



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ



ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧНИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ

„Акад. Йордан Малиновски”

**Светлинно-индуцирани процеси във
фоторефрактивни кристали и приложенията им
във функционални оптични структури**

Вера Маринова Господинова

Автореферат на дисертация
за присъждане на научната степен „Доктор на науките”
професионално направление: 4.1 Физически науки

София, 2015

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на колоквиум на Институт по Оптически Материали и Технологии (ИОМТ) към Българска Академия на Науките, състоял се на 24.09.2015 г.

Авторът работи в Институт по Оптически Материали и Технологии „Акад. Йордан Малиновски” (БАН). Представените резултати са получени в Институт по Оптически Материали и Технологии, Департамента по Фотоника към National Chiao Tung University (NCTU), Тайван и Катедрата по Експериментална Физика в Университета Антверпен, Белгия.

Данни за дисертационния труд:

Дисертацията се състои от увод, 6 глави, списък на използваната литература, научни приноси и списък на авторските публикации. Дисертацията съдържа 151 страници, 95 фигури, 11 таблици, към всяка глава е цитирана литература, като общия брой е 211. Дисертационния труд е написан на основата на 35 публикации и 23 доклада, отпечатани в пълен текст в сборници от конференции.

Защитата на дисертацията ще се състои на..... 2016г. в залата на Институт по Оптически Материали и Технологии „Акад. Йордан Малиновски”.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Институт по Оптически Материали и Технологии „Акад. Йордан Малиновски”, на адрес- гр. София, ул. Акад Г. Бончев бл. 109.

Благодарност

на всички колеги от ИОМТ-БАН и ИФТТ-БАН, с които работихме заедно през годините.

Благодаря на колегите от NCTU, Taiwan- Prof. Ken Yuh Hsu и Prof. Shiuan Huei Lin за възможностите, които ми предоставиха да реализирам идеите си, насърчавайки ме винаги да търся приложността на получените резултати в тях.

Благодаря на Prof. Etienne Goovaerts (Antwerpen University, Belgium) за неограничените съвети и напътствия при изясняване физиката на процесите и явленията.

Благодаря на Dr. Ren Liu и Dr. Ijaz Ahmad за многобройните, съвместни експерименти и продължителни дискусии по време на техните аспирантури.

На студентите магистри от Photonics Department, NCTU (An Tze Lee, Suzanne Piquette, Jin Gang Fong, Yi Sheng Wu, Zong Fang Tong) и Getasew Admasu (UA, Belgium), които избраха да защитят дипломните си работи върху разглежданите материали и десетки други студенти, с които работихме заедно-за тяхната любознателност, индивидуалност и креативност;

И не на последно място изказвам благодарност за огромната помощ на техническия персонал от ИФТТ-БАН и Университета в Антверпен, участващи в реализирането на проведените експерименти.

Благодаря на моето семейство за изключителната подкрепа и разбиране, както и за огромното търпение към мен, когато не бях с тях.

УВОД

Възможността за контрол на светлината със светлина е фундаментален приоритет в развитието на съвременната фотоника. Това налага разработването на нови функционални елементи и устройства, отговарящи на нуждите и изискванията на съвременното общество. Например, бързият технологичен прогрес и тенденцията за непрекъснато подобряване на пространствената разделителна способност, възможността за висока плътност на информацията и ниската консумация на енергия в три-измерните (3D) холографски дисплеи изисква разработването на устройства с оптимална производителност и субмикронни пиксели. В резултат на това, висококачествена 20 квадратни инча холограма може да изразходва над 1.2 терабайта данни. Това означава, че за управление на дисплей с толкова много пиксели в реално време, електронното хранване е почти невъзможно. Ето защо, алтернативен метод за управление на такива устройства е изцяло оптично. Друг пример е разработването на устройства, чувствителни в близката инфрачервена област (за облъчване на биологични обекти в областта на тяхната прозрачност), което е от особено значение и със специален импакт за обществото.

Фоторефрактивният ефект е нелинеен, нелокален процес, състоящ се в пространствена модулация на показателя на пречупване на средата под действието на светлина [1]. Този нелинеен, оптичен ефект се проявява дори и при облъчване със светлина с много слаб интензитет (от порядъка на няколко μW) и е от особен интерес за приложения в динамичната обработка на изображения (включително неразрушаващ тест на био-медицински обекти в реално време), за разработването на холографски памети, в телекомуникациите, холографските дисплеи, в оптичната метрология и др. [2-7]. Ниската консумация на енергия е от съществено значение и за разработването на бъдещи системи за оптичен контрол, включително и за оптични компютри.

Специфично свойство на фоторефрактивният ефект е способността за обмен на енергия между интерфериращите снопове (двулъново смесване). Явлението позволява слаб сноп светлина да нараства експоненциално с разстоянието, като усилването се дължи на фазовото отместване между индуцираното поле на пространствените заряди и интерференчната картина. Това фазово отместване и усилване на енергия правят фоторефрактивният ефект уникален сред другите светлинно-индуцирани ефекти и отваря широк спектър от възможности за практически приложения.

Освен това, фоторефрактивният ефект е напълно обратим процес-хомогенното осветяване преразпределя носителите на заряд и нови процеси на запис и четене могат да се реализират.

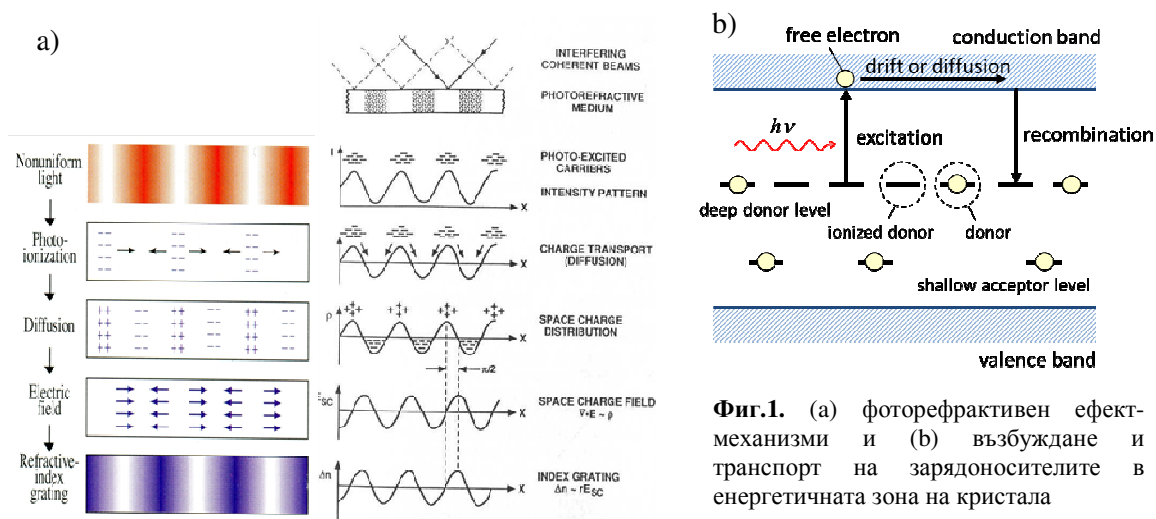
При взаимодействието на два кохерентни светлинни снопа (фиг.1а) в обема на фоторефрактивните материали се генерират свободни зарядоносители, които вследствие на дифузия, дрейф във външно електрично поле E_0 или под влияние на фотоволтаично поле, се преместват от осветените към неосветени области, където се залавят от уловки (фиг.1б). Промяната в плътността на зарядите $\rho(x)$ е свързана с пространствено нехомогенната част на електричното поле $E(x)$ и в комбинация с електрооптичния ефект води до промяна в показателя на пречупване и до формирането на решетка .

За да възникне фоторефрактивен ефект, е необходимо да бъдат изпълнени следните условия:

- а) да съществува подходяща комбинация между облъчващата светлина (с определена дължина на вълната) и поглътящите центрове, като вследствие фотойонизацията се генерират подвижни зарядоносители.
- б) транспорт на генерираните заряди - основните механизми на транспорт са дифузия,

дрейф или транспорт под действието на фотоволтаично поле

в) наличие на центрове на залавяне - уловки за носителите на заряд, като времето за пребиваване на зарядоносителите зависи от тяхната дълбочина. Източници на електрични заряди са дефектите на кристалната решетка, породени вследствие: ваканции в структурата на решетката (отсъствие на атом от определени възли), легиращи примеси, междувъзлови примеси и др. Всеки дефект може да бъде източник на допълнителен заряд (електрон или дупка в зависимост от конкретния материал), който движейки се из кристала, оставя след себе си неподвижен заряд с противоположен знак.



Фиг.1. (а) фоторефрактивен ефект-механизми и (б) възбуждане и транспорт на зарядоносителите в енергетичната зона на кристала

Фоторефрактивен ефект е наблюдаван в различни материали, включително фероелектрични кристали (LiNbO_3 , BaTiO_3), полупроводници (InP , GaAs), Bi_{12}M ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) O_{20} ; аморфни органични стъкла [3-5]. Приложението на конкретен материал зависи от неговите свойства, като не всички могат да бъдат съчетани в един материал. Например, материалите, които имат бавно време на релаксация са изключително подходящи за оптично фиксиране на информация, докато тези с бързо време на отклик са незаменими среди в динамичната обработка на информация.

До момента, фоторефрактивните кристали остават най-перспективните, напълно обратими среди за оптична модулация на показателя на пречупване, притежаващи висока светлочувствителност и стабилност във времето [2,3]. Понастоящем, те се явяват атрактивни среди за комбиниране с органични материали в нелинейни структури и устройства.

Сред изброените кристали, тези от типа на силенита Bi_{12}M ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) O_{20} са едни от най-добрите обратими среди за обработка на информация в реално време [6-8]. Те привличат особен интерес поради тяхната забележително висока фоточувствителност и бързо време за отклик (висока подвижност на зарядоносителите) и затова намират приложения в различни устройства за обработка на изображения в реално време (включително анализ на биологични обекти), в интерферометрията, в оптичната метрология, като пространствени модулатори на светлина, среди за разпространение на солитони, др. [7-11].

Съвременните изследвания на фоторефрактивните материали са насочени в 3 основни направления:

- генериране на подходящи дефекти с цел оптимизиране свойствата на фоторефрактивните кристали като фоточувствителност, време на отклик и стабилност във времето (удължаване съхранението на записаната информация). От съществено значение е подобряване на параметрите в инфрачервената област от спектъра, позволяващи облъчване и визуализация на биологични обекти в реално време, както и използване на нискоенергетични диодни лазери.

- разработване на техники за постигане на неразрушаващо четене. Съществен проблем по време на възпроизвеждане на записаната информация е деструктивното изтриване. Последните години бяха разработени редица техники за постигане на неразрушаващо четене, като термично фиксиране [12] и електрично фиксиране [13], които намериха приложение само в лабораторни условия, тъй като изискват работа при високи температури, прилагане на силни електрични полета и невъзможност за достъп до информацията в реално време. Наскоро бе предложен уникален метод за оптично фиксиране в двойнолегирани (например Mn+Fe) кристали от LiNbO_3 [14], чрез едновременно облъчване с една възбуждаща, високоенергетична дължина на вълната и два нискоенергетични интерфериращи снопа. Ефектът се дължи на наличието на два типа уловки в забранената зона на кристала - плитки и дълбоки, създадени от легиращите примеси и/или от собствени дефекти (поларони, биполарони) и тяхното преразпределение и захват.

- комбиниране на неорганични материали с органични съединения-например наночастици от фоторефрактивен кристал в полимерна матрица или разработването на хибридни структури- например фоторефрактивен монокристал/течен кристал. Съчетаването на органични с неорганични материали открива отлични възможности свойствата им да се оптимизират поотделно и комбинират в едно функционално устройство с подобрени параметри.

В неорганичните кристали, модулацията на показателя на пречупване се базира на фотоиндуциран пренос на заряди между дефекти (вътрешни, външни или термохимични), действащи като донори, акцептори, уловки или рекомбинационни центрове. Тези дефекти могат да играят съществена роля за силата, времето за реакция и стабилността на фоторефрактивният ефект, както и свързаните с него приложения. Това изисква голяма концентрация на подходящи дефекти в кристалната структура, ниски стойности на тъмново съпротивление и висока подвижност на зарядоносителите.

Има няколко начина да бъдат генерирани дефекти в кристалната структура:

- (i) по време на процеса на кристален растеж- чрез създаване на нестехиометрични т.н. „вътрешни” дефекти- това са ваканции в собствени позиции в кристалната решетка или внедрения в междувъзлия на собствени или чужди атоми

- (ii) след окисление или редукция- т.н. „термохимични” дефекти, което всъщност се свежда до отклонения от стехиометричната концентрация

- (iii) при легиране с подходящи елементи - външни дефекти, които заемат позиции на собствени атоми на съединението или ваканции във възлите на решетката на кристала. В тези случаи решаващи фактори са концентрацията, валентността на легиращия елемент, коефициентите на разпределение и други. Междувременно, примесите могат да се проявяват като донорни или акцепторни носители на заряд в зависимост от концентрацията на примеса; валентното му състояние; коефициента на разпределение; позицията, която заема в решетката на кристала и т.н.

В настоящата дисертация са проведени изследвания на структурни, оптични, фотоелектрични свойства и е осъществен холографски запис в кристали от

$\text{Bi}_{12}\text{M}(\text{M}=\text{Si},\text{Ti})\text{O}_{20}$ и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. От подбрани легирани кристали са разработени електро-оптично и изцяло оптично контролируеми хибридни устройства за направата на нелинейни оптични елементи за приложения във фотониката.

Дисертацията се състои от Увод и 6 глави, като всяка от тях съдържа кратка уводна част, изложение на основните резултати с дискусия и изводи и заключения. Накрая са обобщени приносите и е приложен списък на публикациите по дисертацията.

Глава 1 е посветена на най-същественният дефект в кристалите от бисмутов силенит, на който се и основава явлениято фоторефракция - т.н. Bi^{3+} “anti-site” дефект. Проведени са изследвания с Електронен Парамагнитен Резонанс (EPR) спектроскопия, направени са анализи и е изследван ефекта на легиране с цел идентифицирането на вида и количеството на дефектите, включително на легиращите йони, тяхната валентност, локалната им симетрия в кристалната решетка, както и евентуалната връзка и взаимодействие между дефектите.

Глава 2 е посветена на изследване влиянието на примесните дефекти върху електричните, фотоелектрични и оптични свойства на нелегирани и легирани с различни елементи кристали от BSO и BTO. Изследвано е и влиянието на различните примеси върху оптичната активност на кристалите, както и промените във свойствата след обработка на образците в различни среди-кислород, вакуум и водород. Представени са резултати от холографски запис във видимата област от спектъра.

В **Глава 3** са изследвани процесите на светлинно-индуцирана абсорбция и динамиката на релаксация в легирани силенитни кристали след импулсно възбуждане по методите на time-resolved спектроскопия. Определени са термичните енергии на активация на дефекти в кристали, легирани с различни примеси.

Глава 4 е посветена на легирани кристали от $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, с подобна на силенитите кубична структура, но по-широка зона на проводимост, позволяваща лесно променяне позицията и валентността на легиращите примеси. Разгледаните в глава 4 кристали притежават напълно обратим фотохромен ефект и са изследвани с цел оптимизация на параметрите за оптично фиксиране на записаната информация. Измерени са показателите на пречупване на двулъчепреупващи кристали от $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ във видимата област.

Глава 5 е посветена на холографски запис в реално време в инфрачервената област от спектъра на силенитни кристали легирани с Ru и Rh. Демонстрирано е оптично фиксиране на записаната информация чрез запис с две дължини на вълната.

В последната **глава 6** са описани разработените и изследвани хибридни устройства на базата на подбрани фоторефрактивни кристали в комбинация с течни кристали (или полимерно диспергирани течни кристали), даващи възможност модулацията на показателя на пречупване да се контролира в динамичен режим: електро-оптично или само оптично. Така предложените структури откриват възможности за приложения в съвременните дисплей технологии, като оптични превключватели, за контрол на бавната и бърза компоненти на светлината и разработването на много други нелинейни компоненти.

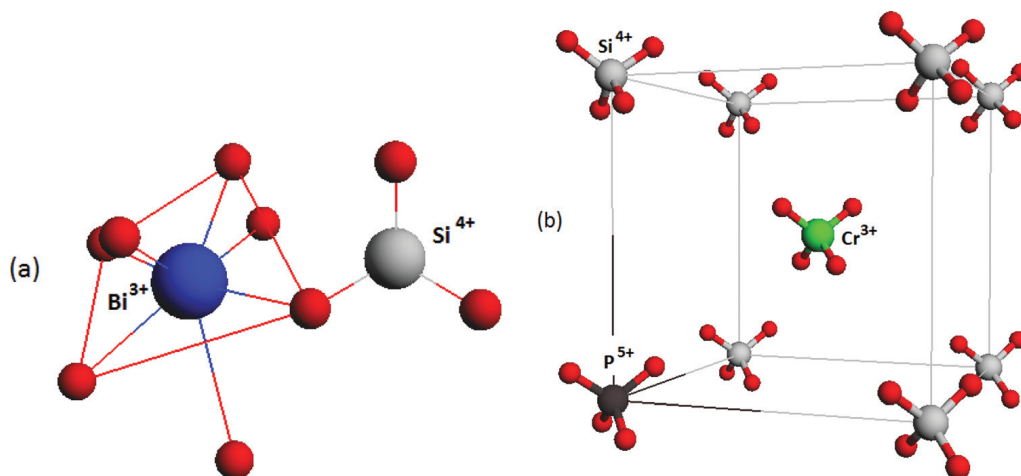
Глава 1

Фоторефрактивен център в кристали от типа на силенита

Кристалите от $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ с обща формула $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) принадлежат към семейството на силенитните материали с пространствена симетрия I_{23} с обемно центрирана кубична решетка (константа на решетката $a=10.102 \text{ \AA}$), която съдържа 24 Bi^{3+} йони, 2 Si^{4+} йони и 40 O_2 - йони. Елементарната клетка на кристалната решетка се състои от два структурни елемента (виж фиг.2):

- идеален тетраедър MO_4 (който заема върховете и центъра на елементарната клетка) и

- BiO_7 бисмутов полиедър (в който всеки от Bi^{3+} йони е заобиколен от 7 O_2 атома в конфигурация на псевдо-осмостен, в която два от O_2 атоми в ъглите са на малко по-голямо разстояние от останалите пет- фиг. 2 (a) [15].



Фиг.2. $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ кристална решетка, съставена от два структурни елемента: BiO_7 бисмутов полиедър и MO_4 тетраедър (a) гледайки по посока на направление $\langle 111 \rangle$, MO_4 тетраедърът (има скрит четвърти кислород), е свързан с един от съседните BiO_7 полиедри. Ниско симетричният BiO_7 полиедър може да бъде разглеждан като изкривена квадратна пирамида, съдържаща Bi^{3+} йон в основната равнина с два по-далечни кислородни йона противоположно на върха на пирамидата, (b) Модел на Cr-дефект в BSO съдържащ Cr^{3+} и P^{5+} в най-близките съседни тетраедрични позиции (на тази графика BiO_7 не е показан)

Точковите дефекти в кристалната решетка, независимо дали са собствени (ваканции) или въведени примеси по време на кристалното израстване, както и при тяхната термична обработка, играят основна роля във фоторефрактивното поведение. Въвеждането на подходящи легиращи елементи е ефективен начин за промяна на фоторефрактивните свойства на кристалите. Затова идентифицирането на вида и количеството на дефектите, както и техния принос във фоторефрактивния ефект, са от съществено значение за оптимизиране на условията на синтез и израстването на кристали с необходимите свойства и параметри.

Най-същественият “собствен” дефект, на който се и основава явлението фоторефракция в кристалите със структура на силенита, е т.н. Bi^{3+} anti-site дефект [16]. Този дефект възниква при заместването на метален M^{4+} йон в тетраедрична позиция от бисмутов Bi^{3+} йон и обуславя наличието на фоторефрактивен ефект в нелегираните кристали [17]. При осветяване с видима светлина или светлина от близкия ултравиолет, електрон от anti-site Bi^{3+} център (Bi_M^{3+}) може да се прехвърли в проводимата зона, като оставащата дупка се локализира предимно върху един от четирите кислородни лиганди, образувайки уловка, която е така наречения Bi_M^{4+} -дефект. Това е подробно изследвано

чрез методите на оптична спектроскопия, които дават възможност да се идентифицират спектралните ивици, съответстващи на Bi_M^{3+} и Bi_M^{4+} дефекти [18,19].

Едва наскоро е направено директно изследване на дефектния център в силенитни кристали, легирани с различни примеси по метода на електронния парамагнитен резонанс (EPR) [23,24]. За разлика от оптичната спектроскопия, EPR анализа дава детайлна информация за зарядното състояние и микроскопичната структура на дефектите.

В настоящата глава са представени и обсъдени първите директни изследвания по методите на EPR анализа на т.н. „дефектен Bi_M^{4+} център” в силенитни кристали, легирани с различни примеси [26-27]. Разгледано е влиянието на облъчването със синя светлина при създаването на този център за кристали, легирани с различни йони на преходни елементи, като резултатите са сравнени с изследвания по метода на Оптическата Детекция на Магнитния Резонанс (ODMR) (22).

Настоящите EPR изследвания позволяват да се преразгледа критично природата на дефектния център, описана досега в литературата и да се предложи една по-нова и достоверна версия, която вече се потвърждава от направени експериментални измервания. Представено е и подробно изследване на фоточувствителните центри, свързани с Cr в Cr+P двойно легирани $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ кристали, като е използвана EPR спектроскопия в X (9.4 GHz), Q (35 GHz) и W (94GHz) микровълнови честоти, което доведе до получаването за първи път на еднозначна идентификация на Cr^{3+} дефекта в бисмутовите силенити.

1.1. Високочестотен Електронен Парамагнитен Резонанс (EPR) анализ на anti-site Bi-център във фоторефрактивни кристали от бисмутов силенит

На фиг. 3(I) са показани EPR спектрите за нелегирани BSO кристали, измерени при $T=12\text{K}$ преди (a) и след няколко минутно осветяване с 457nm (b). Сигналите в областта на $g=2$ (при поле $\sim 3.35\text{T}$) присъстват и в двата спектъра. Подобни спектри са наблюдавани и в предишни X-ивични изследвания [25,26]. След 5-10 минути облъчване се наблюдават редица EPR резонанси с относително широка линия (в диапазона $\sim 23\text{mT}$, показано на фиг.3(I) (b), което свързваме с Bi_M^{4+} центъра. Този спектър не се наблюдава при стайна температура. Ъгловото измерване в (110) равнина показва (в рамките на експерименталната точност), че EPR спектърът, включително при ниски полета, е напълно изотропен, в съгласие с тетраедричната симетрия. Четирите линии около 0.2 mT могат да бъдат разглеждани като съвкупност от равноотдалечени линии с разцепване от $\sim 1.5\text{T}$, като част от мултиплета е в резултат от много голямо изотропно свръхфино високочестотно взаимодействие с ядрото на ^{209}Bi . Последното следва от частичната локализация на дупката в 6s орбитата на Bi - йона.

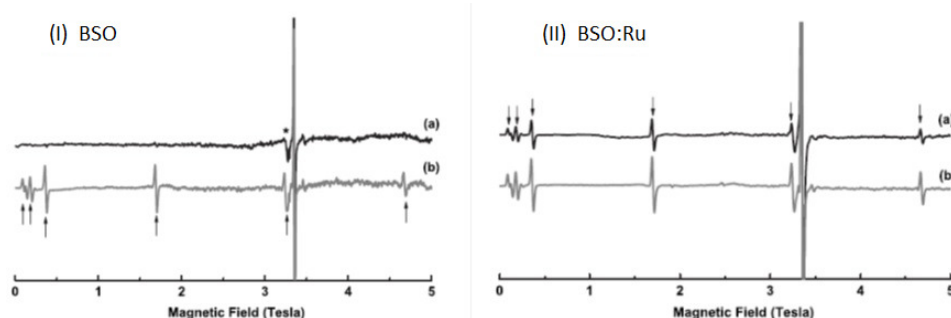
Същият спектър се появява и за легирани с Ru BSO кристали (фиг.3(II)). Почти идентични спектри показват и нелегирани BTO и BGO кристали, както и легирани с хром BTO:Cr (показани на фиг. фиг.3(II)).

Анализът е направен с прилагане на спинов Hamiltonian $S=1/2$ и $I=9/2$ [28], като се използва формулата

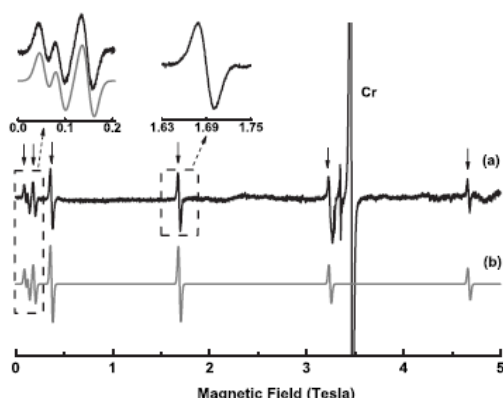
$$H = g\mu_B B \cdot S + A I \cdot S \quad (-g_n \mu_n B \cdot I) \quad (1)$$

с изотропни Зееманови и свръхфинни (**hf**) взаимодействия. Първият член е Зеемановото взаимодействие (прието тук за изотропно), а последният е принос от втори порядък на нулево разцепване на полето (ZFS).

Определените стойности за g и параметрите на свърхфинните взаимодействия (A (GHz)) са показани в таблица 1, като се получава много добро съвпадение между симулираните и експериментални спектри, както е показано за кристали ВТО на фиг.4. Всички позиции на пиковете се фитват в рамките на 2 mT. Представени са и параметрите, получени от Reyher [20]. За отбелязване е, че определените от нас стойности за hf попадат в техните експериментални грешки. Стойностите за g са близки, но малко по-високи от стойностите на свободните електрони, като се получават значително по-големи несъответствия с предходните резултати.



Фиг. 3. W-ивичен EPR спектър на (I) $\text{Bi}_{12}\text{SO}_{20}$ кристал (II) $\text{Bi}_{12}\text{SO}_{20}:\text{Ru}$, измерени при 12K (a) преди осветяване и (b) след 5–10 мин. осветяване с 457nm. Стрелките показват Bi_M^{4+} линии от сигнал на една дупка, отбелязана със звезда.



Фиг. 4. W-ивичен EPR спектър на $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Cr}$, измерен при 12 K (a) експериментална графика (b) е симулацията на Bi_M^{4+} спектър с параметри от Таблица I (Забележка Cr-свързания сигнал) .

Таблица 1. g и A параметри за Bi_M^{4+} anti-site дефект в нелегирани и легирани ВМО кристали, сравнени с ODMR резултатите (между скобите) получени от Reyher et al. [20]

кристали	g	A (GHz)
BSO нелегиран	2.0319 ± 0.0013 [2.049(5)]	19.332 ± 0.003 [19.35(6)]
BSO: Ru	2.0323 ± 0.0017	19.323 ± 0.004
BSO: Ce	2.0335 ± 0.0019	19.334 ± 0.005
ВТО: Cr	2.0338 ± 0.0014 [2.05(1)]	19.334 ± 0.004 [19.2(1)]
BGO нелегиран	2.0325 ± 0.0023 [2.041(3)]	19.224 ± 0.008 [19.21(5)]

Следва да се отбележи установеното от нас, с много висока точност, че EPR спектъра на Bi_M^{4+} центъра е изотропен и няма идентификация за смущаващо влияние от други съседни дефекти, например ваканции, в близката околност на този център [A1].

1.2. Високочестотен Електронен Парамагнитен Резонанс (EPR) в BSO кристали, двойно легирани с Cr+P

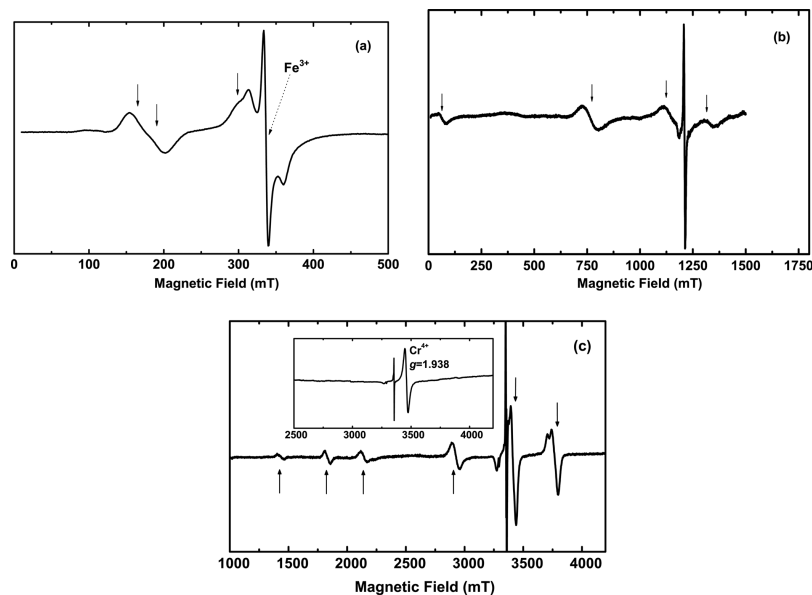
Известно е, че Cr добавен в BSO и BGO кристали заема тетраедрични позиции на мястото на M^{4+} метален атом и може да съществува в Cr^{5+} и Cr^{4+} валентни състояния, като отгряването във вакуум или осветяването изместват баланса към Cr^{4+} [27]. Също така се предполага, че освен тетраедрично координирани Cr^{4+} и Cr^{5+} в кристалната решетка, атомите на Cr могат да бъдат идентифицирани в BSO и BGO в решетъчни позиции с орторомбична симетрия [28]. Проведени са и изследвания на поведението на йоните на хрома в монокристали от типа на евлитина $Bi_4Ge_3O_{12}$ [29], в които се предполага, че Cr^{3+} йоните са координирани в октаедрична Bi позиция, но в изключително ниски концентрации.

