

Для точек $\{\lambda_i\}$ и $\{(a/c)_i\}$, выбранных, как описано выше, существование решения системы (6) и его единственность представляются очевидными.

Решение может оказаться не единственным, если для некоторых λ_i поглощение частиц с соотношением осей $(a/c)_i$, $i = 1, \dots, N$, равно нулю (малю). Если выбрать λ_i так, чтобы они находились по обе стороны от максимума поглощения круглых частиц, то возможна ситуация, когда решения (6) не существует. Это объясняется взаимосвязью длинноволновой и коротковолновой областей спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аникин А. А., Малиновский В. К. Спектральные свойства статистических систем не взаимодействующих эллипсоидальных частиц серебра малого размера.— Автометрия, 1978, № 1.
2. Аникин А. А., Жданов В. Г., Малиновский В. К., Туниманова И. В., Цехомский В. А. Эффект Вейгерта в фотохромных стеклах.— Автометрия, 1978, № 1.
3. Anikin A. A., Malinovsky V. K., Zhdanov V. G. On the mechanism of Weigert effect in silver halide materials.— J. Optics (Paris), 1981, N 2, p. 115—121.
4. Gans R. Über die Form Ultramikroskopischer Silberteilchen.— Ann. Phys., 1915, Bd 47, S. 217—284.
5. Jonson P. B., Christy R. W. Optical constants of the noble metals.— Phys. Rev. (B), 1972, vol. 6, p. 4370—4379.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.
7. Kreibitz U. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence.— J. Phys. F: Metal. Phys., 1974, vol. 4, p. 999—1114.
8. Bauer R. S., Spicer W. E., White J. J. Investigation of the Kramers—Kronig analysis: revised optical constants of AgCl.— J. Opt. Soc. Am., 1974, vol. 64, N 6.
9. Moriya V. Absorption bands due to silver particles in glasses containing halogen ions.— J. Non-Cryst. Sol., 1976, vol. 21, p. 233—241.
10. Галашин Е. Е. и др. О природе центров окраски, возникающих при фотолизе ультрамелкозернистой эмульсии.— ЖНПФХ, 1980, т. 25, № 2.
11. Moser F., Nail N. R., Urbach F. Optical absorption studies of the volume photolysis of large silver chloride crystals.— J. Phys. Chem. Sol., 1959, vol. 9, p. 217—234.

Поступила в редакцию 16 февраля 1983 г.

УДК 537.311.1

В. А. ГУСЕВ, В. А. ДЕТИНЕНКО, А. П. СОКОЛОВ

(Новосибирск)

ФОТОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ И ОПТИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ ИНФОРМАЦИИ В СИЛЛЕНИТАХ ГЕРМАНИЯ, КРЕМНИЯ И ТИТАНА

Силлениты германия и кремния — широко известные в настоящее время материалы. Возможность их технического использования в конкретных устройствах (ПВМС типа ПРОМ, ПРИЗ) вызывает большой интерес к изучению физических свойств этих материалов. Многие свойства, в частности оптические и фотоэлектрические, определяются локальными центрами, уровни которых расположены в запрещенной зоне кристаллов. В работах [1, 2] сообщается, что в специально нелегированных кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), находящихся при $T = 80$ К и облученных светом $\lambda = 365, 436$ нм, наблюдается изменение оптического поглощения (потемнение). Потемнение кристаллов сохраняется длительное время после включения возбуждающего света. В исходное состояние силлениты возвращаются при прогреве до $T = 350—400$ К. Дополнительное экспонирование потемневших кристаллов красным светом с $\lambda > 540$ нм также почти полностью восстанавливает их поглощение. Наряду с этим отмечается, что облучение кристаллов $\lambda = 365, 436$ нм приводит к запол-

нению неравновесными носителями заряда центров захвата (ЦЗ). В [2] показано, что потемнение кристаллов, сопровождающееся возникновением новых уровней поглощения, и заполнение центров захвата при облучении светом — взаимосвязанные процессы. Термическое или оптическое опустошение ЦЗ приводит к восстановлению поглощения силленитов до исходного состояния.

В настоящей работе продолжено изучение процессов создания фотоиндуцированных изменений (фотохромного эффекта (ФХЭ)) в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ ($R = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) и сделана попытка объяснить механизм записи оптической информации в многослойных структурах посредством ФХЭ. На основе данных, полученных с помощью кристаллов с измененной стехиометрией по висмуту и кислороду, установлено, что ФХЭ обусловлен комплексным ионом висмута, связанным с основной ячейкой соединения через вакансии германия (кремния). Величина ФХЭ зависит от количества комплексных ионов висмута и концентрации в кристаллах центров захвата. В работе показано, что ФХЭ имеет объемный характер.

Механизм создания индуцированных светом изменений оптического поглощения заключается в ионизации связей $\text{Bi}-\text{O}$ в комплексном ионе висмута при поглощении им квантов с энергией 3,2—2,2 эВ. Носители заряда, освобожденные при ионизации связей, попадают в зону свободных состояний, а затем захватываются на ЦЗ и длительное время при $T = 80 \text{ K}$ ими удерживаются. Накопление носителей заряда на ЦЗ приводит к стабилизации эффекта. Основной вклад ($\sim 95\%$) в ФХЭ дают ЦЗ с $E_{\tau} \approx 0,5 \div 1,2 \text{ эВ}$.

При исследовании оптическими и термоактивационными методами центров захвата (0,6 \div 1,2 эВ) установлено, что их термическая и оптическая энергии совпадают, т. е. $E_{\text{оп}}/E_{\tau} \approx 1$.

Из анализа процессов ионизации F^+ -центров, ФХЭ и фотоэлектронного состояния в силленитах [2—4] сделан ряд утверждений.

