

16. Anderson P. W. // Phys. Rev. Lett.—1975.—34.—P. 953.
17. Street R. A., Mott N. F. // Ibid.—35.—P. 1293.
18. Kastner M., Adler D., Fritzsche H. // Phys. Rev. Lett.—1976.—37.—P. 1504.
19. Kastner M. // J. Non-Cryst. Sol.—1978.—31.—P. 223.
20. Попов Н. А. // Письма в ЖЭТФ.—1980.—31.—С. 437.
21. Dembovsky S. A. and Chechetkina E. A. // J. Non-Cryst. Sol.—1986.—85.—P. 346.
22. Klinger M. I. // Phys. Rep.—1988.—165, N 5, 6.—P. 275.
23. Любин В. М., Тихомиров В. К. // Письма в ЖЭТФ.—1990.—51, N 10.
24. Любин В. М., Тихомиров В. К. // Там же.—52, N 2.
25. Hajto J., Ewen P. J. S. // Phys. Stat. Sol. (a).—1979.—54, N 1.—P. 385.
26. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами.—М.: Мир, 1986.—§ 3.3.
27. Deirmendjian D. Electromagnetic Scattering on Spherical Polydispersions.—N. Y.: Elsevier Pub. Company, 1969.—§ 3.2.2.
28. Vancu A., Grigorovici R., Süptitz P., Brink E. // Proc. Inter. Conf. Amorph. Semicond.—74.—Reinhardtsbrunn: Acad. der Wissenschaften der DDR, 1974.—Т. 2.—S. 276.
29. Tauc J., Menthe A., Wood D. L. // Phys. Rev. Lett.—1970.—25.—P. 749.

Поступила в редакцию 27 ноября 1990 г.

УДК 537.311.1

Я. В. Васильев, В. А. Гусев, А. П. Елисеев,
С. А. Петров, В. Н. Шлегель

(Новосибирск)

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)

Интерес к монокристаллам ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) со структурой эвлитина ($\sqrt{3}M$) вызван в первую очередь их хорошими люминесцентными свойствами. Последние обусловили использование BGO как сцинтиллятора в экспериментальной ядерной физике [1] и материала для создания устройств квантовой электроники [2]. Рассматривается возможность применения кристаллов BGO, легированных Mп, в качестве фоторефрактивной среды для записи оптической информации [3].

Основным недостатком ортогерманата висмута как сцинтилляционного материала является его относительно невысокий квантовый выход (до 16 % относительно NaI(Tl)), повышение которого, несомненно, привело бы к более широкому применению этого материала. Несмотря на то что люминесценция в BGO обнаружена давно, в 1973 году [4], она изучена слабо. В настоящее время нет установившихся представлений как о природе локальных центров (центров ионизации, захвата и рекомбинации носителей заряда), определяющих люминесцентные процессы в кристалле, так и о механизме самого процесса свечения. В литературе не сложилось единого мнения и о такой фундаментальной характеристике BGO, как ширина запрещенной зоны (E_g). Все это пока не позволяет определить практические пути для улучшения люминесцентных свойств BGO.

Влияние чистоты исходных компонентов, условий выращивания кристаллов BGO на оптические и, в частности, сцинтилляционные свойства отмечалось ранее в [5, 6]. В настоящей работе изучено влияние процессов перекристаллизации на оптические свойства — поглощение, рентгено- и термостимулированную люминесценцию, характеристики, отражающие световыход кристаллов. Показано, что использование перекристаллизации и учет возможных отклонений от стехиометрии в