Повечето от публикуваните до момента резултати, свързани с дефектния център при легиране с Cr, са от измервания на оптична абсорбционна спектроскопия и в пряка връзка с индуцирания фоторефрактивен ефект [24]. Този подход, обаче, предлага само ограничена информация за микроскопичната структура на примесите, които водят до фоторефрактивните свойства. Затова комбинацията на оптическата абсорбционна спектроскопия с EPR анализ дава големи възможности за получаване на информация за природата на фоторефрактивните центрове, както и за валентността на легиращите йони, техната локална симетрия в кристалната решетка и природата на собствените дефекти.

Досега, наличието на Cr в тривалентно състояние Cr^{3+} не е потвърдено в кристалите от силенитен тип. В действителност, в едно по-старо съобщение за хром легирани BGO и BSO е предложено наличие на Cr^{3+} [30], но по-късно е опровергано в [31], потвърдено с доказателства от други автори [32]. По-конкретно, резултатите в [32] показват слаба анизотропна X-ивица в EPR спектъра в BSO:Cr, като в тези работи е направен подробен и задълбочен анализ. В случай на съвместно легиране с Cr+P, фосфорът влияе на окислителното състояние на Cr^{5+}/Cr^{4+} като се увеличава концентрацията на Cr^{4+} [33].

Проведена е серия от експерименти по изследване на EPR спектрите и на $Bi_{12}SiO_{20}$ кристали, двойно легирани с Cr+P. На фиг. 5 е показан X-ивичен EPR спектър, измерен при 10 K, когато магнитното поле е ориентирано в равнината (110) по направление близко до кристалната ос [111]. Тясната единична линия, заградена от две рамена, е най-добре идентифицирана в X-ивичния спектър близо до $g=2$. Тази линия е наблюдавана също и от други автори в X-ивични EPR-спектри и се свързва с неконтролируеми примеси от Fe^{3+} , които заместват Si^{4+} в центъра на тетраедъра [31]. Останалите резонансни линии в диапазона от 100 mT до 320 mT показват анизотропно поведение и се дължат на дефекти, свързани с Cr.

Фигури 5(b) и 6(c) показват Q-ивицата и групата на W- ивицата на EPR спектрите на BSO:Cr+P кристали, за същата ориентация на магнитното поле по посока на оста [111] на кристала. Ширините на линиите не се увеличават драстично в сравнение с X-ивичните измервания. Въпреки това, при по-високи микровълнови честоти се наблюдават по-голям брой преходи, като разделянето между линиите и анизотропните отмествания в тези случаи са много по-големи, отколкото ширините на линиите, осигуряващи относително по-висока спектрална разделителна способност, което позволява и по-подробен анализ на данните.



Фиг.5. (а) Х-ивица ($T=10$ K), (b) Q-ивица ($T=6$ K), and (c) W-ивица ($T=12$ K) EPR спектри на BSO:Cr+P с магнитно поле в равнината {110}, близко до направление [111] в кристала. Стрелките показват редица от преходи, свързани с Cr^{3+} (вградена фигура- EPR спектър на Cr^{4+} за сравнение).

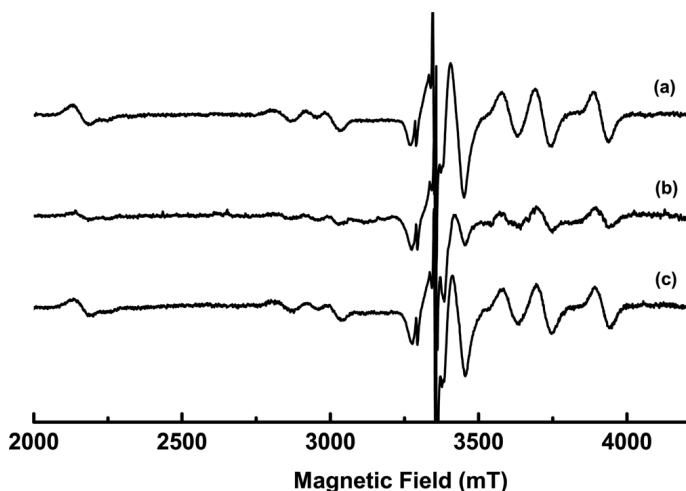
Друга гледна точка от интерес към измерените EPR спектри е липсата на интензивна единична линия при $g=1,938$, която се съобщава в литературата за BSO:Cr кристали (показана също за BSO:Cr спектър във вградената графика на фиг.5(b)). Тази линия се приписва на $\text{Cr}_{\text{Si}}^{4+}$ дефект, като Cr^{4+} йонът е в тетраедрична координация [31], като замества Si^{4+} йона. Докато Cr^{4+} валентното състояние е доминиращо в легирани с BSO:Cr, това се променя драстично при едновременно легиране с Cr+P. При десетократно по-висока концентрация на атомите на P в решетката в сравнение с тези на Cr, преобладаващата P^{5+} валентност на P може да действа като донор на електрони за йоните на Cr [A2].

Ето защо двойното легиране с Cr+P променя съществено състоянието и координацията на включените Cr йони, което е подкрепено и от качествено различните оптични абсорбционни спектри. Установено е, че легирането с P действа като електронен донор в BMO кристали, като измества Fermi-ниво и евентуално допълва дефектните състояния в забранената зона на кристала [16].

1.3. Влияние на лазерно облъчване

За да се изследват процесите на пренос на заряди в BSO легирани с Cr+P, са проведени EPR измервания и след облъчване на кристалите. Облъчването с дължини на вълните по-дълги от 450 nm, дори и при ниска температура, не води до забележима промяна в EPR спектрите или в оптичните спектри. Фигура 6 показва EPR спектър на W-ивица, измерен след облъчване с 413 nm в продължение на 20 минути (b) и сравнен със спектъра на отгрявани кристали (a). Наблюдава се силно намаляване на интензитетите на EPR спектрите, респективно на концентрацията на Cr^{3+} дефекти.

Ако приемем, че намаляването е в резултат на възбуждането на електрон в проводимата зона, който се захваща от друга уловка, се очаква това да доведе до създаването на Cr^{4+} центрове. Очевидно е обаче, че не са наблюдавани Cr^{4+} центрове в BSO:Cr кристалите поради липсата на типичната линия на $g=1.938$, дори и след облъчване с УВ светлина.



Фиг.6. W-ивица на EPR спектър на Cr^{3+} дефект в BSO:Cr+P, измерен при 12 K (a) преди осветяване (b) след 20 min осветяване с 413 nm и (c) след 30 min осветяване с 647 nm.

След осветяване с 413 nm, кристалът се облъчва с 647.1 nm в продължение на 30 минути - фиг.6 (c), което води до почти пълно възстановяване на интензитета на линиите на Cr^{3+} в EPR- спектрите (фиг.6(c)). Това предполага, че осветяването с 647 nm може да възбуди електроните от уловките обратно в проводимата зона и направи достъпно регенерирането на Cr^{3+} дефекти, което прави процесът напълно обратим и открива възможности за контролиране на дефектите. При изследванията на дефектите с методите на EPR ние идентифицирахме нови EPR спектри в BSO:Cr+P кристали с дефект, съдържащ тривалентен Cr^{3+} ($3d^3$ 4F) йон с ефективен спин $S=3/2$ в съответствие с параметрите на Спиновия Хамилтониан (SH). Идентифицирането на Cr^{3+} дефект в деформирано октаедрично кристално поле ($3d^3$ конфигурация и $4A^2$ ($4F$) основно състояние), изглежда приемливо, като местото на Bi^{3+} в такова обкръжение се оказва най-подходящо да бъде заето от Cr^{3+} [A2]. Подобен случай е бил описан от Bravo et al. [29] в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ кристал, в който Cr^{3+} -йон е идентифициран в една изкривена октаедрална координация на мястото на Bi с $\langle 111 \rangle$ тригонална симетрия (в съжителство с доминиращия хромов център Cr^{4+} , на мястото на Ge-йон в тетраедъра).

Основното ни възражение в конкретния случай обаче е фактът, че позицията на бисмута в силеничните кристали обградена от седем O_2 съседни притежава по-ниска от тригонална симетрия, както е показано на фиг.2(a). При такава ниска симетрия може да се очаква смущение в първата атомна обвивка, което води до по-големи стойности на ZFS и следователно ще са необходими повече параметри за по-точно фитване. Това обаче е малко вероятно предположение, като се има предвид, че включително до W-честотната ивица EPR анализът не показва отклонение от тригонална симетрия. Следователно алтернативата на Cr^{3+} в тетраедрична позиция беше взета предвид. В този случай е много лесно да се получи наблюдаваната дефектна симетрия чрез тригонална деформация по направление $\langle 111 \rangle$. Последната може да бъде като резултат от близко разположен дефект, например, ваканция или примесен йон, или да възникне спонтанно. Наистина, Jahn-Teller- ов тип изкривяване на заобикалящите околности може да възникне за йон с орбитално дегенеративно основно състояние, както е в случая на $\text{Cr}^{3+}(3d^3$ $^4F)$ йон, притежаващ трикратно изродено 4T_1 основно ниво в тетраедрична координация. Изкривяване по ниска координатна симетрия, съчетано със спин-орбитално сдвояване, допълнително разделя 4T_1 основното състояние, оставяйки ефективен спинов квартет ($S=3/2$) с най-ниската енергия, като се очакват SH параметри много сходни с тези определени от [32]. Както е дискутирано по-долу, комбинираните изследвания с EPR и оптична абсорбция ни дават възможност да предполагаеме, че тригоналните пертурбации са в резултат от близък дефект в кристалната решетка.

Една кислородна ваканция в Cr^{3+} съдържащ тетраедър ще доведе до наблюдаване на (111) тригонална симетрия, но с такова драстично въздействие на подреждането на атомите може да се очаква много по-голяма стойност на ZFS. В действителност, асоциация с легиращ P^{5+} йон, както е показано на фиг. 3(b), осигурява по-правдоподобно обяснение за симетрията на Cr^{3+} -център в BSO:Cr+P . Всъщност, фосфорът присъства в сравнително висока концентрация в кристала и както е известно, замества йоните на Si, които са с тетраедрично координиран кислород. В направените анализи и измерената относителна концентрация $[\text{P}]/[\text{Si}] = 2.2\%$, вероятността да се намери P^{5+} йон в най-близката съседна Si позиция в сравнение с тази на Cr^{3+} йон (Si-Si разстояние в $\text{BSO:8.75\AA}$) е много висока. Двата легиращи елемента с противоположен заряд могат да бъдат дори преференциално свързани. Както бе споменато по-рано, силният донорен характер на легирането с P ще осигури ефективно преминаване на Cr^{4+} в тривалентен Cr^{3+} .

Облъчването с 413 nm светлина е в състояние да промени зарядното състояние на легиращите атоми и дефектите, като възбужда електрон от дефекта в проводимата зона, или от валентната зона в дефекта. Или по друг начин, чрез залавяне на електрон или дупка след междוזонно възбуждане. Енергията на фотона е достатъчна за всеки от тези преходи. Възможно е също, освен Cr^{3+} центрове, да бъдат генерирани Cr^{2+} или Cr^{4+} центрове, или и двата заедно. Въпреки това, не се показват нови линии (пикове) в EPR спектрите, които могат да бъдат свързани с едната или другата валентности на хрома. Според данни от литературата, Cr^{2+} - йон все още не е наблюдаван в този вид окисни кристали, като ние също в нашите изследвания не открихме доказателства за присъствието му. Както се вижда от фигурите, отсъствието на изотропната EPR линия при $g = 1.938$ и оптичната ивица с център при 750 nm, показва че $\text{Cr}_{\text{Si}}^{4+}$ -дефектът, съществуващ в BSO:Cr , не се появява в двойно легирани BSO:Cr+P кристали и също не се създава при осветяване със светлина в близката UV област.

Глава 2

Електрични, фотоелектрични, оптични и холографски свойства на легирани кристали от BSO и BTO

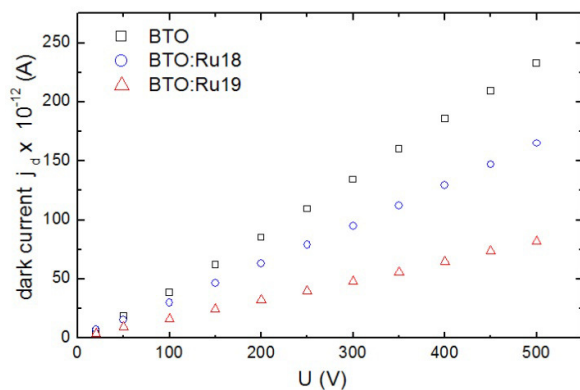
Силенитите се легират лесно и това предоставя възможност физичните им свойства да бъдат променяни. Най-съществени фактори при легиране са концентрацията на примесите, тяхното валентно състояние, коефициентите на разпределение, възможностите за заемане на различни позиции в кристалната решетка.

Основният фоторефрактивен център, дължащ се на собствен “anti-site” дефект, създава дълбоко ниво в забранената зона [16,17] и е основен източник на фотоелектрони и свързаните светлинно-индуцирани процеси. Освен това, въведените примесни атоми създават центрове на захват, които съществено променят подвижността и времената на живот на зарядоносители.

В тази насока, с цел модифициране на свойствата, са изработени кристали, легирани с различни елементи. Обикновено, йоните на преходни метали, поради наличието на d-електрони, могат да съществуват в няколко валентни състояния или да създадат два вида нива в забранената зона – дълбоки и плитки. Някои легиращи преходни метални йони, като например Cr могат да се окажат едновременно в две или повече валентни състояния, като някои от тях могат да се получат само след подходящо осветяване. Ние показваме също, че Ru и Rh са много обещаващи примеси в силенитните кристали, които значително подобряват времето на отклик и фотопроводимостта, особено в близката инфрачервена област [A4,A7,A8,A22,A23,A25]. Освен това, легираните с Ru кристали показват много високи стойности на оптично усилване при 647 nm в режим на дифузия [23]. От друга страна, легирането с тривалентни метални елементи като Al или Ga (който не променят валентностите си и могат да действат като акцептори (т.е. да избелват кристалите)), води до промяна на фотопроводимостта от n-тип в p-тип [33]. При комбиниране на преходни метални йони с тривалентни елементи се намалява концентрацията на зарядоносители и се създава възможност да се контролира отношението електрони-дупки [34].

Голяма част от изследванията в тази глава са насочени към BTO кристали, които в сравнение с останалите силенити притежават по-висока фотопроводимост, по-висок електро-оптичен коефициент, по-ниски стойности на оптично въртене и по-висока чувствителност в червената област на спектъра.

2.1. Електрични и фотоелектрични свойства на BSO и BTO кристали



Фиг.7. Волт-амперни характеристики на тъмно при стайна температура за Ru легирани BTO кристали.

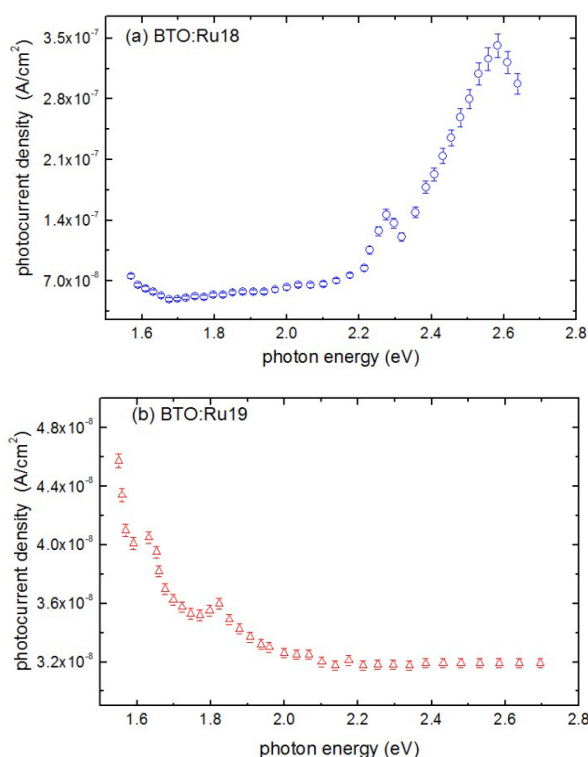
Волт-амперните характеристики на BTO кристали, легирани с различни концентрации на Ru, измерени на тъмно при стайна температура, са показани на фиг.7. Както се вижда, тъмновата проводимост (σ_d) намалява с увеличаване концентрацията на Ru, което е от съществено значение при холографския запис на информация. Измерените стойности са обобщени в Таблица 2. Стойностите на активационната енергия са пресметнати от експерименталните зависимости (фиг.7):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / k_B T) \quad (2)$$

където σ_0 - пре-експоненциален фактор, E_a -активационна енергия за проводимост, T - абсолютната температура и k_B -константа на Болцман. Получената стойност за нелегирани ВТО е близка до публикуваните резултати в [34,35]. Легирането с Ru създава нов център на залавяне в енергетичната зона на ВТО кристалите, с термична енергия на активация $E_a=0.89$ eV.

Таблица 2. Тъмнова проводимост σ_d и активационна енергия E_a на ВТО кристали, легирани с Ru

Образец	концентр.	$\sigma_d (\times 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$E_a (\text{eV})$
ВТО		7.6	1.06 ± 0.05
ВТО:Ru(18)	$1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$	5.2	0.89 ± 0.05
ВТО:Ru(19)	$1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$	2.4	0.89 ± 0.05



Фиг.8. Спектрална зависимост на плътността на фототока от дължината на вълната за (а) ВТО:Ru(18) и (b) ВТО:Ru(19) кристали.

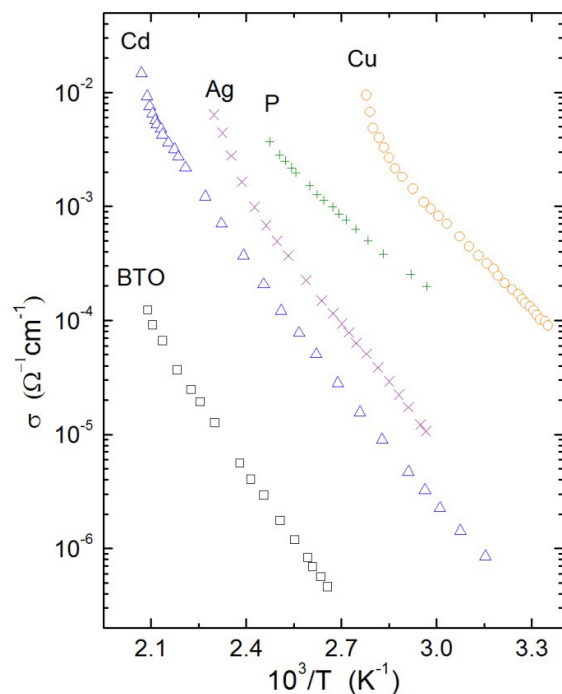
Спектралното разпределение на плътността на фототока за ВТО:Ru(18) и ВТО:Ru(19) е показано на фиг.8 (a,b), съответно. Предполага се, че намаляването на броя на рекомбинационните центрове и увеличаването на времето на живот на фотоносителите води до нарастване на фотопроводимостта. За ВТО:Ru(18) се наблюдават пикове на 2.6 eV и 2.3 eV (фиг.8(a)), които се предполага, че се дължат на донорни нива в забранената зона. Плътността на генерираните зарядоносители нараства с увеличаване концентрацията на Ru. За по-високи концентрации на Ru спектрите на фототока показват пик при 1.8 eV, който съответства на оптичната абсорбция [A7].

Известно е, че ВТО кристалите имат сложна структура, която дава възможност за генериране на различни дефекти. Обикновено, дълбоките уловки се дължат на Ti^{4+} ваканции, заместени от Bi^{3+} в тетраедрична позиция ($\text{Bi}^{3+}+\text{h}$) [18]. Приема се, че в силените тъмновата проводимост е р-тип, точно

поради ($\text{Bi}^{3+}+\text{h}$) акцепторен център. Също така е установено, че след осветяване, проводимостта се дължи на електрони (n-тип) [18]. В случай на легиране с Ru, забранената зона на кристала става по-сложна, поради предположението, базирано на изследвания по метода на магнитния кръгов дихроизъм (MCD) [36], съгласно което, Ru йони могат да съществуват едновременно в три валентни състояния: Ru^{3+} , Ru^{4+} и Ru^{5+} . Трябва да се отбележи, че в нашия случай на силно легирани ВТО кристали, атомите на Ru са със значителна концентрация и този факт вероятно оказва съществен принос във фоторефрактивното поведение в близката инфрачервена област. Освен това,

коэффициентът на разпределение на Ru в ВТО кристалите е висок, както и концентрацията на Ru в стопилката, от която израства кристалът, което определя и високата концентрацията на Ru в получените кристали. Обикновено, примеси като Ru, които могат да съществуват в три валентни състояния, често затрудняват експериментите, тъй като трудно се контролира светлинно-индуцираното поведение. От друга страна, високите концентрации на плитките нива значително увеличават чувствителността в инфрачервената област.

2.2. Постояннотокова и променливотокова проводимост в ВТО кристали, легирани с Ag, P, Cu и Cd



Фиг.9. Зависимости на правотокова проводимост на нелегирани и легирани с Ag, P, Cu и Cd ВТО кристали. Изчислените данни за активационните енергии са дадени в Таблица 3.

Изследвани са постоянно и променливотоковата проводимост на ВТО кристали, легирани със Ag, P, Cu и Cd. Тези примеси представляват интерес поради техните атомни параметри, валентности и малки йонни радиуси. Например, фосфорът се явява донорен примес в полупроводниците и йонният му радиус е подходящ за разполагане в центъра на тетраедрите в силенитната структура.

Зависимостта на постоянно токовата (DC) проводимост от температурата на легирани с Ag, P, Cu и Cd ВТО кристали е показана на фиг. 9. Нелегираните кристали показват най-ниски стойности на проводимост, като при легиране тъмновата проводимост се увеличава 2-3 порядъка. Стойностите на активационните енергии (представени в Таблица 3) са получени от зависимостите, показани на фиг. 9.

Таблица 3. Концентрации на легиращите елементи в ВТО кристали и стойности на активационните енергии E_a

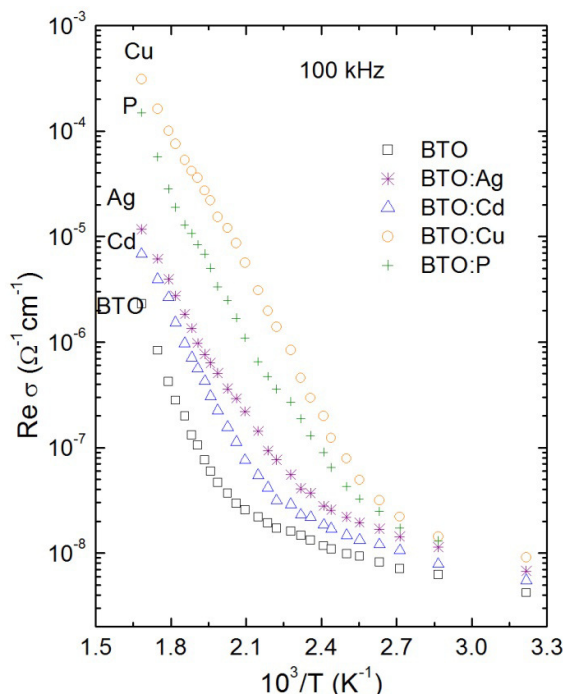
кристал	концентрация, cm^{-3}	E_a (eV)
ВТО		0.82
ВТО:P	8×10^{20}	0.40
ВТО:Ag	2×10^{19}	0.53
ВТО:Cu	6×10^{19}	0.42
ВТО:Cd	7×10^{18}	0.53

На базата на проведени изследвания в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) може да се предположи, че механизмът за проводимост има "скоков" характер с участието на дефектни центри [37]. Преносът на заряди със „скокове“ между локализирани състояния се описва с помощта на два механизма:

- прескачане на носителите в близост до върха на валентната зона или дъното на зоната на проводимост, което се характеризира със силна зависимост от температурата и има експоненциално поведение;

- прескачане между локализираните състояния с енергия близо до нивото на Ферми. Този процес се характеризира със слаба температурна зависимост на електропроводимостта.

Реалната част на проводимостта $Re\sigma$ ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$) в зависимост от температурата при $f=100$ kHz е показана на фиг.10, като могат да бъдат разделени два температурни



Фиг.10. Зависимост на $Re\sigma$ (ω) от температурата при честота 100 kHz за нелегирани и легирани с Ag, P, Cu и Cd кристали от ВТО.

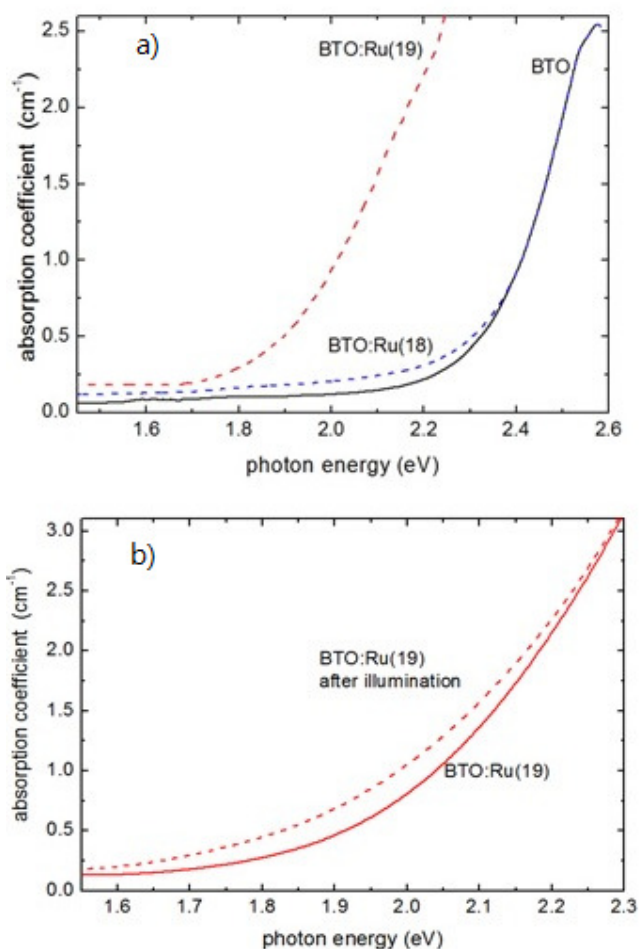
интервала: високо температурен 400-600 К и ниско температурен 290-400 К интервал. При високо температурният интервал се наблюдават области със силна зависимост на Re част, които са по-силно изразени при ВТО кристали, легирани с Cu, P и Ag. Това поведение предполага съществуването на „скокове“ в близост до валентната или проводимата зони. Поведението на релаксационните честоти също следва закона на Арениус от ур.(2), с енергии на активация, които не се различават значително от стойностите, получени от измервания на постояннотоковата проводимост [A5]. Зависимостта на Im част на проводимостта от честотата при стайна температура показва, че стойностите се променят в интервала от 10^{-7} до 10^{-3} ($\Omega\cdot cm$)⁻¹ и надвишават тези на Re част от 1 до 3 порядъка за всички изследвани образци. Зависимостта е линейна и поведението е същото и при високи температури (550K). Получените стойности за експоненциалния параметър на честотната зависимост на Im част на проводимостта (0.97-0.99) са много близки до 1, което е доказателство, че нанесените контакти върху образците са от омичен тип, а това е от съществено значение за интерпретиране на експерименталните данни. Резултатите от правотоковите и променливотокови измервания показват, че в ВТО кристали се реализира термично активиран транспорт между локализираните състояния [A35].

2.3. Оптични свойства на ВТО кристали, легирани с Ru.

Зависимостите на коефициентите на поглъщане от енергията на фотоните за BSO и ВТО кристали, легирани с различни концентрации на Ru, са показани на фиг.11(a). Коефициентът на поглъщане α (cm^{-1}) е изчислен по формулата:

$$T = \frac{(1 - R^2) \exp(-\alpha d)}{1 + R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (3)$$

където T -коефициент на пропускане, R - коефициент на отражение, d -дебелина на образца.



Фиг.11. (а) Зависимост на α (cm⁻¹) от енергията на фотоните за ВТО:Ru(18) и ВТО:Ru(19) в сравнение с нелегирани ВТО (b) Фотохромен ефект при ВТО:Ru(19) непрекъсната линия-след отгряване при 600°C, пунктирна линия-след осветяване с Хе лампа за 30 min

еV-2.2 eV. На фиг.11(b) е показана разликата в коефициентите на поглъщане α_{ph} (cm⁻¹) за двете състояния, като абсорбцията нараства след облъчване. Наблюдаваният ефект е по-слаб от този за ВТО кристали, легирани с Cr и Mn [38].

