

Природа уровней во многих случаях до конца не выяснена. Необходимо отметить высокий уровень структурного несовершенства материалов. Видимо, это обстоятельство и определяет тот набор локализованных состояний, который имеет место в кристаллах BGO и BSO без специально введенных легирующих добавок, и слабую чувствительность этих материалов к введению малых количеств примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пространственные модуляторы света/Под ред. С. Б. Гуревича. Л.: Наука, 1977.
2. 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, N 6, p. 2652—2658.
3. 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, N 5, p. 2147—2149.
4. Быковский Ю. А. и др. Фотоэлектрические свойства $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— ФТП, 1978, т. 12, вып. 10.
5. Гудаев О. А., Дегиненко В. А., Малиновский В. К. Энергетический спектр и природа глубоких уровней в кристаллах германата висмута.— ФТТ, т. 23, вып. 1.
6. Анцыгин В. Д. и др. Фото- и термолюминесценция $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— Автометрия, 1980, № 1, с. 102—106.
7. Гусев В. А., Елисеев А. М. Фотолюминесценция $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— Автометрия, 1981, № 5.
8. Елисеев А. П., Надолинный В. А., Гусев В. А. Вакансионные центры в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ (R=Si, Ti, Ge).— В кн.: Тез. докл. Междунар. конф. «Дефекты в диэлектрических кристаллах». Рига: Зинатне, 1981.
9. Гудаев О. А., Косцов Э. Г., Малиновский В. К. Инжектирующий контакт к широкозонным диэлектрикам.— Автометрия, 1978, № 1.
10. Анцыгин В. Д., Гудаев О. А., Малиновский В. К. Нелинейный фотоотклик в структурах М ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$)М.— Автометрия, 1980, № 1.
11. Гудаев О. А. О типе основных носителей в кристаллах германата висмута.— Автометрия, 1980, № 1.
12. Futro A. T., Lukasiewicz T., Zmija J. Circular Birefringence in Bismuth Germanium Oxide ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$).— Phys. Stat. Sol. (a), 1976, vol. 37, p. K75.
13. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966.
14. Wardzynski W., Lukasiewicz T., Zmija J. Reversible Photochromic Effects in Doped Single Crystals of Bismuth Germanium ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) and Bismuth Silicon Oxide ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$).— Opt. Comm., 1979, vol. 30, N 2, p. 203—205.
15. Peltier M., Micheron F. Volume Hologram Recording and Charge Transfer Process in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— J. Appl. Phys., 1977, vol. 48, N 9, p. 3683—3690.
16. Кизель В. А. и др. О гидротропии кристаллов типа силлениит.— Опт. и спектр., 1973, т. 34, вып. 6.
17. Abrachams 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, N 10, p. 4034—4041.
18. Efendiev Sh. M., Bagiev V. E., Zeinally A. Ch., Skorikov V. M. Optical Transition in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— Phys. Stat. Sol. (a), 1978, vol. 50, p. 14.
19. Реза А. А., Сенулене Д. Б., Беляев В. А., Леонов Е. И. Оптические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— Письма в ЖТФ, 1979, т. 5, вып. 8.
20. Панченко Т. В., Кудзин А. Ю., Трусева Н. А. Термостимулированные токи в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— ФТТ, 1980, т. 22, вып. 6.
21. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.

Поступила в редакцию 26 марта 1981 г.

УДК 535.37+535.377 : 621.315.592

В. А. ГУСЕВ, А. П. ЕЛИСЕЕВ
(Новосибирск)

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

Возможность технического применения германата висмута $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ вызывает интерес к его физическим свойствам. Многие из них, в частности оптические, определяются локальными центрами, уровни которых

расположены в запрещенной зоне кристалла. Одним из наиболее чувствительных методов для изучения локальных центров и особенностей их проявления в электронных процессах, как известно, является фотолюминесценция (ФЛ).

