

В. Д. АНЦЫГИН, В. А. ГУСЕВ,
А. П. ЕЛИСЕЕВ, П. Е. КОТЛЯР, А. А. РАСТОРГУЕВ
(Новосибирск)

ФОТО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Кристаллы кислородных соединений висмута со структурой силленита (пространственная группа $I 23$) $\text{Bi}_{12}\text{ЭO}_{20}$, где Э — Ge, Si, Ti, обладают ценными электрооптическими, пьезоэлектрическими, магнетооптическими свойствами, что сделало их чрезвычайно важными для электроники материалами. В частности, использование их в системах пространственно-временной модуляции света (ПВМС) послужило поводом для выполнения этого исследования.

Настоящая работа посвящена изучению спектральных и термических характеристик люминесценции с целью определения энергетического спектра дефектов и выяснения особенностей электронных процессов в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

Образцы вырезались из булы, выращенных из расплава методом Чохральского. Обычный размер образцов составлял $5 \times 5 \times 1$ мм, большая плоскость параллельна (100). Измерения спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводились на спектрометре СДЛ-1 при возбуждении светом ксеноновой лампы ДКСШ-1000М через монохроматор МДР-2 с дополнительной монохроматизацией стеклянными светофильтрами. Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) измерялись с помощью установки на базе монохроматора СДЛ-1 и источника ДКСШ-1000М. Выделение полосы свечения осуществлялось светофильтрами. Регистрация светового сигнала во всех случаях производилась в режиме постоянного тока с использованием охлажденных ФЭУ-79 и ФЭУ-83. Спектры СВЛ нормированы на распределение фотонов в падающем пучке по энергиям с помощью радиационного термозлемента РТН-IV. Спектры ФЛ скорректированы на аппаратную функцию оптической системы. Большинство измерений проводилось в диапазоне 80—450 К в азотном вакуумном криостате с кварцевыми окнами, температура регулировалась автоматически по заданной программе. Спектры оптического пропускания были получены на спектрометре ДФС-12 по однолучевой схеме, в каждом случае для двух пластинок толщиной 100 и 200 мкм. Расчет коэффициентов поглощения в зависимости от длины волны проводился на ЭВМ ЕС-1010 аналогично [1] с поправкой на отражение.

Основная работа проведена с промышленными образцами $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, не подвергавшимися специальному легированию. Измерены также некоторые характеристики для монокристаллов германата висмута: 1) отожженных в течение 2 ч в вакууме при 760°C, 2) легированных алюминием (металл напылялся на поверхность, затем кристалл прогревался).

Полученные спектры ФЛ для монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ имеют вид, подобный описанному в [1, 2], однако после коррекции на чувствительность оптической системы становится очевидным более сложный их характер: пики наблюдаются при 700, 860 нм и плечо — при $\lambda \geq 950$ нм. В отожженных кристаллах ФЛ описанного типа (80 К) переходит с повышением температуры в свечение со спектром, приведенным на рис. 1 (кривая 2). При 300 К основной пик имеет максимум при 590 нм, дополнительные — при 430 и 620 нм.

Спектры возбуждения для полос 700, 860—950 нм (80 К) оказываются практически идентичными и состоят из широкой полосы при 430 нм и узкой асимметричной полосы с максимумом при 369 нм (80 К), который с понижением температуры до 4,2 К смещается к 365 нм*. Относительно малая полуширина узкого пика (до 0,09 эВ при 4,2—80 К) и близость его к краю собственного поглощения германата висмута (рис. 2, в) позволяют вслед за авторами [1, 2] предположить его экситонную природу.

Что касается полосы 430 нм, то она хорошо коррелирует с наблюдавшимся нами в германате висмута (см. рис. 2) и ранее в [1—4] плечом у края собственного поглощения при 370—500 нм, а также с широким пиком фотопроводимости (ФП) с максимумом при 430—440 нм при 80 К [1].