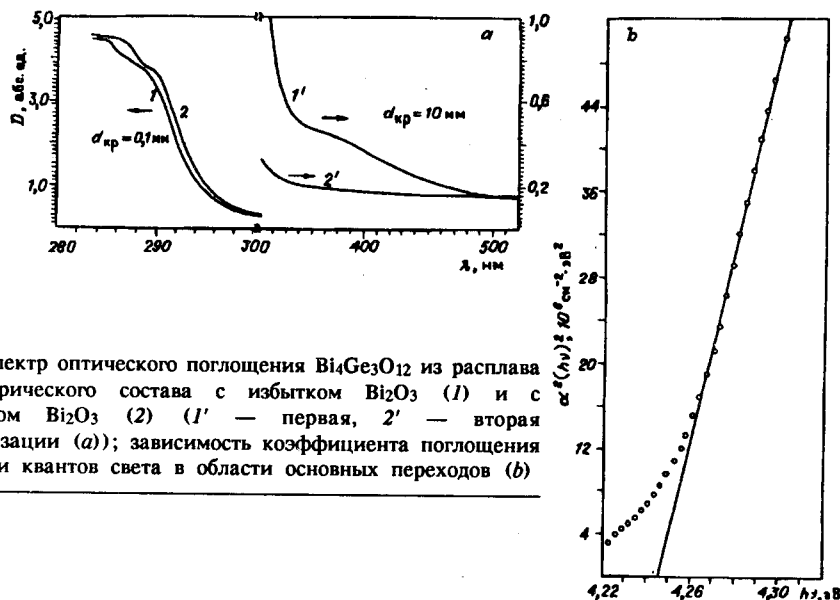


Рис. 1. Спектр оптического поглощения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ из расплава стехиометрического состава с избытком Bi_2O_3 (1) и с недостатком Bi_2O_3 (2) (1' — первая, 2' — вторая кристаллизации (a)); зависимость коэффициента поглощения от энергии квантов света в области основных переходов (b)

расплаве позволяют получать кристаллы с минимальным количеством локальных дефектов. Определена ширина запрещенной зоны и тип переходов, формирующих край фундаментального поглощения.

Экспериментальная техника. Используемые кристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_2$ выращивались методом Чохральского на установке НХ 563 из окислов марки ОСЧ Bi_2O_3 (ТУ 6—09—1853—77) и GeO_2 (ОСТ 48—21—72) в платиновых тиглях по направлениям [100], [111], а также на неориентированную затравку. Выращивание кристаллов производилось при существенно более низких градиентах температуры в расплаве по сравнению с традиционной технологией, применяемой большинством производителей этого материала, при этом фронт кристаллизации был полностью ограничен и рост происходил по слоевому механизму [7, 8]. Кристаллы выращивались из следующих составов шихты: смешанные исходные компоненты (без предварительного синтеза) — первая кристаллизация 1(1); кристаллы первой кристаллизации — вторая 2(1); кристаллы второй кристаллизации — третья 3(1); остатки шихты после первых двух кристаллизаций — третий оборот 1(3); остатки шихты после первой кристаллизации с добавлением Bi_2O_3 и GeO_2 в стехиометричном соотношении — второй оборот 1(2) (самый распространенный способ). Отметим сразу, что при одинаковом исходном сырье кристаллы, выращенные низкоградиентным методом при первой кристаллизации, имеют лучшие сцинтилляционные параметры, чем кристаллы, полученные традиционным способом Чохральского.

Из выращенных буль вырезались образцы размерами 10×10 мм разной толщины от 2,0 до 0,05 мм параллельно плоскости (100), поверхности образцов полировались. Спектры оптического поглощения ВГО измерялись на спектрофотометре "Shimadzu UV-3100", позволяющем анализировать оптическую плотность до значений 5,2. Исследование рентгенолюминесценции (РЛ) проводилось в азотном криостате, люминесценция возбуждалась через окно из бериллиевой фольги, а регистрация — через окно из кварца. Источником рентгеновского излучения служила трубка БСВ-2W. Спектры РЛ анализировались с помощью монохроматора МДР-2 и ФЭУ-79. Управление температурой, монохроматором, сбором и обработкой данных осуществлялось лабораторной системой автоматизации на базе ЭВМ ДВК-3М.

Экспериментальные результаты. На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения (ОП) для кристаллов ВГО, полученных в различных условиях. Видно, что кристаллы первой кристаллизации имеют

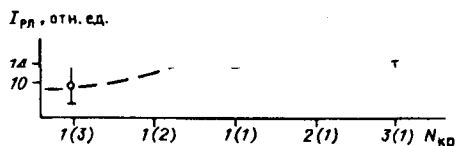


Рис. 2. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от степени перекристаллизации

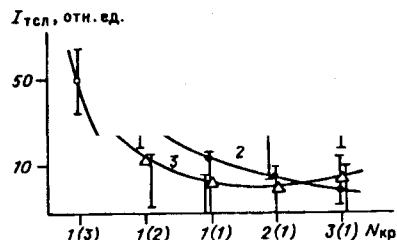


Рис. 3. Зависимость ТСЛ в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ от степени перекристаллизации для пика с $T_m = 178$ (1), 215 (2), 128 К (3)