Запись оптической информации в устройствах на основе кристаллов типа силленит происходит в результате ионизаций связей $\text{Bi}-\text{O}$ в комплексном ионе висмута и накоплением возбужденных носителей заряда на ЦЗ с $E_{\tau} \approx 0,5 \div 1,2 \text{ эВ}$ (при $d_{\text{кр}} > 300 \div 400 \text{ мкм}$). С этим механизмом связана долговременная составляющая ($10 \div 10^3 \text{ с}$) записанной информации. Быстрая составляющая ($10-10^{-6} \text{ с}$) обусловлена ионизацией F^+ -центров и накоплением носителей заряда на ЦЗ с $E_{\tau} \approx 0,28 \text{ эВ}$. Время жизни электронов на объемных ЦЗ с $E_{\tau} \approx 0,28 \text{ эВ}$ при $T = 298 \text{ K}$ непродолжительно, поэтому и записанная информация хранится очень мало. F^+ -центры и ЦЗ с $E_{\tau} \approx 0,28 \text{ эВ}$, а также центры поглощения, возникающие при ФХЭ (уровни с $E = 3,0 \div 1,5 \text{ эВ}$) и ЦЗ с $E_{\tau} = 0,5 \div 1,2 \text{ эВ}$ в силленитах, являются сильно взаимосвязанными. Такая выделенная зависимость глубоких и мелких центров, по всей вероятности, определяется их близкой природой и пространственным расположением в анализируемой структуре.

Методы исследования. Изучение индуцированных светом изменений оптического поглощения $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ ($R = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) проводилось путем исследования их пропускания, процессов термостимулированной люминесценции (ТСЛ), термостимулированного тока (ТСТ), термостимулированной деполяризации (ТСД) и термообесцвечивания (ТО). Рассматривались кристаллы, выращенные методом Чохральского из расплава стехиометрического состава, а также из расплава с избытком и недостатком висмута. Избыточное содержание висмута в кристаллах создавалось и методом диффузии пленок Bi , осажденным на их поверхность. Нарушение стехиометрии кристаллов по кислороду осуществлялось в процессе их отжига в вакууме. Толщина образцов изменялась в пределах $d_{\text{кр}} = 0,1 \div 1,3 \text{ мм}$.

Силлениты облучались ртутной лампой (ДРШ-250), а также линиями аргонового, криптонового и гелий-неонового лазеров. Скорость нагрева образцов при изучении термоактивационных процессов составляла 0,23 или 0,45 К/с. В токовых экспериментах в качестве контактов служили

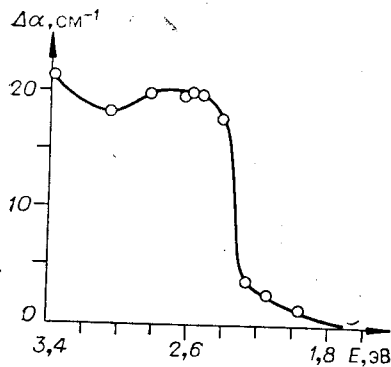


Рис. 1. Спектральная зависимость величины изменений ($\Delta\alpha$) оптического поглощения в силлените германия, $T = 80$ К.

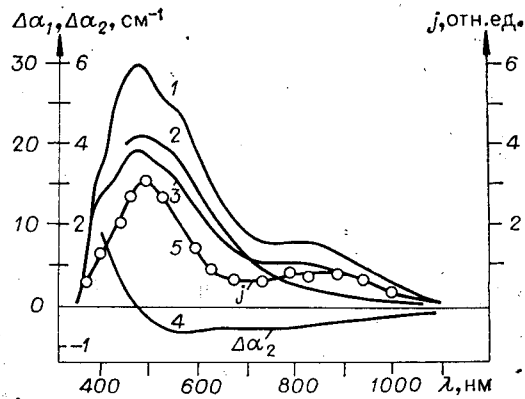


Рис. 2. Спектр дополнительного поглощения в силленитах кремния (1), германия (3, 4) и титана (2):

1-3 — $\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм, $t = 10$ мин, $T = 80$ К; 4 — $\lambda_{\text{возб}} = 632,8$ нм, $t = 10$ мин, $T = 80$ К; 5 — спектральная зависимость образования фотоэлектрического состояния в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, фотодеполяризация при $\lambda = 488$ нм.

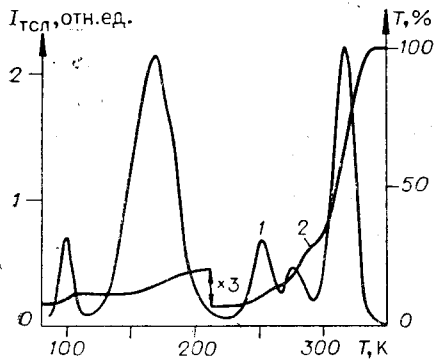


Рис. 3. Кривые ТСИ (1) и ТО (2) в германате висмута:

$\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм, $t = 10$ мин, $T = 80$ К.

прозрачные электроды из $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$, контактол, индий-галлиевая паста. Спектры пропускания исследовались в диапазоне от 350 до 1200 нм. Все измерения и обработка полученной информации проводились с использованием лабораторной системы автоматизации «МикроКАМАК-лаб». Применение ЭВМ в эксперименте позволило во много раз повысить скорость и точность обработки экспериментальных данных, существенно сократив время проведения работы.

Экспериментальные результаты. Фотоиндуцированные изменения оптического поглощения силленитов германия, кремния и титана изучались как при комнатных, так и при азотных температурах. Наиболее ярко этот эффект проявляется при $T < 150$ К. Максимальное значение ФХЭ в кристаллах достигается за 10 мин, $I = 40$ мВт, $T = 80$ К. Исследование спектров возбуждения ФХЭ (рис. 1) показало, что наиболее эффективно воздействует на силлениты свет из области «плеча» поглощения. При энергии падающих квантов света $\sim 2,3$ эВ величина индуцированных изменений резко уменьшается. Облучение кристаллов светом $\lambda < 540$ нм приводит к увеличению их поглощения в области $\lambda = 365 \div 1000$ нм, излучение с $\lambda = 540 \div 700$ нм увеличивает поглощение в области $365 \div 460$ нм, но уменьшает его для $\lambda > 460$ нм (рис. 2).