В работе [5] сообщается, что обсуждаемая система, наблюдаемая по поглощению и ФП изоморфного $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, нечувствительна к кислороду при выращивании кристаллов (в диапазоне парциальных давлений $2 \cdot 10^{-1}$ — $3 \cdot 10^{-6}$ атм) и исчезает при добавлении в расплав большого количества алюминия, однако

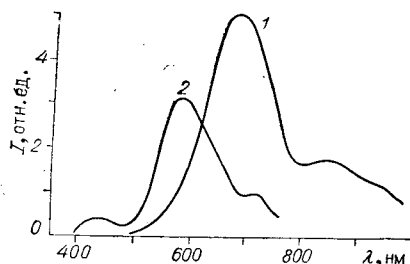


Рис. 1. Спектры ФЛ для $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при возбуждении светом с $\lambda = 369$ нм, полученные до (кривая 1, 80 К) и после (кривая 2, 300 К) отжига.

* То же происходит с краем собственного поглощения германата висмута.

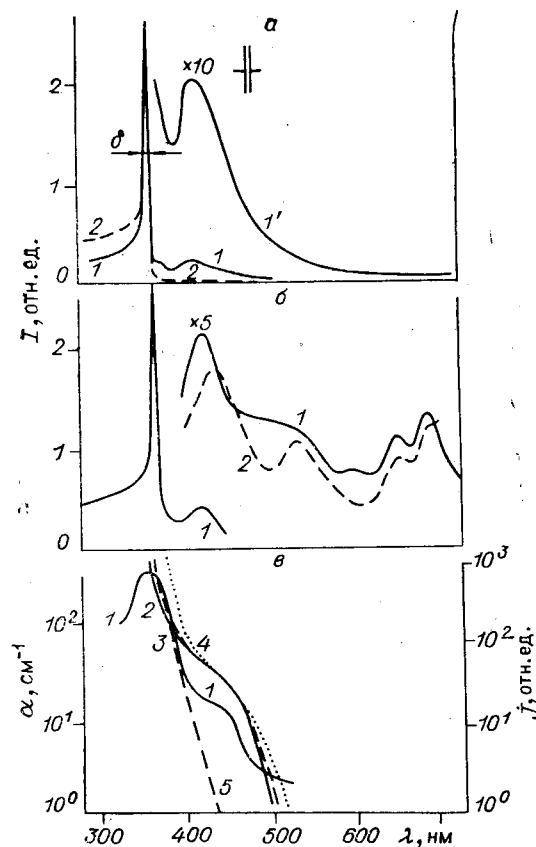


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ, полученные при 80 К до (кривая 1) и после (кривая 2) легирования алюминием — а; спектры возбуждения ФЛ для отожженного образца при 80 (кривая 1) и 300 К (2) — б; кривая 1 — спектр ФЛ для $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ при 80 К [1]; 2—4 — спектры оптического поглощения при 4,2 80 и 300 К соответственно; 5 — то же для образца, легированного алюминием (80 К) — в.

добавление небольшого количества фосфора в расплав с большим содержанием алюминия приводит к восстанавливанию полосы. Из общности структуры следует ожидать аналогичного поведения и для германата висмута. По крайней мере, дополнительное подтверждением связи полос 430 нм в СВЛ и поглощении является одновременное их исчезновение в образцах германата висмута, легированных алюминием (см. рис. 2. а, в).

На основании рентгеновских исследований [6] установлено, что фактор заполнения решеточных мест Ge в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ составляет $0,91 \pm 0,08$, что позволило авторам [1] предположительно связать систему 430 нм с проявлением вакансионных комплексов с уровнем, локализованным на 2,6 эВ ниже дна зоны проводимости. При возбуждении кристалла светом из этой полосы происходит ионизация локального центра. Часть электронов при этом локализуется на центрах захвата (ЦЗ), что в дальнейшем при нагревании кристалла приводит к термолюминесценции (ТЛ).