В первых работах, посвященных изучению ФЛ германата висмута [1, 2], сообщается о двух полосах с максимумами при 640 нм (1,95 эВ) и 950 нм (1,30 эВ), наблюдаемых при температуре $T = 80$ К. Свечение с $\lambda_{\max} = 640, 950$ нм эффективно возбуждается в узкой полосе $\lambda_{\max} = 369$ нм (80 К) у края собственного поглощения кристалла, тогда как ФЛ с $\lambda = 950$ нм возбуждается, кроме того, светом с $\lambda \sim 550$ нм ($\sim 2,20$ эВ)*. В работе [3] обнаружены полосы ФЛ при 700 нм (1,77 эВ)** и 850—950 нм (1,46—1,30 эВ), возбуждаемые в узкой полосе 369 нм, а также в полосе 420—450 нм (2,95—2,75 эВ), которая хорошо коррелирует с «плечом» у края собственного поглощения в спектрах оптического поглощения и фотопроводимости (ФП). Анализ спектральных и температурных характеристик свечения позволил выделить два механизма возбуждения — экситонный при $\lambda < 380$ нм и электронный (с переносом заряда) при $\lambda < 500$ нм. Изучен вклад каждого из них в процесс возбуждения ФЛ [1—3]. В [4] наблюдалась также полоса ФЛ ($\lambda \sim 540 - 550$ нм, 2,25—2,30 эВ) при комнатной температуре, переходящая с понижением температуры в одиночную полосу при 640 нм. Легирование кристаллов ионами Fe, Mn, Gd уменьшает интенсивность ФЛ, в случае Mn отмечается смещение полосы ФЛ от 1,95 эВ (0,02% Mn) к 2,05 эВ (0,5% Mn).

В настоящей работе продолжено изучение спектрального состава ФЛ и спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, а также влияния различного рода термообработок и легирования алюминием на ФЛ. Измерения проводились на серийных самоактивированных монокристаллах размером $5 \times 5 \times 1$ мм³, которые вырезались из булы, выращенной методом Чохральского из расплава окислов стехиометрического состава. По данным спектрального анализа содержание примесей Fe, Cu, Al, Mg, Pb составляло не более 10^{-4} вес.%, Ti, Si — не более 10^{-3} и 10^{-2} вес.% соответственно; наличия Sb, Tl, Ag, W, As, Cr, Ga, Ni, Be, Mo, V, Se в пределах до 10^{-5} вес.% не обнаружено. Для изменения стехиометрического состава кристаллов по кислороду образцы подвергались отжигу при разных температурах (до 1000 К) в вакууме или атмосфере кислорода аналогично [5]. Легирование алюминием проводилось путем нанесения пленки металла вакуумным напылением на поверхность кристалла с последующим вакуумным отжигом. Для восстановления стехиометрии кристалла по кислороду дополнительно проводился отжиг образцов до 1000 К в атмосфере кислорода. Специальная проверка показала, что легирование затрагивает лишь приповерхностную часть кристалла и соответствующее свечение исчезает после снятия слоя в несколько микрон и последующей полировки. Некоторые кристаллы подвергались рентгеновскому (1 ч, БСВ 2 W, 50 кВ, 40 мА) или γ (⁶⁰Co, 2 Мрад)-облучению.

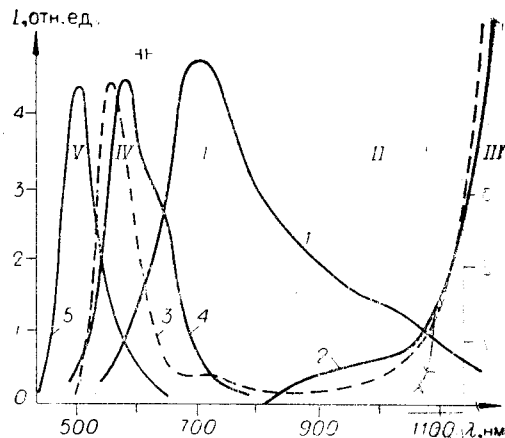
Спектральные характеристики ФЛ в диапазоне 80—500 К измерялись на установках, описанных в [3]. Свечение регистрировалось под углом 90° к направлению возбуждающего света. В ряде случаев для регистрации спектральных характеристик послесвечения (ПСВ) использовался двухдисковый флюороскоп Беккереля, измерения проводились в геометрии «на просвет», задержка составляла $5 \cdot 10^{-3}$ с. Все приведенные спектры ФЛ нормированы на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры, СВЛ — на постоянное число квантов падающего на кристалл возбуждающего света.

