

УДК 548.0 : 53

**В. А. Гусев, В. Д. Анцыгин, И. Н. Куприянов, Я. В. Васильев,
В. Н. Шлегель, Н. В. Иванникова**

(Новосибирск)

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА

Представлены результаты исследования свойств радиационно стойких монокристаллов ВГО методами термоактивационной спектроскопии. Впервые обнаружены ловушки носителей заряда с глубиной залегания 1,2–1,6 эВ. Продолжительный отжиг образцов в кислороде при температурах ≥ 700 °С приводит к уничтожению ловушек с глубиной 1,4–1,6 эВ, что указывает на возможное участие кислородных вакансий в создании этих центров.

Введение. Исследования термостимулированных процессов в монокристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (ВГО) при ионизации УФ-, рентгеновским и гамма-излучениями интенсивно проводились в 80-е годы, в период, когда разрабатывалась технология получения этого сцинтилляционного материала в промышленных масштабах. Наибольшее количество работ посвящено исследованию свойств кристаллов методами фотолюминесценции (ФЛ) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в диапазоне температур 80–400 К [1–4]. В этой области температур методом ТСЛ обнаружены центры захвата носителей заряда (ловушки) с энергиями активации (E_i) от 0,15 до 0,9 эВ [3, 4]. При $T \geq 200$ °С фотолюминесценция испытывает сильное температурное тушение, поэтому изучение процессов ионизации и термоактивации ловушек в этой области температур проводилось методом термостимулированного тока (ТСТ). Исследование центров захвата методом ТСТ в диапазоне 80–500 К проведено в работах [3, 5], и выявлен ряд дополнительных ловушек с $T_{\text{max}} \approx 50, 100, 170$ °С ($E_i = 0,8-1,22$ эВ) [3].

Изменения в оптическом пропускании монокристаллов, индуцированные УФ-светом и гамма-излучением, исследовались в работах [5–8]. Показано, что воздействие этих излучений эквивалентно и приводит к образованию дополнительного оптического поглощения, а также к созданию инверсной заселенности ловушек, существующих в кристаллах ВГО до облучения [3, 5]. Однако процессы восстановления оптических свойств и релаксации зарядов исследованы недостаточно.

В данной работе представлены результаты исследования свойств радиационно стойких монокристаллов ВГО методами термоактивационной спектроскопии.

Образцы и методы измерений. Монокристаллы ортогерманата висмута выращены в Институте неорганической химии СО РАН низкоградиентным методом Чохральского в условиях, обеспечивающих полностью ограниченный фронт кристаллизации [9, 10].

Исходными материалами служили оксид германия квалификации ДГ-1 и оксид висмута квалификации ОСЧ 13-3 «для монокристаллов». Кондиционный продукт, как правило, получался повторной кристаллизацией буль, выращенных из стехиометрической смеси оксидов висмута и германия. В данной работе для финишной кристаллизации радиационно стойких кристаллов в качестве шихты использовались в основном обрезки кондиционных буль, т. е. достигалась более высокая степень очистки, чем при двукратной кристаллизации.

Образцы для исследований размерами $10 \times 10 \times (40; 1)$ мм вырезались из нижних частей кристаллов, не имеющих видимых дефектов.

Спектры оптического пропускания образцов ВГО измерялись на спектрофотометре "Shimadzu UV-3100" с низкотемпературной приставкой, позволяющей анализировать оптическую плотность до значений 5,2 при температурах 80–400 К. Измерения выполнялись в квазипараллельных оптических пучках с использованием диафрагм и образца ВГО высокого качества в опорном канале.

Для создания дополнительного оптического поглощения и неравновесной заселенности носителей заряда на центрах захвата в кристаллах ВГО использовалось УФ-излучение, выделяемое набором светофильтров из спектра ксеноновой лампы ДКСШ 1000 м.