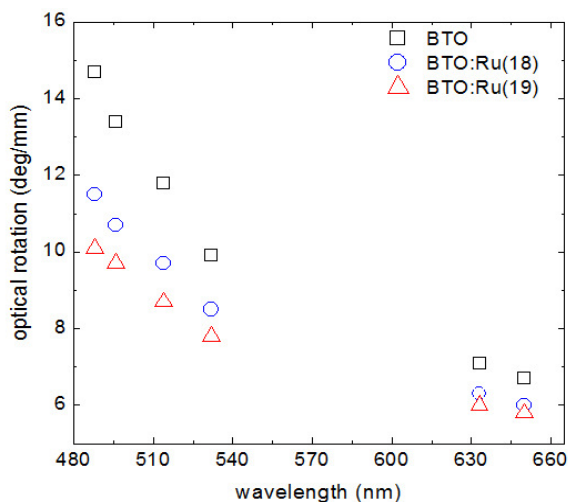
От проведените измервания на ВТО кристали, легирани с Ru, е установено, че спектрите на поглъщане са отместени към близката инфрачервена област, като с увеличаване на съдържанието на Ru се увеличава и абсорбцията. При ниски концентрации на Ru светлинно индуцираната абсорбция се появява над 1.8 eV (около 700 nm). Въпреки това, дори и при същия интензитет на светлина, светлинно индуцираната абсорбция за легирани с по-висока концентрация на Ru кристали е много по-висока за целия видим диапазон. Това е доказателство, че концентрацията на плитки уловки нараства с увеличаване съдържанието на Ru [A4, A7].

Предполага се, че типичното за нелегирани ВТО кристали силно изразено абсорбционно рамо се дължи на “anti-site” (Bi³⁺ + h⁺) дефект, заемащ мястото на Ti⁴⁺- атом в центъра на тетраедъра (h⁺ е положително заредена дупка на мястото на O₂ атом в тетраедъра [18]). С нарастване концентрацията на Ru, ръбът на фундаментално поглъщане се измества към инфрачервената област от спектъра. Промяната на коефициента на абсорбция в инфрачервената област вероятно се дължи на силно изразения фотохромизъм, наблюдаван в легираните кристали [38]. Ние предполагаме, че Ru йони увеличават концентрацията на ефективните центрове на захват (уловките) и като следствие коефициентът на абсорбция се увеличава.

За да се потвърди съществуването на фотохромен ефект в ВТО:Ru са измерени спектрите на пропускане за ВТО:Ru(19) кристали, нагрявани при 600°C (30 мин.) и облъчени с ксенонова лампа 150W (30 мин.). Установено е че, след облъчване коефициентът на поглъщане се увеличава - особено в интервала 1.7

2.4. Оптична активност

Силените показват високи стойности



Фиг.12. Зависимост на мощността на оптическо въртене от дължината на вълната за BTO легирани с различни концентрации Ru и нелегирани кристали.

на естествена оптична активност за неорганични среди, което е свързано с въртене на равнината на поляризация и води до затруднения при някои от приложенията им в оптоелектронни и нелинейни устройства. При различните кристали се наблюдава голяма разлика в стойностите на оптическо въртене, като най-висока е при BGO кристали, по-ниска при BSO и най-ниска за BTO. Дисперсията на оптичната активност в зависимост от дължината на вълната за различните силиени също се различава.

На фиг. 12 са показани спектралните зависимости на оптичното въртене ρ (deg/mm) за легирани с Ru BTO кристали. Както се вижда, стойностите на оптичната активност намаляват с увеличаване концентрацията на Ru. Подобно поведение се наблюдава и в

BSO кристали, легирани с Ru, както и в BTO, легирани с Cu, Ag и Co [39].

Изследвано е и влиянието на 4d и 5d преходни елементи върху оптичната активност. Проведените измервания показват, че свойствата зависят от концентрацията на легиращите елементи, определяща се от коефициентите на разпределение, които са различни за различните легиращи елементи. Например, BSO кристали, легирани с 0.05 тегловни % Os и 0.1% тегловни % Ru, не променят оптичната активност, докато при 0.2 тегловни % промените са значителни. Тези промени могат да бъдат свързани със заместването на тетраедрично разположени Si- йони от Bi^{3+} йони, които вече се намират в тетраедрични позиции и заедно с тях тези позиции се заемат от атомите на Ru, Rh, Os и други йони [A3].

Предполага се, че промените в стойностите на оптичната активност, предизвикани от ваканции в решетката и легиращи атоми, се дължат на промените, които настъпват в симетрията на двата основни структурни елемента в решетката на силенитите- симетричния тетраедър и силно несиметричния октаедър, които се явяват двата основни хромофора, отговорни за високите стойности на оптичната активност.

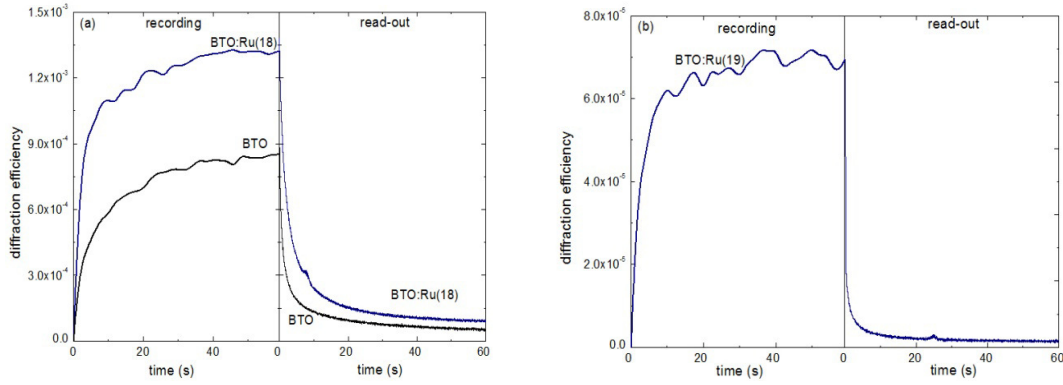
2.5. Холографски характеристики на легирани силенитни кристали във видимата област от спектъра

Холографските характеристики са изследвани на експериментална установка (показана на фиг. 30, гл. 5) чрез дву-вълново смесване в режим на пропускане, като двата записващи снопа I_S (предметен) и I_R (обектен) са с линейна поляризация $I_S=I_R=85 \text{ mW/cm}^2$. Приготвени са плоскопаралелни образци, изрязани по кристалографските направления (110), (1-10) и (001). При тази геометрия на запис, вълновият вектор K_g е перпендикулярен на оста (110).

Дифракционната ефективност η е изчислена по формулата

$$\eta = \frac{I_d}{I_d + I_{\text{transm}}} \quad (4)$$

където I_d - интензитет на дифрактирания сноп, I_{transm} - интензитет на преминалия през образца сноп.



Фиг.13. (a,b) Холографски запис и четене в Ru легирани и нелегирани ВТО кристали на 633 nm.

Поведението на дифракционната ефективност по време на запис и четене в Ru легирани и нелегирани ВТО кристали при $2\Theta=32^\circ$ е показано на фиг.13 (a,b). В случай на ВТО:Ru(18) кристали, в началото, дифракционната ефективност нараства много бързо, като след няколко секунди достига насищане. Максимална дифракционна ефективност е постигната за ВТО:Ru(18)- приблизително 2 пъти по-голяма от тази за нелегирани ВТО [A4, A7].

Стойностите на модулацията на коефициента на пречупване Δn са получени от [40]:

$$\eta = \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta}\right) \sin^2\left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \delta}\right) \quad (5)$$

където α - коефициент на поглъщане, d -дебелината на кристала, λ -дължина на вълната, n -показателят на пречупване и θ - ъгълът между записващите снопове. Първият член в (5) е експоненциално затихваща функция и представлява влиянието на абсорбцията върху дифракционната ефективност, а вторият се отнася до фоторефрактивния ефект, като и двете съставни зависят от концентрацията на примеса.

За ВТО:Ru(18) кристали е получена модулация $\Delta n=1 \times 10^{-6}$. В кристали от ВТО:Ru(19) се наблюдават два ефекта едновременно- фотохромен ефект, при който се създава абсорбционна решетка и фоторефрактивен ефект, свързан с модулацията на показателя на пречупване. Ние предполагаме, че абсорбционната решетка се създава от носителите на заряд в плитките нива. Подобно едновременно съществуване на два вида решетки е установено и наблюдавано при модулация на фазите и амплитудите в ВТО кристали, легирани с Cr [41].

За анализ на поведението на дифракционната ефективност във времето е използвана двойно-експоненциална функция

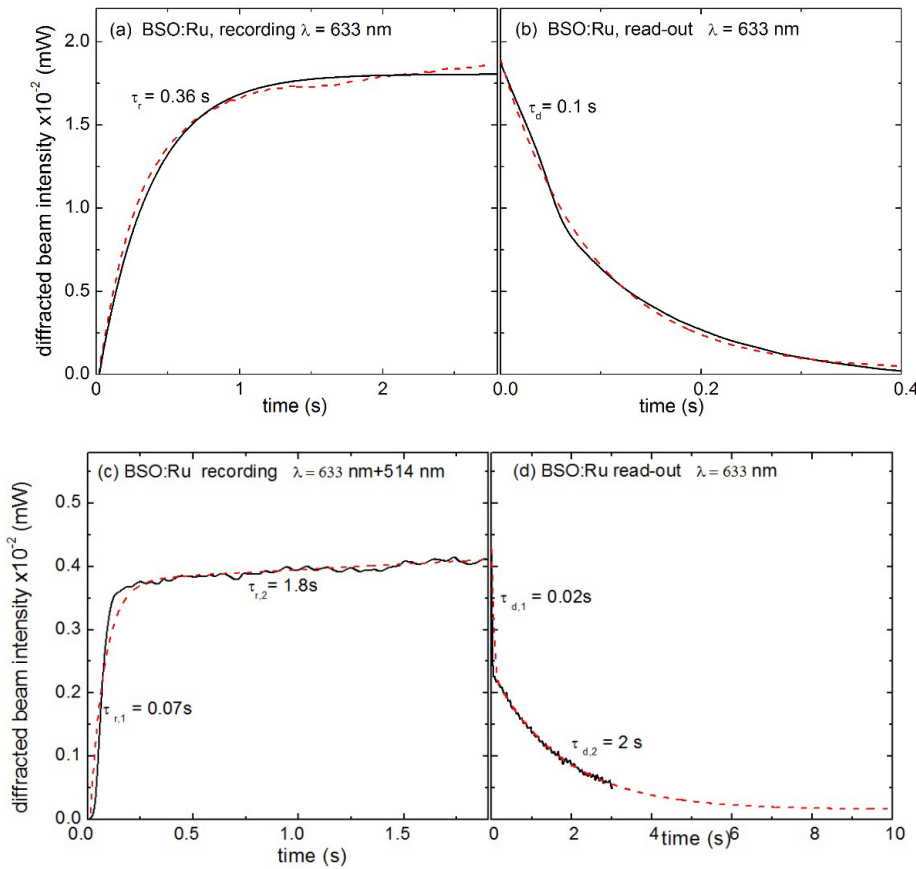
$$\sqrt{\eta} = \sqrt{\eta_1} (1 - \exp(-t/\tau_1)) + \sqrt{\eta_2} (1 - \exp(-t/\tau_2)) \quad (6)$$

с цел да се изчислят бавната и бърза времеви константи. По-високите концентрации на зарядоносителите в ВТО:Ru(19) водят до по-бързо време на реакция. Изтриването на записаната решетка се състои също от два етапа: в началото дифракционната ефективност намалява много бързо и след това следва експоненциално разпадане. Тези две времена на разпад се дължат на наличието на два типа центрове на залавяне, участващи в процеса на пренос на заряди [41].

Таблица 4. Времени константи за бързата и бавни компоненти при изграждане на решетките.

образец	ВТО:Ru(18)	ВТО:Ru(19)	ВТО
τ_1 (s)	1.2	0.9	2
τ_2 (s)	14	10	22

Изследвана е и зависимостта на холографския запис от времето за BSO кристали, легирани с Ru и двойно легирани с Co+Al в два случая: (i) когато записът се осъществява само с 633 nm и (ii) когато по време на холографски запис с 633nm кристалите се осветяват с 514 nm. Както се вижда от фиг. 14 (a,b), при единично легираните с Ru кристали, кинетиката на запис и четене следва моноекспоненциална зависимост, с доста близки стойности за времената на отклик и разпад.



Фиг.14. Динамика на холографски запис и четене в BSO:Ru кристали (a) запис и (b) четене при 633 nm; (c) допълнително осветяване с 514 nm по време на запис, (d) по време на процеса на изтриване само с осветяване с 633 nm.

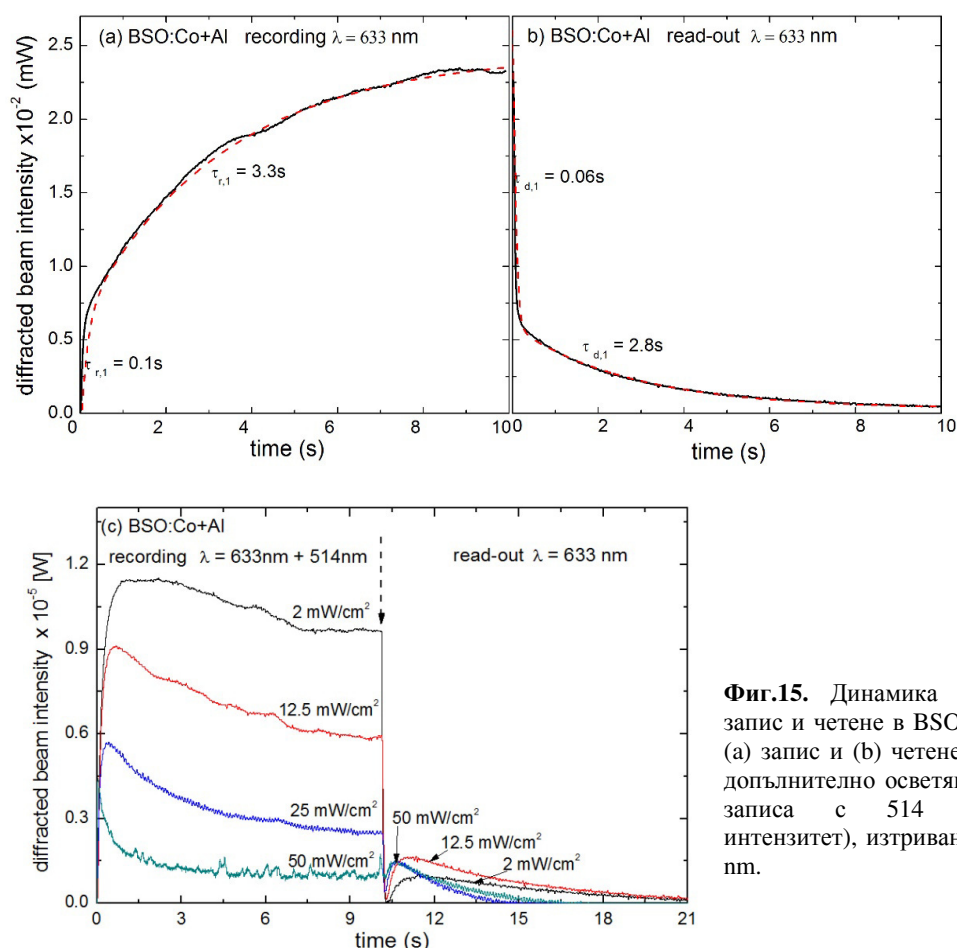
Теоретичните фитове съвпадат добре с известните зависимости за нарастване и спад на амплитудата, представени с уравнения (7) и (8) [40,41], като резултатите са показани като пунктирани линии на фиг.14.

$$\eta(t) = \eta_0 [1 - \exp(-t/\tau_r)] \quad (7)$$

$$\eta(t) = \eta_0 \exp[-t/\tau_d] \quad (8)$$

Измереното моноекспоненциално поведение за BSO:Ru кристали при запис и четене на 633 nm (фиг.14 (a,b)) показва, че най-вероятно електрони са доминиращите

носители на заряд. Различно е поведението, когато 514 nm светлина се използва за осветяване на образците по време на запис с 633 nm (виж фиг. 14(c)). В този случай е постигнато значително подобрене на времето на отклик, като кинетиката показва много бързо нарастване и насищане за време от $\tau_{r,2Ru} = 1.8s$. Също така се и удължава времето на изтриване. Наблюдаваното поведение показва, че Ru създава допълнителни дефекти в силенитната структура, които са разположени сравнително плитко в забранената зона на BSO кристалите. Това предположение може да бъде подкрепено от измерените стойности за термичните енергии на активация, които са разположени над нивото на собствената активационна енергия на нелегирани BSO кристали.



Фиг.15. Динамика на холографски запис и четене в BSO:Co+Al кристали (a) запис и (b) четене при 633 nm; (c) допълнително осветяване по време на записа с 514 nm (различен интензитет), изтриването е само с 633 nm.

При запис в BSO:Co+Al кристали, интензитетът на дифрактирания сноп в началото нараства много бързо (фиг.15(a)), а след това монотонно. Подобна тенденция с една бърза и относително по-бавна компоненти се наблюдава и по време на процеса на четене (фиг. 15(b)), което се свързва с участието на два примеса, водещи до увеличаване на тъмновата проводимост при добавяне на Al.

Напълно различно е поведението, когато двойно легираните с Co+Al кристали се облъчат с 514 nm (фиг. 15(c)). Процесът на запис започва с бърз растеж, последван от намаляване на интензитета на дифрактирания лъч, след продължително време на запис. В динамиката на процеса на изтриване на решетката се наблюдават бърза и бавна компоненти, което е доказателство за съществуването на два вида фотоактивни центрове, отговорни за процесите на пренос на заряди. Наблюдаваният преходен характер се дължи на едновременното преразпределение на електрони и дупки, което

води до намаляване на пространствено-зарядното електрично поле чрез индуциране на вторична решетка. В резултат на това дифракционната ефективност спада.

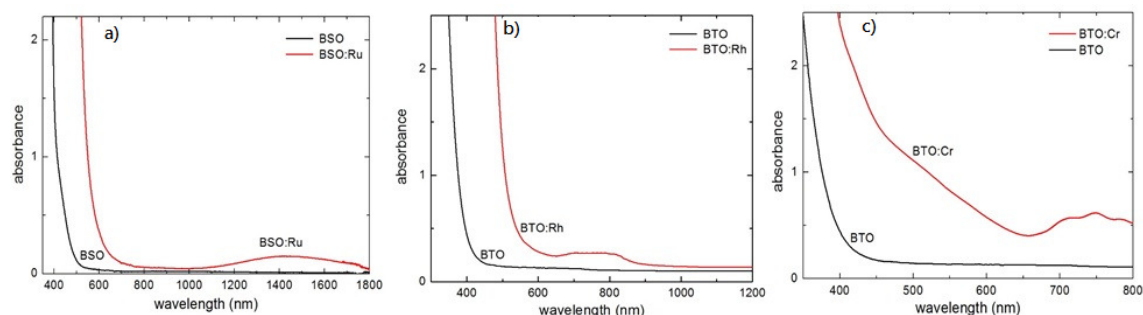
Резултатите от проведените изследвания показват, че свойства на кристалите могат да бъдат променяни в желана посока чрез въвеждане на един по-дълбок център за захват на фотоиндуцираните носители и възбуждане с допълнителна, високоенергетична светлина по време на записа. Това дава възможност не само да се подобрят холографските параметри, но и да се постигне квази-недеструктивна памет в легирани силенитни кристали, както ще бъде показано в Гл. 5.

Глава 3

Изследване на светлинно индуцираната абсорбция и динамиката на релаксация в силенитни кристали, легирани с Ru, Rh и Cr, по метода на time-resolved спектроскопия

В тази глава са представени експериментални резултати от изследване на фотоиндуцираната абсорбция- процесите на възбуждане, пренос и релаксация на фотоиндуцирани заряди в монокристали от BSO, легирани с Ru и BTO, легирани с Rh и Cr. Динамиката на релаксация е изследвана след наносекундно лазерно импулсно възбуждане и наблюдаване на процесите на последващо залавяне и рекомбинация на тъмно на възбудените зарядоносители.

Изследванията се провеждат за първи път върху фоторефрактивни кристали със силенитна структура по метода на time-resolved спектроскопия, който дава възможности за изследване на динамиката на релаксационни процеси в кондензирани среди. Проследена е еволюцията на процесите на залавяне на зарядоносителите и тяхната рекомбинация, като от температурните зависимости на индуцираната оптична плътност са определени времената на релаксация и техните честотни фактори. Паралелно с измерванията на легираните кристали са измерени и нелегирани кристали с цел сравняване на резултатите и обсъждане поведението на легиращите примеси.



Фиг.16. Спектри на поглъщане (a) BSO:Ru, (b) BTO:Rh и (c) BTO:Cr, сравнени с нелегирани BSO и BTO кристали

При легиране с преходни елементи, ръбът на поглъщане се измества към червената и инфрачервената област от спектъра. Предполага се, че атомите на Rh, Ru и Cr повишават концентрацията на ефективните центрове на залавяне, вследствие на което коефициентът на поглъщане се увеличава. Освен това, при легираните образци се наблюдава широк абсорбционен пик със сравнително нисък интензитет в червената област от спектъра (фиг.16).

За първи път с настоящите експерименти са изследвани кристали от BTO, легирани с Rh, израстнати в атмосфера на въздух, разреден с аргон. Разреждането на атмосферата с аргон е с цел да се увеличат ваканциите на кислородни атоми в

решетката в процеса на кристалното израстване и се създаде по-висока концентрация на дефекти в кристалната решетка. Фигура 16(b) показва спектъра на абсорбция на Rh-легиран БТО кристал в сравнение с нелегиран БТО. Очевидно е, че ръбът на поглъщане е изместен към червената и близката инфрачервена области, вследствие на легирането с Rh. Чрез намаляване налягането на кислород по време на процеса на кристалния растеж, можем да очакваме, че концентрацията на кислородни ваканции се увеличава, което води до повече стехиометрични дефекти, вследствие на повече Ti^{4+} дефекти, т.е. на повече незаети тетраедрични позиции. Такава “собствена” среда в кристалната решетка позволява Rh йони да заемат енергично по-подходящи позиции, което променя спектъра на поглъщане и повишава чувствителността в близката инфрачервена област от спектъра.

В спектрите на поглъщане на легиран с Cr кристали от БТО в сравнение с нелегиран кристали ръбът на абсорбция се измества в диапазона от ~ 400 nm до 500 nm. В по-дълговълновата област на спектъра (700-800 nm) се наблюдават три характерни пика, които са типични за легираните с Cr силенидни кристали и се дължат на силната абсорбция на дефектите, свързани с атомите на Cr [42].

3.1. Изследване на светлинно-индуцираната абсорбция и динамиката на релаксация

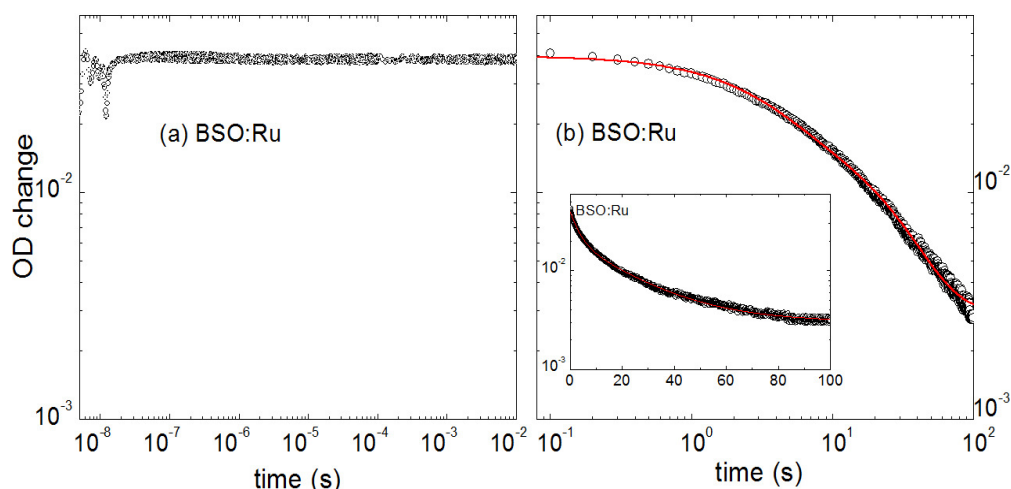
Промяната в светлинно-индуцираната абсорбция е представена като промяна в оптичната плътност (OD)

$$OD = -\log_{10} T = \log_{10} (I_0/I) \quad (9)$$

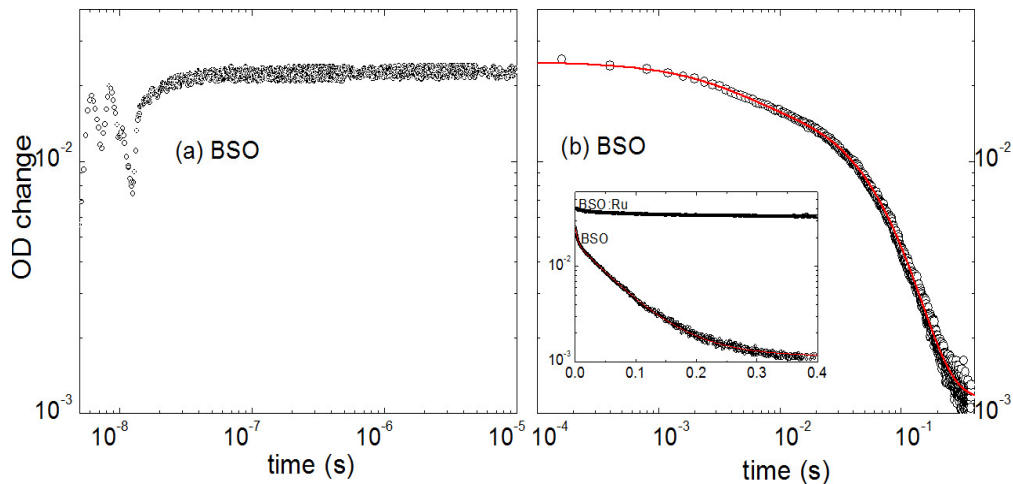
където е I интензитета на светлината преди (I_0) и след образеца.

При облъчване с лазерен импулс на 532 nm е установено увеличение на оптичната плътност (OD) както в BSO:Ru, така и в нелегиран BSO кристали, от началото на процеса до пълна релаксация на възбудените зарядоносители. Измерената промяна на OD за BSO:Ru е сравнително по-висока от тази, измерена за нелегиран BSO.

Фигура 17 показва релаксацията във времето за Ru легиран BSO кристал при стайна температура. Наблюдава се дълготрайна компонента на релаксация, като процесът на разпад се отклонява от моноекспоненциална зависимост, както се вижда от вградената фигура в 17(b), показваща полулогаритмичната зависимост на процеса.



Фиг.17. (а,б) Промяна на оптичната плътност във времето за BSO:Ru кристали.



Фиг.18. (a,b) Промяна на оптичната плътност във времето за BSO кристали.

На фиг. 18(a,b) е показан процесът за нелегиран BSO кристал, измерен при същите експериментални условия, като във вградената фигура на 18(b) пряко са сравнени процесите за BSO и BSO:Ru кристали. Процесът на релаксация за нелегиран BSO кристал приключва в рамките на няколко стотин милисекунди, докато в Ru-легирани BSO, при същия интензитет на облъчване, отнема няколко порядъка по-дълго време.