Кривые ТЛ регистрировались со скоростью нагревания 0,4—0,5 град/с в спектральных диапазонах, соответствующих разным полосам ФЛ (рис. 3). При обзорных записях обнаружены четыре основных пика ТЛ (1—4 в таблице), но почти все они оказались неэлементарными. Так, при варьировании условий (длины волны и интенсивности возбуждения, частичного термического обесчечивания и т. д.) было установлено, что пик 1 состоит, по крайней мере, из трех более узких пиков ТЛ. Результаты оценки параметров ЦЗ для $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ по «частному» методу Луцка [7] приведены в таблице. Анализ симметрии пиков позволяет использовать формулы для кинетики первого порядка. Для сравнения приведены энергии термической активации ЦЗ, рассчитанные по используемому в [2] более грубому методу $E_a = 26 kT_m$. Заметим, что пики ТЛ для германата и силиката висмута расположены примерно в одних диапазонах температур и могут быть обусловлены одними и теми же дефектами.

Мы подобрали светофильтры, позволяющие выделять два спектральных диапазона свечения, характерных для ФЛ (см. рис. 1, кривая 1): 600—700 нм (красное

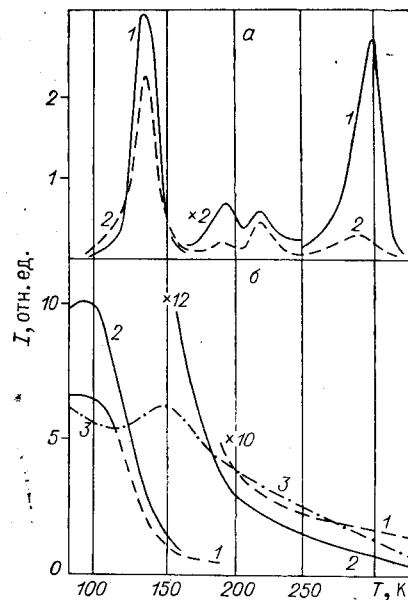


Рис. 3. Кривые ТЛ, полученные с помощью ФЭУ-83 через ИКС-6 (кривая 1) и СЭС-25+КС-10 (2).

Возбуждение светом СВЛ-120А через СЭС-21 в течение 10 мин — а; температурная зависимость ФЛ при возбуждении 315 нм (кривая 1), 369 нм (2) и 430 нм (3). Зависимости аналогичны для красного и ИК-свечений ФЛ — б.

Параметры электронных центров захвата в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Номер п/п	T_{max} , К	$\sigma_{\text{max}} = \sigma/2$, К	$E_T = 26kT_{\text{max}}$ [1], эВ	E_T Луц. [7], эВ	ω_0 [7], с ⁻¹	Фильтр
1	127	3,0	0,28	0,46	—	ИКС-6
	137	3,0	0,31	0,54	—	»
	142	4,5	0,32	0,38	$5 \cdot 10^{12}$	»
2	190	10,5	0,42	0,30	$4 \cdot 10^6$	ИКС-6
3	222	10,5	0,49	0,40	$6 \cdot 10^8$	СЭС-25
4	301	10,0	0,66	0,77	$2 \cdot 10^{11}$	ИКС-6

Примечание. Символ E_T — энергия термической активации ЦЗ, ω_0 — частотный фактор, T_{max} — температура максимума пика ТЛ, σ_{max} — полуширина, σ — ширина пика ТЛ.

свечение) и 800—1200 нм (ИК). Последовательная регистрация свечения ТЛ в этих диапазонах показала, что, хотя освобождение электронов из ЦЗ разной глубины в наших случаях приводит как к красному, так и к ИК-свечению, отношение $I_{\text{кр}}/I_{\text{ИК}}$ варьируется в достаточно широких пределах для разных пиков ТЛ. Как показано в [2], для силиката висмута с аналогичными спектральными характеристиками ФЛ возможно чисто ИК-свечение ТЛ для всех ЦЗ.

Уместно отметить, что в принципе в германате и силикате висмута не исключена возможность экситонного свечения ФЛ со спектром, изображенным на рис. 1 (кривая 1). Действительно, в ЦГК, для которых наиболее детально изучены электронные процессы, известны случаи, когда коэффициенты трансформации излучения

$$\mu = E_{\text{погл}}^{\text{max}} / E_{\text{изл}}^{\text{max}}$$

на экситонах достигали значительных величин (например, для кубически и аксиально релаксированных экситонов μ составляет 1,7 в КГ [8]). Однако германат висмута характеризуется существенно меньшей степенью ионности связей, и следует ожидать значений μ , более близких к единице. Эти соображения, а также возможность раздельного проявления красной и ИК-полос и сам факт возбуждения этого свечения в процессе ТЛ позволяют отказаться от экситонного механизма свечения и сделать вывод о наличии в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ нескольких (по крайней мере, двух) типов различных по природе центров люминесценции.