Исследование термостимулированной люминесценции проведено на установке, состоящей из термостата, блока управления температурой, оптического объектива для сбора света, стеклянных фильтров и фотоприемника (ФЭУ). Типичная линейная скорость повышения температуры образца составляла $\sim 0,2$ град/с. Аналоговый сигнал ФЭУ, прямо пропорциональный интенсивности ТСЛ, оцифровывался с помощью вольтметра и через устройство сопряжения записывался в виде цифрового массива в ЭВМ. Одновременно и аналогичным образом регистрировалась температура образца. В качестве датчика температуры использовалась термопара. Полученные таким образом массивы значений интенсивности ТСЛ и температуры образца в зависимости от времени совместно обрабатывались на ЭВМ с помощью программы Origin 5.0.

Для качественного анализа спектра ТСЛ использовались стеклянные фильтры: СЗС-22 – пропускающий (по уровню 0,2) в полосе 370–550 нм и ОС-12 – пропускающий в области $\lambda > 550$ нм.

Измерения термостимулированных токов выполнялись на той же экспериментальной установке, что и измерения ТСЛ. Образец ВГО после соответствующей дозы УФ-облучения помещался в термостат, температура которого с помощью блока управления изменялась по линейному закону. Электрическое напряжение от источника прикладывалось к образцу через электроды из коллоидного графита, обеспечивающие квазиомические контакты с кристаллом. Типичная напряженность поля в образце при измерениях составляла ~ 500 В/см. Для измерения малых токов, протекающих через образец, использовался электромметр. Для измерения больших по величине токов ($\geq 10^{-7}$ А) применялась схема, в которой величина протекающего через обра-

зец тока определялась по значению напряжения на измерительном сопротивлении.

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис. 1, *a* представлены типичные спектры оптического поглощения радиационно стойких кристаллов ВГО до (кривая 1) и после (кривые 2, 3) гамма-облучения дозой 1 крад. Исследованные образцы заметно различаются между собой по поглощению в видимой области спектра, и их можно разделить по типу поведения на две группы, условно обозначенные как *L* и *N*. В кристаллах *L*-типа отсутствует дополнительное поглощение в диапазоне 400–600 нм (см. рис. 1, *a*, кривая 2). Дополнительное поглощение в широкой бесструктурной полосе 400–600 нм с максимумом ~ 455 нм является отличительным признаком кристаллов *N*-типа (см. рис. 1, *a*, кривая 3 и вставка). Проявление двух типов поведения кристаллов, по-видимому, обусловлено различием содержания в них примесей и/или вызвано отклонениями от стехиометрии, которые нахо-