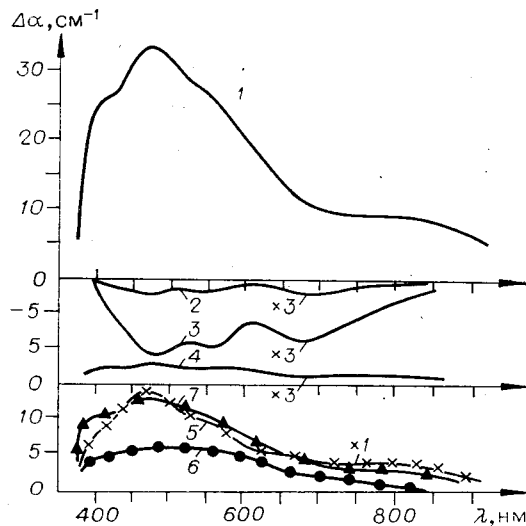


Рис. 4. Изменение спектра дополнительного поглощения в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ после прогрева:

2 — до 100, 3 — до 140, 4 — до 200, 5 — до 230, 6 — до 260, 7 — до 350 К; 1 — исходный спектр после облучения с $\lambda = 436$ нм, $t = 10$ мин, $T = 80$ К.

В спектре дополнительного поглощения (СДП) $\Delta\alpha = f(h\nu)$, возникающем после облучения силленитов при $T = 80$ К (см. рис. 2), можно выделить 4 полосы: 410, 480, 530 и 850 нм. В титаносиллените полоса с $\lambda_{\max} = 850$ нм практически отсутствует. Величина $\Delta\alpha$ в полосе $\lambda_{\max} = 480$ нм для стехиометричных кристаллов германата и силиката висмута равна 17 и 33 см^{-1} соответственно, а для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ — 22 см^{-1} , т. е. поглощение кристаллов BSO и BGO при $\lambda = 410$ нм увеличилось вдвое, температуры до $T = 350$ К. Температурное обесцвечивание во всех полосах СДП происходит по ступенчатому закону и согласуется с процессом опустошения центров захвата (рис. 3). Из сравнения кривых ТСЛ в $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ и расчета энергии термической активации ЦЗ по методу «начального наклона» можно сделать вывод, что наборы центров захвата в BSO и BGO близки, а их концентрация (преимущественно с $E_t = 0,56 \div 0,62$ эВ) в BSO значительно выше.

Для выяснения роли центров захвата в ФХЭ были исследованы изменения СДП после термического опустошения каждого из центров. Для этого кристалл, облученный $\lambda = 365 \div 500$ нм при $T = 80$ К, прогревался до температуры, соответствующей опустошению определенного ЦЗ. После каждого прогрева кристалл охлаждался до $T = 80$ К и проводилось измерение его спектра пропускания. При этом было обнаружено, что поглощение кристаллов восстанавливается до исходного состояния (на 95—97%) после опустошения ЦЗ с $E_t = 0,5 \div 1,2$ эВ, а оставшиеся 3—5% приходятся на ЦЗ с $E_t \leq 0,32$ эВ (рис. 4). В качестве исключения выступают ЦЗ с $E_t \approx 0,28$ эВ (прогрев до 140 К). Опустошение этого ЦЗ приводит к еще большему потемнению исследуемых кристаллов, что связано с температурным восстановлением фотоионизованных парамагнитных центров [3, 4]. Поэтому спектр на рис. 4 (кривая 3) является спектром поглощения F^+ - и F_2^{++} -центров. Таким образом, опустошение ЦЗ приводит к изменению оптического поглощения кристаллов в видимой и ближней ИК-областях. При термическом опустошении какого-либо из центров захвата восстанавливаются одни и те же центры дополнительного поглощения (ФХЭ) (F^+ -центры являются исключением). Поэтому ЦЗ и центры дополнительного поглощения силленитов в области от 400 до 1000 нм являются разными энергетическими состояниями в кристаллах.

Исследование фотохромного эффекта на специально нелегированных образцах силленитов германия и кремния разной толщины не выявило изменений в СДП. Изменение коэффициента дополнительного поглощения и спектральный состав СДП остались прежними, что указывает на объемный характер самого эффекта. В то же время из анализа кривых ТСЛ для образцов с различной толщиной следует, что количество запасенных носителей заряда на ЦЗ с $E_t = 0,32$ эВ не зависит от толщины кристалла вплоть до $d_{\text{кр}} \leq 100$ мкм. Такая зависимость концентрации носителей заряда на этих ЦЗ хорошо согласуется с данными [2], где сообщается, что ЦЗ с $E_t = 0,32$ эВ в силленитах обусловлены поверхностными состояниями кристаллов.

Для более детального изучения природы ФХЭ и взаимосвязи его с ЦЗ были проведены исследования на кристаллах с различной степенью стехиометрии по висмуту и кислороду. Так, изменение содержания висмута (избыток или недостаток) приводит к уменьшению величины $\Delta\alpha$ в СДП. При этом поглощение в исходном состоянии кристаллов в области «плеча» с $\lambda \geq 1000$ нм при увеличении содержания в них Bi возрастает, а при уменьшении Bi — падает (рис. 5). Измерение ТСЛ в этих образцах позволило выявить причину уменьшения $\Delta\alpha$ в СДП при увеличении α в кристалле. Установлено, что отклонение от стехиометрии кристаллов

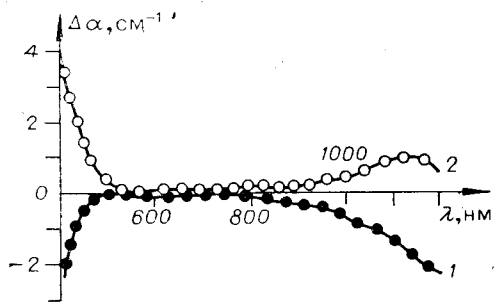


Рис. 5. Изменение спектра оптического поглощения в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $T = 298 \text{ K}$:
1 — избыток Bi , 2 — недостаток Bi .

