

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гюнтер П., Мишерон Ф. Эффекты фотопреломления и фототоки в  $\text{KNbO}_3\text{—Fe}$ .— *Автометрия*, 1978, № 2.
2. Фридкин В. М., Попов Б. Н. Аномальный фотовольтаический эффект в сегнетоэлектриках.— *УФН*, 1978, т. 126, вып. 4.
3. Шварц К. К. Фотопреломление в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и поиск новых электрооптических материалов для записи оптической информации.— В кн.: *Несеребряные и необычные среды для голографии*. Л.: Наука, 1978, с. 31—50.
4. Chen F. S. Optically Induced Charge of Refractive Indexes in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ .— *J. Appl. Phys.*, 1969, vol. 40, p. 3389—3396.
5. Ангерт Н. Б., Пашков В. А., Соловьева Н. М. Оптически наведенная неоднородность показателя преломления в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ .— *ЖЭТФ*, 1972, т. 62, вып. 5.
6. Теуя Х. Эффект оптического искажения в кристаллах  $\text{LiTaO}_3$ , легированных ионами переходных металлов.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1977, т. 41, № 4.
7. Tsua H. Optical Damage in Transition—Metal—Doped  $\text{LiTaO}_3$ .— *J. Appl. Phys.*, 1975, vol. 46, p. 4323—4333.
8. Krätzig E., Orłowski R.  $\text{LiTaO}_3$  as Holographic Storage Material.— *Appl. Phys.*, 1978, vol. 15, p. 133—139.
9. Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J. High-Voltage Bulk Photovoltaic Effect and Photorefractive Process in  $\text{LiNbO}_3$ .— *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 25, p. 233—235.
10. Баркан И. Б., Пестряков Е. В., Этин М. В. Исследование импульсной голографической записи в монокристалле  $\text{LiNbO}_3$  с примесью Fe.— *Автометрия*, 1976, № 4.
11. Amodei J. J. Electron Diffusion Effects During Holographic Recording in Insulators.— *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 18, p. 22—24.
12. Винецкий В. Л. и др. Механизм записи голограмм в кристаллах и усиление когерентных световых пучков.— *Препринт № 15*. Киев: изд. ИФ АН УССР, 1976.
13. Shein L. B., Cressman P. J., Cross L. E. Pyroelectric Induced Optical Damage in  $\text{LiNbO}_3$ .— *J. Appl. Phys.*, 1978, vol. 49, p. 798—800.
14. Аугустов П. А., Готлиб В. И. Влияние электрооптического поля на фотопреломление в ниобате лития.— *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук*, 1976, № 3.
15. Augustov P. A., Shvarts K. K. Surface Recombination and Photorefractive Process in  $\text{LiNbO}_3\text{—Fe}$  Crystals.— *Appl. Phys.*, 1979, vol. 18, p. 399—401.
16. Augustov P. A., Shvarts K. K. The Temperature and Light Intensity Dependence of Photorefractive Process in  $\text{LiNbO}_3$ .— *Appl. Phys.*, 1980, vol. 21, p. 191—194.
17. Сонин А. С., Василевская А. С. *Электрические кристаллы*. М.: Атомиздат, 1974.
18. Glass A. M. et al. Excited State Polarization Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Effect in Electrically Polarized Media.— *J. Electr. Mater.*, 1975, vol. 4, p. 915—943.
19. Зейналлы А. Х., Коган Л. С., Тимофеев А. Л. Влияние состава на голографическую запись в кристаллах ниобата лития.— *ФТТ*, 1979, т. 21, вып. 10.
20. Barkan I. B., Entin M. V., Marennikov S. I. Conductivity of Fe-Doped  $\text{LiNbO}_3$  Crystals.— *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1977, vol. 44, p. K91—K94.