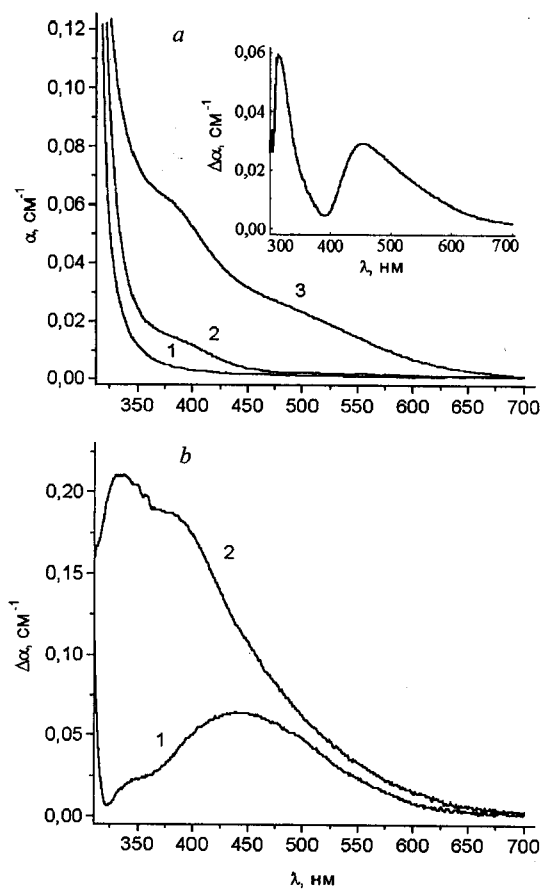


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристаллов ВГО до и после гамма-облучения: *a* – исходное поглощение кристаллов *L*- и *N*-типов после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ (кривая 1), образец *L*-типа (кривая 2) и образец *N*-типа (кривая 3) после гамма-облучения дозой 1 крад (вставка – разность оптического поглощения кристаллов *L*- и *N*-типов, облученных гамма-излучением); *b* – изменение оптического поглощения кристаллов *N*-типа после УФ-облучения: кривая 1 – после нагрева до 145°C , кривая 2 – до 250°C

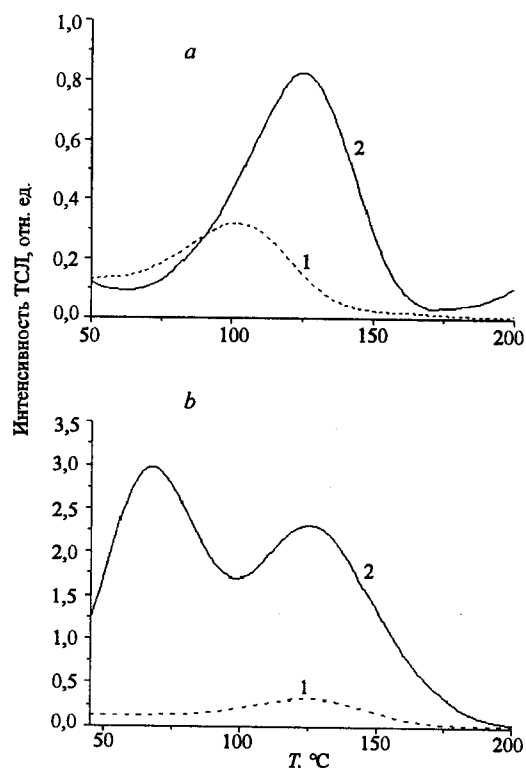


Рис. 2. Зависимость интенсивности ТСЛ от типа образца и длительности УФ-облучения: *a* – образец *N*-типа с коричневым нацветом (кривая 1) и образец *N*-типа (кривая 2); *b* – образец *N*-типа с коричневым нацветом: кривая 1 – 20 мин, кривая 2 – 60 мин УФ-облучения

дятся за пределами чувствительности стандартных химико-аналитических методов.

Отметим, что в исследуемых кристаллах *L*-типа дополнительное поглощение в 50–100 раз меньше значений $\Delta\alpha$, типичных для широко используемых кристаллов ВГО зарубежных фирм [5].

Нагрев облученного кристалла *N*-типа до $\sim 145^\circ\text{C}$ и охлаждение до комнатной температуры приводят к восстановлению оптического пропускания преимущественно в полосе с максимумом 455 нм. Нагрев образца до 250°C восстанавливает оптическое пропускание в полосах 390 и 455 нм (рис. 1, *b*).

Полученные методом ТСЛ экспериментальные данные показывают, что при непродолжительном (< 20 мин) УФ-облучении у образцов *N*-типа наблюдается один пик термостимулированной люминесценции с максимумом либо при 100°C , либо при $\sim 125^\circ\text{C}$ (рис. 2, *a*). При увеличении длительности облучения до 50–60 мин в зависимости от типа образца и его предыстории вместо одного пика формируется система из двух пиков с максимумами при 55–65 и 110–125 $^\circ\text{C}$ (рис. 2, *b*).

После нагрева образцов до температуры $\sim 300^\circ\text{C}$ термостимулированной люминесценции в исследуемом температурном диапазоне 20–300 $^\circ\text{C}$ не наблюдается.