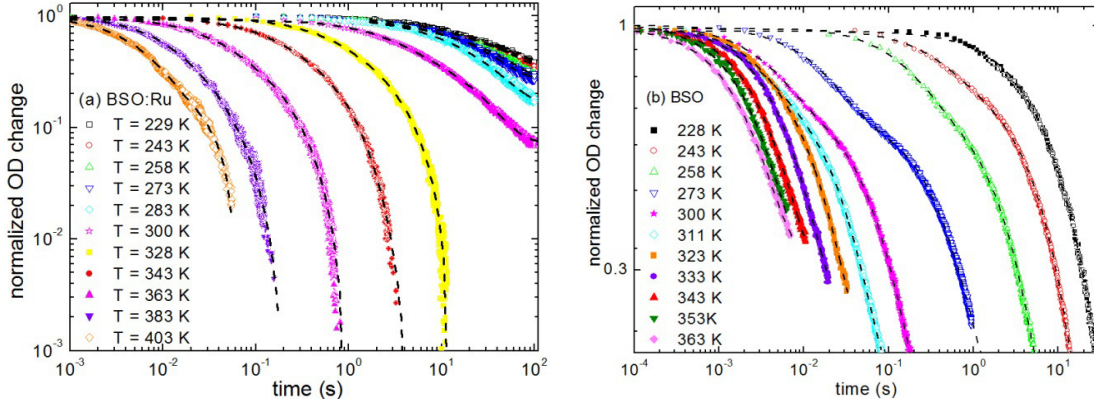
Процесът на релаксация на оптичната плътност (OD) за двата образеца се описва много добре като сбор на две зависими от времето експоненциални функции

$$OD(t) = OD_f \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + OD_s \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (10)$$

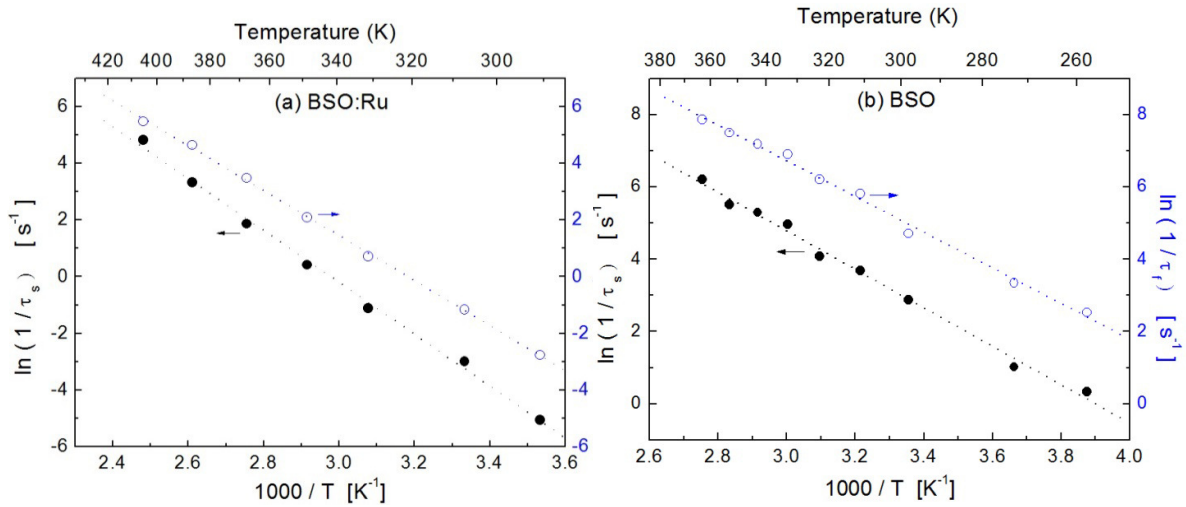
където "f" и "s" съответстват на по-бързата и по-бавна компоненти на разпад, OD_f и OD_s означават техните амплитуди, а τ_f и τ_s са техните времеконстанти, съответно. Съществуването на две компоненти на тъмнови разпад се свързва с наличието на два различни вида центрове на захват. Определени са една компонента със сравнително бързо време на разпад $\tau_f = 3.2s$ и друга по-бавна компонента с време $\tau_s = 20s$ [A11]. Измереното много по-дълго време на релаксация в BSO:Ru е свързано със създаването на уловки в кристала, дължащи се на наличието на Ru. Дълбочината на тези нива и тяхната концентрация водят до поредното презаляване и повторно термично освобождаване – което води и до по-бавната рекомбинация на възбудените електрони в сравнение с нелегирани BSO.

3.2. Температурни зависимости и енергия на активация в BSO:Ru кристали

Зависимостта на индуцираната OD в BSO:Ru кристали при различни температури е представена на фиг.19(a). Както се очаква, светлинно- индуцираното разпадане е много по-бързо с увеличаване на температурата. При ниски температури (под 243 K), измереният сигнал е почти постоянен. Наблюдавано е, че OD_{max} , т.е. първоначалната големината на индуцираната OD намалява с повишаване на температурата, което се свързва с повишената топлинна йонизация.



Фиг.19. Промяна на оптичната плътност (OD) във времето при различни температури (a) BSO:Ru и (b) BSO кристали.



Фиг. 20 (a,b). Зависимости на Арениус, получени от интерполация на кривите на затихване от фиг.20. Запълнените символи отговарят на бавните компоненти на разпад, а отворените символи на бързите компоненти на разпад (експериментални измервания); непрекъснатите линии са линеен фит, които водят до енергии на активация $E_{a,s}=0.80\pm0.03\text{eV}$ и $E_{a,f}=0.68\pm0.03\text{eV}$ за BSO:Ru и $E_{a,s}=0.46\pm0.03\text{eV}$ и $E_{a,f}=0.42\pm0.03\text{eV}$ за BSO.

Температурната зависимост на времената на разпад $1/\tau_i$, определени за Ru-легирани BSO, е представена на фигура 20(a) и анализирана на базата на правилото на Арениус

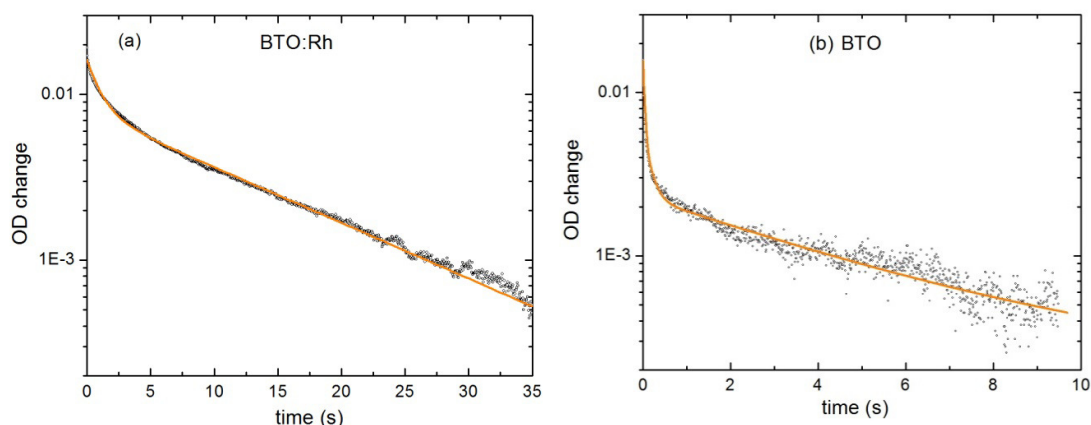
$$\tau_i^{-1} \sim Z_i \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{k_B T}\right) \quad (i = s, f) \quad (11)$$

където E_a е енергията за активиране за термично възбуждане до зоната на проводимост, k_B е константа на Болцман, T абсолютната температура и Z -честотен коефициент. От линейната интерполация на $\ln(1/\tau_i)$ спрямо $1/T$ с помощта на ур. (11) са определени термичните енергии на активация и честотните фактори: $E_{a,s} = 0.80 \pm 0.03 \text{ eV}$ ($Z_s = (6.7 \pm 0.7) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) и $E_{a,f} = 0.68 \pm 0.03 \text{ eV}$ ($Z_f = (9.4 \pm 0.3) \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$). Тези стойности за бавни и бързи компоненти на релаксация съответстват на два вида уловки, които участват в изследваните процеси на рекомбинация. Произходът на тези уловки се свързва с различни валентни състояния на Ru-йони в различни дефектни конфигурации [A11].

Динамиката на релаксация на светлинно-индуцираната абсорбция за нелегиран BSO при различни температури е представена на фиг. 20(b), като от интерполацията на експерименталните данни са получени $E_{a,s}=0.46\pm0.03$ eV ($Z_s = (1.0 \pm 0.5) \times 10^9$ s⁻¹) и $E_{a,f}=0.42 \pm 0.03$ eV ($Z_s = (2.1 \pm 0.4) \times 10^9$ s⁻¹) - фиг. 20(b). Сходните стойности за E_a показват, че са налице две уловки с много подобна дълбочина, но различна динамика на рекомбинация, съгласно различните честотни фактори. В съответствие с предишни изследвания [43], плитките нива в силенитните кристали образуват сложна структура, разположени в интервала 0.18-1.2 eV в енергетичната зона. Предполага се, че тези нива се дължат на вътрешни дефекти и играят роля на акцепторни центрове за възбудените зарядоносители [44].

3.3. Фотоиндуцирана абсорбция и процеси на релаксация в ВТО:Rh кристали

Изследвана е динамиката на релаксация на фотоиндуцираната абсорбция в ВТО кристали, легирани с Rh и Cr. Тъмновият разпад на индуцираната OD за Rh-легирани и нелегирани ВТО кристали, измерен при стайна температура, е показан на фиг. 21(a,b). Релаксационният процес на затихване за Rh-легирани кристали е значително по-дълъг от този за ВТО кристали, като е наблюдавана продължителна компонента на затихване при един и същи интензитет на напompващия лъч. Процесът на релаксация за ВТО:Rh се състои от сумата на две експоненциални функции на затихване, подобно на процесите на релаксация в BSO кристали, легирани с Ru.



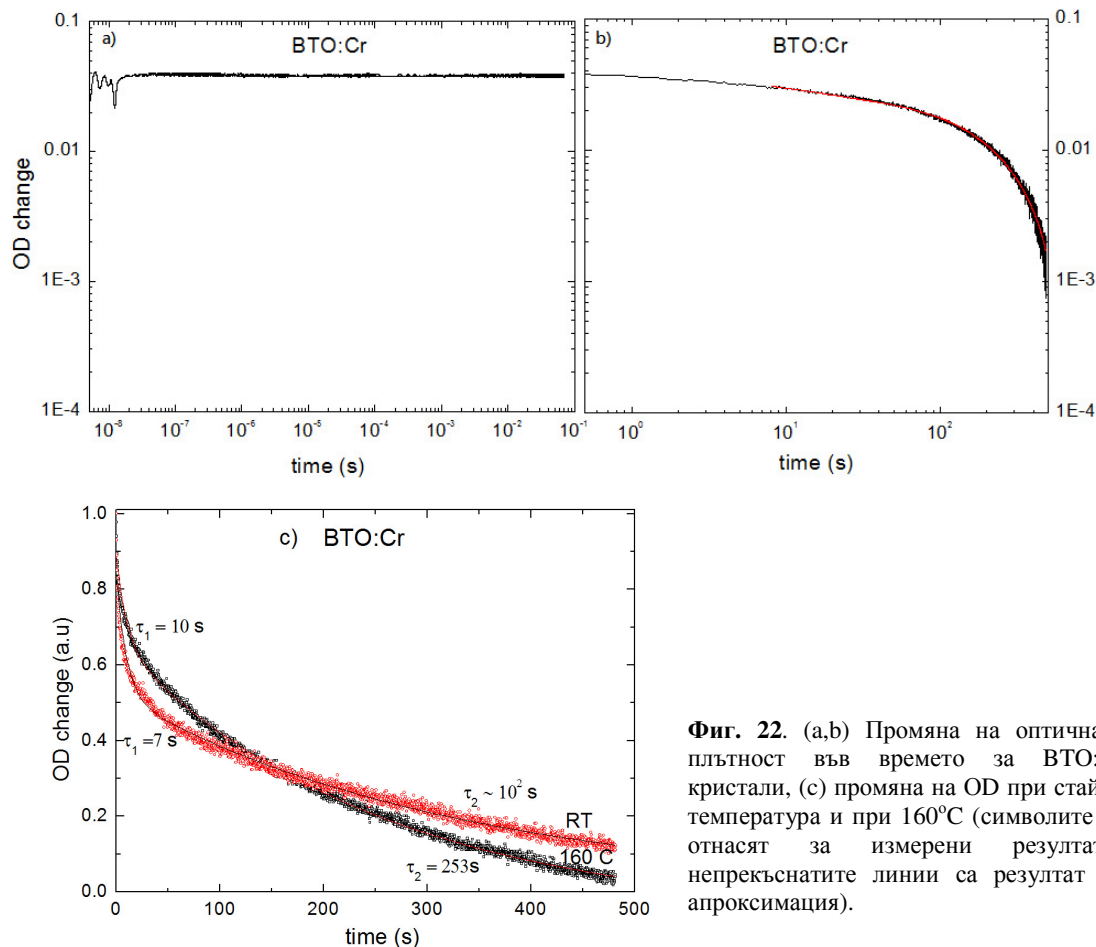
Фиг. 21. Промяна на светлинно-индуцираната OD във времето (a) Rh-легиран ВТО и (b) нелегиран ВТО след възбуждане с 6 ps. Символите са експериментални данни, непрекъснатата линия е резултат на апроксимация, даваща времеконстантите на разпад $\tau_f=1.1$ и $\tau_s=13$ s за ВТО:Rh и $\tau_{f1}=0.01$ s, $\tau_{f2}=0.1$ s и $\tau_s=4.5$ s за ВТО при стайна температура.

Присъствието на две компоненти на затихване се свързва с наличието на два различни вида центрове на захват. За ВТО:Rh е определена бърза компонента на затихване с $\tau_{f(BTO:Rh)}=1.1$ s и една по-бавна компонента $\tau_{s(BTO:Rh)}=13$ s. Същевременно, за нелегирани ВТО кристали, зависимостта се апроксимира с мултиекспоненциална функция, съставена от две по-бързи и една по-бавна компоненти, като са получени времена на затихване $\tau_{f1(BTO)}=0.01$ s, $\tau_{f2(BTO)}=0.1$ s и $\tau_{s(BTO)}=4.5$ s [A9].

Наблюдаваните времена на релаксация в Rh-легирани ВТО показват, че Rh създава специфични уловки в кристалната структура, като дълбочината на тези нива и тяхната концентрация допринасят за по-бавна рекомбинация на възбудените електрони в сравнение с нелегирани ВТО кристали. Освен това, чрез намаляване на кислородното съдържание по време на кристалния растеж, ние предполагахме, че концентрацията на кислородни дефекти се увеличава, което води до създаването на повече

стехиометрични дефекти, следователно до повече Ti^{4+} вакансии. Такава среда позволява Rh йони да заемат енергетично по-изгодни позиции, които влияят на абсорбционния спектър и инфрачервената чувствителност.

Установено е, че релаксационният процес в ВТО:Сг кристали продължава значително по-дълго време в сравнение с останалите образци (фиг 22 (a,b)), като пълна релаксация на възбудените заряди се постига, когато кристалът се нагрее при 160°C (фиг 22 (c)).



Фиг. 22. (a,b) Промяна на оптичната плътност във времето за ВТО:Сг кристали, (c) промяна на OD при стайна температура и при 160°C (символите се отнасят за измерени резултати; непрекъснатите линии са резултат от апроксимация).

Дългото време на релаксация е доказателство, че създадените при легиране с Сг уловки са разположени значително по-дълбоко в енергетичната зона на ВТО:Сг кристалите, в сравнение с BSO:Ru. Ние предполагаме, че възбудените зарядоносители в ВТО:Сг не се залавят пряко от дълбоки центрове, а се залавят и освобождават многократно от плитки уловки, преди най-накрая да рекомбинират в дълбоки центрове на захват [A10].

Глава 4

Фотоиндуцирани явления и холографски запис на информация в легирани кристали от $Bi_4Ge_3O_{12}$

Изследваните кристали от бисмутов германат $Bi_4Ge_3O_{12}$ (BGO), известни още като минерала eulitin, кристализират в 43 точкова група със стеноцентрирана кубична структура [45]. Това са едни от малкото кристали, които показват обратим фоторефрактивен и фотохромен ефект в УВ диапазон на спектъра [46]. BGO е уникален кристал, в който е възможно да се записват холографски решетки при дължина на

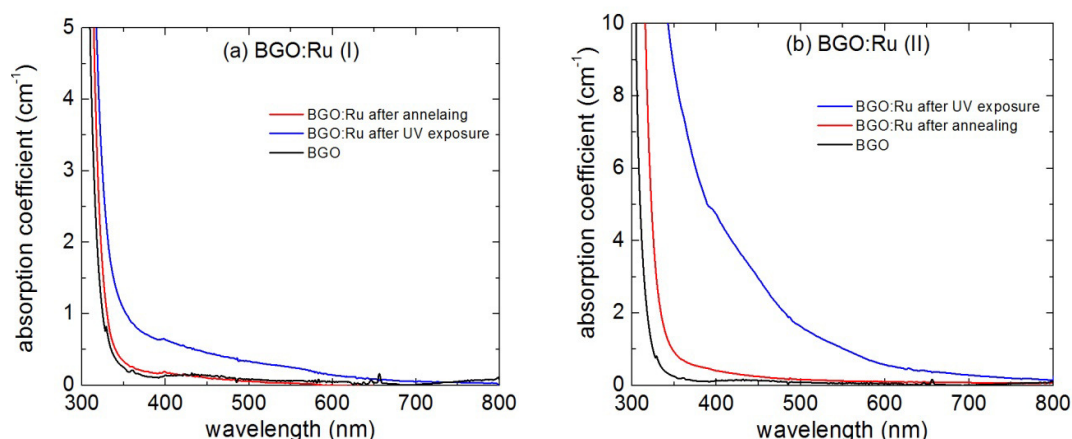
вълната по-малка от 350 nm и при стайна температура [47], с което превъзхожда дори най-популярният сред фоторефрактивните кристали LiNbO_3 [3,41].

Въпреки това, нелегираните BGO кристали не притежават достатъчна плътност на подходящи уловки, необходими за индуциране на зарядоносителите, поради което не е възможно да се модулира показателят на пречупване във видимия спектрален диапазон. С цел да се подобри фоторефрактивната чувствителност, BGO кристалите се легират с подходящи атоми, които създават различни нива в забранената зона на кристала ($E_g=4.1\text{eV}$). Още повече, кристалната структура на BGO е подходяща матрица за разполагане на примесни атоми, като например преходни или рядкоземни елементи. [48].

Проведени са изследвания на оптичните и холографски свойства на BGO кристали, легирани с Ru, Rh, Fe, Mn, V и Co [A13,A15, A16, A18, A19, A20], а също и на двойно легирани с Fe+Mn, Ru+Mn и V+Co [A12, A14, A17]. Всички измервания са направени в две различни състояния на образците, получени: (i) след термично отгряване в кислородна атмосфера при 400°C и (ii) след 1 час облъчване с УВ светлина.

4.1. Светлинно-индуцирани явления и холографския запис в BGO кристали, легирани с Ru

Оптичните спектри на поглъщане, измерени след УВ облъчване и термично отгряване за $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ кристали, легирани с две концентрации на Ru са показани на фиг. 23 (a, b). По-ниската концентрация на Ru не променя абсорбционното рамо на кристала, докато

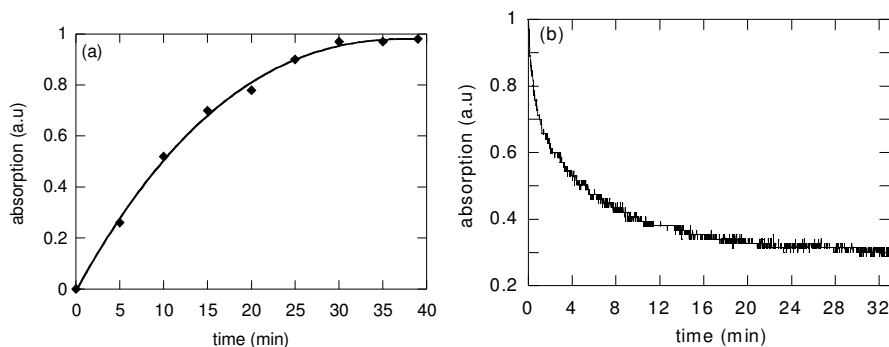


Фиг.23(a,b) Зависимост на коефициента на абсорбция α (cm^{-1}) от дължината на вълната λ (nm) за BGO кристали, легирани с различни концентрации на Ru: (a) BGO:Ru (I) и (b) BGO:Ru (II). Червена линия - след отгряване при 450°C , синя - след облъчване с УВ светлина в продължение на 30 минути. Спектърът на нелегиран BGO е представен за сравнение (черна линия).

по-високата силно го отнема към видимата област на спектъра

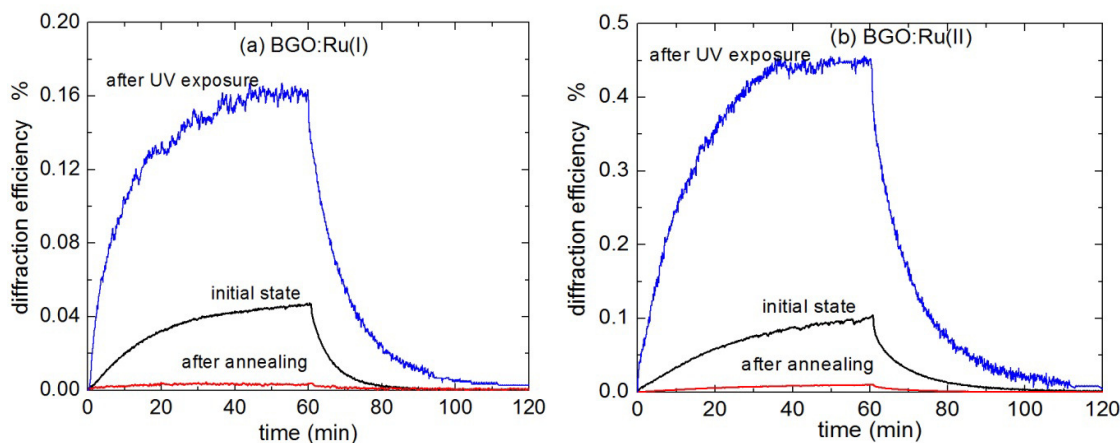
Големината на фотохромния ефект нараства с увеличаването на концентрацията на Ru, като ефектът се дължи на валентен преход на атомите на Ru и транспорт на фотоиндуцираните заряди от абсорбционните центрове в УВ област към тези, чувствителни във видимата област. Фотоиндуцираните центрове на захват са стабилни при стайна температура, като кристалите възстановяват прозрачността си след термично отгряване или продължително облъчване с видима светлина. Както е показано на фиг.24(a), необходими са няколко минути индуцираната абсорбция да достигне насищане за BGO:Ru(II). Процесите на оптическо избелване са значително по-бавни в сравнение с тези на оцветяване, при светлина със същия интензитет. На фиг.

24(b) е показана динамиката на оптичното избелване при облъчване с 457 nm (2.7eV) за същия образец [A15].



Фиг. 24 (a,b) Динамика на (a) оптичното оцветяване чрез облъчване с УВ светлина ($I=0.63 \text{ W/cm}^2$) и (b) оптично избелване (облъчване с 2.7 eV светлина) за BGO:Ru (II).

Динамиката на холографския запис в легирани BGO кристали зависи силно от предисторията на образците. На фиг. 25(a, b) са сравнени процесите на запис и изтриване, като характеристиките са измерени след отгряване, след облъчване с УВ светлина и в начално “as-grown” състояние за BGO:Ru кристали. Облъчването с УВ светлина води до нарастване на дифракционната ефективност (около 4 пъти за по-високата концентрация на Ru). Модулацията на показателя на пречупване за BGO:Ru(I) е $\Delta n=1.7 \times 10^{-6}$, а за BGO:Ru(II) кристал $\Delta n=3.2 \times 10^{-6}$ [A15, A16].



Фиг. 25. Дифракционна ефективност по време на холографски запис и изтриване при $\lambda = 632 \text{ nm}$ за (a) BGO:Ru(I) и (b) BGO:Ru(II) кристали в начално състояние, след отгряване и след облъчване с УВ светлина. Период на решетката $\Lambda = 0.61 \mu\text{m}$, $I=38 \text{ mW/cm}^2$; не е приложено външно електрично поле.

Кристалите с по-висока концентрация на Ru показват по-висока дифракционна ефективност и по-голяма индуцирана промяна на показателя на пречупване. Ние свързваме нарастването на Δn с наличието на повече дефектни центрове на захват, като легирането с по-висока концентрация довежда и до по-висока концентрация на зарядоносителите и съответно по-висока фотопроводимост. Промените са подобни на тези, наблюдавани в Cr-легирани BGO с $\Delta n=1.89 \times 10^{-5}$ [49].

Ние предполагаме, че в BGO структурата, Ru може да замести Ge^{4+} йони в тетраедрична позиция, като по-малко вероятно е да заема и други позиции в решетката.

При това, в зависимост от концентрацията на Ru, е възможно да бъде променена и концентрацията на кислородните атоми в решетката, като дефектите създадени от промяната в концентрацията на кислородните атоми, също могат да създават уловки за зарядоносителите. Предполага се, че атомите на Ru^{4+} в BGO решетката създават уловки за зарядоносителите, като е възможно при осветяване и отгряване да променят валентността в Ru^{3+} и Ru^{5+} , в зависимост от това дали се генерират електрони или дупки.

4.2. Оптични свойства на BGO кристали, легирани с Ru, Mn и с Ru+Mn

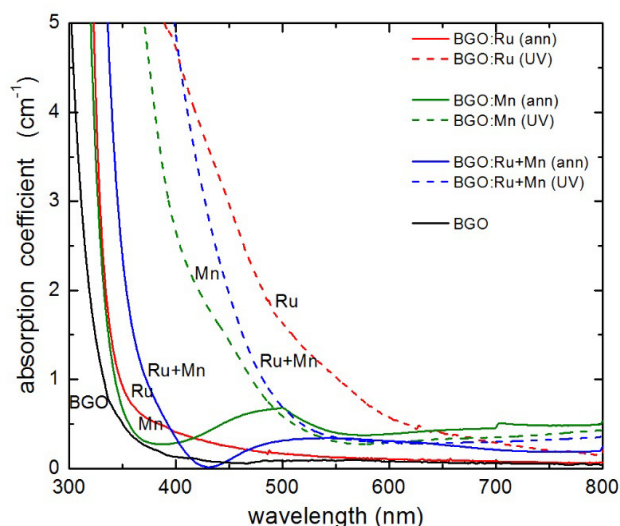
На фиг. 26 са показани абсорбционните спектри на Ru, Mn и Ru+Mn легирани образци след термично отгряване (непрекъснати линии). Абсорбционното рамо за Ru+Mn е изместено значително към видимия диапазон, като се наблюдава широка ивица на поглъщане (420 nm-440 nm). Значителен пик на поглъщането, със сравнително висок интензитет с максимум при 500 nm, е наблюдаван за Mn-легиран BGO. Не са наблюдавани специфични пикове за Ru-легиран образци. След облъчване с УВ светлина се наблюдава широка абсорбционна ивица, която покрива видимата област на спектъра от 800 nm до ръба на фундаментално поглъщане.

Фотохромният ефект е най-силно изразен в случай на Ru-легиран BGO. При Ru+Mn легиран BGO ефектът е подобен на този за Mn-легиран. Предполага се, че приносът на Mn е по-голям от този на Ru в Ru+Mn двойно легиран образци. Тъй като нелегираните BGO не проявяват фотохромен ефект [47], фотохромното явление се свързва с наличието на примеси. Като цяло, облъчването с УВ светлина може да възбуди двойка електрон-дупка и в резултат кислородните уловки да захванат електрони, като се формират т. нар. цветни центрове.

Наблюдаваният фотохромизъм е напълно обратим, т.е. всички изследвани образци възстановяват прозрачността си чрез последващо термично отгряване или чрез осветяване с видима светлина.

Известно е, че BGO кристализира в кубична структура [45], където всеки Bi^{3+} йон се координира от 6 кислородни йони (3 от тях са разположени по-близо до Bi от останалите 3), разположени в силно деформирани $[\text{Bi}_3\text{O}_4]^+$ октаедри; и всеки Ge^{4+} йон е заобиколен от 4 кислородни йони (всички на едно и също разстояние), подредени в "почти перфектен" $[\text{GeO}_4]^{4-}$ тетраедър. Такава сложна структура позволява съществуването на редица нива на захват, където се очаква примесите да заемат катионни позиции:- осмостенна Bi^{3+} и/или тетраедрична Ge^{4+} позиция. EPR изследванията, показват, че преходните метали често заемат тетраедрично координирани Ge^{4+} позиции, както в случай на Fe^{3+} легиран BGO [50]. Въпреки това, според EPR, Mn заема Bi-позиции - $\text{Mn}^{2+}_{\text{Bi}}$ [51]. Подобно на Mn, Co е открит в Bi - позиции като $\text{Co}^{2+}_{\text{Bi}}$, докато Cr хром е идентифициран едновременно като Cr^{4+} в Ge-позиции и Cr^{3+} в Bi-позиции [49].

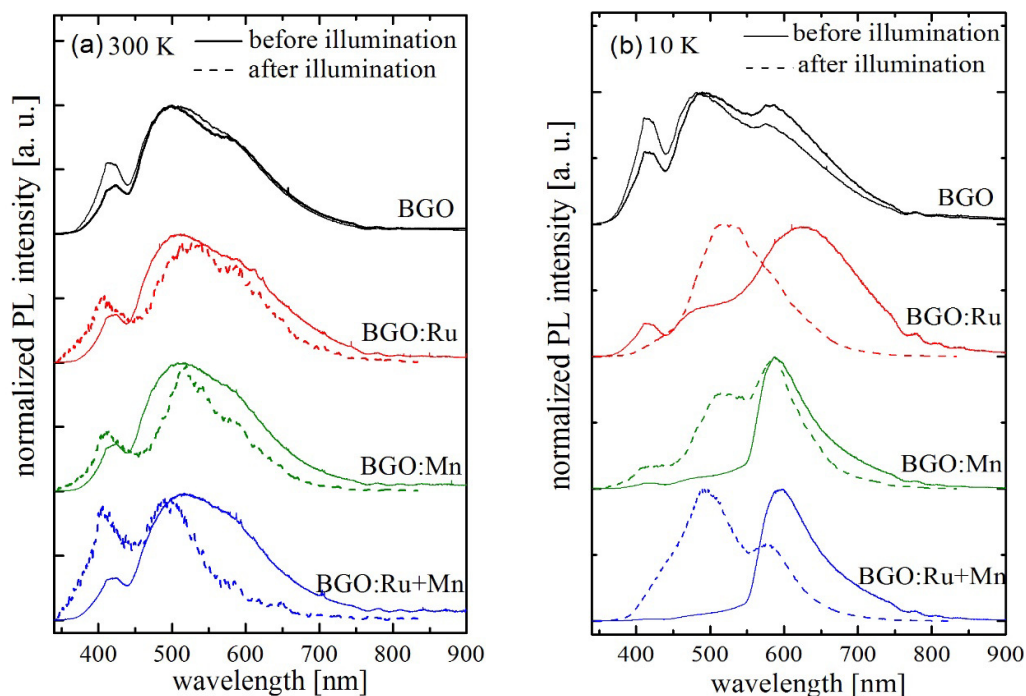
Няма данни за степента на окисление и структурната позиция на Ru-йони в BGO кристали, но може да се очаква, че Ru съществува в различни валентности Ru^{n+} ($n=3-5$ за Ge^{4+} или $n=2$ или 3 за Bi^{3+} позиции). Под въпрос е какви позиции заемат Ru+Mn в кристалната решетка на BGO, тъй като те се различават по валентни състояния от приемащите йони - Bi^{3+} и Ge^{4+} . Освен това, техните йонни размери са по-близки до тези на Bi, отколкото Ge, въпреки че те са доста различни, за да предизвикат деформация на кристалната решетка и да променят заобикалящата около Bi^{3+} -йон кислородна среда. Тази асиметрична координация на силно деформиран $[\text{Bi}_3\text{O}_4]^+$ октаедър определя и луминисцентните свойства на нелегиран BGO кристали, като кислородните атоми около Bi-йон са определящи за абсорбционните и луминесцентни спектри.