*Поступила в редакцию 8 августа 1980 г.*

УДК 537.311.1

О. А. ГУДАЕВ, В. А. ГУСЕВ, В. А. ДЕТИНЕНКО,  
А. П. ЕЛИСЕЕВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ  
(Новосибирск)

### УРОВНИ ЭНЕРГИИ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

**Введение.** Силлениты, в частности силлениты германия и кремния,— широко известный в настоящее время класс материалов [1]. Вопрос об энергетическом спектре уровней в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) обсуждался ранее авторами [2—4]. Работы же о природе центров в этих кристаллах и их роли в процессах переноса заряда практически отсутствуют.

Ниже приведены результаты исследования энергетического спектра кристаллов BGO и BSO и сделана попытка выяснить природу центров, обуславливающих некоторые из них. Основываясь на опытах с кристаллами нестехиометрического состава и данных структурного анализа, имеющих в литературе, мы пришли к выводу, что «плечо» в спектре поглощения и фототока BGO и BSO связано с комплексами вакансий Ge (или Si) и комплексного иона висмута  $\text{BiO}_7$ . Уровни на глубине 2,3 эВ от дна зоны проводимости обусловлены комплексами вакансий кислорода и комплексного иона висмута. Их концентрация резко возрастает при отжиге в вакууме. Вакансии кислорода приводят к образованию и других уровней, например мелких доноров  $\leq 0,1$  эВ. Уровни на глубине  $\sim 0,3 - 0,4$  эВ от дна зоны проводимости, наблюдавшиеся в ряде работ, локализованы, по-видимому, на поверхности кристаллов. Анализируется также участие некоторых уровней в процессах переноса заряда в BGO и BSO. Особую роль играют уровни на глубине  $\sim 0,7 - 0,9$  эВ, расположенные вблизи уровня Ферми в условиях равновесия.

**Экспериментальные результаты. Методы исследования.** Для определения энергетического положения локализованных состояний в запрещенной зоне силленитов германия и кремния использовались результаты исследований спектров фотопроводимости (ФП) [5] и фотолюминесценции (ФЛ) [6, 7], спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) [6, 7], оптических спектров поглощения (ОСП) [6, 7], данные методов термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [6, 7] и термообесцвечивания (ТО) [8]. В некоторых случаях привлекались результаты исследования термостимулированных токов (ТСТ) и спектров ЭИР [8].

Для определения природы локализованных состояний проведены исследования кристаллов стехиометрического состава и кристаллов с нарушенной стехиометрией по кислороду, висмуту и германию (в кристаллах BGO). Нарушение стехиометрии по O проводилось в процессе отжига кристаллов в вакууме или кислороде, по Bi и Ge — методом реактивной диффузии пленок Bi или Ge, осажденных в вакууме на кристалл [5].

**Тип проводимости.** Для определения знака основных носителей в кристаллах BGO использовался метод электронного контакта (ЭК) [9]. В методе ЭК, вместо одного из металлических электродов, использовался электронный луч. Падая на образец, контактный луч образует в приповерхностной части кристалла резервуары электронов и дырок. В результате реализуется инжектирующий контакт для носителей обоих типов. Прикладывая к образцу поле нужного знака, можно вводить в него либо дырки, либо электроны и исследовать их прохождение через кристалл. В результате оказалось, что в том случае, когда в структуре ЭК (BGO)M ЭК служит катодом, зависимость тока от напряжения в темноте и на свету является линейной, т. е. перенос заряда осуществляется собственными носителями заряда. Напротив, если ЭК служит анодом, то ток пропорционален  $U^2$ , т. е. является инжекционным дырочным током, а собственная концентрация дырок крайне мала. Кроме того, было показано, что металлические электроды образуют с кристаллом контакт запирающего типа [10, 11]. Это обстоятельство приводит к ряду нелинейных эффектов в структуре M (BGO) M [10]. По прямой ветви вольт-амперной характеристики (ВАХ) кристалла в структуре ЭК (BGO) M была определена величина проводимости  $\sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и оценено положение уровня Ферми ( $F$ ) в запрещенной зоне BGO:  $E_c - F \sim 0,7 - 0,9$  эВ, где  $E_c$  — энергия дна зоны проводимости [11]. При оценке величины  $E_c - F$  мы принимали  $\mu \sim 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  [2].