Интенсивность ТСЛ в образцах *L*-типа очень слабая и наблюдается в сине-зеленой спектральной области. Для сравнения поведения ТСЛ в сине-зеленом (рис. 3, кривая 1) и красном (кривая 2) спектральных диапазонах ис-

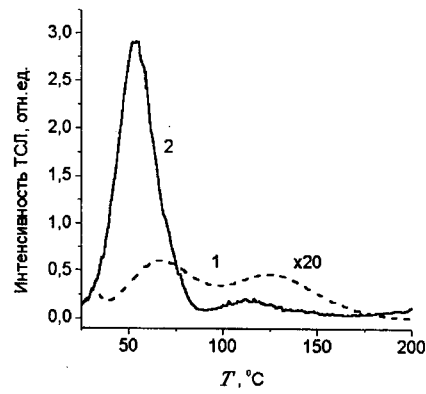


Рис. 3. ТСЛ образцов *N*-типа с коричневым нацветом в различных спектральных диапазонах высвечивания: кривая 1 – сине-зеленый спектральный диапазон, кривая 2 – красный спектральный диапазон

следованы образцы ВГО, имеющие желто-коричневый нацвет после УФ-облучения. Выбранные образцы по своим свойствам аналогичны кристаллам, изученным в работе [5]. В этих материалах, наряду с хорошо известными центрами зеленой флуоресценции (Bi^{3+}) [7], есть центры рекомбинации с по-

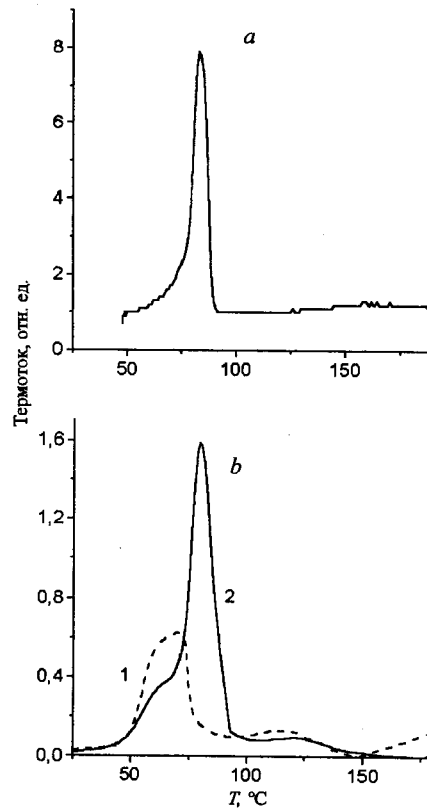


Рис. 4. Зависимость ТСТ в диапазоне 20–200 °С от типа образца и длительности УФ-облучения: *a* – образец *N*-типа, 20 мин; *b* – образец *L*-типа: кривая 1 – 20 мин, кривая 2 – 50 мин

лосой свечения, смещенной в красную область спектра. Высокая относительная интенсивность ТСЛ в красной области спектра по сравнению с синезеленой указывает на то, что в процессе опустошения ловушек, наряду с переносом заряда по зоне свободных состояний с последующей рекомбинацией на центрах (Bi^{3+}) [5], есть локализованная рекомбинация без участия зон проводимости.

Исследование термостимулированных токов в образцах ВГО показывает, что при непродолжительном (≤ 20 мин) УФ-облучении для образцов *N*-типа характерно наличие одного низкотемпературного ТСТ-пика простой асимметричной формы (рис. 4, *a*). В отличие от образцов *N*-типа у большинства образцов *L*-типа обнаруживаются два сложных низкотемпературных пика ТСТ (рис. 4, *b*). При продолжительном (≥ 50 мин) УФ-облучении наблюдаемые ранее сложные низкотемпературные пики трансформируются в три и более пика ТСТ (см. рис. 4, *b*, кривая 2). Соотношение амплитуд пиков ТСТ зависит от световой и тепловой предыстории образцов.