Возможное объяснение наблюдаемой нами «цветности» пиков ТЛ заключается в генетически близком (парном) пространственном расположении центров захвата 2,4 (см. таблицу) к центрам люминесценции, ответственным за ИК-свечение, тогда как в остальных случаях следует предположить распределение ЦЗ по отношению к центрам люминесценции, более близкое к хаотическому.

Представляет интерес температурная зависимость интенсивности ФЛ. В [1] показано, что свечение 950 нм может возбуждаться как в экситонной полосе, так и в полосе с максимумом 550 нм. Из различия температурных зависимостей красного свечения при возбуждении в экситонной полосе (типичный активационный закон с $Q \sim 0,1$ эВ) и ИК-свечения (более слабая зависимость от температуры, характер $I_{\text{ФЛ}}(T)$ аналогичен $i_{\text{ФП}}(T)$) делается вывод о прямом возбуждении ИК-люминесценции светом 550 нм и определено положение уровня основного состояния центра ИК-люминесценции относительно края зоны проводимости (1,3 эВ).

Нами были изучены температурные зависимости для свечения 600—700 и 800—1200 нм при трех различных длинах волны возбуждающего света: 315, 369, 430 нм. Ожидалось, что эти случаи соответствуют разным механизмам возбуждения кристаллов:

- возбуждение за краем собственного поглощения, приводящее к генерации электроно-дырочных пар (315 нм);
- экситонное возбуждение (369 нм);
- активаторное возбуждение, приводящее к генерации свободных носителей заряда одного знака — электронов [1] (430 нм).

Основные результаты заключаются в следующем: на кривых $I_{\text{ФЛ}}(T)$, приведенных на рис. 3, б, можно выделить две компоненты ФЛ с различной зависимостью интенсивности от температуры при близком спектральном составе свечения:

1) ФЛ, сильно зависящая от температуры и затухающая уже при 180 К, возбуждается только светом с $\lambda = 369, 315$ нм и составляет 90% от суммарной интенсивности ФЛ при 80 К;

2) ФЛ с более слабой зависимостью возбуждается в чистом виде светом с $\lambda \sim 430$ нм; при возбуждении 369, 315 нм может быть выделена только при $T > 180$ К; полностью исчезает при 350—400 К.

Одинаковый характер температурного тушения ФЛ (см. п. 1) в различных полосах свечения (т. е. при рекомбинации на центрах разной природы) и возможность возбуждения только в экситонной полосе и при больших энергиях фотонов позволяют связать ФЛ (см. п. 1) с процессами «гибели» экситонов, которые генерируются при поглощении света в кристалле и способствуют передаче возбуждения центрам люминесценции.

Количественный анализ кривой тушения показывает, что зависимость $I_{\text{ФЛ}}(T)$ может быть хорошо описана формулой Мотта. В координатах $\lg[(I_0/I)-1]$ от T^{-1} зависимость оказывается линейной и можно вычислить энергию активации и постоянную тушения $s = \tau_0 d_0$, где τ_0 — время жизни экситона, d_0 — частотный фактор вероятности безызлучательных переходов: $d = d_0 \exp(-Q/kT)$. Для германата висмута $Q = 0,15$ эВ, $s = 1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Предполагая $d_0 \sim 10^{10} - 10^{12} \text{ с}^{-1}$, получаем для времени жизни значение $\tau_0 \sim 10^{-7} - 10^{-9} \text{ с}$. Из оптических данных о крае собственного поглощения и положении экситонной полосы в СВЛ можно судить о возможной энергии оптической ионизации экситонов $E_{\text{экс}} \sim 0,1 - 0,2$ эВ. Таким образом, наблюдаемое температурное тушение может соответствовать термической ионизации экситонов, хотя не исключена возможность и безызлучательной аннигиляции.