**Спектры фотопроводимости и ОСП.** ОСП кристаллов BGO и BSO снимались на исходных кристаллах, кристаллах, легированных Al, и на кристаллах с измененной стехиометрией при температурах  $\sim 300, 80$  и  $4,2$  К (рис. 1 [6]). Характерной особенностью ОСП исходных кристаллов

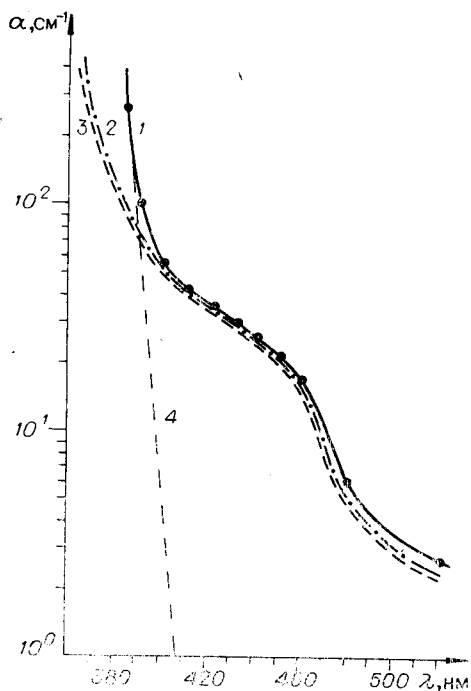


Рис. 1. Спектры оптического поглощения при 300 (1), 80 (2), 4,2 К (3); 300 К (4) для образца, легированного Al [2].

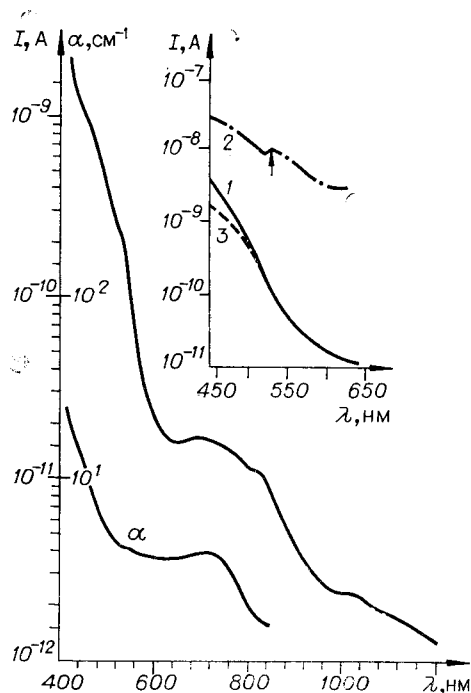


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока и оптического поглощения для  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (300 К, исходный); вставка:

1 — исходный образец, 2 — отожженный в вакууме при  $T=370^\circ\text{C}$ ,  $t=2,77 \cdot 10^4$  с; 3 — «легирован» Ge в вакууме и восстановлен в атмосфере  $\text{O}_2$ .

BGO и BSO является наличие интенсивной полосы поглощения вблизи края фундаментального поглощения (так называемое «плечо»). В ОСП кристаллов, легированных Al, «плечо» исчезает и край фундаментальной полосы поглощения в широком диапазоне подчиняется правилу Урбаха [2, 6]. При уменьшении температуры от 300 до 80 К край фундаментальной полосы поглощения кристаллов BGO и BSO смещается в более коротковолновую область, так что ширина запрещенной зоны при 300 К равна  $\sim 3,25$  эВ, а при 80 К —  $\sim 3,4$  эВ [2, 6]. При уменьшении температуры до 4,2 К край фундаментального поглощения практически не смещается (см. рис. 1 [6, 12]).