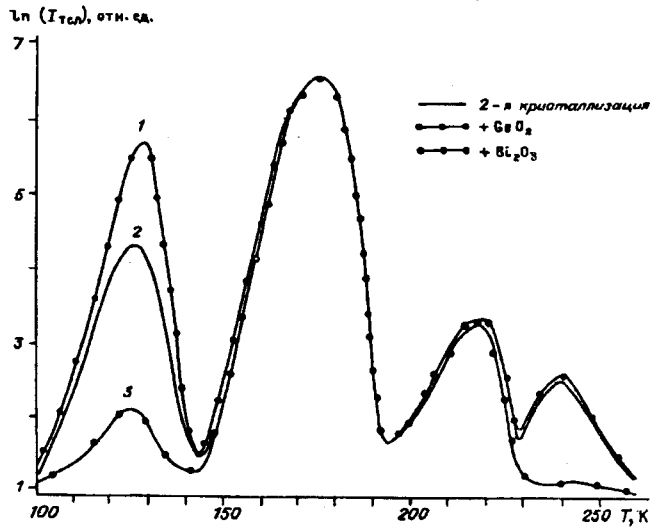
небольшое длинноволновое поглощение, отличаются желтоватой окраской (кривая 1'). Интенсивное поглощение, соответствующее переходам зона-зона до 10^3 см^{-1} и выше, начинается при $\lambda \sim 295 \text{ нм}$. Последовательная перекристаллизация приводит к уменьшению поглощения вблизи края (кривая 2') и сдвигу последнего в длинноволновую область (кривая 2). При третьей кристаллизации уменьшения ОП вблизи края практически не происходит, но продолжается незначительное смещение края фундаментального поглощения в длинноволновую область. Добавка в шихту GeO_2 перед второй (или третьей) кристаллизацией усиливает этот эффект. Наоборот, добавление в шихту Bi_2O_3 приводит к просветлению кристаллов — край ОП стремится к положению, соответствующему стехиометрической навеске (кривая 1). Таким образом, положение края фундаментального поглощения ВГО зависит от стехиометрии состава шихты, а длинноволновое поглощение обусловлено присутствием примесей и сопутствующими им дефектами.

Спектры рентгенолюминесценции ВГО представляют собой систему широких перекрывающихся полос, из которых наиболее четко выражены пики с $\lambda_{\text{max}} = 480, 520, 620 \text{ нм}$. Вариации условий получения влияют на спектральный состав свечения, а также изменяются интенсивность и полуширина полос. Тенденции изменения интенсивности стационарной рентгенолюминесценции от условий перекристаллизации видны на рис. 2. Перекристаллизации (дополнительные очистки материала) приводят к увеличению световых выходов кристаллов.

На кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) после возбуждения кристаллов в течение 5 мин X -излучением наблюдаются пики при $T_m = 128, 178, 215, 240 \text{ К}$, соответствующие четырем центрам захвата с энергией активации $E_T = 0,55-0,7; 0,69; 0,78; 0,72 \text{ эВ}$, полученным методом начального разгорания [9]. Некоторое отличие в положении максимумов пиков по отношению к литературным данным определяется скоростью нагрева (β) кристаллов. Повышение скорости, как правило, приводит к смещению T_m в высокотемпературную сторону.

Интенсивность ТСЛ в различных пиках в зависимости от степени перекристаллизации приведена на рис. 3. Многократная перекристаллизация приводит к ослаблению ТСЛ в 5—6 раз. Незначительное увеличение интенсивности ТСЛ для пика 128 К после 2-й и 3-й кристаллизаций находит свое объяснение после изучения влияния стехиометрии на ТСЛ. Так было установлено, что недостаток Bi_2O_3 в расплаве вызывает рост интенсивности ТСЛ пика при $T_m = 128 \text{ К}$, тогда как в стехиометричном или с избытком Bi_2O_3 (но после предварительной

Рис. 4. Зависимость ТСЛ в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ от стехиометрии расплава по Bi_2O_3 : 1 — недостаток, 3 — избыток относительно второй кристаллизации, 2 — вторая кристаллизация



очистки) интенсивность пиков 128 и 240 К в образце значительно ниже или вообще центры могут отсутствовать (рис. 4).