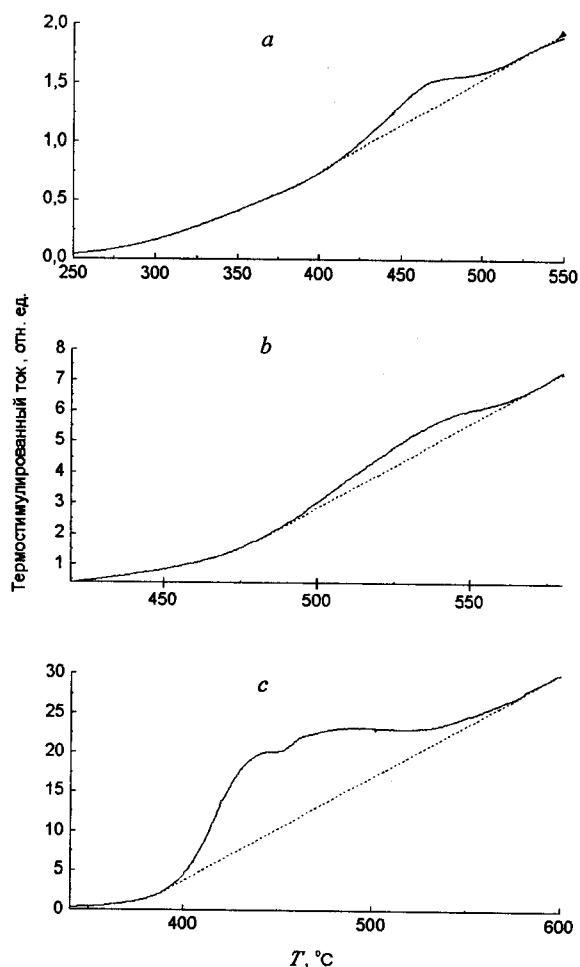


Рис. 5. Зависимость ТСТ в диапазоне 250–600 °С от типа образца: *a* – образец *N*-типа; *b*, *c* – образцы *L*-типа. Длительность УФ-облучения 50 мин

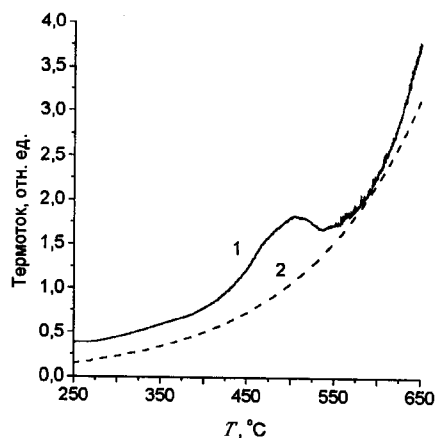


Рис. 6. ТСТ образца *N*-типа до (кривая 1) и после (кривая 2) отжига на воздухе при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Длительность УФ-облучения 50 мин

У всех исследованных кристаллов ВГО обнаружены высокотемпературные пики термостимулированных токов в области $420\text{--}570^\circ\text{C}$. Высокотемпературный ТСТ-пик имеет простую форму, и его максимумы находятся при $\sim 470^\circ\text{C}$ (рис. 5, *a*) и $\sim 530\text{--}550^\circ\text{C}$ (рис. 5, *b*). У образцов *L*-типа наблюдается дополнительный ТСТ-пик с максимумом при $\sim 440^\circ\text{C}$ (рис. 5, *c*).

Совокупность результатов измерений термостимулированных токов на 20 образцах ВГО показывает, что для образцов *N*-типа характерно наличие пиков ТСТ с максимумами при 70, 80, 85, 100, 112, 470, 530°C . Образцы *L*-типа демонстрируют пики ТСТ с максимумами при 62, 68, 80, 100, 120–125, 440, 470, 550°C . У образцов обоих типов наблюдаются пики ТСТ с максимумами при температурах 68–70, 80, 100, 470 и $530\text{--}550^\circ\text{C}$.