Спектры ФП кристаллов BGO и BSO снимались для исходных образцов и кристаллов, отожженных в вакууме (рис. 2). В целом вид спектра ФП совпадает с видом ОСП. Спад ФП вблизи края фундаментального поглощения (в синей части спектра) обусловлен возрастающей неоднородностью поглощения по толщине кристалла. Для устранения влияния контактных явлений кинетика изменения спектров ФП в области «плеча» поглощения при отжиге в вакууме, а также проводимость кристаллов BGO исследовались на установке с использованием ЭК. Оказалось, что исходные кристаллы являются насыщенными окислами, т. е. свойства их не меняются при отжиге в атмосфере кислорода. Напротив, при отжиге в вакууме как темновая проводимость, так и фотопроводимость в зависимости от длины волны меняются более чем в  $10^1$ – $10^2$  раз. С увеличением степени отжига область спектральной чувствительности все сильнее сдвигается в красную область спектра, при этом в спектре ФП возникает новая полоса с максимумом в области  $\sim 540$  нм ( $\sim 2,3$  эВ, на спектрах ФП некоторых исходных кристаллов эта полоса также слабо

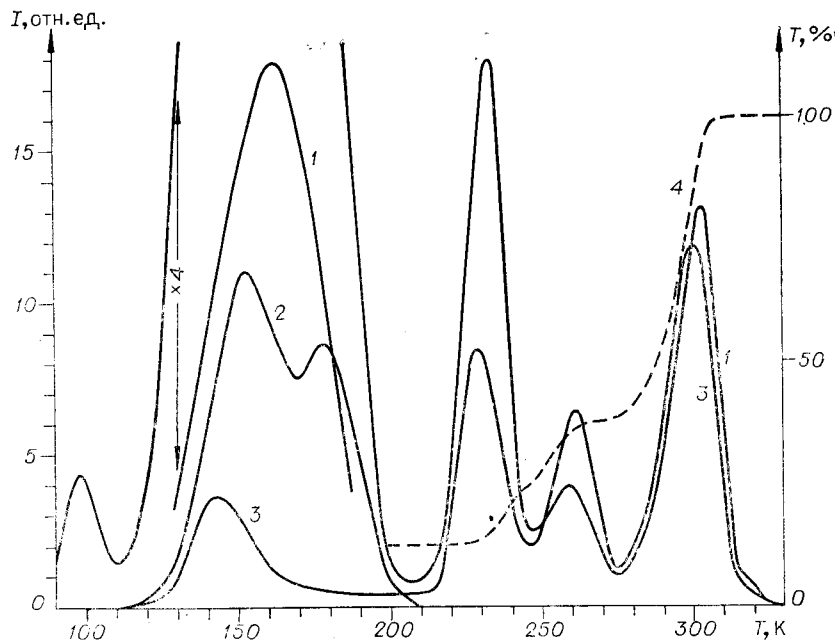


Рис. 3. Кривые термостимулированной люминесценции (1—3) и термообесцвечивания (4) кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ :  
1 — возбуждение 365 Hg (5 мин), 2 — возбуждение 546 Hg (5 мин), 3 — образец «легирован» Al в вакууме.

проявляется, см. рис. 2). В монокристаллах, «легированных» Bi, спектр ФП в видимой области спектра аналогичен спектру ФП кристаллов, отожженных в вакууме, т. е. увеличивается чувствительность в красной области спектра. При «легировании» монокристаллов BGO, Ge происходит уменьшение фоточувствительности в области «плеча» ОСП и ФП (см. рис. 2).