Обсуждение результатов. Как известно, перекристаллизация является эффективным способом очистки кристаллов. Анализ поведения коротковолнового поглощения указывает на существование двух процессов: с одной стороны, очистка материала, приводящая к уменьшению примесных дефектов (именно с примесями имеет смысл связывать длинноволновое крыло, ответственное за желтый цвет кристаллов первой кристаллизации), с другой — эффект, обусловленный отклонением от стехиометрии. Эти процессы идут одновременно, именно этим обусловлен немонотонный ход кривой поглощения в зависимости от количества перекристаллизаций $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Наиболее естественным является обеднение кристаллов Bi_2O_3 из-за более высокой летучести последнего по сравнению с GeO_2 . Изменение состава расплава в эту сторону подтверждается анализом налета, образующегося на стенках ростовой камеры в процессе выращивания кристалла. Ранее в [10] также сообщалось о возможности обеднения шихты оксидом висмута при ее перегреве. И действительно, обеднение Bi_2O_3 приводит к смещению края поглощения в длинноволновую сторону, что и происходит в результате накопления эффекта по мере увеличения количества перекристаллизаций и становится заметным для 2-й — 3-й.

Эти процессы нарушения стехиометрии, присутствие примесей, а также сопутствующие им дефекты могут приводить к образованию в кристаллах вакансий по висмуту (V_{Bi}), возможно, и по кислороду (V_{O}), комплексов этих вакансий ($V_{\text{Bi}}V_{\text{O}}$), вакансий в сочетании с различными примесями, дефектами. Высокая чувствительность края поглощения к содержанию Bi согласуется с предположением, что формирование энергетических зон ВГО происходит за счет валентных электронов висмута [11]. Природа параллельного сдвига, а не размытие его в низкоэнергетической части остается пока не выясненной.

Для определения характера переходов, формирующих край фундаментального поглощения ВГО, исследовались образцы толщиной 50 мкм; это позволило измерить коэффициенты поглощения α до значений $> 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. При $\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$ спектр поглощения имеет ряд особенностей, проявляющихся и в спектрах отражения в этом энергетическом диапазоне [4, 12] (см. рис. 1).

Анализ формы края поглощения показывает, что линейаризация зависимости $\alpha(h\nu)$ достигается в координатах $[\alpha h\nu]^2$, $h\nu$, удовлетворяя известному соотношению [13]

$$[\alpha(\nu)h\nu]^2 = A(h\nu - E_g),$$

где E_g — ширина запрещенной зоны; A — коэффициенты для случая прямых разрешенных переходов на краю собственного поглощения. Степень отклонения поглощения от линейности (рис. 1, б) с низкоэнергетической стороны спектра зависит от кратности кристаллизации, условий получения и связывается с примесными (дефектными) состояниями в решетке, которые образуют хвосты зон. Точка пересечения прямой с осью $h\nu$ соответствует значению ширины запрещенной зоны E_g и составляет 4,24 эВ при 300 К и 4,6 эВ при 80 К.

Ранее значение E_g определялось по низкоэнергетической области $\leq 200 \text{ см}^{-1}$ [14], а в большинстве случаев — по спектрам отражения

при использовании традиционной ламповой техники [4, 13, 15] или с синхротронным излучением [14, 16, 17]. На спектрах наблюдается основной пик на 4,7 эВ, а также дополнительные — при 4,28 [4, 13], 4,13 эВ [15]. Структура фундаментального поглощения ВГО сложна, так как наблюдаются поляризационные [18], а при больших плотностях возбуждения, как в случае синхротронного, и нелинейные явления. Структура разрешенных энергетических состояний у края зоны является неэлементарной, в последнем случае причиной появления дополнительных экстремумов могут быть и экситонные состояния [14, 16, 17].