Фиг. 26. Коефициенти на поглъщане в зависимост от дължината на вълната след термично отгряване (непрекъсната линия) и след облъчване с УВ лъчи (прекъсната линия) за Ru-легирани BGO, Mn-легирани BGO и Ru+Mn легирани BGO. Спектърът на нелегиран BGO също е представен за сравнение.

Фотолуминесцентните спектри на термично отгreti и УВ облъчени BGO кристали при 300K са показани на фиг. 27(a). Наблюдава се широка асиметрична ивица с максимум при около 500 nm (2.5 eV) за всички BGO кристали. Известно е, че фотолуминесцентното излъчване се свързва с Bi^{3+} йони и е резултат на електронен преход от $6p$ (3P_1) в $6s$ (1S_0) състояние [52]. Друго излъчване се наблюдава при около 600 nm, което доминира в целия спектър за отгretите образци и се свързва с ниско енергетичните състояния на Bi^{3+} йони, както и сравнително слаб пик при около 410 nm, най-вероятно дължащ се на вътрешни дефекти, присъщи за BGO кристали. Чрез сравняване на PL спектри за термично отгreti и УВ-облъчени BGO кристали при 300K, може да се види, че интензитетът на PL при ниски енергии намалява значително (спада ширината на PL линия), особено за Ru+Mn легирани BGO кристали. След УВ облъчване се наблюдава силно изразено синьо отместване (~ 160 MeV) за Ru+Mn легиран образец в сравнение със спектъра на температурно отгret образец. Това означава, че енергетичното ниво за Ru йони е по-високо от това на Mn йони [A12].

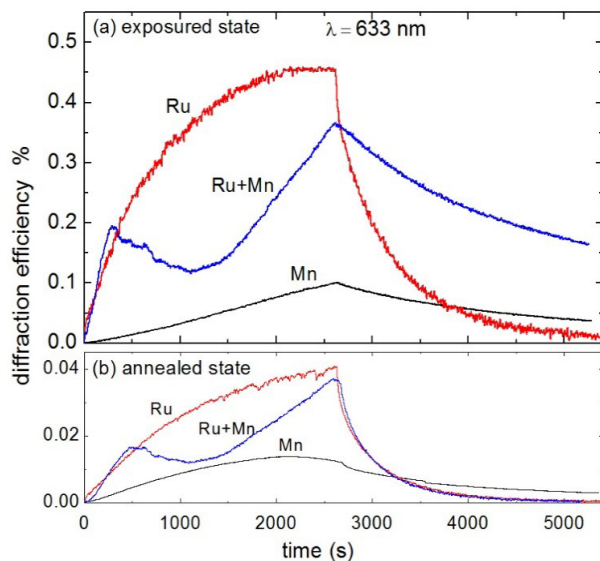
Фигура 27 (b) показва PL спектри на термично отгreti и УВ-облъчени BGO кристали при 10K. Подобно на резултатите при 300 K, PL спектрите за нелегиран BGO кристал при 10K не показват разлика между двете състояния. Въпреки това, за легирани BGO кристали, се наблюдават значителни промени между двете състояния при ниски температури. Фотолуминесцентните пикове се променят от 630 nm на 520 nm и от 595 nm на 490 nm за BGO:Ru и BGO:Ru+Mn кристали, съответно. Трябва да се спомене, че PL пик за BGO:Mn кристал остава непроменен след облъчването и само интензитетът на PL около 510 nm се увеличава, което показва, че не са създадени достатъчно енергитични състояния на Mn-йони с по-високи нива на енергия, т.е. енергията на излъчване на Mn-йони е на около 590 nm (2.1 eV). Следователно, PL спектри за Ru+Mn легирани BGO могат да бъдат променени чрез УВ облъчване поради факта, че могат да се контролират енергитичните нива на Ru- и Mn -йони.



Фиг.27. Луминесцентни спектри на Ru, Mn и Ru+Mn легирани BGO след термично отгряване (непрекъсната линия) и след облъчване с ултравиолетови лъчи (прекъсната линия) при (a) 300K и (b) 10K. Спектърът на нелегиран BGO също е представен за сравнение.

4.3. Холографски запис в кристали от BGO, легирани с Ru, Mn и с Ru+Mn

Поведението на холографските процеси на запис и изтриване с $\lambda=633$ nm за Ru, Mn и Ru+Mn легирани BGO кристали, след предварително облъчване с УВ светлина, е представено на фиг. 28(a).



Фиг.28. Зависимост на дифракционната ефективност във времето (a) след УВ облъчване, (b) след термично отгряване. Непрекъснатите линии показат експерименталните резултати, прекъснатите линии са най-добрия фит. Експериментални условия: $\lambda = 633\text{nm}$, $\Lambda = 0.61 \mu\text{m}$, интензитет на записващата светлина $I_{1,2} = 15 \text{ mW cm}^{-2}$.

За сравнение, на фиг. 28(b) е показано холографското поведение на същите образци (при същите експериментални условия), отгreti при температура 400°C. Ясно

се вижда, че светлинно-индуцираният отклик се усилва след възбуждане с УВ светлина. В същото време, дифракториялния сигнал е много слаб, когато кристалите са в отгрято състояние. Всички образци показват подобно холографско поведение и при 647 nm. Както се вижда, двойно легираните BGO:Ru+Mn кристали показват доста сложно поведение на холографски запис при отгряване и облъчване с УВ светлина. Динамиката на процеса започва с бързо нарастване през първите няколко секунди, следвано от спад на дифракториялния сигнал и последващо увеличение, като се доближава по стойност до равновесното първоначално състояние. Времеви зависимости се апроксимират с една експоненциална функция (фиг. 28(a)).

От теоретичният фит са пресметнати времеконстантите на отклик $\tau_{R(Ru, UV)} = 12 \text{ min}$ за Ru легирани кристали и $\tau_{R(Mn, UV)} = 50 \text{ min}$ за Mn-легирани и времеконстантите на изтриване $\tau_{e(Ru, UV)} = 10 \text{ min}$ за Ru-легирани и $\tau_{e(Mn, UV)} = 38 \text{ min}$ за Mn-легирани, съответно. Такова моноекспоненциално поведение на Ru и Mn-легиран BGO е подобно на поведението на BGO:Cr и легирани с Rh- BGO кристали [A13]. Кристалите, легирани с Ru показват най-високи стойности на дифракториялния сигнал и много по-бързо време на отклик (сравним с Ru+Mn образци), както и по-бързо време на изтриване на записа в сравнение с другите изследвани образци. Трябва да се отбележи, че Mn образец е най-бавния по отношение на времето за отклик, като времето на запис е удължено и се характеризира със сложна динамика, което се наблюдава и в Ru+Mn двойно легирани образци.

Наблюдаваното комплексно поведение на холографски запис в Ru+Mn легирани BGO кристали може да се разглежда като резултат от две явления: (i) фоторефрактивен ефект с преходен характер, произтичащ от конкурентното преразпределение на електрони и дупки, който намалява пространствено-зарядното електрично поле, чрез създаване на вторична решетка, и (ii) фотохромна решетка, възникнала почти едновременно с фоторефрактивната и развиваща се в конкуренция с първата. Въпреки това, дори в отгрято състояние (виж фиг.28(b)) кинетиката на решетката следва подобно сложно поведение, както в случая след облъчване с УВ светлина, което показва, че фоторефрактивният принос има доминираща роля [A12].

В същото време, процесът на изтриване при Ru+Mn легирани образци се описва с една експоненциална крива, като показва най-бавната измерена времеконстанта в сравнение с всички изследвани образци -приблизително няколко часа. Поради това, двойно легираните с Ru+Mn кристали се явяват обещаващи среди за оптично фиксиране на информацията при холографски запис с две дължини на вълните (двуълнов запис).

От представените до тук изследвания е сложно да се определи кой легиращ примес има доминираща роля при ефекта от двойно легиране с Ru+Mn. Като се има предвид, че Ru+Mn образци следват поведението на единично легираните с Ru по време на запис, то по време на процеса на четене, Mn показва доминираща роля. Такова поведение може да се корелира добре с проведените фотолуминесцентни измервания: (i) преди УВ облъчване, PL профил и електронната енергия на Ru+Mn-легиран BGO са идентични с тези, легирани с Mn (Mn показва доминираща роля в PL спектри). В същото време, Ru+Mn следват поведението на Ru по време на четене. (ii) От друга страна, при възбуждане с УВ светлина се запълват ниските енергетични нива и PL емисия става определяща от присъствието на Ru. Едновременно с това, легирането с Ru показва съществена роля както по време на отклик, така и по време на четене.

4.4. Оптични свойства на двулъчепречупващи кристали от бисмутов молибдат $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$

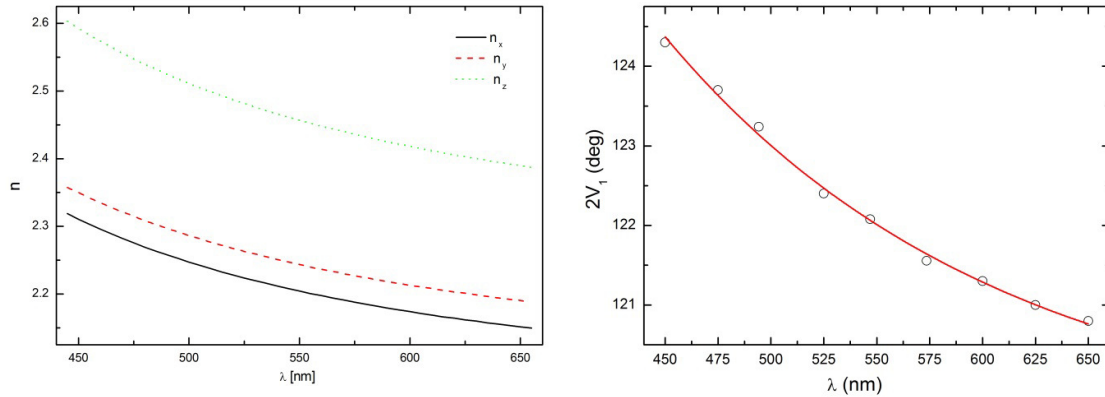
Измерени са показателите на пречупване на кристали от бисмутов молибдат $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$. Системата $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ съществува в три различни фази: γ - Bi_2MoO_6 , β - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и α - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Структурата на α -бисмутов молибдат е моноклинна, като $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ е оптически двуосен с една оптична индикатриса по посока на двойната кристална ос.

За определяне на показателите на пречупване n_z ; n_y и n_x , $n_z > n_y > n_x$, са приготвени две оптически полирани призми (с ъгъл при върха 20°) с различни ориентации, изрязани в x - y равнината и в x - z равнината. Измерванията са направени по метода на най-малкото вътрешно отклонение.

Таблица 5. Експериментални стойности за показателите на пречупване n_x , n_y и n_z и ъгъла между оптичните оси $2V_I$ за $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ кристали

$\lambda(\text{nm})$	450	475	500	525	550	575	600	625	650
n_x	2.400	2.357	2.329	2.303	2.284	2.265	2.254	2.248	2.245
n_y	2.457	2.413	2.383	2.36	2.335	2.319	2.306	2.292	2.284
n_z	2.700	2.645	2.601	2.583	2.528	2.520	2.497	2.448	2.419
$2V_I$ (deg)	124.3	123.7	123.3	122.4	122.0	121.5	121.3	121.0	120.8

Експерименталните резултати за трите показателя на пречупване n_x , n_y and n_z и пресметнатите зависимости по Зелмайер са показани на фиг. 29(а). Получени са високи стойности на показателите на пречупване, като максималната разлика между n_z и n_x , $\Delta n = n_z - n_x$ е 0.3 при 450 nm.



Фиг.29. Дисперсия на показателите на пречупване n_x , n_y и n_z и ъгълът на пресичане V_I

Ъгълът на пресичане между двете оптични оси $2V_I$ е изчислен по:

$$\text{tg} V_I = \frac{n_x}{n_z} \sqrt{\frac{n_z^2 - n_y^2}{n_y^2 - n_x^2}} \quad (12)$$

където V_I е ъгълът между най-голямата ос на оптичната индикатриса и основната оптична ос. Пресметнатите стойности за ъгъла на пресичане $2V_I$ (фиг. 29) също са представени в Таблица 5. Получените стойности са по-големи от 90° , което означава, че $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ е оптически отрицателен кристал, като оста на най-голямата индикатриса е бисектриса на острия ъгъл, а най-малката е бисектриса на тъпия ъгъл [A21].

Глава 5

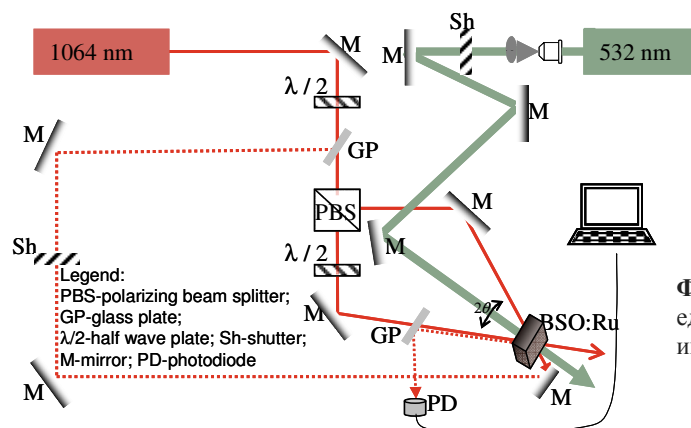
Холографски запис в реално време в близката инфрачервена област в Ru и Rh легирани силенитни кристали. Оптично фиксиране на записаната информация чрез две дължини на вълната

Специално внимание в изследването на фоторефрактивните кристали е насочено върху подобряване на тяхната фоточувствителност и бързина на действие в близката инфрачервена област. Предизвикателството е породено от широко разпространените евтини и нискоенергетични диодни лазери, които привличат съществен технологичен интерес с цел приложението на фоторефрактивните материали в разработването на нелинейни елементи и устройства. Наред с кристалите от BaTiO_3 и Te-легирани $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ кристали, силенитите са един от най-бързите неорганични материали за обработка на изображения в реално време [3,6,7] и са в основата на много устройства за неразрушаващ контрол и тестване на биологични обекти [10,53].

Освен чрез промяна на стехиометрията по време на кристалното израстване (контролиране на собствените дефекти в кристалната решетка) или чрез отгряване и/или окисляване в подходяща среда, легирането с подходящи примеси е един от най-лесните и ефективни методи да се повиши фоточувствителността и оптимизират свойствата на силенитите в дадено направление [11-15]. Сред разнообразието от легиращи елементи, особено интересни са йоните на преходни метали, поради способността им да съществуват в различни валентни състояния след облъчване с подходяща светлина, като по този начин създават различни по дълбочина нива на захват в забранената зона на кристала.

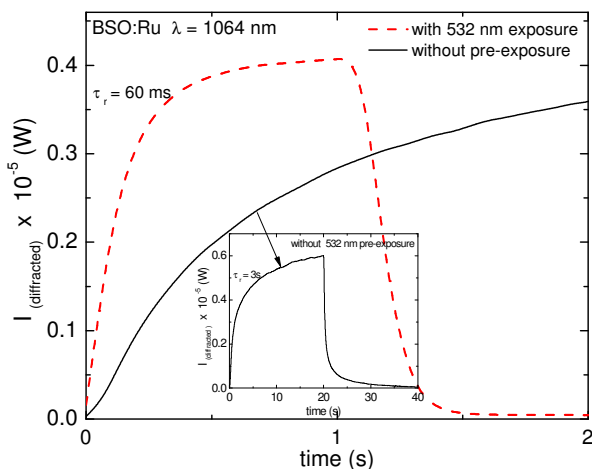
5.1. Холографски запис в реално време в близката инфрачервена област.

Холографските експерименти са проведени чрез схеми на дву-вълново смесване в режим на пропускане, като е използван диоден лазер на 1064 nm ($I_1, I_2 \sim 110 \text{ mW/cm}^2$, ъгъла на интерференция между тях е $26\text{--}30^\circ$). Процесът на запис се следи в реално време с трети сноп от същия лазерен източник (фиг.30).



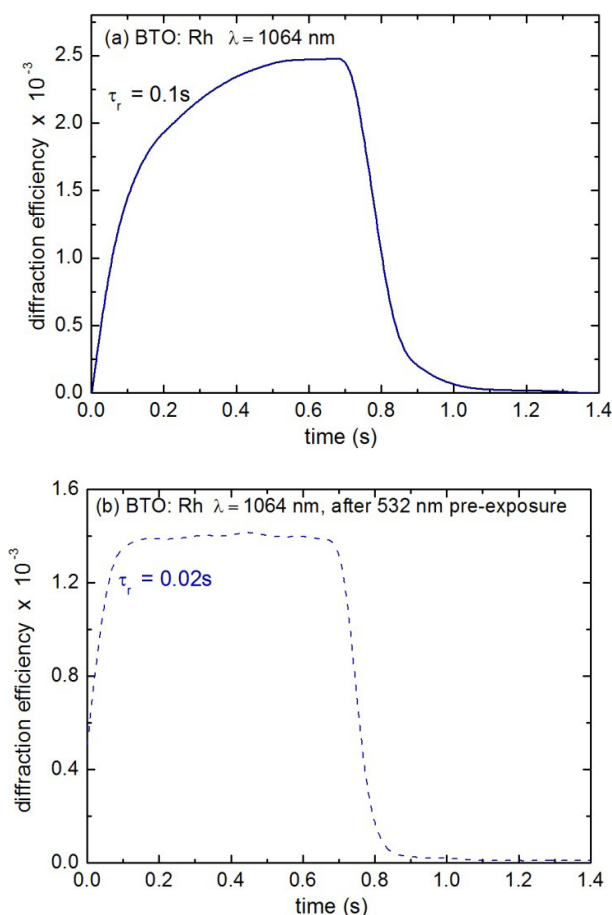
Фиг.30. Експериментална установка за едновременен запис и възпроизвеждане на информацията.

Процесите на запис и четене на 1064 nm в BSO:Ru кристал, без предварително облъчване и след облъчване с 532 nm са показани на фиг. 31. Очевидно, след облъчване с оптична енергия в близост до основния фоторефрактивен център на силенитите (“anti-site” Bi дефект, който се намира на 2.2 eV под зоната на проводимост (CB) при стайна температура [19]), се наблюдава значително подобрене на скоростта на запис и дифракционната ефективност нараства много бързо.



Фиг.31. Динамика на холографски запис в реално време в BSO:Ru кристал след предварително облъчване на образца с 532 nm, $I=50 \text{ mW/cm}^2$ и последващ запис с 1064 nm (прекъсната линия) и сравнение с неосветен образец (непрекъсната линия) в началото на записа. Вградена графика: запис-изтриване в BSO:Ru без предварително облъчване.

За BSO:Ru кристал е измерено време за отклик около 60 ms в режим на дифузия. Подобно е поведението на холографски запис и при ВТО:Rh фиг. 32(a,b)- наблюдава се бързо нарастване на стойностите на дифрактираният сноп, с време на отклик от 0.1s.



Фиг. 32. Динамика на холографски запис в реално време в ВТО:Rh кристали запис на (a) 1064 nm и (b) след предварително облъчване на образца с 532 nm $I=50 \text{ mW/cm}^2$ и последващ запис с 1064 nm

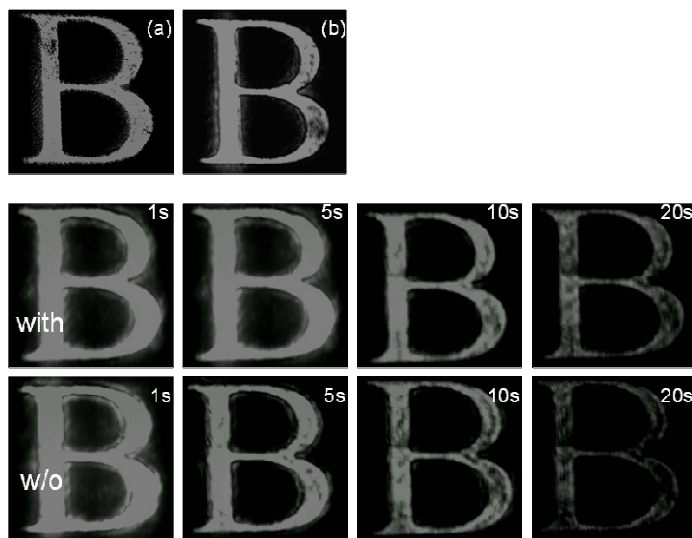
След предварително облъчване с 523 nm, времето на отклик достига 0.02 s фиг. 32(b). Стойността, измерена за Rh легиран ВТО кристал е сред най-бързите, докладвани в литературата до момента за неорганични фоторефрактивни материали при запис на 1064 nm [A25] и е подобна на тези, които се съобщават за полимерни фоторефрактивни композити (в диапазона от 0.01 s до 10 s при 1064 nm), както и за $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6:\text{Te}$ кристали [3].

Оптическото “напомване” на електрони чрез възбуждаща светлина е известен и признат метод за увеличаване коефициента на усилване и подобряване на фоточувствителността. Добре известно е, че силеничните кристали имат сложна структура, която позволява съществуването на редица нива на захват в енергетичната зона. Обикновено легирането с преходни метали, поради наличието на d-електрони и/или свободни d-орбитали, води до възможността те да съществуват в няколко валентни състояния и създават дълбоки и плиткни нива в забранената зона на кристала. С помощта на магнитен кръгов дихроизъм (MCD) анализ,

Briat и съавтори [21] доказват, че Ru^{n+} замества Bi в псевдо-октаедрични позиции (образувани от Bi и кислородни атоми) в три валентни състояния. Обикновено Ru^{4+} показва амфотерно поведение, затова може да приеме дупки или електрони, за да се получи съответно Ru^{5+} или Ru^{3+} . Като цяло, Ru може да съществува едновременно в две или повече валентни състояния, като някои от тях могат да се появят само след подходящо облъчване. Затова представените по-горе холографски резултати корелират много добре с MCD спектрите, измерени в инфрачервения диапазон [23], съгласно които термично отгнетите Ru -легирани BSO кристали показват остър пик при 1.16 eV (1064 nm). Този пик нараства бързо след облъчване с червена светлина, като с увеличаване на концентрацията се предполага създаването на Ru^{3+} и Ru^{5+} , което е потвърждение за наблюдаваното увеличение на чувствителността в близката инфрачервена област. След осветяване с 2.75 eV (синя светлина) се създава парамагнитен $\text{Bi}_{\text{Si}}^{4+}$ център чрез йонизация на $\text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$, което може да бъде свързано с предварителното възбуждане на основния дефект по време на холографски запис и в резултат времето на отклик нараства.

Ние предполагаме, че легирането с Ru води до създаването на нива, разположени между Fermi нивото в забранената зона и дъното на проводимата зона, съответно върха на валентната зона, което значително подобрява чувствителността в ИЧ област и създава нови възможности за оптимизиране на свойствата чрез контролиране на валентното състояние на Ru . Предварителното облъчване със зелена светлина възбужда основните зарядоносители и те запълват тези нива. Записът с 1064 nm се осъществява чрез възбуждане на електрони между предварително запълнените нива (по време на предварителното възбуждане) и забранената зона (приемайки n-тип проводимост), което подобрява времето на отклик. В допълнение, процесите на окисляване или редукция могат да променят вида и броя на съответните нива и дефекти и може да доведат до допълнително подобряване на измерените стойности.

За демонстриране чувствителността на BSO:Ru в ИЧ област от спектъра е показан тест за реконструиране на изображение [A25]. Качеството на изображението е проследено за различни времеви скали в зависимост от възстановяващия сноп и времето за предварително облъчване. Фигура 33 показва еволюцията във времето на реконструирани изображения, заснети със CCD камера.



Фиг. 33. Възстановяване на изображение, записано в BSO:Ru кристал на 1064nm (a) оригинално изображение, (b) изображение преминало през кристала. Следващите два реда показват възстановяване на изображението без (without, w/o) и след (with) предварително облъчване с 532nm (записани при едни и същи условия като време на запис и интензитет на възстановяващ сноп).

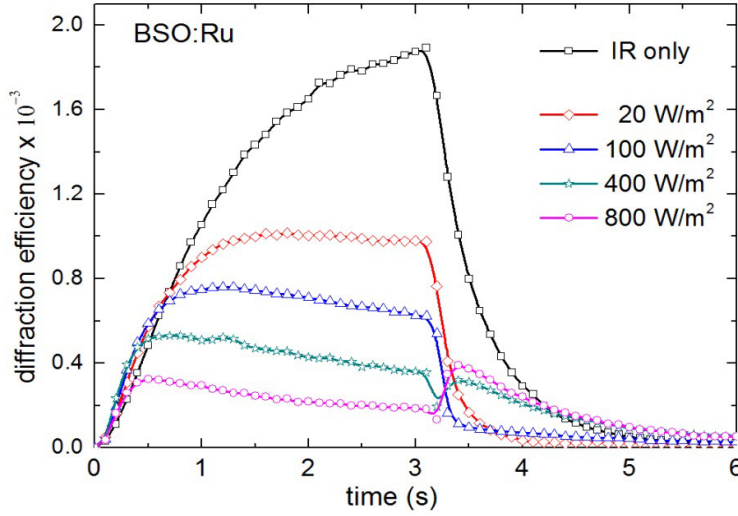
5. 2. Холографски запис в Ru легирани BSO кристали с две дължини на вълната. Оптично фиксиране

Един от основните проблеми при динамичния запис на информация е деструктивното изтриване на записаната информация по време на възпроизвеждане. През последните години бяха разработени редица техники с цел постигане на неразрушаващо четене и съхранение на информацията като термично фиксиране [12] и електрично фиксиране [13]. Тези методи намират приложение само в лабораторни условия, тъй като изискват работа при високи температури, прилагане на силни електрични полета и невъзможност за достъп до информацията в реално време. Наскоро бе предложен уникален метод за оптично фиксиране в двойнолегирани с Mn+Fe кристали от LiNbO_3 [14] чрез едновременно облъчване с една възбуждаща, високоенергетична дължина на вълната и два нискоенергетични интерфериращи снопа. Ефектът на оптичното фиксиране се постига чрез наличието на два типа уловки в забранената зона на кристала - плитки и дълбоки, създадени от легиращи примеси и/или собствени дефекти (поларони, биполарони) и тяхното преразпределение и захват. Затова холографският запис с две дължини на вълната т.н. фотонен тип, се разглежда като най-привлекателна и предизвикателна технология, тъй като се базира само на оптични процеси, случващи се в реално време и на място, без необходимост от термично загряване или прилагане на външно електрично поле, което прави процесите трудни за изпълнение и практическа реализация. Не на последно място от съществено значение е възможността за използването на двуцветната холография в близката инфрачервена област, поради широко разпространените нискоенергетични и евтини диодни лазери.

На фиг. 34 е показано сравнение между поведението на запис и четене на информация когато: (i) само ИЧ светлина (1064 nm) се използва за запис и (ii) когато едновременно 1064 nm и 532 nm (с различен интензитет) се използват за запис. Очевидно, след като кристалът се облъчи едновременно и със зелена светлина, се постига значително подобрение на времето на отклик. Процесът на запис се характеризира с бързо нарастване, последвано от лек спад на интензитета след продължително време на запис. Четенето на записаната информация (след 3.2 s) започва с бърз спад в началото, последвано от бавно намаляване на интензитета, когато интензитета на напompващия сноп е слаб ($< 10 \text{ MW/cm}^2$). Дифрактираният сигнал осцилира с увеличаване на интензитета на напompващия сноп и решетката се задържа за по-дълъг период от време.

Оптичното напompване на електрони с възбуждаща светлина е известен метод за усилване на изображения в силнитните кристали [54]. Някои автори [6] свързват наблюдаваният преходен характер по време на холографския запис с едновременното съществуване на два типа решетки, дължащи се на електрони и на дупки.