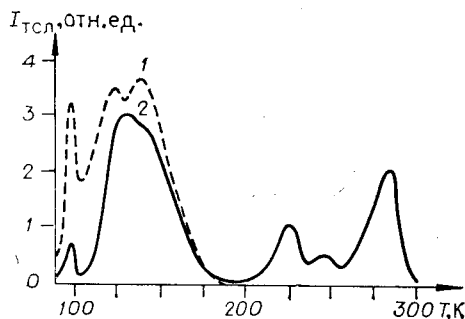


Рис. 6. Кривые ТСЛ в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при возбуждении $\lambda = 436 \text{ Hg}$ (1) и после дополнительной подсветки красным светом (2) ($\lambda_{\text{возб}} = 436 \text{ Hg} + \lambda > 550 \text{ nm}$), $T = 80 \text{ K}$, $t = 10 \text{ min}$.

по Bi в любую сторону приводит к уменьшению концентрации ЦЗ с $E_t = 0,56 - 0,62 \text{ эВ}$. Эти экспериментальные данные указывают на определяющее значение в ФХЭ центров захвата (их концентрации).

Гораздо более сложные изменения в оптических и фотоэлектрических свойствах происходят при изменении стехиометрии кристаллов по кислороду при отжиге их в вакууме. На начальной стадии отжига кристаллы светлеют в области фундаментального поглощения и темнеют в «плече». Одновременно с этим повышается концентрация преимущественно мелких центров захвата с $E_t \leq 0,32 \text{ эВ}$. Фотохромный эффект в потемневших кристаллах возрастает. Дальнейшее повышение температуры или длительности отжига приводит к просветлению кристаллов и в области $\lambda > 400 \text{ nm}$. При этом на поверхности образцов выделяется металлическая пленка, которая при $T \geq 650 \text{ K}$ или при увеличении времени отжига ($t_{\text{от}}$) начинает испаряться. Величина ФХЭ в этих кристаллах уменьшается. В силленитах, просветлевших после длительного отжига в вакууме, наблюдаются снижение концентрации носителей заряда на ЦЗ с $E_t = 1,2 \div 0,5 \text{ эВ}$ и, видимо, уменьшение концентрации самих центров. Отжиг в вакууме образцов с различной ориентацией при одних и тех же условиях ($T_{\text{от}}$ и $t_{\text{от}}$) приводит к различным изменениям их свойств, что, по-видимому, связано с анизотропией в них коэффициентов диффузии кислорода и висмута.

Для идентификации состава выделяющейся на поверхности кристаллов пленки металла проведено исследование ее методом анодного потен-

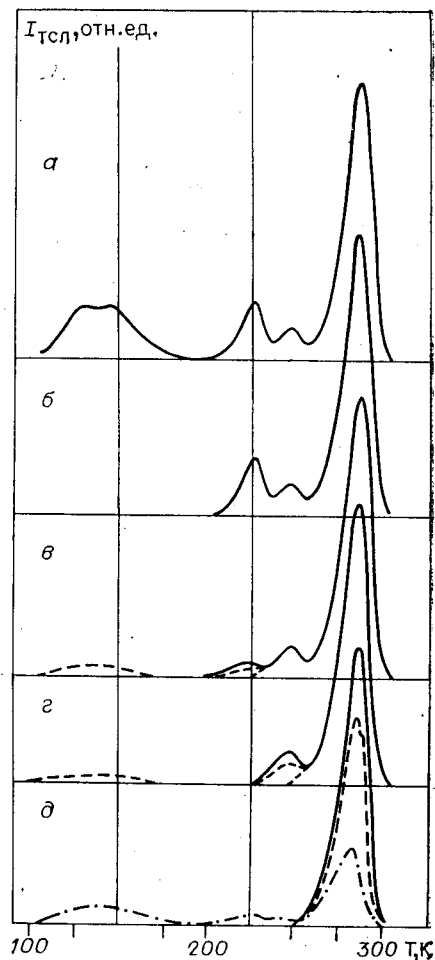


Рис. 7. Кривые ТСЛ в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 436 \text{ Hg}$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 80 \text{ K}$:

a — исходная, б — после прогрева до $T = 200 \text{ K}$, в — прогрев до $T = 200 \text{ K}$ и дополнительное облучение светом с $\lambda = 2150 - 1950 \text{ nm}$ при $T = 80 \text{ K}$, г — прогрев до 230 K и дополнительное облучение с $\lambda = 1700 - 1550 \text{ nm}$ при $T = 80 \text{ K}$, д — прогрев до $T = 260 \text{ K}$ и дополнительное облучение с $\lambda = 1350 - 1050$ и более при $T = 80 \text{ K}$.

циала [7]. Сопоставлялись анодные потенциалы, формирующиеся этой металлической пленкой и пленками Bi и Ge, специально приготовленными на образцах. Установлено, что на поверхности кристаллов, отожженных в вакууме, выделяется металлический висмут, который продифундировал из объема кристаллов. Эти образцы после отжига в кислороде становятся в видимой и ближней ИК-областях светлее исходных. Спектр поглощения кристаллов, восстановленных в кислороде после отжига в вакууме, хорошо совпадает со спектром образцов, обедненных Bi при их выращивании. Отжиг исходных кристаллов BGO и BSO в кислороде при больших температурах ($T > 600^\circ\text{C}$) также приводит к обеднению их состава по висмуту.