Механизм излучательных процессов в настоящее время остается неясным. Однако проведенные эксперименты, устанавливающие прямую зависимость интенсивности свечения от чистоты материала при выращивании, а также корреляция световых выходов с уменьшением концентрации центров захвата (см. рис. 3) позволяют поставить под вопрос внутрицентровость (на ионе Bi^{+3}) свечения в ВГО [4]. По всей вероятности, ионизация материала приводит к созданию возбужденных состояний, диссипирующих на свободные зарядовые состояния (наблюдается фотопроводимость, запасание носителей заряда как на глубоких, так и на более мелких центрах) с последующей их рекомбинацией. Присутствие примесей уширяет спектр стационарной люминесценции, что, по всей вероятности, обусловлено различными компонентами. Видимо, существуют, как минимум, два канала рекомбинации: быстрый (возможно, внутрицентровый — $\tau \sim 60 \text{ нс}$) и более медленный — $\tau \sim 300 \text{ нс}$, между которыми и происходит конкуренция, в зависимости

от чистоты исходных компонент и их стехиометрии в расплаве кристалла. Рыхлость (относительно малая плотность состояний) валентной зоны вблизи ее потолка является особенностью ортогерманата висмута, с которой, возможно, и связана малая подвижность свободных зарядов и возможные механизмы диссипации связанных состояний при возбуждении.

Центры захвата в ортогерманате висмута обусловлены, видимо, структурными несовершенствами в решетке материала, о чем сообщалось ранее [16]. Примеси, сопутствующие дефекты (междоузельные — атомы, вакансии, включения посторонних фаз) вызывают нарушения в решетке, которые уменьшаются при перекристаллизации, однако дефекты, связанные с нарушением стехиометрии, присутствуют. По всей вероятности, центры захвата при $T_m = 128; 240 \text{ К}$ обусловлены вакансиями висмута или его различными зарядовыми состояниями в структуре ($\text{Bi}^{+3} \rightarrow \text{Bi}^{+5}$). Центры с $T_m = 178 \text{ К}$ предопределяются дефектами в германиевой подсистеме; так, замещение германия даже изовалентной примесью (Si) приводит к их увеличению.

Таким образом, область прозрачности, интенсивность излучательных процессов и концентрация локальных центров в кристаллах ВГО зависят

от чистоты исходных компонент и стехиометрии их состава. Последовательная перекристаллизация приводит к уменьшению количества примесей, дефектов и центров захвата. Интенсивность излучательной рекомбинации и область прозрачности возрастают. Локальные центры в кристаллах обусловлены структурными несовершенствами как в германиевой, так и в висмутовой подсистеме. Излучательные процессы реализуются, как минимум, по двум каналам: быстрой и медленной рекомбинации, возможно участие экситонов и внутрицентровых переходов. В процессе перекристаллизации происходит перераспределение вероятности высвечивания через эти каналы. Определена ширина запрещенной зоны ($E_g = 4,24$ эВ, 300 К). Край фундаментального поглощения формируется прямыми разрешенными переходами.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить благодарность К. С. Александрову, В. К. Малиновскому, В. П. Смахтину за внимание к работе и ценные замечания, Р. Г. Юматовой за помощь в подготовке образцов кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hall J., Lorenz E., Moger G. A measurement of the light field of some inorganic scintillators // IEEE Nucl. Sci. Symposium, Sanfransisco, Oct. 21—23, 1987.—Sanfransisco, 1987. —(Prepr. / Max Plank Inst. fur Physik und Astrophysik; MPI-PAE / Exp. E. 1.1.85).
2. Каминский А. А., Саркисов Ц. Э., Майер А. А. и др. Эвлитин с ТР-ионами как новая лазерная среда // Письма в ЖТФ.—1976.—2, N 4.
3. Бочкова Т. М., Флерова С. А., Бочкова О. Е. Фотохромизм кристаллов германоэвлитина // Спектроскопия диэлектриков: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф.—Баку, 1982.
4. Weber M. J., Monchamp R. R. Luminescence of bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$). Spectral and decay properties // J. Appl. Phys.—1973.—44, N 12.—P. 5495.
5. Chongfan H., Shiji F., Jingying L. et al. Growth and characterization of BGO // Prog. Crystal Growth and Charact.—1985.—11, N 4.—P. 253.
6. Horowitz A., Kramer G. The growth of high quality large $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) crystals // J. Cryst. Growth.—1986.—79, N 2.—P. 296.
7. Шлегель В. Н., Полянская Т. М., Горш Л. Э., Смахтин В. П. Выращивание и морфология монокристаллов германоэвлитина в условиях низких градиентов температуры // 7-я Всесоюз. конф. по росту кристаллов: Расшир. тез.—М., 1988.—Т. 3.
8. Kuznetsov F. A., Klevsov P. V., Pavlyuk A. A., Vasiliev Ya. V. Low thermal gradient method of crystal growth of large oxide crystals from melt or flux // The Ninth International Conf. on Crystal Growth 20—25 August, 1989: Abstracts.—Japan, 1989.
9. Гусев В. А., Петров А. С. Локальные центры захвата в монокристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Журн. прикл. спектр.—1989.—50, N 4.
10. Dickinson S. K., Hilton R. M., Linspon H. G. Czochralski synthesis and properties of rare-earth-doped bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) // Mat. Rev. Bull.—1972.—7, N 1.—P. 181.
11. Гудаев О. А., Гусев В. А., Петров С. А. и др. Оптические свойства эвлитинов // Изв. вузов. Физика.—1986.—N 10.
12. Moncorge R., Jacquier B., Boulon G. et al. Electronic structure and photoluminescence processes in $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ single crystal // J. of Lumin.—1973.—12, 13.—P. 467.
13. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников.—М.: Наука, 1967.
14. Иванов В. Ю., Кружалов А. В., Каргин Ю. Ф. и др. Эффективность возбуждения люминесценции и спектры отражения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в области 3—40 эВ // ФТТ.—1986.—28, N 5.