В работе проведен отжиг тонких образцов ВГО ($10 \times 10 \times 1$ мм) в кислородной атмосфере при температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Установлено, что такое воздействие приводит к исчезновению высокотемпературных пиков ТСТ (рис. 6), однако низкотемпературные пики практически не претерпевают изменений и проявляются после УФ-облучения. Подобное поведение при отжиге показывает, что в образовании глубоких центров захвата, по-видимому, участвует кислородная подрешетка кристалла. При таких температурах в кристаллах ВГО, как известно [11, 12], происходит диффузия кислорода.

Заключение. Методом термостимулированных токов впервые в радиационно стойких кристаллах ВГО обнаружены новые глубокие ловушки носителей заряда. Глубина залегания этих ловушек составляет 1,2–1,6 эВ.

Установлено, что воздействие УФ-света или гамма-излучения при комнатной температуре приводит к заполнению носителями заряда ловушек с энергией активации 0,6–1,2 и 1,4–1,6 эВ.

Продолжительный отжиг образцов в кислороде при температурах $\geq 700^\circ\text{C}$ приводит к уничтожению ловушек с глубиной 1,4–1,6 эВ, что указывает на возможное участие кислородных вакансий в создании этих центров.

Для выяснения собственной или примесной природы дефектов, имеющих состояния в запрещенной зоне, выполняющих роль ловушек носителей заряда и центров окраски, необходимы дальнейшие исследования на образцах с хорошо известной их технологической, световой и тепловой предысторией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dieguer E., Arizmendi L., Cabrera J. M. X-ray induced luminescence, photoluminescence and thermoluminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Journ. Phys. C: Solid State Phys. 1985. **18**, N 24. P. 4777.
2. Melcher C. L. Thermoluminescence and radiation damage in bismuth germanate // Nature. 1985. **313**, N 6002. P. 465.
3. Гусев В. А., Петров С. А. Локальные центры захвата в кристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. **50**, № 4. С. 627.
4. Васильев Я. В., Гусев В. А., Елисеев А. П. и др. Влияние перекристаллизации на оптические и люминесцентные свойства кристаллов ортогерманата висмута ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) // Автометрия. 1991. № 4. С. 24.
5. Lecog P., Li P. J., Rostaing B. BGO radiation effects: optical absorption, thermoluminescence and thermoconductivity // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. 1991. **A300**. P. 240.
6. Laviron C., Lecog P. Radiation damage of bismuth germanate crystals // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. 1984. **227**. P. 45.
7. Шульгин Б. В., Полупанова Т. И., Кружалов А. В., Скориков В. М. Ортогерманат висмута. Свердловск: В/О Внешторгиздат, 1992.
8. Пустоваров В. А., Кружалов А. В., Крымов А. Л., Шульгин Б. В. Оптическое поглощение и люминесценция радиационных дефектов в кристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. **52**, № 3. С. 400.
9. Pavlyuk A. A., Vasiliev Ya. V., Kharchenko L. Yu., Kuztsetsov F. A. Low thermal gradient technique and method for large oxide crystals // Growth from Melt and Flux. Shanghai, China, 26–29 April 1992: Proc. APSAM-92. Shanghai, China, 1993. P. 164.
10. Vasiliev Ya. V., Akhmetshin R. R., Borovlev Yu. A. et al. BGO crystals grown by a low thermal gradient Czohralski technique // Nuclear Instruments and Methods. 1996. **A379**, N 3. P. 533.
11. Гусев В. А., Деменко С. И., Детиненко В. А., Пауль Э. Э. Влияние отжига в кислороде на фотоэлектрические свойства монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1986. № 12. С. 2070.
12. Швайко-Швайковский В. Е., Скориков В. М., Шиманский А. Ф., Беленович Л. Н. Исследование нестехиометрии в германате висмута со структурой эвлитина // Изв. РАН. 1994. **30**, № 4. С. 517.

*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Институт неорганической химии СО РАН,
E-mail: antsigin@iae.nsk.su*

*Поступила в редакцию
30 мая 2000 г.*