Из сходства температурных зависимостей ФЛ при возбуждении 315, 369 нм видно, что коротковолновый хвост пика 369 нм в СВЛ, расположенный за краем собственного поглощения германата висмута, также на 90% определяется поглощением экситонов, которые в дальнейшем релаксируют до нижайшего состояния с характерной энергией температурного тушения $Q = 0,15$ эВ. При возбуждении 315 нм часть электронов проводимости (также и дырок) может генерироваться в процессе распада нерелаксированных экситонов в результате интерференции экситонных и межзонных переходов [9].

При активаторном возбуждении 430 нм регистрируется только компонента (см. п. 2), причем это возбуждение приводит также и к генерации свободных носителей заряда (см. рис. 2, в), заполнению ЦЗ (см. рис. 3, а). Таким образом, наиболее вероятно, что возбуждение ФЛ в данном случае осуществляется по механизму переноса заряда, а температурная зависимость ФЛ (см. п. 2) определяется зависимостью фототока от температуры. Грубо она может быть аппроксимирована экспонентой с $Q \sim 0,05$ эВ. Если судить по диапазону $T > 180 \text{ К}$, то компонента ФЛ (см. п. 2) практически не меняется по характеру при переходе от активаторного к межзонному возбуждению. По-видимому, основной вклад в проводимость и при возбуждении за краем собственного поглощения обеспечивается носителями заряда одного знака — электронами, как это следует из экспериментов по продольному отклику на импульсное световое возбуждение [1]. Возможной причиной этого является большая эффективная масса дырки по сравнению с электронной.

Обычно на фоне компоненты (см. п. 2) в $I_{\text{ФЛ}}(T)$ вырисовывается пик с $T_{\text{max}} 140 - 160 \text{ К}$. Обращает на себя внимание тот факт, что эта температура с учетом разницы в скоростях нагревания при регистрации $I_{\text{ФЛ}}(T)$ и ТЛ соответствует положению наиболее интенсивного пика ТЛ (см. рис. 3, а). Отношение $I_{\text{п}}/I_{\text{ф}}$ варьируется в зависимости от концентрации ЦЗ. В ряде случаев наблюдаются и другие пики ТЛ (например, 220, 300 К).

Появление пиков на $I_{\text{ФЛ}}(T)$, $i_{\text{ФП}}(T)$ объяснимо в терминах разгорания ФЛ и ФП вследствие увеличения времени жизни электронов в зоне проводимости в области пика ТЛ, когда имеет место интенсивный и многократный обмен электронами между состояниями зоны и ЦЗ. Эффект наблюдается при регистрации ФЛ как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения образца. Такая зависимость типична для случая рекомбинационной люминесценции в кристаллофосфорах, к числу которых можно отнести и германат висмута, и вряд ли требует присутствия дырочных центров [1].

Как видно из рис. 2, на спектрах СВЛ для неотожженных образцов вообще отсутствует пик 550 нм при том же спектре ФЛ, что и в [1, 2]. Этот пик авторы [1] связывают с прямым возбуждением центра ИК люминесценции. Наши данные позволяют утверждать, что пик 550 нм в СВЛ обусловлен дефектами, не имеющими непосредственного отношения к данному центру люминесценции. Что касается наблюдаемых полос ФЛ, то их, по-видимому, следует связать с запрещенными переходами между уровнями (основным и метастабильным возбужденным), расположенными внутри запрещенной зоны, тогда как возбужденные состояния, переход на которые разрешен, должны быть расположены выше дна зоны проводимости и в наших экспериментах не проявляются. Вопрос о местонахождении уровней центров люминесценции, таким образом, остается открытым. Наблюдаемое температурное тушение ФЛ, как отмечено, не связано с внутрицентровыми процессами.

Примечательно, что отжиг кристаллов германата висмута и его легирование, например, алюминием могут привести к появлению новых дефектов: центров люминесценции (см. рис. 1, кривая 2), центров захвата различной глубины, очувствляющих центров (см. рис. 2, б). Таким образом, многие виды обработки кристаллов влияют на спектральные и, по-видимому, кинетические характеристики материалов и соответствующих приборов. Эти вопросы изучаются и будут рассмотрены в дальнейшем.