В работах [5, 6] утверждается, что ЦЗ, проявляющиеся в термоактивационных процессах, и центры с $E = 3,0 \div 4,0$ эВ, проявляющиеся в спектрах поглощения и фотопроводимости, — одно и то же, т. е. энергия оптической и термической активаций ЦЗ различается более чем в 2 раза ($E_{\text{оп}}/E_{\text{т}} \approx 2,4$). Для выяснения этого вопроса проведено исследование влияния красного и ближнего ИК-света на СДП и распределение носителей заряда по ЦЗ. Было обнаружено, что свет с $\lambda > 540$ нм приводит к просветлению потемневшего кристалла на $\sim 95\%$ (рис. 6). При этом происходит опустошение ранее заполненных ЦЗ с $E_{\text{т}} = 1,2 \div 0,5$ эВ. Носители заряда, освобожденные светом с этих относительно глубоких ЦЗ, частично дозаполняют более мелкие ЦЗ с $E_{\text{т}} < 0,4$ эВ (см. рис. 6). Подбирая соответствующим образом длину волны ИК-света, можно оптическим способом опустошать определенные ЦЗ (рис. 7). Изучение фотостимулированной люминесценции и сравнение с ТСЛ в силленитах показывают, что свет с $\lambda = 2150 \div 1950$ нм опустошает ЦЗ с $E_{\text{т}} = 0,56 \div 0,62$ эВ, с $\lambda = 1700 \div 1550$ нм — ЦЗ с $E_{\text{т}} = 0,75 \div 0,85$ эВ и с $\lambda = 1350 \div 1050$ и более — ЦЗ с $E_{\text{т}} = 0,93 \div 1,2$ эВ. Проведя различными методами оценку энергии термической активации ($E_{\text{т}}$) ЦЗ из процессов ТСЛ, ТСТ и ТО и сопоставив ее с оптической энергией активации ($E_{\text{оп}}$) для этих ЦЗ, установлено, что в силленитах германия и кремния $E_{\text{оп}} \approx E_{\text{т}}$ с точностью для наших экспериментов $\pm 0,1$ эВ.

Если кристалл, облученный $\lambda = 436$ Hg, прогреть до $T = 260$ К и после охлаждения до $T = 80$ К облучить в течение $2 \div 3$ мин с $\lambda \geq 1000$ нм, то на кривой ТСЛ после этого возбуждения можно четко обнаружить почти все ЦЗ. Центр с $E_{\text{т}} = 1,17$ эВ при этом уменьшается в 2 раза по отношению к исходному его состоянию. Экспериментально установлено, что свет с $\lambda > 800$ нм не приводит к ощутимому заполнению ЦЗ. Анализ светосумм (Σ) (оценка Σ по площади под пиком ТСЛ) показывает, что оптически высвеченная Σ для ЦЗ с $E_{\text{т}} = 1,17$ эВ в 2 раза меньше Σ , запасенной на ранее свободных ЦЗ. Это подтверждает наличие сильного температурного гашения люминесценции в силленитах. Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие утверждения: процесс ТСЛ в силленитах связан с переносом носителей заряда одного знака; вероятность повторного захвата носителей на ЦЗ значительно превышает вероятность их рекомбинации ($A_{\text{з}} \gg A_{\text{р}}$); энергии термической и оптической активаций носителей заряда с ЦЗ с $E = 0,5 - 1,2$ эВ практически совпадают.

Обсуждение результатов. Высокая фоточувствительность силленитов к видимому свету связана с наличием в кристаллах широкой полосы поглощения в области $\lambda = 400 - 540$ нм («плечо»). Природа центров поглощения в этой полосе неоднократно обсуждалась многими авторами [8—11], но единого мнения до настоящего времени нет. Однако в [4] показано, что поглощение в области «плеча» частично обусловлено кислородными вакансиями (F^+ - и F_2^{++} -центрами). В работе [2], основываясь на предварительных результатах, полученных при изменении стехиометрии кристаллов, и данных [11] по диффузионному отражению $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, сделано предположение о том, что за поглощение силленитов в «плече» ответствен комплекс германиевых (кремниевых) вакансий и комплексных ионов висмута (BiO_7). Исследование, проведенное в данной работе на

кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ ($\text{R} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ с избытком и недостатком Bi, созданных различными способами, позволяет более однозначно утверждать, что хромоформом в области «плеча» поглощения силленитов являются ионы висмута (Bi^{+3} , Bi^{+5}). Ионы висмута в силленитах — сложное комплексное образование (BiO_7), поглощение которых в области «плеча» обусловлено наличием в структуре вакансий германия (кремния), т. е. в узлах элементарной ячейки отсутствуют связующие атомы германия (кремния) ($\text{Bi}-\text{O}-\text{V}_{\text{Ge}}$). В работе установлено, что в формировании «плеча» поглощения кристаллов вносят вклад и кислородные вакансии (F^{+} - и F_2^{++} - центры) в BiO_7 .