Въз основа на резултатите и детектирания абсорбционен пик след предварително възбуждане със зелена светлина, ние предполагаме, че добавянето на Ru създава центрове, които са разположени по-плитко в сравнение с основното фоторефрактивно ниво на 2.2 eV. За анализиране на експерименталните резултати, представени на фиг. 34, приемаме два вида центрове: дълбоки центрове, от които са възбудени зарядоносителите след облъчване с 523 nm, и плитки центрове, които са чувствителни на 1064 nm.



Фиг.34. Динамика на холографския запис и възпроизвеждане на информацията в Ru легирани BSO кристали само с 1064 nm (IR only) и с две дължини на вълната (едновременно 1064 nm+532 nm), с различен интензитет на напояващия сноп. Четенето се извършва само с 1064 nm.

Наблюдаваното динамичното поведение се описва с набор от нелинейни уравнения, предложени от А. Adibi при оптично фиксиране в двойно легирани LiNbO₃ кристали [55]. Ние предлагаме модифициран вариант на модела на Kukhtarev [56] чрез добавяне на още едно уравнение за втория център на захват (ур. (14)).

$$\frac{dN_1^+}{dt} = (N_1 - N_1^+)(s_{11}I_1 + \beta_1) - \gamma_1 N N_1^+ \quad (13)$$

$$\frac{dN_2^+}{dt} = (N_2 - N_2^+)(s_{21}I_1 + s_{22}I_2 + \beta_2) - \gamma_2 N N_2^+ \quad (14)$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_1^+}{dt} + \frac{dN_2^+}{dt} + \frac{1}{e} \frac{dJ}{dz} \quad (15)$$

$$J = e\mu N E + \mu k_B T \frac{dN}{dz} \quad (16)$$

$$\epsilon \frac{dE}{dz} = e(N_1^+ + N_2^+ - N - N_A) \quad (17)$$

Следвайки процедурата на линеаризация (при малки дълбочини на модулация m) се получават следните уравнения:

$$N_1^+ = N_{10}^+ + N_{11}^+ \cos(\kappa z) \quad (18)$$

$$N_2^+ = N_{20}^+ + N_{21}^+ \cos(\kappa z) \quad (19)$$

$$N = N_0 + N_1 \cos(\kappa z) \quad (20)$$

$$J = J_0 + J_1 \cos(\kappa z) \quad (21)$$

$$E = E_0 + E_{SC} \cos(\kappa z) \quad (22)$$

Заместването на у-ния (18-22) в у-ния (13-17), ни свежда до уравненията за нулев и първи порядък:

$$\frac{dN_{10}^+}{dt} = (N_1 - N_{10}^+)g_1 - \gamma_1 N_0 N_{10}^+ \quad (23)$$

$$\frac{dN_{20}^+}{dt} = (N_2 - N_{20}^+)g_2 - \gamma_2 N_0 N_{20}^+ \quad (24)$$

$$\text{където: } g_1 = s_{11}I_{10} + \beta_1; g_2 = s_{21}I_{10} + s_{22}I_{20} + \beta_2; N_0 = N_{10}^+ + N_{20}^+ - N_A$$

$$\frac{dN_{11}^+}{dt} = -(g_1 + \gamma_1 N_0)N_{11}^+ - \gamma_1 N_{10}^+ N_1 \quad (25)$$

$$\frac{dN_{21}^+}{dt} = -(g_2 + \gamma_2 N_0)N_{21}^+ - \gamma_2 N_{20}^+ N_1 + mS_{22}I_{20}(N_2 - N_{20}^+) \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} = & \left(-\frac{K^2 \mu k_B T}{e} - \frac{e\mu N_0}{\epsilon} - \gamma_1 N_{10}^+ - \gamma_2 N_{20}^+ \right) N_1 \\ & + \left(\frac{e\mu N_0}{\epsilon} - g_1 - \gamma_1 N_0 \right) N_{11}^+ + \left(\frac{e\mu N_0}{\epsilon} - g_2 - \gamma_2 N_0 \right) N_{21}^+ + mS_{22}I_{20}(N_2 - N_{20}^+) \end{aligned} \quad (27)$$

$$E_{sc} = -i \frac{e}{\epsilon K} (N_{11}^+ + N_{21}^+ - N_1) \quad (28)$$

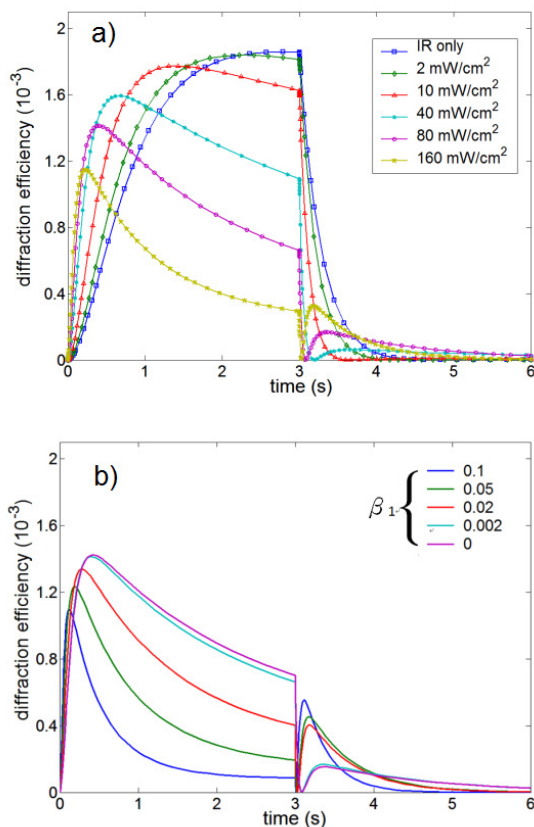
Тези уравнения се решават със следните предположения за I_1 възбуждащ и I_2 записващ интензитети на лазерния лъч:

$$I_1 = \begin{cases} I_{10}, & \text{по време на запис} \\ 0, & \text{по време на четене} \end{cases} \quad \text{и} \quad I_2 = \begin{cases} I_{20}(1 + m \cos Kz), & \text{по време на запис} \\ I_{20}, & \text{по време на четене} \end{cases} \quad (29)$$

където: ϵ - диелектрична константа; μ - подвижност на зарядоносителите $2.5 \times 10^{-6} \text{ (m}^2/\text{Vs)}$; e - заряд на електрона $1.6 \times 10^{-19} \text{ (C)}$; K - вектор на решетката $6.11 \text{ (}\mu\text{m}^{-1}\text{)}$; N_A - плътност на акцепторните нива $1.0 \times 10^{24} \text{ (m}^{-3}\text{)}$; N_1 - плътност на дълбоки уловки $2.0 \times 10^{24} \text{ (m}^{-3}\text{)}$; N_2 – плътност на плитки уловки $1.0 \times 10^{24} \text{ (m}^{-3}\text{)}$; N_1^+ -плътност на йонизирани дълбоки уловки $\text{(m}^{-3}\text{)}$; N_2^+ - плътност на йонизирани плитки уловки $\text{(m}^{-3}\text{)}$; N - плътност на зарядоносителите в проводимата зона $\text{(m}^{-3}\text{)}$; S_{11} - фотойонизирано сечение на дълбоките уловки $1.2 \times 10^{-4} \text{ (m}^3/\text{J)}$ за късите дължини на вълната; S_{21} - фотойонизирано сечение на плитките уловки $3.56 \times 10^{-4} \text{ (m}^3/\text{J)}$ за късите дължини на вълната; S_{22} - фотойонизирано сечение на плитките уловки $0.3 \times 10^{-4} \text{ (m}^3/\text{J)}$ за дългите дължини на вълната; J - плътност на тока $\text{(A/m}^2\text{)}$; $\gamma_1 \text{(m}^3/\text{s)}$ - рекомбинация на rate constant на дълбоките уловки 5.0×10^{-18} ; $\gamma_2 \text{(m}^3/\text{s)}$ - константа на рекомбинационната скорост на плитките уловки 3.0×10^{-16} ; β_1 - константа на термично генерираната скорост на дълбоките уловки (up to $0.002 \text{ (s}^{-1}\text{)})$; β_2 - константа на термично генерираната скорост на плитките уловки $0.2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$; g - електро-оптичен коефициент $2.25 \times 10^{-12} \text{ (m/V)}$; E_{sc} - поле на пространствените заряди.

При тези условия, скоростта на съставната от нулев порядък се променя към своето равновесно състояние с почти същата стойност, както тази от първи порядък, т.е системата няма аналитично решение, затова наборът от уравнения (13)-(17) са решени числено, като първо е изчислено развитието във времето за нулевия порядък и след това е заместено в уравненията от първи порядък.

Данните от теоретични симулации са представени на фиг. 35 (а). Както се вижда, осцилирането на времевия отклик става по-голямо и за двата процеса на запис и четене, когато интензитета на възбуждащия сноп нараства, което почти се вписва качествено с наблюдаваните експериментални резултати. Тъй като има повече от един неизвестен параметър, експерименталната крива не е фитвана количествено. Стойностите на дифракционна ефективност не следват точно експерименталните данни (показани на фиг. 35), тъй като по време на теоретичната симулация не са взети под внимание стойностите на коефициента на поглъщане. Въпреки това, трябва да бъде отбелязан важен извод от проведените теоретични изчисления: използвайки възбуждаща светлина по време на холографски запис, възникналите две решетки на пространствените заряди са резултат от две различни нива, локализирани в енергетичната структура на Ru-легирани BSO кристали. Съществуването на две различни нива се счита за причина за постигането на неразрушаващ запис в легирани фоторефрактивни кристали от LiNbO_3 [14,55]. Независимо, че се използват подобни нелинейни уравнения за обясняване на резултатите за LiNbO_3 и BSO кристали, наблюдаваното осцилиращо поведение в BSO кристали може да се свърже с по-високата подвижност на зарядо-носителите и по-високата термична константа, които играят съществена роля при стабилизиране на записаната холограма. За оптично фиксиране се изисква материал с ниска степен на



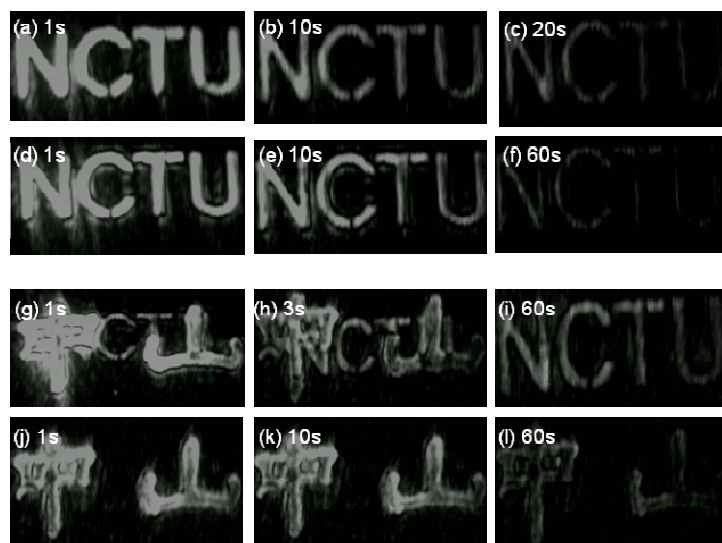
Фиг. 35. Резултати от проведените теоретични симулации (а) поведение на дифракционната ефективност по време на запис и четене при различни интензитети на възбуждащата светлина (б) при различни стойности на термичния коефициент β_1 [s^{-1}] когато интензитета на напмпващия сноп е 80 mW/cm^2

термично генериране. Освен това, липсата на обемен фотоволтаичен ефект в силенитната структура, който влияе силно на ефективността на фиксираните холограми в нецентросиметрични кристали, като LiNbO_3 , е от съществено значение. Числени резултати за влиянето на скоростта на термична генерация на носители върху стабилността и съхранението на решетката са показани на фиг. 35(b). Скоростта на топлинно генериране на дълбоките уловки силно влияе на времевата зависимост на дифрактирания сигнал, като е установено продължително четене на процеса, когато скоростта на топлинно генериране намалява. В резултат, устойчивостта на холограмата при еднакво четене на лъча достига насищане, когато β_1 е с достатъчно ниска стойност. Това показва, че за да се постигне оптично фиксиране в Ru-легирани BSO, от съществено значение е да се изработи кристал с много ниски стойности на скоростта на термична генерация [A24].

Фигура 36 показва сравнение на развитието на реконструиран образ, записан в BSO:Ru (термично отгрят образец) за 5s, използвайки: единична IR светлина (a-c) и запис с две дължини на вълната (d-f). Очевидно е, че при използването на две дължини на вълните

при запис, качеството на изображението може да се съхранява по-дълго време. Последните два реда от фиг.36 са пример за бързината на процеса на запис и обработка “fast updating speed” в Ru-легиран BSO кристали, показващи две изображения (“NCTU” и “中山”), записани на едно и също място в кристала. Първо, Фурие холограмата на “NCTU” изображението е записана едновременно с 1064 nm+532 nm. Веднага след като то се стабилизира, “NCTU” маската се заменя с “中山” образ, записан само с IR светлина, в същото място на кристала. Както се вижда, в началото на процеса на възстановяване двете изображения се появяват едновременно (g), последвано от бързо заличаване на “中山” (h) (записан само с IR светлина), докато изображението “NCTU” (записано едновременно с 1064 nm + 532 nm) все още остава с добро качество (i). След това “NCTU” е напълно изтрито чрез облъчване със зелена светлина. Накрая, изображението “中山” е записано отново на същото място (j), едновременно с две дължини на вълната 1064 nm + 532 nm. Последната фигура показва еволюцията на “中山” във времето, което изображението е с много добро качество (к) и стабилно повече от 1 минута [A24].

Нашите резултати показват възможност за оптично фиксиране и в Ru-легиран BSO, притежаващ значително по-бързо време на отклик от LiNbO_3 , както и чувствителност в инфрачервената област при запис на 1064 nm и възбуждане с 532 nm, чрез контролиране валентните състояния на $\text{Ru}^{2+/3+/4+}$.



Фиг.36. Еволюция във времето на реконструирано изображение записано с: (a-c) само с ИЧ светлина; (d-f) 1064 nm+532 nm. Последните два реда : (g-i) “NCTU” изображение записано с 1064 nm+532 nm, заменено с “中山” записано само с ИЧ светлина и (j-l) “中山” записано с 1064 nm+532 nm в същата локация на кристала, след като предишното изображение е напълно изтрито.

Глава 6

Органични-неорганични хибридни устройства на основата на фоторефрактивни кристали и течни кристали

Разработването на хибридни структури, състоящи се от комбинация на органични с неорганични материали, техните смеси с наночастици или функционални молекули са от съществен научен и технологичен интерес, поради силната анизотропия и двулъчепречупване, типични за органичните материали и отличната фоточувствителност и фотопроводимост на неорганичните съединения, затова съчетаването им в различни хибридни структури открива отлични възможности свойствата им да се оптимизират поотделно и комбинират в едно функционално устройство с подобрени параметри.

Въз основа на проведените изследвания и оптимизираните параметри на неорганични кристали, са разработени устройства, състоящи се от комбинация на подобрени фоторефрактивни силенидни кристали с течни кристали (или полимерно диспергирани течни кристали- PDLC), даващи възможност модулацията на показателят на пречупване да се контролира в динамичен режим: електро-оптично или само оптично.

- Електро-оптично управляеми структури, състоящи се от фотопроводим кристал-течен кристал и проводящ слой от ITO или графен, при които електрооптичния контрол на двулъчепречупването на течния кристал позволява пространствена модулация на амплитудата и фазата на светлината, като на изхода на устройството светлинния лъч придобива фазово отместване.

- Оптично управляеми структури, състоящи се от фоторефрактивен кристал и PDLC , като при тях движеща сила за преориентиране на течнокристалните молекули е вътрешното поле на пространствените заряди, дължащо се на фоторефрактивните свойства на кристала (всички процеси се контролират под действието на светлина). Тези структури не изискват предварителна ориентация на течнокристалните молекули, както и използването на поляризатори, което ги прави изключително лесни и евтини за направа.

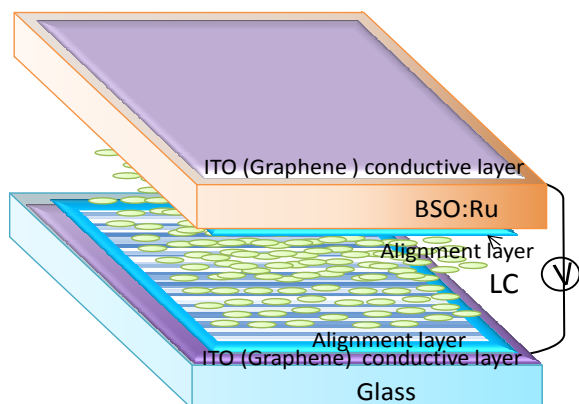
Предлаганите устройства контролират пропускането, отражението и разсейването на светлината и имат съществена роля в съвременните дисплей технологии, като оптични превключватели, за контрол на бавната и бърза компоненти на светлината и за много други нелинейни компоненти. Не на последно място, от съществено значение е създаването на устройства, чувствителни в близката инфрачервена област, за наблюдение на биологични обекти и био-медицинска диагностика в реално-време.

6.1. Електро-оптично управляеми устройства- структура и принцип на действие

На фиг. 37 е показана електро-оптично управляема структура от фотопроводим BSO:Ru кристал-течен кристал и проводящ слой от индиево-калаен оксид (ITO) или графен, оформени във вид на клетка, запълнена със слой от E48 (Merck). Дебелината на течнокристалния слой (около 10-12 μm) се определя от тефлонови ограничители, поставени между двете стени.

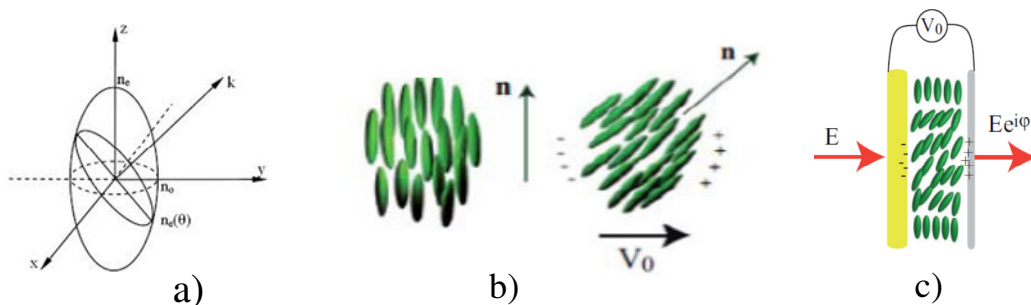
Силенидите притежават отлична фотопроводимост, включваща висока тъмнова проводимост, което ги прави перфектни кандидати за оптично адресирани модулатори на светлина. Същевременно, електропроводящият слой от графен осигурява високи стойности на прозрачност, отлична проводимост и ниско съпротивление в близката инфрачервената област от спектъра и се явява отличен заместител на скъпоструващите и включващи ограничени в природата материали покрития от ITO.

Базирайки се на нелинейното усилване на оптични сигнали, тези структури работят като оптични пространствени модулатори на светлина (SLM). При прилагане на електрично поле, възниква индуциран диполен момент, който преориентира молекулите по посока на полето. Поради анизотропията на течния кристал, нематичния слой се държи като силно двойнолъчепречупващ материал, характеризиращ се с различен



Фиг. 37. Схематична диаграма на електро-оптично управляемо устройство. Изисква се предварително нанасяне на прозрачни контакти и ориентиране на молекулите на течния кристал.

интензитет във фотопроводника влияе на разпределението на напрежението в течнокристалния слой и това е начина, по който се реализира "оптическото адресиране".



Фиг. 38. (а) Оптична индикатриса на течен кристал в нематична фаза. (b) под действието на електрично поле, всички молекули се подреждат по посока на приложеното поле; (c) при облъчване със светлина фотопроводника генерира свободни зарядоносители (означени с "+"), ефективното поле в течнокристалния слой нараства и преориентира течнокристалните молекули.

Електро-оптичното контролиране на двулъчепречупването на течнокристалния слой е основният принцип на работа на светлинните модулатори. Това позволява пространствена модулация на амплитудата и фазата на падащата светлина и следователно, на изхода на устройството светлинния лъч придобива фазово отместване:

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_e - n_o) d \quad (30)$$

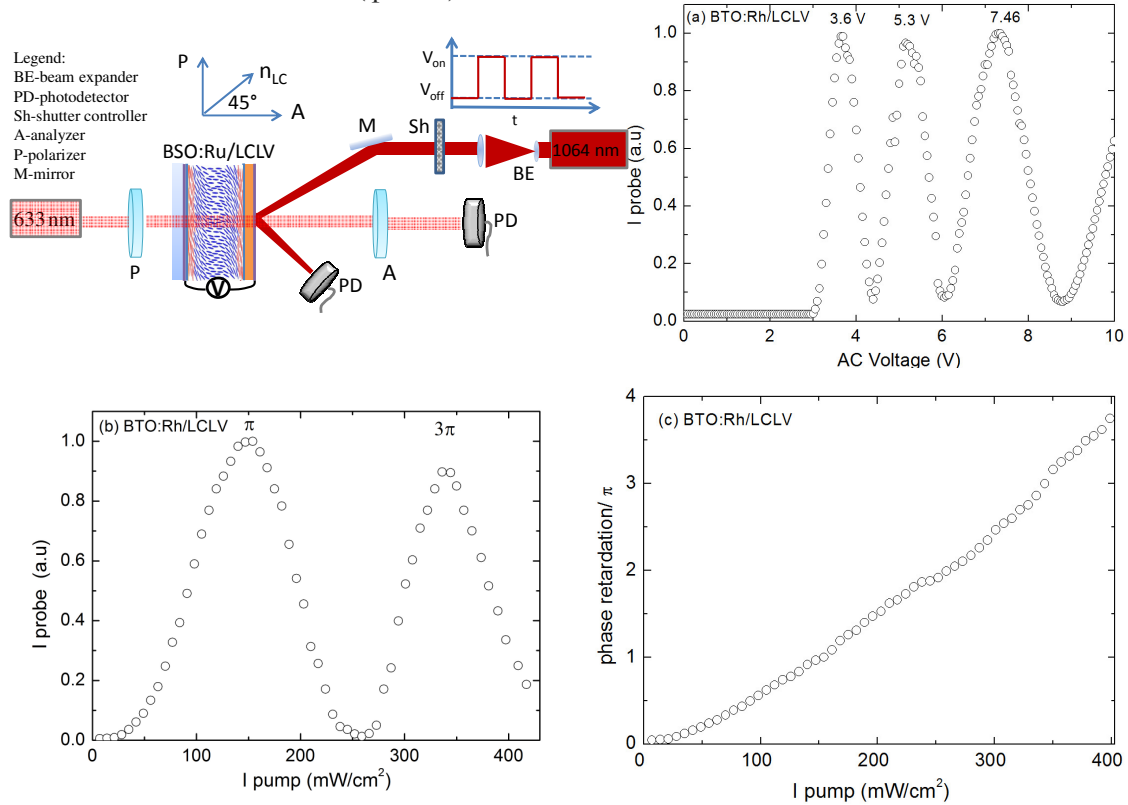
което е функция на приложеното напрежение и интензитета на светлината.

$$I = \frac{1}{2} \sin^2 \frac{\Phi}{2} = \frac{1}{2} \sin^2 \left[\frac{\pi(n_e - n_o)d}{\lambda} \right] \quad (31)$$

където $T = (I_{trans, probe} / I_{max of trans, probe})$, d е дебелината на течния кристал и $\Delta n = (n_e(I_p) - n_o)$ Φ е закъснението по фаза [57].

При пълно фазово отместване, ъгълът на преориентиране на течни-кристалните молекули може да варира от 0 до $\pi/2$, водейки до фазова разлика от няколко π .

Модулационните характеристики са измерени при поставяне на хибридна структура между двойка кръстосани поляризатори, като “директора” на течния кристал склучва ъгъл от 45° с оптичната ос (фиг.39).



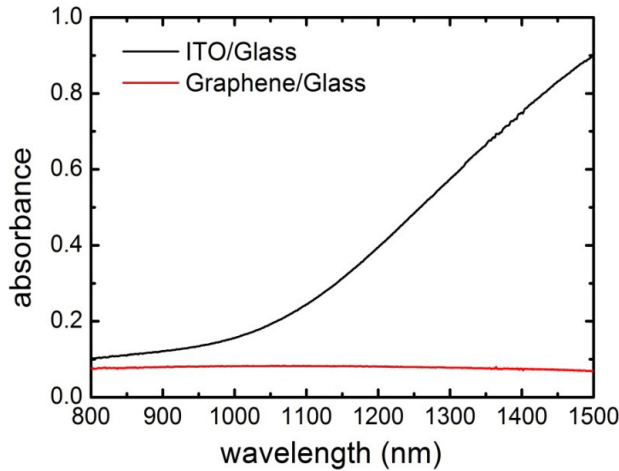
Фиг. 39. Схема за измерване на модулационните характеристики (a) V-T зависимост на BTO:Rh/LC устройство с ITO електроди (b) функция на интензитета на напоящата светлина при $U = 4.24V$ (c) забавяне по фаза

Фигура 39 (a) показва зависимост на промяната на интензитета на светлината от приложеното напрежение за BTO:Rh/LC/glass (ITO контакти) устройство. При облъчване на фотопроводимия кристал, той се държи като светлинно-контролиращ резистор-поради високата фотопроводимост, неговият импеданс намалява, което повишава напрежението в течен кристалния слой. Това спомага за преориентиране на LC молекули и поради силното двулъчепречупване на изхода на устройството, светлинния лъч претърпява фазова разлика Φ , която е функция на приложеното напрежение и интензитета на напоящия сноп I_p (фиг. 39(b)). Интензитетът на преминалия четящ сноп $I_{trans, probe}$ се променя с I_p при фиксирана стойност на напрежението (в случая $3.6 V_{r.m.s}$ съгласно фиг. 39(a)), като фазовата разлика $\Delta\Phi$ се изчислява по формулата [32]

$$\Delta\Phi(I_p) = \frac{2\pi d \Delta n(I_p)}{\lambda} = \sin^{-1} \sqrt{T(I_p)} \quad (32)$$

където $T = (I_{\text{transm. probe}} / I_{\text{max of transm. probe}})$, d – дебелина на течно кристалния слой и $\Delta n = (n_e(I_p) - n_0)$.

По време на пълният цикъл на фазата, ъгълът на преориентиране на течно-кристалните молекули варира от 0 до $\pi/2$, създавайки дефазироване от няколко π . Фиг. 39(с) показва зависимостта на закъснението по фаза от интензитетът на напompващия сноп I_p за първите 3π цикъла. В линейната част, Δn се променя пропорционално на I_p . Когато всички молекули са подредени по посока на областта на приложеното напрежение, това съответства на максимално $\Delta n = 0.24$, като отместването по фаза е 7.3π [A25].

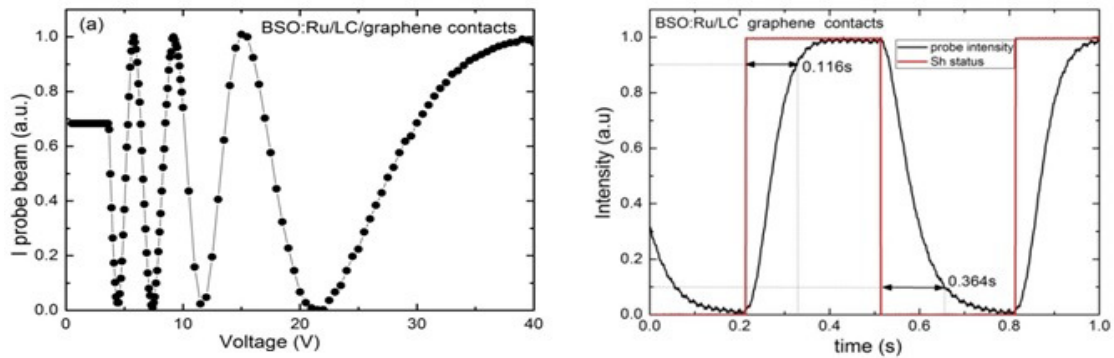


Фиг.40. Зависимост на абсорбцията от дължината на вълната за ITO/стъкло и графен/стъкло

Поради силното поглъщане на ITO покритието в инфрачервената област (фиг. 40), където разработваното устройство е чувствително, ITO слой е заменен с прозрачен и електропроводим слой от графен. Слоевете от графен са получени от нас по CVD метод върху Cu фолио и трансферирани върху подложки от стъкло и BSO:Ru.

Модулационните характеристики на разработените графенови устройства показват много висок оптичен контраст - фиг. 41 (a,b), като фазовата модулация от 8π е подобна на тази, измерена за устройствата с ITO електроди [A28].

Измереното време на отклик от 100 ms за BSO:Ru/LC устройството с графенови електроди е сравнимо с конвенционалните течно-кристални клетки.