Авторы считают своим долгом выразить признательность В. К. Малиновскому за постоянное внимание к работе и плодотворные обсуждения полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hou S. L., Lauer R. B., Aldrich R. E. Transport processes of photoinduced carriers in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, p. 2652.
2. Lauer R. B. Thermally stimulated currents and luminescence in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, p. 2147.
3. Sprague R. A. Effect of bulk carriers on PROM sensitivity.— J. Appl. Phys., 1975, vol. 46, p. 1673.
4. Douglas G. G., Zitter R. N. Processes of photoinduced carriers in Bismuth Germanium Oxide ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$).— J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, p. 2133.
5. Aldrich R. E., Hou S. L., Harwill M. L. Electrical and optical properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, p. 493.
6. Abrahams S. C., Jamieson P. B., Bernstein J. L. Crystal structure of piezoelectric Bismuth Germanium Oxide, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 4034.
7. Луцик Ч. Б. Исследование центров захвата в щелочно-галогенных кристаллофосфорах.— Труды ИФ АН ЭССР, 1955, т. 3, с. 3.
8. Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Луцик Ч. Б., Соовик Т. А. Экситонные процессы в ШГР.— Труды ИФ АН ЭССР, 1969, т. 36, с. 3.
9. Луцик Ч. Б., Гиндина Р. И., Луцик Н. Е. и др. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в кристаллах NaBr .— Труды ИФ АН СССР, 1975, т. 44, с. 3.

Поступило в редакцию
19 июня 1979 г.

УДК 537.311.33

О. А. ГУДАЕВ

(Новосибирск)

О ТИПЕ ОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В КРИСТАЛЛАХ ГЕРМАНАТА ВИСМУТА

Кристаллы германата висмута $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ нашли широкое применение в оптоэлектронике. В связи с этим выполнен ряд работ по исследованию переноса заряда в них [1—9], однако результаты разных авторов во многом противоречат друг другу. Это относится как к величине проводимости кристалла в темноте, которая колеблется от 10^{-14} [1—3] до 10^{-10} $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [4, 5], так и к типу и концентрации ловушечных центров, контролирующих перенос заряда. Большие разногласия вызывает вопрос о типе основных носителей и механизме переноса заряда. В работах [1—6] авторы пришли к выводу, что в темноте основным является p -тип проводимости, а на свету n -тип; авторы [7, 8] считают, что перенос заряда осуществляется по прыжковому механизму. В работе [9] авторы полагают, что они наблюдали токи, ограниченные пространственным зарядом (ТОПЗ) как на свету, так и в темноте. Трудности, возникающие при определении знака основных носителей, связаны с малыми величинами концентрации свободных носителей и дрейфовой подвижности, что не позволяет воспользоваться традиционными холловскими методами.

В данном сообщении показано, что перенос заряда в кристаллах германата висмута осуществляется электронами как на свету, так и в темноте, а концентрация свободных дырок пренебрежимо мала. Имеющиеся в литературе [1—9] экспериментальные результаты согласуются с данными представлениями. Неверная их трактовка в ряде случаев, на наш взгляд, связана с неправильным учетом условий на границе электрод — германат висмута.

При исследовании явлений, связанных с переносом заряда в высокоомных кристаллах, важную роль играют условия у контактов. Для того чтобы изучать объемные свойства $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, необходимо было изготовить омические контакты к кристаллам. С этой целью нами использовался метод электронного контакта [10] (рис. 1). Электронный луч с энергией 0,5—1 кэВ проникает в поверхностный слой кристалла и создает в нем резервуар электронов, обеспечивающий необходимый при данном напряжении ток, протекающий через образец. Потенциал поверхности фиксируется при помощи коллекторной сетки. Такая методика позволяет не только создавать омический контакт к диэлектрику, но и исследовать природу основных носителей в нем. Действительно, в приповерхностном «протреливаемом» слое первичные электроны образуют резервуар как электронов, так и дырок. Прикладывая к нижнему металлическому электроду напряжение нужного знака, можно вводить в «непротреливаемый» объем носители либо одного, либо другого типа.