* Запись спектра возбуждения ФЛ в непрерывном режиме в [1, 2] сделать не удалось.

** Отличие в положении полос связано с нормировкой спектров в [3].

Рис. 1. Спектры ФЛ $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ для исходного кристалла (возбуждение 365 Нг (1), 546 Нг (2)), отожженно в вакууме до 880 К (4) и легированного алюминием (5) (возбуждение 436 Нг).

Спектры 1—3 получены при 80 К, 4, 5 — при 300 К.



Анализ [1—3] показал, что основные полосы в СВЛ удачно совпадают с линиями ртутного спектра, и поэтому для получения спектров ФЛ обычно использовалась лампа ДРШ-250 со светосильным конденсором из комплекта спектрометра СДЛ-1, линии выделялись набором стеклянных светофильтров. В методическом плане излучение ФЛ при пониженных температурах и $\lambda_{\text{возб}} < 500$ нм затруднялось фотохромным эффектом [6]. Однако спектр дополнительного поглощения является достаточно слабым, и потемнение кристаллов не сказывалось существенно на спектре ФЛ, хотя и вызывало некоторое перераспределение в относительной интенсивности полос и общее ослабление ФЛ из-за реабсорбции излучения, а также характерные переходные процессы, обусловленные перезарядкой центров люминесценции, центров захвата. Люминесценция, как правило, измерялась после выхода интенсивности свечения на стационарное значение через 2—5 мин после начала возбуждения.

Полученные в диапазоне 300—1200 нм спектры ФЛ приведены на рис. 1. Можно выделить по крайней мере пять систем (I—V), проявляющихся независимо при разных условиях возбуждения и обусловленных, по-видимому, различными дефектами. Рассмотрим более детально каждую из них. В исходных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ наблюдаются системы I—III.

I. Одинокрая полоса с максимумом при 700 нм (1,77 эВ) доминирует в спектре ФЛ при возбуждении 365 Нг, $T = 80$ К.

II. Широкая, достаточно слабая полоса в диапазоне 850—1000 нм (1,25—1,45 эВ), присутствующая, как правило, в виде плеча у систем I, III, что затрудняет детальное изучение ее характеристик.

III. Интенсивная ИК-полоса при $\lambda > 1100$ нм ($h\nu < 1,10$ эВ), вершину которой не удалось зарегистрировать даже с охлажденным ФЭУ-83; чувствительным до 1200 нм. Системы I—III обнаружены нами во всех без исключения кристаллах (в том числе $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$), выращенных в различных организациях.

IV. Отжиг кристаллов германата висмута в вакууме до температур выше 570 К приводит к появлению новой системы полос в ФЛ (IV), которая состоит, по крайней мере, из трех полос с максимумами: полосы при 560 нм (2,22 эВ), доминирующей при 80 К; полосы при 590 нм (2,10 эВ), доминирующей при комнатной температуре в ФЛ, а также полосы при 640—650 нм (1,95 эВ), присутствующей в виде плеча при 300 К. Интенсивность IV монотонно растет по мере повышения температуры изохронного отжига образца, причем максимальная, достигавшаяся интенсивность ФЛ (IV) при 80 К в десятки раз превышает ФЛ (I) исходного кристалла (сравнение проводилось при возбуждении 436, 405 Нг). Интегральная интенсивность свечения IV увеличивается с ростом температуры от 80 К, достигая максимума при 300 К, и дунится к 450 К. Аппроксимация к экспоненциальному закону разгорания и закону Мотта для тушения дает $\Delta E_{\text{разг}} \sim 0,22$ эВ, $\Delta E_{\text{туш}} \sim 0,6 - 0,9$ эВ. Система IV исчезает полностью после дополнительного отжига образца в атмосфере кисло-