*Фотолюминесценция и спектры возбуждения люминесценции.*

В спектрах ФЛ наблюдается система широких полос в видимой и ближней ИК-областях [7]. В исходных кристаллах при  $T = 300$  К свечение наблюдается в основном в ИК-области ( $> 800$  нм), с понижением температуры до 80 К добавляется еще свечение в области  $\sim 1,75$  эВ. При возбуждении монокристаллов светом разных длин волн проявляется более сложный характер спектра ФЛ. Отжиг кристаллов BGO в вакууме приводит к появлению нового центра люминесценции, полоса свечения которого имеет максимумы 560 нм при 80 К и 580 нм при 300 К. При некоторых условиях (температурах) максимум 580 нм виден одновременно с максимумом 560 нм.

СВЛ для кристаллов BGO и BSO при  $T = 80$  и 300 К получены в работе [6, 7] и состоят из широких полос с максимумами при 420 и 540—580 нм. При отжиге в вакууме полоса с максимумом 540—580 нм в СВЛ увеличивается [7]. Максимумы 420 нм при 80 К и 445 нм при 300 К хорошо совпадают с «плечом» в спектре ФП и ОСП, а узкая асимметричная полоса с максимумом  $\sim 365$  нм (3,40 эВ, 80 К) примерно совпадает с краем фундаментального поглощения и, как предполагается в работах [2, 6], имеет экситонную природу. При введении Al в BGO полоса 420 нм в СВЛ так же, как и «плечо» в спектре ФП и ОСП, уменьшается в зависимости от концентрации Al [6]. Свечение в полосе, возникающей при отжиге, с максимумом 560—580 нм возбуждается в полосе с максимумами 440 нм (300 К) и 420 нм (80 К).

Энергия уровня от дна зоны проводимости, эВ	Природа центров	Методы наблюдения
$\leq 0,1$	$V_o$ (при отжиге) и другие дефекты	ТСТ, рост проводимости при отжиге
0,3—0,4	Поверхностные центры	ТСЛ, ТСТ
0,62—0,68	Два центра	ТСЛ, ТСТ, ФП, ТО
0,72—0,78		
1,15		ТО, ТСЛ, ТСТ, ФЛ, ФП
1,5		ФП
1,75		ФП, ФЛ, ОСП
2,3	$V_o + BiO_7$	ФП, СВЛ
2,8	$V_{Ge} + BiO_7$	ФП, ОСП, СВЛ

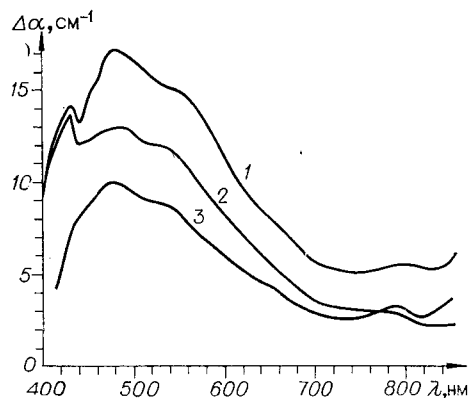
Примечание.  $V_o$  — вакансия кислорода,  $V_{Ge}$  — вакансия германия.

*ТСЛ, ТСТ.* ТСЛ регистрировалась одновременно в двух спектральных диапазонах, соответствующих разным полосам ФЛ. Кривые ТСЛ в обоих случаях имеют сходный характер, однако интенсивности пиков люминесценции на разных длинах волн оказываются различными. ТСЛ исходных кристаллов имеют пять основных пиков (рис. 3), однако при варьировании условий возбуждения (длины волны, интенсивности света, температуры и т. д.) оказалось, что все они не элементарные. Расчет термической энергии активации для соответствующих центров захвата (ЦЗ) проводился по методу начального разгорания и общему методу В. В. Антонова-Романовского [13], которые являются более точными по сравнению с оценочной формулой, используемой в работе [2]. Энергии термической активации ( $E_T$ ) для различных ЦЗ приведены в таблице. Наиболее эффективно ЦЗ заполняются при возбуждении в полосах 430 и 365 нм, при этом заполняются одни и те же ЦЗ. Спектр возбуждения ТСЛ качественно совпадает со спектром ФП, ОСП и СВЛ. Отжиг кристаллов в вакууме не приводит к появлению новых максимумов на кривой ТСЛ, однако происходит перераспределение интенсивностей в уже имевшихся полосах. Одновременные измерения ТСЛ и ТСТ в неотожженных монокристаллах BSO показывают, что максимумы пиков на соответствующих кривых лежат при тех же температурах [2].