На основе сделанных выше утверждений проанализирован наблюдающийся в силленитах эффект фотоиндуцированного изменения оптического поглощения. Тот факт, что при поглощении кристаллами квантов света с энергией $\leq 2,3$ эВ изменение α происходит как в более, так и в менее энергетической области спектра (от 3,1 до 1,3 эВ), является своеобразным подтверждением того, что энергия поглощается сложным комплексным центром. Этим комплексным центром, вероятнее всего, является BiO_7 . Энергия, поглощенная какой-либо связью $\text{Bi}-\text{O}$, передается на весь комплексный ион, внутри которого происходят перераспределение энергии и ионизация определенных связей. Носители заряда, освобожденные при фотоиндуцированных перестройках энергетических состояний связей $\text{Bi}-\text{O}$ в BiO_7 , переходят в зону свободных состояний. После термализации носители заряда захватываются на ЦЗ, что и приводит к стабилизации наблюдаемого эффекта. Максимальная величина эффекта определяется как количеством комплексов BiO_7 , так и концентрацией ЦЗ. Степень заполнения ЦЗ зависит, в частности, от энергии их термической активации, поэтому максимальный ФХЭ наблюдается при $T = 80$ К, когда все ЦЗ максимально заполнены. При $T = 298$ К эффективно заполняются лишь ЦЗ с $E_t = 0,9 \div 1,2$ эВ и, следовательно, эффект значительно слабее. Широкий спектральный диапазон дополнительного поглощения, наличие, как минимум, четырех хорошо разрешенных пиков связаны с большим разнообразием связей $\text{Bi}-\text{O}$ (от 0,206 до 0,317 нм) в BiO_7 , которые ионизируются при возбуждении кристаллов. Резкий спад при $E \leq 2,3$ эВ объясняется, с одной стороны, уменьшением коэффициента поглощения в этой области, а с другой — возрастанием высвечивающего действия света с $\lambda > 540$ нм на ЦЗ с $E_t \leq 1,2$ эВ. ЦЗ с $E_t = 1,2 \div 0,5$ эВ, дающие основной вклад в фотохромный эффект, при подсветке с $\lambda > 540$ нм опустошаются. Природа ЦЗ в силленитах окончательно не выяснена. На основании полученных данных полагаем, что ЦЗ с $E_t = 1,2 \div 0,75$ эВ в кристаллах обусловлены комплексами кислородно-германиевых (кремниевых) вакансий в цепочках $\text{Bi}-\text{O}-\text{Ge}$. Предположение о дефектах типа $[\text{V}_{\text{Ge}}\text{V}_{\text{O}}]^{-2}$, дающих вклад в фото- и термолюминесценцию, сообщалось ранее в [9, 10]. Решеточные места Ge и Si в силленитах имеют фактор занятости, равный $\sim 0,9$ [14]. В этом случае дефектный центр является четырехкратно отрицательно заряженным относительно решетки кристаллов. Комплекс вакансий германия (кремния) и кислорода $[\text{V}_{\text{Ge}}\text{V}_{\text{O}}]^{-2}$ может частично понизить зарядовое состояние в целом. Благодаря линейной зависимости параметров элементарной ячейки от «усредненного ионного радиуса» катионов, входящих в тетраэдрические позиции, в работе [15] высказано предположение о том, что в структурах типа силленит возможно наличие висмута в двух зарядовых состояниях Bi^{+3} и Bi^{+5} . В то же время известно [16], что зарядовое состояние кристалла понижается присутствием анионных вакансий и изменением валентности контролируемого числа ионов в решетке кристалла. Учитывая вышеизложенное, можно предложить следующую схему полной зарядовой компенсации силленитов. Формирование решетки с фактором занятости по Ge или Si, равное 0,9, приводит к образованию сложного дефектного центра, состоящего из вакансий германия, кислорода и висмута с измененной валентностью $\text{Bi}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^{+5}$. Висмут располагает пятью валентными электронами, находящимися в $6S^2$ - и $6P^3$ -состояниях. $6P^3$ -электроны определяют валент-

вместо P^{+3} в зависимости от $Bi-O$ и $Bi-RO$ ($R = Ge, Si$) $(-Ge-O-Bi^{+3}-)$. замкнутые связи кислорода с германием (кремнием), изменяя тем самым валентность висмута до Bi^{+5} . Таким образом, организуется сложный дефектный центр с ионом Bi^{+5} , обеспечивающий полную зарядовую компенсацию силленитов $- \left[\begin{array}{c} | \\ V_{Ge} V_O Bi^{+5} \\ | \end{array} \right] -$. Необходимо отметить, что

поскольку $6S^2$ -электроны оказываются задействованными в виде химической связи, электростатическая связь с двумя атомами кислорода обрывается. Это должно приводить к образованию F^+ -центров поглощения.

Легирование силленитов висмутом, а также изменение их стехиометрии по Bi при выращивании из расплава подтверждают сделанное предположение о наличии сложного дефектного спектра. Так, при увеличении в кристаллах ионов висмута (связей $Bi-O$) увеличивается число кислородных вакансий и возрастает поглощение их в области «плеча». Просветление силленитов в области фундаментального поглощения и потемнения в «плече» в начальный момент отжига в вакууме может быть обусловлено разрывом связей $Bi-O$ за счет диффузии кислорода. Кислород может уходить как из цепочек $Bi-O-Ge$ ($Bi-O-Bi$), так и из $Bi-O-V_{Ge(Si)}$.

Диффузия кислорода начинается с места выхода этих цепочек на поверхность кристалла, спаек кристаллитов, дислокаций и т. д. При уходе кислорода с развитой поверхности возникает второй диффузионный поток, обусловленный висмутом. Удаление кислорода из первой цепочки вызывает просветление кристаллов в области фундаментального поглощения. Потемнение в «плече» вызвано диффузией кислорода из обеих цепочек. При этом электроны локализуются на ионе Bi . Диффузия кислорода с поверхности (место выхода цепочек на развитую поверхность) одновременно с процессом просветления или потемнения кристаллов приводит к резкому увеличению концентрации поверхностных центров захвата с $E_t \leq 0,32$ эВ. Дальнейшее повышение температуры или времени отжига в вакууме просветляет кристаллы и в области с $\lambda > 400$ нм. Это обусловлено диффузией хромоформа Bi из объема. Диффузия висмута при отжиге в вакууме облегчена тем, что количество атомов кислорода, связывающих его с ячейкой, уменьшилось. Помимо этого, ушедший Bi благоприятствует появлению V_O разного типа, в том числе и связанных с $V_{Ge(Si)}$ (ЦЗ с $E_t \approx 1,2 \div 0,3$ эВ) за счет дальнейшей диффузии кислорода из объема кристаллов. Восстановление этих кристаллов в кислороде просветляет их в видимой и ближней ИК-областях по отношению к исходному. Это приводит к почти полному восстановлению цепочек $Bi-O-Ge$ ($Bi-O-Bi$) и, следовательно, фундаментального поглощения материала [2]. Однако вследствие недостатка Bi кристаллы в области $\lambda > 400$ нм становятся более прозрачными.

Исследование фотоиндуцированных изменений в оптическом поглощении кристаллов с измененной стехиометрией по кислороду и висмуту показывает, что величина этих изменений возрастает, если поглощение в «плече», а также концентрация ЦЗ увеличиваются. Таким образом, ФХЭ в силленитах определяются количеством комплексных ионов висмута, слабо связанных с основной ячейкой, степенью нарушения стехиометрии по кислороду, а также концентрацией ЦЗ в кристаллах, стабилизирующих этот эффект.

