральных матрицах и кристаллах.

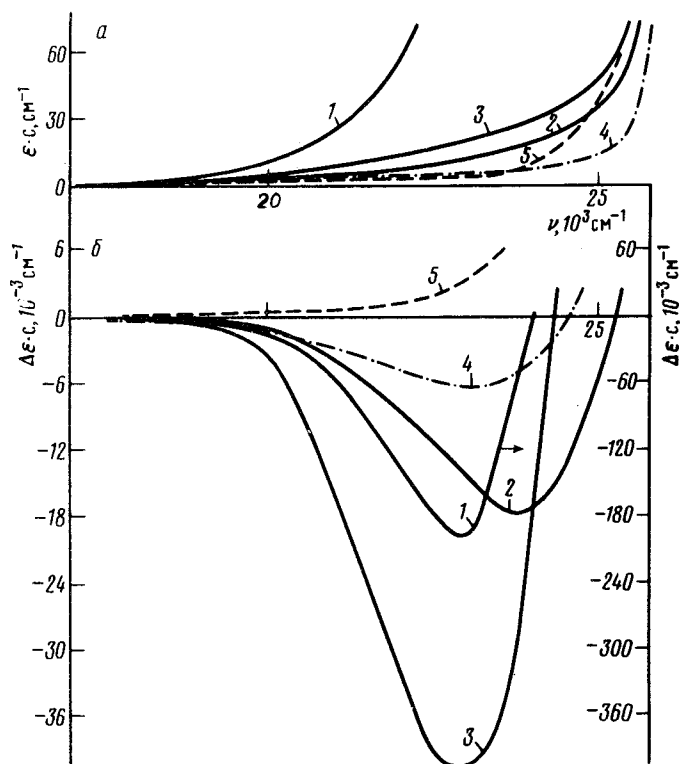
В настоящей работе исследуется роль вакансий в кристаллах типа силленита, представляющих большой интерес для техники. Гиротропия кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ была обнаружена и исследована в работах ¹⁻⁶. Были измерены кривые дисперсии оптического вращения в области $0,4 \div 1,0$ мкм; в области края фундаментального поглощения ($\lambda \sim 0,4$ мкм) вращение для силиката и германия висмута достигает $125^\circ/\text{мм}$. Никаких заметных аномалий не обнаружено.

Кристаллы силленитов принадлежат к пространственной группе I 23. В элементарной ячейке тетраэдры SiO_4 (GeO_4 , TiO_4) расположены в центре и в вершинах куба; между ними находятся семивершинные полиэдры BiO_7 ^{7, 8}.

Одним из привлекательных свойств кристаллов этого типа является фотопроводимость. Явление фотопроводимости связано с наличием в запрещенной зоне уровней, которые обусловлены вакансиями по кремнию (германию или титану) и находятся в области $2,15 \div 2,59$ эВ ⁹⁻¹¹. Наличие этих вакансий непосредственно доказано в работе ⁷, в которой рентгеноструктурными методами показано, что фактор заполнения тетраэдров атомами германия равен 0,91.

В спектрах поглощения чистых кристаллов наличие этих состояний приводит к появлению широкого плеча на краю фундаментального поглощения, обусловленного переходом зона-зона. При сильном легировании кристаллов алюминием плечо на краю поглощения исчезает вследствие заполнения вакансий по кремнию алюминием ¹¹.

Так как для решетки, описываемой пространственной группой I 23, локальная симметрия возможных положений характеризуется группами C_2 и C_3 , т. е. оптически активными группами, представляет интерес исследовать круговой дихроизм (КД) в области уровней, обусловленных вакансиями.



a – Спектры поглощения; *б* – кругового дихроизма 1 – $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, 2 – $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, 3 – $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, 4 – $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + 0,013\% \text{ Al}$, 5 – $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} + 0,032\% \text{ Al}$

В данной работе были измерены спектры поглощения и КД чистых кристаллов силиката, германата и титаната висмута и кристаллов силиката висмута, легированных алюминием. В спектрах поглощения чистых кристаллов, как и в спектрах, полученных в работе ¹¹, отчетливо наблюдается широкое плечо, которое отсутствует в спектрах поглощения кристаллов, легированных алюминием (рис. *a*). Спектры КД этих кристаллов показывают, что состояния, обусловленные вакансиями по кремнию (германию или титану), проявляются в виде отчетливых полос противоположного знака у длинноволнового края интенсивного КД, обусловленного переходом типа зона-зона (рис. *б*). В зависимости от степени легирования кристалла алюминием амплитуда этой полосы меняется: в чистом кристалле она максимальна, в сильно легированном полоса исчезает. Таким образом, спектр КД оказывается более информативным по сравнению со спектром поглощения и заполнение уровней, обусловленных вакансиями, проявляется более наглядно. Положение максимума обнаруженной полосы в спектре КД несколько отличается от положения перегиба в спектре поглощения. Объясняется это тем, что интенсивный край КД, возникающего на переходе типа зона-зона, сдвигает положение экстремума.

Таким образом, экспериментально показано, что уровни, обусловленные вакансиями по кремнию (германию или титану) и определяющие поглощение и фотопроводимость в области $\sim 2,6$ эВ, дают вклад также и в круговой дихроизм в этой области энергий. Насколько нам известно из литературы, ранее возникновение кругового дихроизма в области состояний, связанных с вакансиями, не наблюдалось.

Литература

1. Батог В.Н., Бурков В.И., Кизель В.А., Мадий В.А., Сафронов Г.М., Скориков В.М. Кристаллография, 1969, 14, 928.
2. Moore G. F., Lenzo P. V., Spenser E. G., Ballman A. A. J. Appl. Phys., 1969, 40, 2361.
3. Сафронов Г.М., Батог В.Н. Красилов Ю.И., Пахомов В.Н., Федоров П.М., Бурков В.И., Скориков В.М. Неорганические материалы, 1970, VI, 284.

4. Кизель В.А., Бурков В.И., Красилов Ю.И., Козлова Н.Л., Сафронов Г.М., Батог В.Н. Оптика и спектроскопия, 1973, **34**, 1165.
5. Futro A.T., Lukasiwicz T., Zmija J. Phys. Stat. Sol. (a) 1976, **3**, k 75.
6. Abrahams S.C., Svensson C. Sol. Stat. Com., 1979, **30**, 293.
7. Abrahams S.C., Jamieson P.B., Berstein S.L. J. Chem. Phys., 1967, **17**, 4034.
8. Sillen L.G. Ark. Kemi, Miner Geol. A, 1937, **B12**, 1.
9. Aldrich R.E., Hou S.L., Harvill M.L. J. Appl. Phys., 1971, **42**, 493.
10. Lauer R.B. J. Appl. Phys., 1974, **45**, 1794.
11. Hou S.L., Lauer R.B., Aldrich R.E. J. Appl. Phys., 1973, **44**, 2652.

Московский
физико-технический институт

Поступила в редакцию
6 июля 1983 г.