15. Rogemond F., Pedrini C., Moine W., Boulon G. Fluorescence properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) single crystals under laser excitation // J. of Lumin.—1985.—33.—P. 455.
16. Пустоваров В. А., Каргин Ю. Ф., Кружалов А. В. и др. Спектры электронных возбуждений и собственная люминесценция германата и силиката висмута // ДАН СССР.—1987.—296, N 2.
17. Antonangeli F., Zema N., Piacentini M. et al. Reflectivity of bismuth germanate // Phys. Rev. B.—1988.—37, N 15.—P. 9036.
18. Moncorge R., Jacquier B., Boulon G. Temperature dependent luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Discussion on possible models // J. of Lumin.—1976.—14, N 2.—P. 337.

Поступила в редакцию 19 декабря 1990 г.

УДК 535.37

В. А. Гусев, А. П. Елисеев, Б. Г. Ненашев, А. П. Седелников
(Новосибирск)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЛОКАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛАХ ТИОГАЛЛАТА СЕРЕБРА

Тиогаллат серебра AgGaS_2 — один из наиболее перспективных материалов класса соединений I—III—VI₂, которому в последнее время уделяется большое внимание. Интерес к материалу связан в первую очередь с применением его в квантовой электронике, поскольку он, наряду с высокими значениями нелинейной восприимчивости, обладает естественным двулучепреломлением, оптической активностью и широкой областью прозрачности (от 0,5 до 12 мкм). Трудности в получении высококачественных кристаллов (разброс параметров и наличие структурных модификаций) в значительной мере сдерживают их практическое использование. Отклонения от стехиометрии состава, возникающие в процессе как синтеза, так и последующей технологической обработки, могут приводить к изменению физических свойств материала: типа проводимости, ширины запрещенной зоны, параметров и концентрации локальных состояний (вакансий, дефектов и т. д.). Представляется важным обнаружение и изучение локальных состояний в кристаллах AgGaS_2 , влияние на них оптических, радиационных и термических воздействий, построение единой энергетической диаграммы состояний в кристалле.

В ранее опубликованных работах сообщалось о наличии таких состояний, исходя из данных по оптическому отражению [1, 2], поглощению [1, 3], катодо- и фотолюминесценции [4—8].

В данной работе предпринята попытка систематизировать все многообразие проявлений локальных состояний в кристалле при изучении их методами оптической, термоактивационной спектроскопии, фотопроводимости, рентгено- и фотолюминесценции; установить взаимосвязь локальных состояний с особенностями получения обработки кристаллов. Полученные данные сведены в единую энергетическую диаграмму локальных состояний.

Получение кристаллов и техника проведения экспериментов. Кристаллы AgGaS_2 выращивались в вакуумированных и отпаянных под вакуумом кварцевых ампулах методом Бриджмина Стокбаргера из вещества марки ОСЧ, предварительно подвергнутого дополнительной очистке от кислородо-углеродосодержащих и газовых примесей. После выращивания кристаллы отжигались в атмосфере Ag_2S (+S) при 930—960 °С в течение 2—30 дней. Образцы для исследований представляли собой полированные пластины бледно-желтого цвета размером 10 × 8 × 1 мм. Ориентация пластин осуществлялась коноскопическим