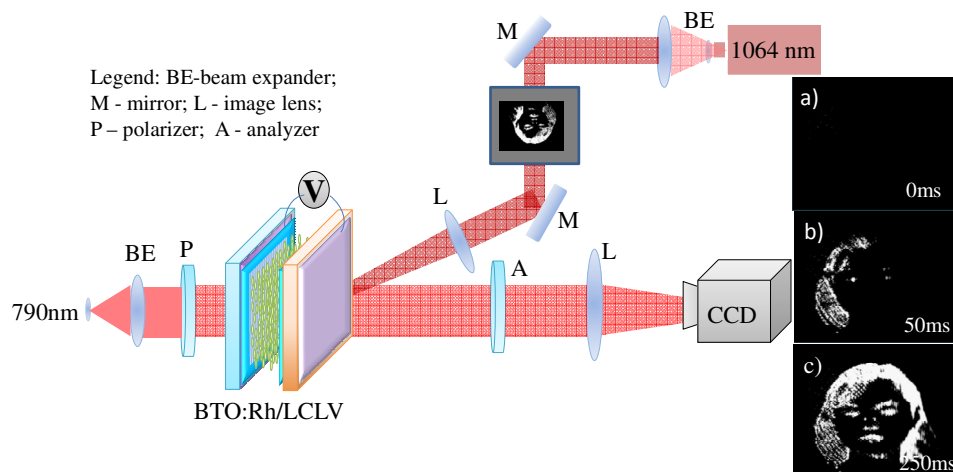
Фиг. 41. Модулационни характеристики на BSO:Ru/LC устройство с графен електроди (a) V-T зависимост и (b) време на отклик

При двувълново смесване, електро-оптично управляемите структури работят в Raman-Nath режим, тъй като дебелината на течния кристал е значително по малка от периода на решетката $d \ll \Lambda$ (тънка решетка). Измерен е коефициент на усилване $\Gamma = 1550 \text{ cm}^{-1}$ ($G=5$) при пространствената честота $\Lambda = 93 \text{ }\mu\text{m}$, която е една от най-високите стойности

докладвани до момента за хибридни структури [58-60] и надвишава на порядъци стойностите за обемни фоторефрактивни кристали, докладвани в литературата [3,6,7]. Независимо, че този тип геометрия дава високи стойности на дифракционна ефективност, има своите недостатъци, тъй като ъгълът на взаимодействие е ограничен до няколко градуса и това лимитира практическите приложения.

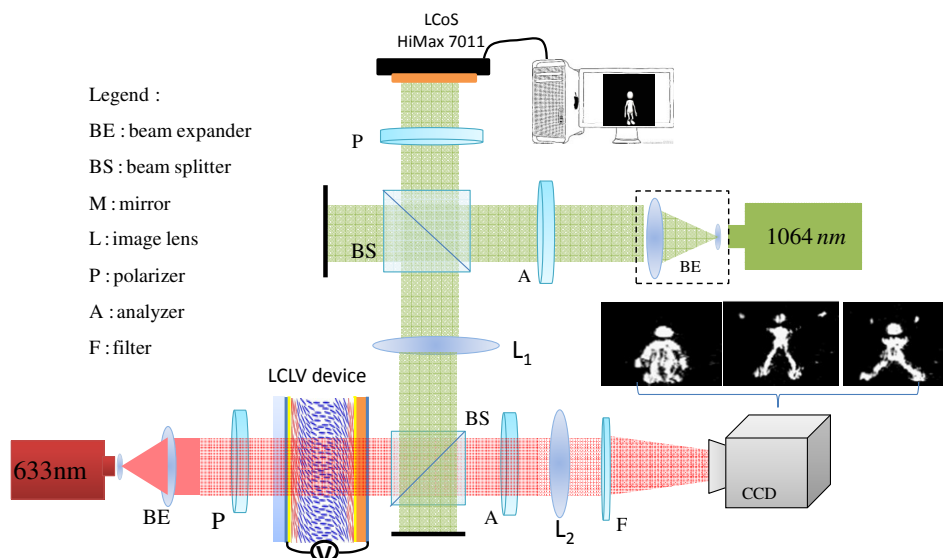
6.1.1. Електро-оптично управляеми устройства– обработка на изображения и видео демонстрация

Проследена е еволюцията във времето на изображение, прожектирано върху ВТО:Rh/LCLV с 1064 nm светлина. Фигури 42 (a, b, c) показват маска на изображение в началото на процеса на облъчване и след 50 ms и 250 ms, което доказва възможности за използване в динамичната обработка на изображения в близката инфрачервена област.



Фиг. 42. Експериментална установка за проследяване на изображение във времето през ВТО: Rh/LCLV устройство (a) 0 ms, (b) 50 ms and (c) 250 ms.

Демонстрирано е и видео, заснето на BSO:Ru/LCLV устройство с графенови контакти, прожектирано с помощта на LCoS (Liquid Crystal on Silicon) SLM модулатор. Експерименталната установка, както и снимки на няколко изображения, заснети в реално време от CCD камера са показани на фиг. 43, което показва, че BSO:Ru/LCLV устройството работи като пространствен модулатор на светлина [A28].



Фиг.43. Експериментална установка за прожектиране на филм през BSO:Ru/LCLV с графенови контакти.

От измерените стойности за времето за отклик, е изчислена скоростта на видео кадрите

$$f = \frac{1}{(\tau_r + \tau_f)/2} = \frac{1}{\tau_{av}} = 4.2 \text{ frame / s} \quad (33)$$

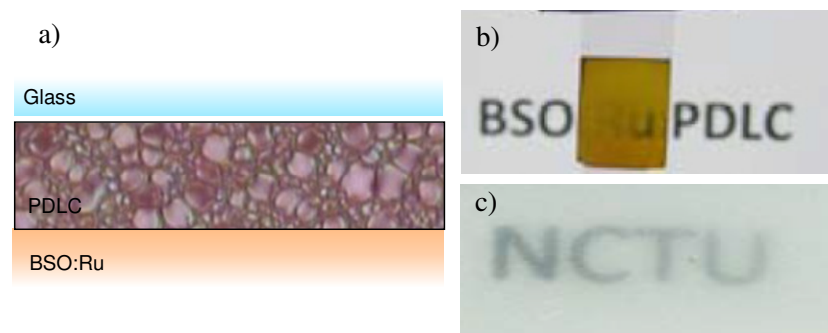
Демонстрациите показват възможностите за приложения на предложените устройства в инфрачервената област, където течно-кристалните молекули по принцип не са чувствителни.

6.2. Оптично управляеми хибридни устройства-структура

С цел да са в унисон с изискванията на съвременните дисплей технологии за суб-микронна разделителна способност и работа в широк пространствен диапазон, както и опростяване на предлаганите структури, са разработени изцяло оптично управляеми структури, състоящи се от фоторефрактивен кристал и полимерно диспергиран течен кристал (PDLC). Тези устройства са лесни и евтини за направа, без необходимост от проводящи слоеве, прилагане на външно напрежение, предварителна ориентация на течнокристалните молекули, както и използването на поляризатори - всички процеси се управляват само под действието на инфрачервена светлина.

На фиг. 44 е показана структура, състояща се от BSO:Ru, PDLC слой (10µm дебелина) и стъклена подложка. PDLC се състои от суб-микронни по размер течно-кристални капчици, произволно диспергирани в прозрачна полимерна матрица. В първоначално състояние PDLC са силно разсейващи, поради разликата в показателите на пречупване на полимера n_p и n_o и n_e на течно-кристалния слой. Превключват от състояние на силно разсейване на светлината до състояние на прозрачност, чрез прилагане на външно поле, което води до съвпадение на показателите на пречупване на течния кристал и полимера. Електрическото задвижване на PDLC изисква няколко V/µm, в зависимост от дебелината на слоя и големината на течно-кристалните капчици (10-100 V/µm).

Морфологията на фазовото разделяне на PDLC е наблюдавана с поляризиращ оптичен микроскоп при $T = 20^\circ\text{C}$, като средния диаметър на капчиците на течният кристал е около 7.3 µm. За сравнение е направена и референтна клетка, състояща се от стъкло/PDLC/стъкло, със същата дебелина на PDLC слоя, който е използван за направа на хибридната структура (фиг.44 (a,b,c)).



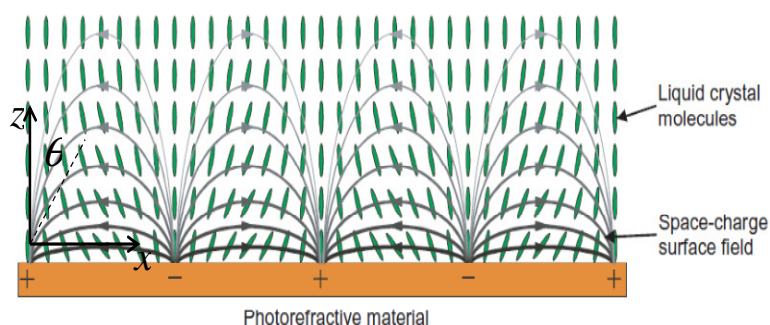
Фиг.44. (а) BSO:Ru/PDLC структура и фотографии на (b) хибридного устройство, (c) референтна клетка (стъкло/PDLC/стъкло) в непрозрачно състояние.

6.2.1. Фотоиндуцирано поле на пространствените заряди във фоторефрактивни материали

В този тип структури движеща сила за преориентиране на течнокристалните молекули е вътрешното поле на пространствените заряди, дължащо се на фоторефрактивния ефект (всички процеси се контролират само под действието на

светлина). Преразпределението на зарядоносителите и формирането на поле на пространствените заряди се предоставят от кристалната подложка, докато двулъчепречупването и оптичното усилване се дължат на течнокристалния слой .

Уникално предимство на т. нар. повърхностно активиран фоторефрактивен ефект е, че предлаганата хибридна структура е много опростена и дава възможност модулационните характеристики да се контролират само оптично, в широк спектрален диапазон. Още повече, този тип структури работят в режим на Bragg, при който дебелината на течния кристал е значително по-голяма от периода на решетката и интерференцията протича едновременно както във фоторефрактивната подложка, така и в течнокристалния слой. Така индуцираното периодично поле на пространствени заряди в подложката, може да бъде достатъчно силно, за да проникне в течния кристал и преориентира молекулите, което позволява хибридната структура да работи като дифракционна решетка (фиг. 45) [61].



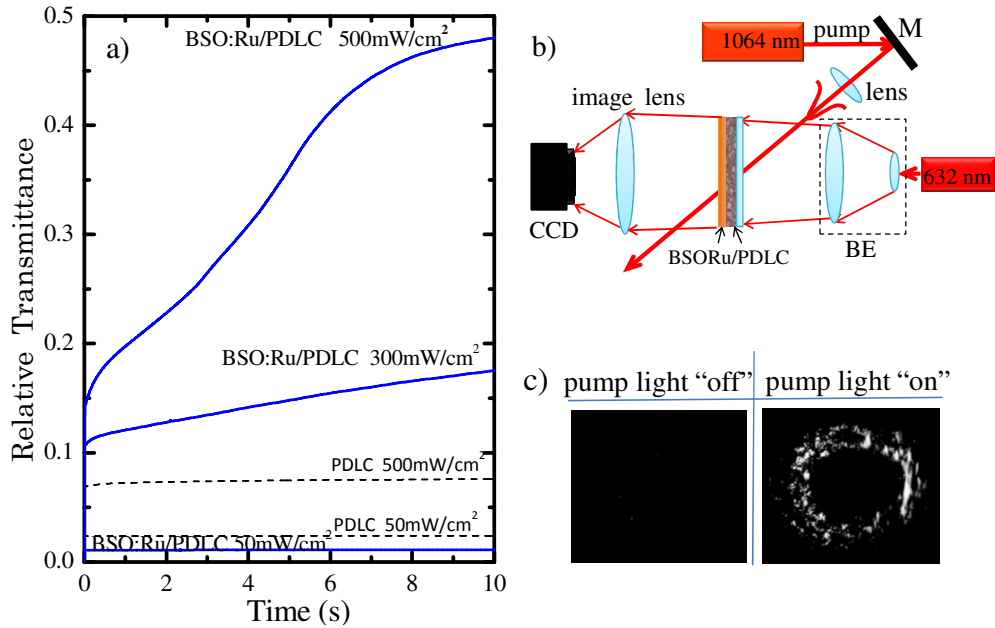
Фиг.45. Фотоиндуцираното поле на пространствените заряди във фоторефрактивния материал прониква в течния кристал и преориентира течнокристалните молекули, което позволява хибридната структура да работи като дифракционна решетка [61] .

За измерване на BSO:Ru/PDLC структурата е използван Гаусов лазерен сноп (1 mm) от диодно напompващ лазер на 1064 nm. Фигура 46 (a) показва зависимостта на относителната стойност на пропускането във времето. При нисък интензитет на облъчващата светлина, пропускането е ниско и не се променя с времето, тъй като хибридната структура разсейва светлината, поради разликата между показателите на пречупване на течния кристал и полимерно диспергираната матрица. При по-големи стойности (300 mW/cm^2), пропускането започва да нараства, което означава, че BSO:Ru/PDLC започва да реагира под действието на светлина. При достигане на прагова стойност от 500 mW/cm^2 , структурата е в прозрачно състояние. Същият тест е извършен и върху стъкло/PDLC/стъкло референтна проба, за която не се забелязват промени в стойностите на пропускането с времето –фиг.47(a).

Предполага се, че ефектът на промяна на първоначалното непрозрачно състояние в прозрачно такова се дължи на BSO:Ru кристал -поради високите стойности на поглъщане в ИЧ и високата фотопроводимост, се възбуждат зарядоносителите, които мигрират чрез дифузия и образуват нехомогенно разпределение. Влиянието на полето на пространствените заряди E_{sc} е проследено чрез мониторинг на Gaussian сноп през структурата, (фиг. 46 (b,c), когато ИЧ светлина е изключена или включена. BSO:Ru/PDLC става по-прозрачна в областта, където полето на пространствените заряди E_{sc} е по-силно [A26, B29].

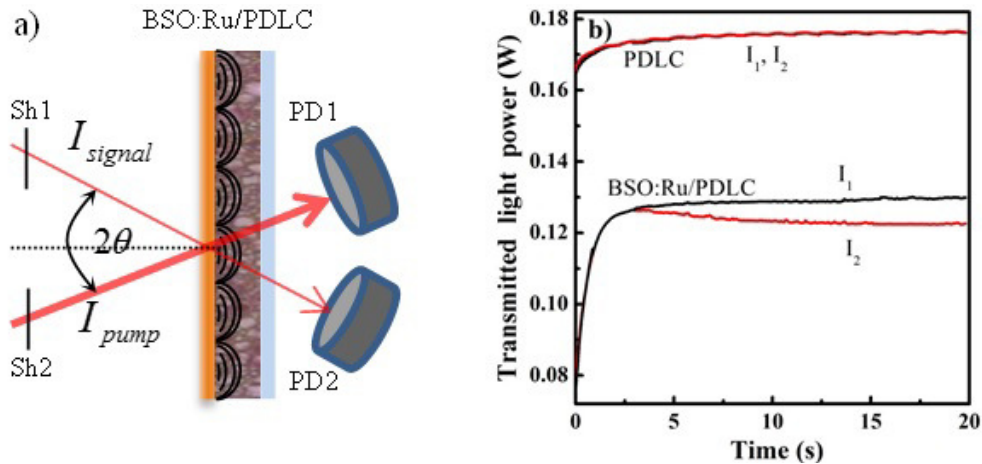
Благодарение на демонстрираната способност на E_{sc} да преориентира течнокристалните молекули, са проведени експерименти на дву-вълново смесване (фиг. 47). Фигура 47 (b) показва едновременното поведение на двата линейно поляризирани интерфериращи снопа, преминаващи през структурата (a)). След кратък интервал от време, BSO:Ru/PDLC става прозрачна и се наблюдава конструктивна и деструктивна

интерференция, което е индикация за 90° фазово отместване между двата снопа



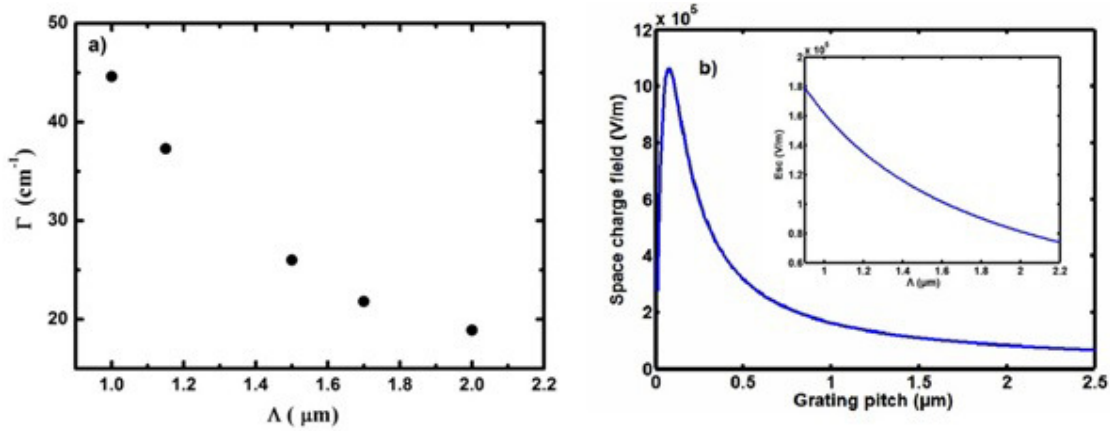
Фиг. 46 (а) Относителни стойности на пропускането при различни интензитети на 1064 nm. Непрекъснатата и прекъснатата линии отговарят за BSO:Ru/PDLC и стъкло/PDLC/стъкло, съответно (b) Експериментална установка на облъчване на BSO:Ru/PDLC с Gaussian лъч (c) Gaussian лъч преминал през BSO:Ru/PDLC при включена и изключена ИЧ светлина.

и наличието на фазова решетка, дължаща се на модулация на показателя на пречупване. За сравнение, не е наблюдавана никаква промяна в разпространението на двата интерфериращи снопа за стъкло/PDLC/стъкло референтна проба.



Фиг.47. (а) Схема на двувълново смесване и (b) поведение на интензитетите на двата интерфериращи снопа, преминаващи през BSO:Ru/PDLC структура и референтната проба.

Впоследствие, съотношението между двата снопа е оптимизирано до $I_1/I_2 = 1/50$, като пълния ъгъл на интерференция 2θ варира от 34° до 65° . По време на интерференцията, хибридната структура действа като динамична холографска решетка на Брег с период, много по-малък от дебелината на PDLC слоя. Коефициентът на усилване Γ е определен като отношение на маскимальната стойност на сигналния сноп към първоначалната стойност на сигналния сноп, чрез уравнението [57]:



Фиг. 48. (а) Експериментално измерени стойности за Γ (cm^{-1}) в зависимост от периода на решетката Λ (μm) и (б) теоретични симулации

$$\Gamma = 1/l \times \log_e(G), \text{ където } l \text{ е дебелина на PDLC слой.} \quad (34)$$

Фигури 48 (a,b) показват зависимостите на (а) измерените стойности за Γ (cm^{-1}) от периода на решетката Λ (μm) и (б) резултатите от теоретичните симулации. Както се вижда, коефициентът на усилване достига 45 cm^{-1} при $1 \mu\text{m}$ пространствена честота. Измерените стойности надвишават няколко пъти типичните стойности на обемни фоторефрактивни кристали от BSO и Ru-легирани BSO при 647 nm [7,23]. Също така измерихме коефициент на усилване от $\Gamma \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ за BSO:Ru кубичен кристал ($8 \times 8 \times 6 \text{ mm}^3$), при същите експериментални условия. Измерените от нас стойности за Γ са почти 3 пъти по-високи от тези, съобщени за други хибридни структури на основата на полупроводникови кристали от CdTe ($\Gamma \approx 16 \text{ cm}^{-1}$) или GaAs ($\Gamma \approx 18 \text{ cm}^{-1}$) в комбинация с течен кристал, чувствителни в близката инфрачервена област [62,63]. Ефектът при нас се дължи на по-голямата концентрация на Ru йони в BSO кристалната матрица, предоставящи достатъчно висока концентрация на зарядоносители [23].

В допълнение, изчислихме коефициентът на усилване за PDLC слой, предполагайки малка модулация на показателя на пречупване (около 1%) [64]

$$\Gamma = \frac{2\pi \times \Delta n}{\lambda \times \cos \theta} \quad (35)$$

където $\theta = 32.50^\circ$, а Δn е определен от разликата между средния показател на пречупване (n_{av}) на произволно ориентирани течни-кристални молекули в капките и ефективния показател на пречупване (n_o) за падащата (s - поляризирана) светлина, дадена от [63]

$$n_{av} = \frac{n_e + 2n_o}{3} \quad (36)$$

при малък индекс на модулация (около 1%) [3].

Замествайки $\Delta n = 1\% \times (n_{av} - n_o)$ в ур. (36), изчисленият $\Gamma \sim 38 \text{ cm}^{-1}$ е сходен с експерименталният резултат от 45 cm^{-1} . Също така пресметнахме индуцираното поле на пространствените заряди E_{sc} в BSO:Ru подложка, като предполагаме синусоидално разпределение на плътността на зарядите.

$$E_{sc} = \frac{iK \frac{k_B T}{q} \frac{I_1}{I_0}}{1 + \frac{K^2}{k_d^2} I_0} \quad (37)$$

$$\text{и} \quad k_d^2 = \frac{q^2}{\epsilon \cdot k_B T} \frac{N_A}{N_D} (N_D - N_A) \quad (38)$$

където $K = 2\pi/\Lambda$ е решетката но вълновия вектор; k_d -Debye wave number, $N_D = 6.1 \times 10^{23} \text{ (m}^{-3}\text{)}$ - плътност на донори; $T = 300\text{K}$, $N_A = 0.9 \times N_D$ - плътност на акцептори, K_B - константа на Болцман, q - заряд на електрона и $I_1/I_0 = 1$. Експериментално измерената стойност на праговото напрежение за PDLC е 20V (при 7.3 μm размер на капката), така че праговото електрично поле за PDLC е $E_{th(PDLC)} = 2 \times 10^6 \text{ (V/m)}$. Взимайки в предвид диелектричната константа $\epsilon = 56$ за BSO:Ru и $\epsilon = 4$ за PDLC, E_{sc} в BSO:Ru кристали е $E_{sc} = 2 \times 10^6 \times (4/56) = 1.25 \times 10^5 \text{ V/m}$. Симулираното поле E_{sc} за период на решетката от 1 μm до 2.2 μm е съвместимо с изискваното поле на пространствени заряди E_{sc} от $1.25 \times 10^5 \text{ V/m}$. Очевидно създаденото в BSO:Ru поле на пространствени заряди е достатъчно силно, за да проникне в PDLC слой и преориентира течнокристалните молекули вътре в капчиците (съответно модулира показателя на пречупване). Това е доказателство, че чрез легиране с Ru в BSO се генерира достатъчно висока плътност на заряди.

Теоретично симулирахме E_{sc} в зависимост от периода на решетката $\Lambda(\mu\text{m})$ (фиг. 48(b)). От параметрите за BSO:Ru кристали, изчислената Debye screening length е 0.08 μm . Вижда се, че областта на дифузия става доминираща и E_{sc} намалява с увеличаване на разстоянието на решетката от 1 μm до 2 μm . Тъй като усилването се контролира от E_{sc} , то следва поведението на E_{sc} , което намалява с увеличаването периода на решетка. В този аспект, ако хибридна структура е съставена от две кристални подложки (вместо кристал - стъкло), то продължителността на ефективното взаимодействие може да се увеличи и да се оптимизира проникването на E_{sc} по дълбочина.

Доколкото ни е известно, това е първата докладвана хибридна структура от PDLC комбиниран с неорганична подложка, при която всички процеси се контролират с инфрачервена светлина [A26, B29]. Предложената структура е лесна за направа (без изисквания за нанасяне на проводящи слоеве, прилагане на външно напрежение, предварителна ориентация на течнокристалните молекули, както и използването на поляризатори) - всички процеси се управляват само под действието на светлина. Освен това, тези структури позволяват да се реализират устройства, работещи в режим на Брак, което е трудно да бъде постигнато в подобни такива, използващи външно електрично поле (работещи като тънки дифракционни решетки).

Таблица 6. Сравнителни характеристики между двата типа устройства в зависимост от целта на приложение

тип светлинно устройство	задвижваща сила	отлагане на проводими слоеве	изискване за подравняване на LC молекули	небходимост от поляризатори	разделителна способност
електро-оптично управляемо	V_o външно	Да	Да	Да	Раман-Нат режим (само няколко градуса)
оптично управляемо	E_{sc} вътрешно	Не	Не	Не	Режим на Брег (суб-микронна разделителна способност)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ashkin, G. Boyd, J. Dziedzic, R. Smith, A. Ballman, J. Levinstein, K. Nassau, "Optically induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 ", *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72-74 (1966).
2. David D. Nolte, "*Photorefractive Effects and Materials*" (Ed.) Springer (2013).
3. P. Gunter and J. P. Huignard, eds., "*Photorefractive materials and their applications I*", Springer-Verlag, Berlin (1988).
4. L. Solymar, D. Webb, A. Grunnet-Jepsen. eds., "*The physics and applications of photorefractive materials*", Clarendon press, Oxford (1996).
5. H. J. Coufal, D. Psaltis and G. T. Sincerbox, eds., "*Holographic data storage*", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2000).
6. J. Frejlich, "*Photorefractive materials*", Wiley Interscience (2007).
7. P. Yeh, "*Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*", Wiley Intersc (1993).
8. L. Arizmendi, J. Cabrera and F. Agullo-Lopez, "Materials properties and photorefractive behavior of BSO family crystals", *Int. J. Optoelectronics* **7**, 149-180 (1992).
9. E. Fazio, A. Funto, F. Mariani, M. Bertolotti, V. Babin, V. Vlad, "*Soliton propagation in BSO crystals with strong optical activity*", IEEE Quantum Electronics (2000).
10. G. Caroen, M. Mori, M. R. R. Gesualdi, E. A. Liberti, E. Ferrara, and M. Muramatsu, "Mastication effort study using photorefractive holographic interferometry technique", *J. Biomechanics* **43**, 680-686 (2010).
11. M. R. R. Gesualdi, D. Soga, M. Muramatsu, "Surface contouring by phase-shifting real-time holography using photorefractive sillenite crystals", *Opt. & Laser Tech.* **39**, 98-104 (2007).
12. D. L. Steabler, "Holographic pattern fixing in electro-optic crystals", *Appl. Phys. B* **18**, 540-542 (1971).
13. F. Micheron and G. Bismuth, "Electrical control of fixation and erasure of holographic patterns in ferroelectric materials", *Appl. Phys. Lett.* **20**, 78-81 (1972).
14. K. Buse, A. Adibi and D. Psaltis, "Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals", *Nature* **393**, 665-668 (1999).
15. L. Sillen, *Arkiv Kemi. Min. Geol.* **12** (18) (1937).
16. S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, and C. Svensson, "Crystal structure and absolute piezoelectric d 14 coefficient in laevorotatory $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ " *J. Chem. Phys.* **71**, 788 (1979).
17. B. C. Grabmaier and R. Oberschmid, "Properties of Pure and Doped $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{12}$ and $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Crystals" *Phys. Status Solidi A* **96**, 199-210 (1986).
18. H. Marquet, M. Tapiero, J. C. Merle, J. P. Zielinger, and J. C. Launay, "Determination of the factors controlling the optical background absorption in nominally undoped and doped sillenites" *Opt. Mater.* **11**, 53-65 (1998).
19. J. S. McCullough, A. Harmon, J. J. Martin, J. J. Martin, M. T. Harris, и J. J. Larkin, "Low-temperature photochromic response of phosphorus-doped bismuth silicon oxide" *J. Appl. Phys.* **78**, 2010 (1995).
20. H. J. Reyher, U. Hellwig, and O. Thiemann, "Optically detected magnetic resonance of the bismuth-on-metal-site intrinsic defect in photorefractive sillenite crystals", *Phys. Rev. B* **47**, 5638 (1993).
21. B. Briat, H. J. Reyher, A. Hamri, N. G. Romanov, J. C. Launay, and F. Ramaz, "Magnetic circular dichroism and the optical detection of magnetic resonance for the Bi antisite defect in $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ " *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 6951 (1995).
22. B. Briat, V. G. Grachev, G. I. Malovichko, O. F. Schirmer, and M. Wöhlecke, in "*Photorefractive Materials and Their Applications*", edited by P. Günter and J. P. Huignard (Springer-Verlag, Berlin) **2**, 9-49 (2007).
23. F. Ramaz, L. Rakitina, M. Gospodinov and B. Briat, "Photorefractive and photochromic properties of ruthenium-doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ", *Optical Materials* **27**, 1547-1554 (2005).