Для пояснения предлагаемого механизма создания фотоиндуцированного изменения оптического поглощения рассмотрим следующую зонную

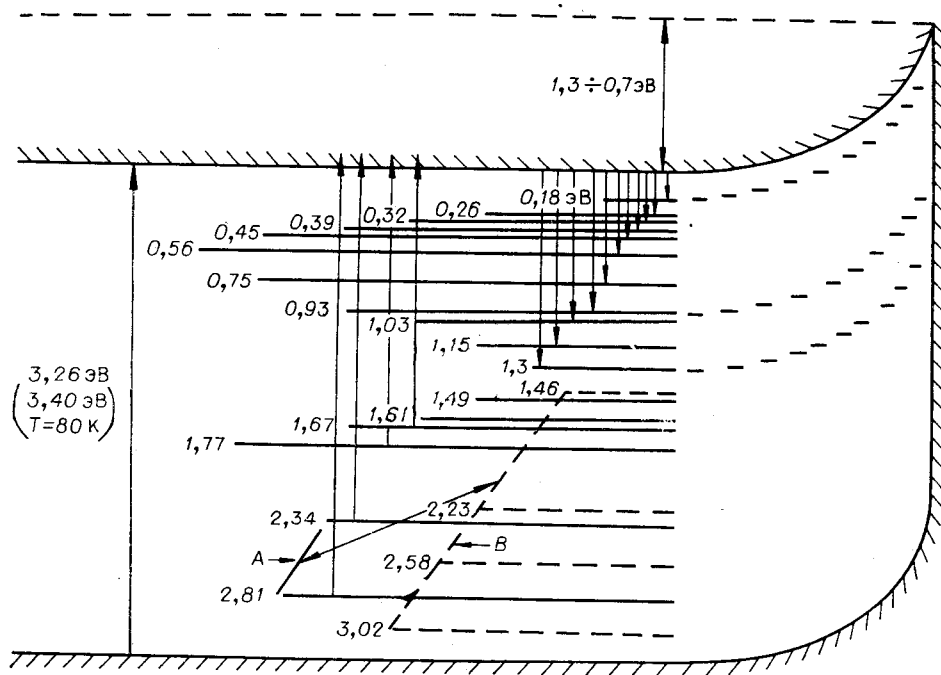


Рис. 8. Зонная схема энергетических состояний в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

диаграмму состояния (рис. 8). Прежде всего, отметим, что СДП в силленитах обусловлен сложным комплексным центром, уровни энергии которого расположены в области «плеча» кристаллов (система А).

Под действием света с системы уровней А электроны возбуждаются в зону проводимости. Сама же система А при этом переходит в систему В, обладающую спектром поглощения $\Delta\alpha$. Электроны после термализации захватываются на ЦЗ с различной глубиной E_T и стабилизируют систему В. При опустошении ЦЗ термическим или оптическим способом происходят рекомбинация носителей с системой В и восстановление системы А. Величину трансформации систем А в В можно повысить, увеличивая в основном концентрацию ЦЗ в кристаллах.

Полученные результаты имеют важное значение для понимания процесса записи и считывания оптической информации в устройствах на основе кристаллов типа силленит.

Запись оптической информации в силленитах. При записи оптической информации в структурах $\text{Me}(\text{Bi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20})\text{Me}$ (устройствах типа ПРОМ, ПРИЗ) видимым (проникающим на глубину кристалла $50 \div 100$ мкм) светом происходят, с одной стороны, ионизация связей $\text{Bi}-\text{O}$, с другой — кислородных вакансий (F^+ - и F_2^{++} -центров). В первом случае экспериментально наблюдаются потемнение устройств (уменьшение их пропускания) при облучении $\lambda = 370 \div 500$ нм, $I = 200$ мВт и возникновение системы уровней с $E = 3,1 \div 1,3$ эВ (ФХЭ). Во втором случае происходит незначительное просветление ($\lambda_{\text{возб}}$ более 500 нм) приборов. Освобожденные носители заряда при фотоионизации (при $d_{\text{кр}} \geq 300-400$ мкм) захватываются на ЦЗ. Так как при $T = 298$ К носители заряда наиболее эффективно запасаются на ЦЗ с $E_T = 0,8 \div 1,2$ эВ, то с ними и связана запись (длительное хранение записанной информации). Наличие поля приводит, как показывают эксперименты по ТСД, к локализации носителей заряда на тех же ЦЗ, что и без него. При этом происходит лишь пространственное разделение эффективного положительного и отрицательного зарядов. Длина дрейфа электронов в поле $U_{\lambda/2}$ (кристалле) составляет ~ 10 мкм [10], поэтому при $d_{\text{кр}} = 300 \div 400$ мкм носители до границы раздела полупроводник — кристалл — диэлектрик не доходят и локализуются на объ-

емных ЦЗ. Пространственный заряд при записи информации светом с $\lambda = 400-500$ нм обусловлен возникновением глубоких центров с $E = 3,1-1,5$ эВ, имеющих эффективный положительный заряд, и электронами, локализованными на ЦЗ с $E_T = 1,2-0,8$ эВ ($T = 298$ К). Величина модуляции пространственного заряда зависит от степени заполнения ЦЗ перед записью. Предварительное опустошение ЦЗ красным светом приводит к ее увеличению [12]. Спектральная зависимость образования фотоэлектрического состояния в образцах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (рис. 2, кривая 5) повторяет спектр дополнительного поглощения (ФХЭ) в кристаллах. Такая спектральная зависимость фотоэлектрического состояния при фотодеполяризации хорошо объясняется рассмотренным выше механизмом записи оптической информации в этих структурах и является своеобразным его подтверждением.

При уменьшении толщины кристаллов до $\sim 100 \div 150$ мкм и менее отрицательный заряд будет локализовываться на границе раздела полупроводник — диэлектрик. Это приводит к повышению контраста и разрешения записанного изображения [12]. Так как ЦЗ с $E_T = 1,2 \div 0,8$ эВ и более мелкие находятся в неустойчивом состоянии и температурно опустошаются при $T = 298$ К, то для улучшения характеристик приборов необходимо несколько понизить их температуру (до ~ 200 К) или увеличивать концентрацию ЦЗ в кристаллах (например, легированием Bi, Si).