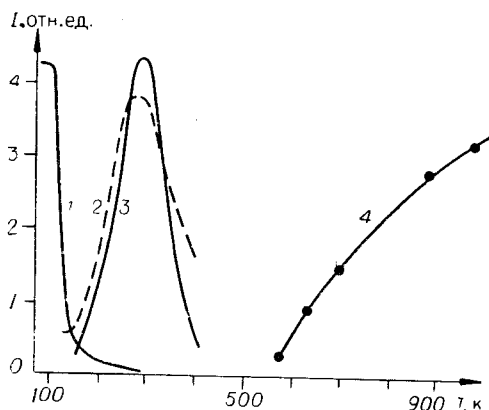


Рис. 2. Температурная зависимость ФЛ для полосы (I) — кривая 1 (возбуждение 365 Hg), для полос (V), (IV) — кривые 2, 3 (возбуждение 436 Hg); 4 — зависимость интенсивности ФЛ в полосе (IV) (80 K и возбуждение 436 Hg) от температуры вакуумного отжига кристалла.

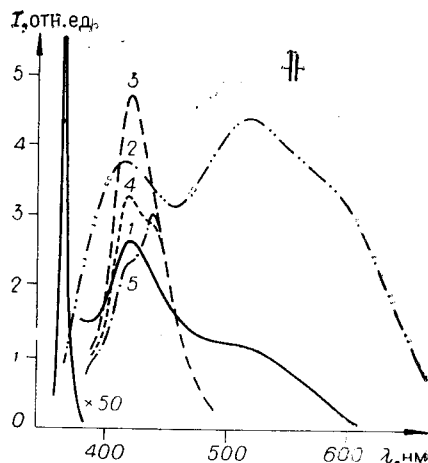


Рис. 3. Спектры возбуждения ФЛ в полосах (I) (спектр I) при 80 K и (IV) при 80, 160, 185 K (спектры 3—5 соответственно); 2 — спектр возбуждения ПСВ Hg для свечения в полосе (III) при 80 K.

рода. Отметим, что система IV появляется в исходных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ также и после X- или γ -облучения.

V. Легирование кристаллов алюминием с отжигом в вакууме и в кислороде приводит также к появлению новой полосы ФЛ (V) с максимумом при 500 нм (2,48 эВ), температурная зависимость которой приведена на рис. 2.

Как показано в [3], системы I, II эффективно возбуждаются при 80 K в экситонной полосе, причем интенсивность свечения резко падает при $T > 160$ K, что связывается с термической диссоциацией свободных экситонов. Процесс описывается экспонентой с $\Delta E \sim 0,15$ эВ. Наоборот, системы III—IV в ФЛ наиболее эффективно возбуждаются в полосе 420—450 нм, III — также в полосе 540—580 нм (рис. 3) и практически не возбуждаются в экситонной полосе 369 нм. Полосы 420—450 и 540—580 нм присутствуют в СВЛ исходных кристаллов, причем первая из них по положению коррелирует, как уже отмечалось [3], с «плечом» у края собственного поглощения в спектрах оптического поглощения и ФП. Отжиг в вакууме приводит к появлению структуры, по крайней мере, из двух полос в СВЛ для ФЛ (IV): полосы с максимумами при 420 нм, доминирующей при $T < 160$ K, и полосы при 445 нм, преобладающей при более высоких температурах. Наличие аналогичной структуры в ФП пока не обнаружено.