24. O. F. Schirmer, "O⁻ bound small polarons in oxide materials" *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R667-R704, 691 (2006).
25. J. Glerup and H. Weihe, "Magnetic Susceptibility and EPR Spectra of M-Cyanobis [pentaamminechromium (III)] Perchlorate" *Acta Chem. Scand.* **45**, 444 (1991).
26. J. A. Baquedano, F. J. Lopez, and J. M. Cabrera, "EPR of nominally pure Bi₁₂SiO₂₀" *Solid State Commun.* **72**, 233 (1989).
27. J. R. Morton and K. F. Preston "Atomic parameters for paramagnetic resonance data", *J. Magn. Reson.* , **30**, 577 (1978).
28. W. Wardzynski and H. Szymczak, "The center of orthorhombic symmetry in chromium doped Bi₁₂GeO₂₀ and Bi₁₂SiO₂₀ single crystals" *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 887 (1984).
29. D. Bravo and F. J. Lopez, "The EPR technique as a tool for the understanding of laser systems.: The case of Cr³⁺ and Cr⁴⁺ ions in Bi₄Ge₃O₁₂" *Opt. Mater.* **13**, 141 (1999).
30. W. Wardzynski, T. Lukasiewicz, and J. Zmija, "Reversible photochromic effects in doped single crystals of bismuth germanium (Bi₁₂GeO₂₀) and bismuth silicon oxide (Bi₁₂SiO₂₀)" *Opt. Commun.* **30**, 203 (1979).
31. H. J. von Bardeleben, "The EPR characterisation of Czochralski grown Bi₁₂SiO₂₀ single crystals" *J. Phys. D* **16**, 29 (1983).
32. A. M. Darwish, R. Silz, R. Copeland, P. Venkateswarlu, J. Choi, R. Metzl, W.S. Wang, M. D. Aggarwal, A. Williams, "Photoinduced charge transfer in BSO:Cr³⁺ homegrown single crystal at room temperature during grating formation under Ar⁺ laser illumination in EPR experiment" *SPIE Proc.* **2849**, 67 (1996).
33. A. V. Egorysheva, V. I. Burkov, Yu. F. Kargin , A. Y. Vasil'ev, V. V. Volkov, V. M. Skorikov, "Spectroscopic Properties of Bi₁₂SiO₂₀ and Bi₁₂TiO₂₀ Crystals Doped with Mn, Mn + P, Cr + P, Cr + Ga, and Cr + Cu" *Inorg. Mater.* **37**, 817 (2001).
34. Bloom D., McKeever, "SWS trapping of photocarriers in Ga-doped Bi₁₂GeO₂₀ at 80 K", *Journal of Applied Physics* **77** (12) 6511-6520 (1995).
35. Riehemann S., Rickermann F., Volkov V., Egorysheva A. and Von Bally G., "Optical and photorefractive characterization of BTO crystals doped with Cd, Ca, Ga nad V", *Intern. J. Nonlinear Optical Physics & Materials* **6** 235-249 (1997).
36. Rjeily H. B., Ramaz F., Petrova D., Gospodinov M. and Briat B., "Absorption and MCD study of photochromism in Bi₁₂SiO₂₀ doped with 4d or 5d transition metal ions", *SPIE* **3178**, 169-172 (1997).
37. M. Pollak, "On the frequency dependence of conductivity in amorphous solids" *Phil. Mag.* **23**, 519 (1971).
38. Potera P., Piecuch A., "Color centers in Cu-doped Bi₁₂SiO₂₀ crystals", *Physica B-Condensed Matter* **387** (1-2) 392-395 (2007).
39. Burkov V. I., Egorysheva A. V., Kargin Y. F., Volkov V. V., "Spectroscopic and chiroptical properties of doped sillenite crystals Absorption and circular-dichroism spectra of Mn-doped Bi₁₂TiO₂₀", *Inorganic Materials* **32** (7) 762-766 (1996).
40. Kogelnik H., "Coupled wave theory for thick hologram gratings", *Bell Syst. Tech. J.* **48**, 2909-2947 (1969).
41. K. Buse and E. Kratzig, "Three-valence charge-transport model for explanation of the photorefractive effect" *Appl. Phys. B* **61**, 27 (1995).
42. A. A. Nechitailov, M. V. Krasin'kova, E. V. Mokrushina, A. A. Petrov, N. F. Kartenko, V. V. Prokof'ev "Impurity defects in Cr-doped Bi₁₂SiO₂₀ and Bi₁₂TiO₂₀ crystals" *Inorg. Mater.* **36**, 820-825 (2000).
43. A. Radoua, Delaye P., Pankrath R. and Roosen G., "Characterization of photorefractive BCT:Rh crystals at 1.06 μm by two-wave mixing" *J. Opt. A.* **5**, S477 (2003).
44. Frejlich, J., Montenegro, R., Inocente Junior, N. R., dos Santos, P. V., Launay, J. C., Longeaud, Ch., and Carvalho, J. F., "Phenomenological characterization of photoactive centers in Bi₁₂TiO₂₀ crystals" *J. Appl. Phys.* **101**, 043101 (2007).
45. Grabmaier B. C., "Crystal scintillators", *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS 31**, 372-376 (1984).

46. Lima A. F., Souza S. O. and Lalić M. V., "Electronic structure and optical absorption of the $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and the $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ scintillators in ultraviolet region: An ab initio study", *J. Appl. Phys.* **106**, 013715-7 (2009).
47. Kamada O., "Photorefractive effect in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ", *J. J. Appl. Phys.* **33**, 5449-5452 (1994).
48. Zaldo C., Moya E., Magana F., Kovacs L. and Polgar K., "Optically induced gratings in Fe- and Mn- doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *J. Appl. Phys.* **73**, 2114 -2121 (1993).
49. Bravo D. and Lopez F. J., "Identification of Cr^{3+} impurities in heavily Cr-doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *Solid State Comm.* **85**, 415-417 (1993).
50. Martin A., Bravo D., Dieguez E. and Lopez F. J., "Electron paramagnetic resonance of tetrahedral Fe^{3+} in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *Phys. Rev. B* **54**, 12915-12920 (1996).
51. D. Bravo, L. Arizmendi, M. Aguilar, F. J. Lopez, "An electron paramagnetic resonance study of Mn-doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ " *J. Phys. Cond. Matter.* **2**, 10123-10130 (1990).
52. A F Lima, S O Souza and M V Lalić, Electronic structure and optical absorption of the $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and the $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ scintillators in ultraviolet region: An ab initio study, *J. Appl. Phys.* **106**, 013715-7 (2009)
53. M. P. Georges, V. S. Scaufaire, and P. C. Lemare, "Compact and portable holographic camera using photorefractive crystals. Application in various metrological problems", *Appl. Phys. B* **72**, 761-765 (2001).
54. Raita E., Kobozev O., Kamshilin A. A. and Prokofiev V. V., "Fast photorefractive response in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ in the near infrared", *Opt. Lett.* **25**, 1261-1263 (2000).
55. A. Adibi, K. Buse, and D. Psaltis, "Two-center holographic recording", *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 584-601 (2001).
56. N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetskii, "Holographic storage in electro-optic crystals I. Steady state", *Ferroelectrics* **22** (1) 949–960 (1978).
57. P. Yeh and C. Gu, "*Optics of liquid crystal displays*", Wiley New Jersey (2010).
58. U. Bortolozzo, S. Residori and J. P. Huignard, "Beam coupling in photorefractive liquid crystal light valves", *J. Phys. D* **41**, 224007 (2008).
59. U. Bortolozzo, S. Residori, and J. P. Huignard, "Transmissive liquid crystal light-valve for near-infrared applications", *Appl. Opt.* **52**, E73 (2013).
60. M. J. Deer, "Determination of an Fe-doped KNbO_3 photorefractive hybrid", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 254107 (2006).
61. N. V. Tabiryan and C. Umeton, "Surface-activated photorefractivity and electro-optic phenomena in liquid crystals", *J. Opt. Soc. Am. B* **15**, 1912-1917 (1998).
62. Gvozдовskyy K., Shcherbin D., R. Evans and G. Cook, "Infrared sensitive liquid crystal photorefractive hybrid cell with semiconductor substrate", *Appl. Phys. B* **104**, 883-886 (2011).
63. R. R. Garcia and C. B. Rodriguez, "Enhancement of the Coupling Gain in GaAs-Liquid Crystal Hybrid Devices", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **561**, 68-73 (2012).
64. J. Li, G. Baird, Y. H. Lin, H. Ren and S. T. Wu, "Refractive-index matching between liquid crystals and photopolymers", *Journal of the Society for Information Display* **13/12**, 1017-1026 (2005).

Научни приноси

В дисертационния труд са обобщени резултати от изследвания на фоторефрактивни кристали, легирани с примеси на преходни метали, с цел оптимизиране на свойствата и параметрите им, основно в инфрачервената област от спектъра. На базата на подбрани образци са разработени и демонстрирани хибридни структури и устройства, откриващи потенциални възможности за направата на нелинейни оптични елементи, за анализ и обработка на изображения, в дисплей технологиите, както и за неразрушаващ контрол на биологични обекти в реално време.

1. По методите на EPR анализа са проведени първите директни изследвания на т.н. „дефектен Bi_M^{4+} център” в силнитни кристали, който обуславя фоторефрактивното поведение в тези материали. Изследван е ефектът на легиране и осветяване върху концентрацията на Bi_M^{4+} дефекти. Наблюдаваните анизотропни EPR спектри дават за първи път еднозначно доказателство, че Cr може да се включи в BSO кристала в Cr^{3+} валентно състояние на мястото на Si^{4+} йон в тетраедрална позиция. Установено е, че облъчването с УВ светлина силно намалява интензитета на EPR спектрите (намалява концентрацията на дефектите, свързани с Cr^{3+}), а при облъчване с 647 nm, интензитетът на линиите в спектъра се възстановява (отново се генерират Cr^{3+} дефекти). Това прави процеса на генериране на нива на захват напълно обратим и открива възможности за контрол на вида и концентрацията на дефектите, което пряко е свързано с използването на кристалите в конкретни приложения.

2. От проведените оптични измервания на BTO и BSO кристали, легирани с Ru и Rh, е установено, че чувствителността се отмества към инфрачервената област от спектъра, като оптичeskата абсорбция нараства с увеличаване концентрациите на легиращите примеси.

3. Установено е, че легиращите примеси като Ru, Rh и Cr в BSO кристали забавят кинетиката на рекомбинация на зарядоносителите и водят до повишаване на плътността на съответните центрове на захват, което се дължи на повишената оптична плътност. Показано е, че при възбуждане с високи интензитети, индуцираната абсорбция достига насищане, като бързата релаксация е доказателство за запълване на нивата.

4. Установено е, че големината на фотохромния ефект при легирани BGO кристали е пропорционална на плътността на запълнените уловки, като процесът е напълно обратим- образците възстановяват прозрачността си чрез последващо термично отгряване или осветяване с видима светлина.

Легираните с единични примеси (Ru, Rh, Fe, Mn и V) BGO кристали показват моноекспоненциално поведение при холографски запис, което предполага един вид доминиращи зарядоносители.

Двойно легираните (Ru+Mn, Fe+Mn и V+Co) BGO кристали показват значително по-сложно холографско поведение, характеризиращо се с бърз отклик, спад и последващо увеличение, като поведението е резултат от два процеса: (i) фоторефрактивен отклик с преходен характер (ii) и фотохромна решетка, възникнала почти едновременно с фоторефрактивната и развиваща се в конкуренция с нея. Показано е, че двойно легираните образци са подходящи среди за холографски запис и оптично фиксиране на информацията.

5. За първи път са определени показателите на пречупване за двулъчепречупващи кристали от бисмутов молибдат $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ във видимата област от спектъра.

6. За първи път е осъществен холографски запис в реално време в близката инфрачервена област в BSO:Ru и BTO:Rh кристали. Установено е, че Ru и Rh значително подобряват фоточувствителността и времето на отклик, като холографските параметри могат да бъдат променяни чрез контролиране валентните състояния на примесите и подходяща възбуждаща светлина. За Rh-легирани BTO е измерено време на отклик от 0.1s без предварително облъчване, а след облъчване времето на отклик достига до 0.02s, което е една от най-високите стойности, докладвани до момента в литературата.

Демонстриран е запис и възстановяване на изображение в Ru-легирани BSO кристали на 1064 nm.

7. Демонстрирано е оптично фиксиране на информация в Ru-легирани BSO чрез запис с две дължини на вълната. Осъществен е квази-постоянен запис на изображение, като е използвана светлина с нисък интензитет и без прилагане на външно електрическо поле. Предложен е теоретичен модел, предвиждащ съществуването на два вида центрове на захват, дължащи се на дълбоки и плитки уловки и е установено, че устойчивост на записаната холограма се достига при ниска скорост на термична генерация.

8. На основата на подбрани фоторефрактивни кристали са разработени хибридни устройства в комбинация с течни кристали (или PDLC), даващи възможност модулацията на показателя на пречупване да се контролира в динамичен режим: електро-оптично или само оптично.

В електро-оптично управляемите устройства, състоящи се от фотопроводим кристал-течен кристал и проводящ слой от ИТО или графен, електрооптичният контрол на двулъчепречупването на течния кристал позволява пространствена модулация на амплитудата и фазата на светлината, като на изхода на устройството тя придобива фазово отместване. За първи път, поради силното поглъщане на ИТО слоя в близката инфрачервена област от спектъра и ограничената наличност на индий в природата, същият е успешно заменен със слой от графен, осигуряващ много по-високи стойности на прозрачност и по-висока проводимост.

За първи път е демонстрирано опростено устройство (без необходимост от проводящи слоеве, предварителна ориентация на течнокристалните молекули, както и използване на поляризатори), състоящо се от PDLC слой и BSO:Ru подложка, позволяващо всички процеси да се управляват само под действието на ИЧ светлина. Експериментално е установено и изчислено теоретично, че фотоиндуцираното поле на пространствените заряди, създадено във фоторефрактивния кристал, е достатъчно силно за да премине в PDLC слоя и преориентира течнокристалните молекули. Записани са холографски решетки в режим на Bragg с висока пространствена честота, с най-високи до момента докладвани стойности на коефициентите на усилване, което открива нови възможности за приложения във фотониката.

А. Списък на публикациите по дисертацията

1. Ijaz Ahmad, **Vera Marinova**, Etienne Goovaerts, "High-frequency electron paramagnetic resonance of the hole trapped anti-site bismuth centre in the photorefractive bismuth sillenite crystals", *Phys. Rev. B* **79**, 033107 (2009). (IF = 3.736, брой цитати = 8)
2. Ahmad, **V. Marinova**, H. Vrielinck, F. Callens and E. Goovaerts, "A photosensitive Cr^{3+} center in photorefractive $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals co-doped with chromium and phosphorus", *J. Appl. Phys.* **109**, 083506 (2011). (IF = 2.183, брой цитати = 6)
3. **V. Marinova**, M. Veleva, D. Petrova, I. Kourmoulis, D. Papazoglou, A. Apostolidis, E. Vanidhis, N. Deliolanis, "Optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ single crystals doped with 4d and 5d transition elements", *J. Appl. Phys.* **89** (5) 2686-2689 (2001). (IF = 2.183, брой цитати = 16)
4. **V. Marinova**, Mei-Li Hsieh, Shiuan Huei Lin, Ken Yuh Hsu, "Effect of ruthenium doping on the optical and photorefractive properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals", *Opt. Comm.* **203** (3-6) 377-384 (2002). (IF = 1.449, брой цитати = 26)
5. **V. Marinova**, V. Sainov, Shiuan Huei Lin, Ken Yuh Hsu, "DC and AC Conductivity Measurements of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Photorefractive Crystals Doped with Ag, P, Cu and Cd", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (3B) 1860-1863 (2002). (IF = 1.127, брой цитати = 9)
6. **V. Marinova**, M. Veleva, D. Petrova, "The influence of annealing at different temperatures and atmospheres on the optical rotation of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals", *Optical Materials* **24** (3) 595-600 (2003). (IF = 1.981, брой цитати = 7)
7. **V. Marinova**, S. H. Lin, V. Sainov, M. Gospodinov, Ken Y. Hsu, "Light-induced properties of Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **5** (6) S500- S506 (2003). (IF = 1.742, брой цитати = 28)
8. **V. Marinova**, Shiuan Huei Lin, and Ken Yuh Hsu, "Photorefractive Properties Enhancement of Doped Bismuth Sillenite Crystals", *Optical Memory and Neural Networks* **20** (1) 7-22 (2011). (брой цитати = 1)
9. **V. Marinova**, E. Vlaikova and E. Goovaerts, "Light-induced relaxation dynamics in Rh-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals", *Journal of Physics: Conference Series* **558**, 012031 (2014).
10. **Vera Marinova**, Etienne Goovaerts, "Relaxation of light-induced absorption in Cr-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals", *Bulg. Chem. Commun.* **45**, 218-221 (2013). (IF = 0.343)
11. **Vera Marinova**, Ijaz Ahmad, Etienne Goovaerts, "Photoinduced absorption study of carrier dynamics in Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals after nanosecond laser pulse excitation", *J. Appl. Phys.* **107**, 113106 (2010). (IF = 2.183, брой цитати = 3)
12. S. H. Lin, **V. Marinova**, Y. C. Lin, D. Petrova, W. C. Chou and K. Y. Hsu, "Light-induced and holographic properties of ruthenium and manganese co-doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals", *J. Optics* **12**, 075601 (2010). (IF = 2.059)
13. **Vera Marinova**, Dimitrina Petrova, Shiuan Huei Lin, Mei-Li Hsieh and Ken Yuh Hsu, "The influence of Rh-doping on the light-induced properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **11**, 015201 (2009). (IF = 1.742, брой цитати = 2)
14. **V. Marinova**, D. Petrova, S. H. Lin and K.Y. Hsu, "Optical and holographic properties of Fe+Mn co-doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals", *Opt. Comm.* **281** (1) 37-43 (2008). (IF = 1.449, брой цитати = 8)
15. **V. Marinova**, S. H. Lin, and Ken Y. Hsu, "Light-induced properties of ruthenium-doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals", *J. Appl. Phys.* **98** (11) 113527 (2005). (IF = 2.183, брой цитати = 6)

16. **V. Marinova**, S. H. Lin, Mei-Li Hsieh, Ken Y. Hsu, M. Gospodinov, V. Sainov, "Optical and holographic properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals doped with ruthenium", *J. Mat. Sci. Mat. Elect.* **14** (10-12), 857-858 (2003) (IF=1.569, брой цитати = 6)
17. **V. Marinova**, Shiuan Huei Lin, Mei-Li Hsieh, M. M. Gospodinov, Ken Yuh Hsu, "Photochromic effect and holographic recording in V, Co and Co+V doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals", *Optical Memory & Neural Network* **11** (4) 211-218 (2002). (брой цитати = 1)
18. P. Petkova, **V. Marinova**, M. Veleva, T. Dimov and I. Iliev "Optical and magneto-optical properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ doped with aluminium and manganese" *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **9** (2), 278-281 (2007). (IF = 0.563)
19. D. Petrova, **V. Marinova**, R. C. Liu, S. H. Lin and K.Y. Hsu, "Characterization of doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals by light-induced absorption, electrical and photoelectrical measurements", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **9** (2) 282-285 (2007). (IF = 0.563)
20. P. Petkova, **V. Marinova**, T. Dimov, I. Iliev and M. Gospodinov, "Magneto-optical effect in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals doped with vanadium", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **7** (1) 439-442 (2005). (IF = 0.563, брой цитати = 1)
21. **V. Marinova**, M. Veleva, "Refractive index and transmission spectra of monoclinic $\text{Bi}_3(\text{MoO}_4)_3$ single crystals", *Optical Materials* **19** (3) 329-333 (2002), (IF = 1.981, брой цитати = 35)
22. **V. Marinova**, Shiuan Huei Lin, and Ken Yuh Hsu, "Near Infrared Holography in Ruthenium Doped Bismuth Sillenite Crystals", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* **15**, 012030 (2010).
23. **V. Marinova**, Ren Chung Liu, Shiuan Huei Lin, and Ken Yuh Hsu, "Real time holography in ruthenium doped bismuth sillenite crystals at 1064 nm", *Optics Letters* **36** (11) 1981-1983 (2011). (IF = 3.292, брой цитати = 6)
24. **V. Marinova**, Ren Chung Liu, Shiuan Huei Lin, and Ken Yuh Hsu, "Quasi-nonvolatile storage in Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals by two-wavelength holography", *Optics Express* **20** (18) 19628–19634 (2012). (IF = 3.488)
25. **V. Marinova**, Ren Chung Liu, Shiuan Huei Lin Ming-Syuan Chen, Yi Hsin Lin and Ken Yuh Hsu, "Near infrared properties of Rh-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals for photonic applications", *Optics Letters* **38** (4) 495-497 (2013). (IF = 3.292, брой цитати = 2)
26. Ren Chung Liu, **Vera Marinova**, Shiuan Huei Lin, Ming Syuan Chen, Yi Hsin Lin and Ken Yuh Hsu, "Near infrared sensitive photorefractive device using PDLC and BSO:Ru hybrid structure", *Optics Letters* **39** (11) 3320 (2014). (IF = 3.292)
27. **Vera Marinova**, Ren Chung Liu, Shiuan Huei Lin, Yi Hsin Lin and Ken Yuh Hsu, "Rh-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ photorefractive crystals and their applications in near infrared sensitive light valve devices", *Asian Journal of Physics*, Special Issue on Recent Progress on Photonics-invited, *Guest Editors: Francis T S Yu and Suganda Jutamulia* **24** (2) 275-282 (2015).
28. **Vera Marinova**, Ren Chung Liu, Yi-Chun Lai, Ming Syuan Chen, Shiuan Huei Lin, Yi Hsin Lin, Peichen Yu, Gou-Chung Chi, and Ken Yuh Hsu, "Near infrared light-valve device with graphene-based electrodes", *Optics Express* (2015) submitted.

В. Публикации, отпечатани в сборници на SPIE (IF =0.20):

29. **V. Marinova**, R. C. Liu, M. S. Chen, Shiuan Huei Lin, Yi Hsin Lin and Ken Yuh Hsu, "All optically controlled light valve assembled by photorefractive crystal and PDLC hybrid structure", Proc. SPIE v.**9508**, doi: 10.1117/12.2178985 (2015)
30. **Vera Marinova**, Ken Yuh Hsu, Shiuan Huei Lin, Ren Chung Liu and Yi Hsin Lin, "Ruthenium and Rhodium doped sillenite crystals: holographic properties and applications at near-infrared spectral range", Proc. SPIE, v. **8776**, 877605-1-6, DOI: 10.1117/12.2017292 (2013)
31. Shiuan Huei Lin, **V. Marinova** and Ken Yuh Hsu, "Real time holography in ruthenium doped bismuth sillenite crystals at 1064 nm", Proc. SPIE, v.**8120**, 81200I (2011)- invited paper
32. P. Petkova, **V. Marinova**, I. Iliev, T. Dimov, S. H. Lin and K. Y. Hsu, "Optical, magneto-optical and holographic study of transition doped elements in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals", Proc. SPIE, v.**6252**, p.139-143 (2006). (брой цитати = 1)
33. S. Piquette, **V. Marinova**, S. H. Lin, M. Gospodinov, K. Y. Hsu, "Light-induced absorption of Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals", Proc. SPIE, v.**5260**, 238-245 (2003). (брой цитати = 1)
34. **V. Marinova**, S. H. Lin, M. Gospodinov, K. Y. Hsu, "Light-induced properties of doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystals", Proc. SPIE v.**5206**, pp.7-13 (2003).
35. **V. Marinova**, V. Sainov, "Electrical and transport characteristics of doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ photorefractive single crystals", Proc. SPIE, v.**4430**, pp. 483-487 (2001).

Book chapter:

Vera Marinova, Shiuan Huei Lin and Ken Yuh Hsu, "Photorefractive Effect and its applications at near infrared spectral range", Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering EEE- invited (in final preparation, due date 3 November 2015)

С. Публикации, отпечатани в сборници на OSA TOPS :

1. **V. Marinova**, Shiuan Huei Lin, Mei-Li Hsieh, Ren Liu and Ken Yuh Hsu, "Ruthenium doping in bismuth sillenite crystals for dynamic holographic applications", *OSA TOPS Photorefractive Materials, Effects and Devices, Control of Light and Matter*, p. 180-181, June (2009) (брой цитати = 3)
2. I. Ahmad, **V. Marinova** and E. Goovaerts, "Photosensitive trigonal Cr^{3+} center in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ co-doped with chromium and phosphorous investigated by high frequency electron paramagnetic resonance", *OSA TOPS Photorefractive Materials, Effects and Devices, Control of Light and Matter*, p. 178-179, June (2009) (брой цитати = 3)
3. **V. Marinova**, I. Ahmad, and E. Goovaerts, "Relaxation dynamics of charge carriers in bismuth sillenite crystals studied by laser pulse excitation", *OSA TOPS Photorefractive Materials, Effects and Devices, Control of Light and Matter*, p.172-173, June (2009)
4. V. Marinova, S. H. Lin and K. Y. Hsu, " Light-induced and holographic properties of Fe, Mn and Fe+Mn doubly doped $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystals", *OSA TOPS Photorefractive Effects, Materials and Devices* v. **89**, p. 215, Hainan, China, July 19-23 (2005).

5. **V. Marinova**, S. H. Lin, K. Y. Hsu, "Near infrared holographic recording in Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals", *OSA TOPS Photorefractive Effects, Materials and Devices* v. **87**, pp.138-143 (2003).

D. Публикации, отпечатани в пълен текст в сборници от конференции:

1. **Vera Marinova**, Ren Chun Liu, Shiuan Huei Lin, Yi Hsin Lin and Ken Yuh Hsu, "Near infrared controlled light valve using PDLC and BSO:Ru substrate", *Optics Photonics Design & Fabrication Technical Digest* ISBN:978-4-86348-399-6, p. 89-90, Itabashi, Tokyo, Japan, 12-14 Feb (2014)
2. Ren-Chung Liu, **Vera Marinova**, Shiuan-Huei Lin, Ken-Yuh Hsu, "Near Infrared Sensitive Organic-Inorganic Hybrid Device", *Optics 2014 (2 pages) Proc. Optics and Photonics, Taiwan* (2014)
3. **Vera Marinova**, Ren Chung Liu, Ming-Syuan Chen, Shiuan Huei Lin, Yi Hsin Lin, and Ken Yuh Hsu, "All-optically controlled light valve based on Ru-doped BSO and PDLC hybrid structure", *Optics 2014 (2 pages), Proc. Optics and Photonics, Taiwan* (2014)
4. **V. Marinova**, Ren Chung Liu, Ming-Syuan Chen, Shiuan Huei Lin, Yi Hsin Lin, and Ken Yuh Hsu, "Organic/inorganic hybrid devices for near infrared applications", *Optics 2013 (2 pages), Proc. Optics and Photonics, Taiwan, (2013)*
5. Ren Chung Liu, Ming-Syuan Chen, **Vera Marinova**, Shiuan Huei Lin, Yi Hsin Lin, and Ken Yuh Hsu, "Beam coupling in a hybrid structure based on near infrared sensitive $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystal", *Optics 2013 (2 pages), Proc. Optics and Photonics, Taiwan, (2013)*
6. **Vera Marinova**, Ren Chung Liu, Shiuan Huei Lin, Hung Chun Lin, Yi Hsin Lin, and Ken Y. Hsu, "Rh-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals - near infrared properties and applications", *International Workshop on Holography and Related Technologies, Conference Digest* p. 29-30 (2012)
7. Ren Chung Liu, **Vera Marinova**, Shiuan Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Two-wavelength holography in Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals", *International Workshop on Holography and Related Technologies, Conference Digest*, p. 95-96 (2012)
8. **Vera Marinova**, Ren Chung Liu, Shiuan Huei Lin, Hung Chun Lin, Yi Hsin Lin, and Ken Y. Hsu, "Effect of platinum group doping metals on the near-infrared properties of sillenite crystals", *Proc. Optics & Photonics Taiwan, OPTIC 2012*, 3 pages (2012)
9. Ren Chung Liu, **Vera Marinova**, Shiuan Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Two-wavelength holography in Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals", *Proc. Optics & Photonics Taiwan, International Conference OPTIC 2012*, (3 pages) (2012)
10. **Vera Marinova**, "Photorefractive materials and their application in holographic information processing", *Proc. International Photonics Conference* (3 pages), Taiwan (2011)- invited paper
11. Ren Chung Liu, Yi Sheng Wu, **Vera Marinova**, Shiuan Huei Lin, Ken Yuh Hsu, "Two-wavelength holographic recording in Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals", *Proc. International Photonics Conference*, (3 pages), Taiwan (2011)
12. Yi Sheng Wu, Ren Chung Liu, **Vera Marinova**, Shiuan Huei Lin, Ken Yuh Hsu, "Holographic properties of Rh-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ at near infrared spectral range", *Proc. International Photonics Conference*, (3 pages), Taiwan (2011)
13. **Vera Marinova**, "Photorefractive materials for photonics applications", *Proc. International Conference on Optics and Photonics Taiwan*, p.TBA-1-3 (2010)
14. Ren-Chung Liu, **Vera Marinova**, Shiuan-Huei Lin and Ken Y. Hsu, "Ruthenium addition in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals for dynamic holographic applications at the near infrared

- region”, *Proc. International Conference on Optics and Photonics Taiwan*, p.OPT4-O-01-3 (2010)
- 15. V. Marinova**, Shiuan Huei Lin, and Ken Yuh Hsu, “Real-Time Holography in Ruthenium Doped Bismuth Sillenite Crystals at Near-Infrared Spectral Range”, *OSA Technical Digest*, p. NTuC12 (2010)
 - 16. V. Marinova**, V. Sainov, Ren Liu, Shiuan Huei Lin and Ken Yuh Hsu, “Ruthenium addition in $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystals for dynamic holographic applications”, *Proc. International Conf. Optics and Photonics in Taiwan*, 3 pages, 4-6 Dec. (2008)
 - 17. V. Marinova**, S. H. Lin, S. Piquette, M. Gospodinov, K. Y. Hsu, “Light-induced infrared absorption in Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals”, *CLEO Pacific Rim 2003, Proceedings v.2*, p. 428 (2003).
 - 18. V. Marinova**, S. H. Lin, S. Piquette, V. Sainov, K. Y. Hsu, “Light-induced properties of Cr and Ru-doped $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ crystals”, *CLEO Pacific Rim 2003, Proceedings v.1*, p.138 (2003). (2003).