В процессе записи оптической информации наблюдаются две составляющих: быстрая и более длительная записи. Быстрая составляющая, на наш взгляд, связана с процессом ионизации F^+ -центров и созданием пространственного заряда с участием ЦЗ с $E_T = 0,28$ эВ. F^+ -центры при $T = 298 \div 150$ К в возбужденном состоянии находятся очень малое время (десятки миллисекунд), поэтому фотовозбужденные с них электроны могут локализоваться лишь на ЦЗ с $E_T = 0,28$ эВ. Эта взаимосвязь ЦЗ и F^+ -центров, как отмечалось ранее, определяется их близкой природой и пространственным расположением в ячейке. Долговременная составляющая связана с фотоионизацией связей Bi—O в комплексном ионе висмута и накоплением носителей на ЦЗ с $E_T = 1,2-0,5$ эВ.

Считывание записанной информации в устройствах на основе кристаллов типа силленит происходит красным светом ($\lambda > 550$ нм), однако красный свет опустошает ЦЗ с $E_T = 1,2-0,5$ эВ и, следовательно, должен приводить к стиранию записанного изображения. Поэтому считывание оптической информации в структуре $\text{Me}(\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20})\text{Me}$ (ПРОМ, ПРИЗ) является разрушающим.

ВЫВОДЫ

1. В силленитах германия, кремния и титана подробно исследован эффект индуцированного изменения их оптического поглощения при $T = 80 \div 300$ К. Предложен механизм создания ФХЭ.
2. Величина ФХЭ зависит от коэффициента поглощения кристаллов в области «плеча» и концентрации в них ЦЗ в основном с $E_T = 1,2-0,5$ эВ. Показано, что коэффициент поглощения в «плече» определяется содержанием в структуре комплексов BiO_7 , вакансий германия (кремния) и кислорода.
3. Высказано предположение о наличии в силленитах сложного дефектного центра, состоящего из атома висмута с измененной валентностью ($\text{Bi}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^{+2}$), вакансий германия и кислорода.
4. Термоактивационные процессы силленита связаны с переносом носителей заряда одного знака (ЦЗ — ловушки для электронов), вероятность повторного захвата носителей заряда значительно превышает вероятность их рекомбинации ($A_3 \gg A_r$), энергии термической активации носителей с ЦЗ с $E_T = 1,2 \div 0,5$ эВ в силленитах германия и кремния равны с точностью до 0,1 эВ ($E_{\text{от}} \simeq E_T$).
5. Предложен возможный механизм записи оптической информации в структурах $\text{Me}(\text{Bi}_{12}\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_{20})\text{Me}$, (ПРОМ, ПРИЗ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Елисеев А. П., Надолинный В. А., Гусев В. А. Влияние облучения на свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ ($\text{R} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$).— В кн.: Тез. докл. X Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1980.
2. Гудаев О. А., Гусев В. А., Детиненко В. А., Елисеев А. П., Малиновский В. К. Уровни энергии в запрещенной зоне кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— Автометрия, 1981, № 5.
3. Yelisseyev A. F., Nadoliny V. A., Gusev V. A. Vacancy centers in $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ ($\text{R} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}$) single crystals.— In: Proc. Int. Conf. "Defects in Insulating Crystals". Riga: Zintnane, 1981.
4. Елисеев А. П., Надолинный В. А., Гусев В. А. Вакансионные центры в монокристаллах $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$ ($\text{R} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}$).— Журн. структурн. химии, 1982, т. 23, № 3.
5. Lauer R. B. Electron effective mass and conduction-band effective density of states in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— J. Appl. Phys., 1974, vol. 45, N 4.
6. Ермаков М. Г., Хомич А. В., Петров П. И., Горн И. А., Куча В. В. Локальные центры в кристаллах силиката висмута.— Микроэлектроника, 1982, т. 11, вып. 5.
7. Детиненко В. А. Исследование диффузионных процессов в многослойных структурах методом анодного потенциала.— Автометрия, 1976, № 4.
8. 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.
9. 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.
10. Peltier M., Micheron T. 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.
11. Кизель В. А., Бурков В. И., Красилова Ю. И., Козлова Н. А., Сафонов Р. М., Батог В. Н. О гидротронии кристаллов типа силленит.— Опт. и спектр., 1973, т. 34, вып. 6.
12. Гудаев О. А., Гусев В. А., Деменко С. И. Влияние предварительной подсветки на запись оптической информации в МДПДМ структуре на основе $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.— Автометрия, 1983, № 5.
13. Камшилин А. А. Нелинейные явления при голографической записи в фоторефрактивных кристаллах LiNbO_3 и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук.— Л.: ЛФТИ, 1982.
14. 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.
15. Скориков В. М., Каргин Ю. Ф., Марьин А. А. Кристаллохимия пьезоэлектрических соединений со структурой типа силленита.— В кн.: Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов (Тез. докл. I Всесоюз. конф., 12—14 ноября 1981 г.) М., 1981.
16. Хенней Н. Химия твердого тела.— М.: Мир, 1971, с. 52—61.

Поступила в редакцию 22 апреля 1983 г.

УДК 538.311.1

О. А. ГУДАЕВ, В. А. ГУСЕВ, С. И. ДЕМЕНКО
(Новосибирск)

ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СИЛЛЕНИТАХ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

В последнее время в ряде публикаций, посвященных исследованию материалов, принадлежащих к классу силленитов, отмечается, что предварительное облучение их светом из различных спектральных областей приводит к изменению спектра оптического поглощения и фоточувствительности кристаллов [1, 2]. Целенаправленное исследование этого вопроса имеет важное значение для понимания работы приборов, использующих в качестве активного элемента силлениты германия и кремния.

В данной работе приведены результаты исследования долговременных изменений оптических и фотоэлектрических свойств силленитов, заключающиеся в следующем: величина фототока и его спектр существенно зависят от того, светом какой длины волны были предварительно экспонированы кристаллы; наблюдаются разгорание ИК-люминесценции