Очевидно, что поглощение, ФП, СВЛ в «плече» обусловлены в исходных кристаллах несколькими центрами, часть из которых при этом ионизируется. Так, в [6] показано методом ЭПР наличие в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ростовых дефектов — F^+ - и F_2^{2+} -центров в концентрациях до $5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, которые ионизируются при подсветке с $\lambda \leq 450$ нм, что уверенно фиксируется по исчезновению сигнала ЭПР. Другим центром, ответственным за поглощение, ФП, СВЛ в этой области спектра, может быть германиевая вакансия плюс комплексный ион BiO_7 , присутствующие в концентрации 10^{19} см $^{-3}$ [5]. Что касается центра IV, то вполне возможно, что уровни возбужденного состояния центра лежат ниже дна зоны проводимости, возбуждение не сопровождается ионизацией, а трансформация спектров ФЛ и СВЛ с температурой обусловлена наличием двух или более основных (возбужденных) состояний, заселен-

ность которых определяется их относительным положением в энергетической шкале и вероятностью взаимной электронной конверсии.

Возможность генерации центров *IV* при *X*-, γ -облучениях свидетельствует о собственном характере дефектов, тогда как из экспериментов по отжигу в вакууме и кислороде может быть сделан вывод об участии в образовании центра именно кислородных вакансий.

При вакуумном отжиге усиливается также и полоса 540—580 нм в СВЛ, появляется ее аналог в ФП [5]. Таким образом, возбуждение в диапазоне 420—450 и 540—580 нм, по крайней мере, частично связано с переносом заряда между центрами. ИК-свечение *III* не удается возбудить при $\lambda > 700$ нм, что соответствует длинноволновому краю полосы 540—580 нм и, по-видимому, ионизации локального центра. Таким образом, уровень основного состояния центра люминесценции *III* расположен примерно на 1,8 ниже дна зоны проводимости.

Свечение 700 нм (*I*) возбуждается преимущественно в экситонной полосе, причем полоса ФЛ в энергетической шкале более чем на 1,5 эВ отстоит от экситонной полосы в СВЛ, соответствующей генерации свободных экситонов. По этим признакам можно предположить, что ФЛ (*I*) обусловлена свечением автолокализованных экситонов. В настоящее время во многих щелочно-галогидных кристаллах, а также в целом ряде окисных систем (CaO , SrO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 и др. [7]) обнаружены полосы свечения при низких температурах, которые характеризуются подобными свойствами и достаточно надежно связаны с одно- или двухцентровыми автолокализованными экситонами. Возбуждение свечения таких экситонов может быть получено и при возбуждении кристалла светом значительно меньших энергий по сравнению с необходимым для генерации свободных экситонов (как, например, в *F*-, *H*-полосах в CsBr [8]), и, таким образом, может быть дано объяснение более длинноволновым полосам в СВЛ для ФЛ (*I*). Следует, однако, отметить еще одну возможность объяснения наблюдаемых особенностей ФЛ, связанную с учетом сильной неоднородности возбуждения кристалла при $\lambda \sim 369$ нм. Свет из экситонной полосы попадает практически в область собственного поглощения кристалла ($\kappa \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$), глубина его проникновения в кристалл составляет около 10^3 нм, а из-за низких значений подвижности $\mu \sim 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В/с}$ ожидается, что перенос возбуждения в глубь образца свободными экситонами практически отсутствует. В этих условиях преимущественное возбуждение свечения ФЛ (*I*) в экситонной полосе будет иметь место лишь при поверхностном характере распределения соответствующих локальных центров, тогда как для остальных (*III*), (*IV*) предполагается более или менее равномерное распределение по объему кристалла.

При легировании кристаллов алюминием ионы Al^{3+} занимают места отсутствующих 10^{19} см^{-3} [9] ионов германия, а из условия зарядовой компенсации следует ожидать образования более сложного центра, включающего в себя одну или более вакансий кислорода. Действительно, свечение *V* возбуждается также в области 420—450 нм и имеет температурную зависимость, близкую к наблюдаемой для *IV* (см. рис. 2), т. е. для чисто вакансионного центра, полученного в результате вакуумного отжига или *X*-, γ -облучений.

В заключение отметим, что исходные кристаллы германата висмута $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ не изменяли своих свойств в поглощении, ФП, СВЛ, ФЛ при отжиге в атмосфере кислорода и могут считаться насыщенными окислами. В этой связи фотолюминесценция может быть предложена как простой и удобный метод для обнаружения и изучения дефектов структуры, связанных с нестехиометричностью по кислороду, а также примесных центров, получающихся, например, при легировании алюминием. Соответствующие полосы ФЛ расположены в видимой области спектра, обладают максимальной интенсивностью при комнатной температуре, возбужда-

ются светом 400—450 нм. В частности, из спектра ФЛ кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, исследованных в работе [4], следует, что данные кристаллы были нестехиометричны по кислороду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lauer R. B. Photoluminescence in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— Appl. Phys. Lett., 1970, vol. 17, N 4, p. 178.
2. Lauer R. B. Thermostimulated Currents and Luminescence in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, N 5, p. 2147.
3. Анцыгин В. Д. и др. Фото- и термолюминесценция $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.— Автометрия, 1980, № 1, с. 102.
4. Кудзин А. Ю., Соколянский Г. Х., Буланый М. Ф. Фотолюминесценция монокристаллов германата и силиката висмута.— В кн.: Тез. докл. XXVIII Всесоюз. конф. по люминесценции. Кишинев, 1976, с. 158.
5. Гудаев О. А., Детиненко В. А., Малиновский В. К. Энергетический спектр и природа глубоких уровней в кристаллах германата висмута.— ФТТ, 1981, т. 15, вып. 1, с. 195.
6. Ycliseyev A. P., Nadoliny V. A., Gusev N. A. Vacancy Centres in $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ (R=Si, Ti, Ge).— В кн.: Тез. междунар. конф. «Дефекты в диэлектрических кристаллах». Рига: Зинатне, 1981, с. 345.
7. Куусеманн И. Л., Лийдья Г. Г., Лущик Ч. Б. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах.— В кн.: Труды ИФА АН ЭССР. Тарту, 1976, т. 46, с. 5.
8. Лущик Ч. Б. и др. Распад экситонов на дефекты и поляризованная люминесценция при рекомбинации дефектов в CsBr .— Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 32, вып. 9, с. 568.
9. Abrahams S. C., Gamieson 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.

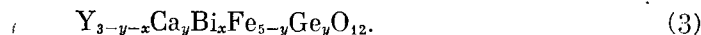
Поступила в редакцию 5 марта 1981 г.

УДК 538 : 61 : 621.318

А. М. БАЛБАШОВ, С. Г. ПАВЛОВА, Н. Н. ФАДЕЕВ,
А. Я. ЧЕРВОНЕНКИС, А. П. ЧЕРКАСОВ
(Москва)

ТЕРМОМАГНИТНАЯ ЗАПИСЬ В Вi-СОДЕРЖАЩИХ ГРАНАТОВЫХ ПЛЕНКАХ

Приготовление образцов. Объектами исследования служили пленки феррогранатов, объединенные системами



Пленки выращивали методом изотермической жидкофазной эпитаксии на подложках из SmGa -граната, вырезанных в плоскости (111) [1]. Температуру магнитной компенсации в системе (2) контролировали, варьируя концентрацию ионов Gd и Al. Величину коэрцитивности регулировали, изменяя степень несоответствия в параметрах решеток пленки и подложки Δa (Δa отрицательна, т. е. пленка испытывает стягивающее напряжение). Магнитные и магнитооптические свойства измеряли с помощью традиционных методов [2].

Магнитооптические параметры. На рис. 1 приведено спектральное распределение основных магнитооптических характеристик (коэффициента поглощения α , удельного фарадеевского вращения Θ_F и магнитооптической (МО) добротности ψ) для пленки состава $\text{Y}_2\text{BiFe}_{3,8}\text{Ga}_{1,2}\text{O}_{12}$. Пленки