*ЭПР.* При 80 К в спектрах ЭПР обнаружены две системы, обусловленные различными парамагнитными центрами [8]: 1) одиночная изотропная линия с  $g = 2,0012$  и спином  $1/2$ , встречающаяся в BSO, BGO,  $Bi_{12}TiO_{20}$  (BTO); 2) система со спином 1 и  $g = 2,0012$ , наблюдающаяся в BGO и BSO в дополнение к первой системе. В зависимости от условий роста кристалла система со спином 1 может проявляться или нет. Концентрация центров, обуславливающих оба сигнала,  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ . Совпадение  $g$ -факторов, ширины линий, условий наблюдения и исчезновения для обеих систем позволяет сделать вывод, что спектр второго типа обусловлен парой центров первого типа. Оптическая засветка кристаллов при 80 К приводит к частичному или полному исчезновению сигнала ЭПР, если длина волны света меньше 500 нм. Более длинноволновым светом центры не ионизируются. Это обстоятельство позволяет ориентировочно указать глубину залегания центра, приводящего к ЭПР-сигналу ( $\sim 2,6$ — $2,7$  эВ). При отжиге в вакууме концентрация ЭПР-центров не изменяется.

*Фотохромизм.* При облучении кристаллов BGO и BSO, находящихся при  $T = 80$  К, светом из области «плеча» или края фундаментального поглощения происходит их потемнение, сохраняющееся длительное время после выключения возбуждающего света. В исходное состояние кристаллы возвращаются в результате нагрева до  $T = 400$  К [8, 14].

Рис. 4. Спектр дополнительного поглощения монокристаллов при 80 К ( $\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha_1$ ,  $\alpha_0$  — коэффициент поглощения до облучения,  $\alpha_1$  — после облучения):  
 1 — после облучения 436 Hg при 80 К (5 мин),  
 2 — после прогрева до 240 К, 3 — после прогрева до 263 К.



Спектр дополнительного поглощения (рис. 4) содержит ряд пиков, наиболее характерные из них имеют максимумы на 420, 480, 540 нм и далее. Процесс ТО, т. е. исчезновение дополнительного поглощения, обусловленного центрами на глубине 2,9 (420 нм), 2,6 (480 нм) и 2,3 (540 нм) и т. д., происходит по ступенчатому закону и связан с опустошением ЦЗ, находящихся на глубине 0,75—0,8; 1,1—1,15 эВ (см. рис. 3). При опустошении ЦЗ с  $E_T \sim 0,75 - 0,8$  эВ одновременно исчезает глубокий уровень в спектре дополнительного поглощения с максимумом 420 нм ( $\sim 2,9$  эВ), а при опустошении ЦЗ с  $E_T \sim 1,1 - 1,15$  эВ исчезает все остальное дополнительное поглощение (см. рис. 4). Освещение потемневшего кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$  ( $R = \text{Ge}, \text{Si}$ ) светом  $> 500$  нм приводит к просветлению его в видимой области спектра, однако в исходное состояние кристалл полностью не возвращается, так как при этом происходит фотоиндуцированное заполнение более мелких уровней ( $\sim 0,25 - 0,4$  эВ), проявляющихся в ТСЛ.

**Обсуждение результатов. «Плечо».** Одним из наиболее важных и интересных вопросов является вопрос о спектре и природе центров, приводящих к образованию «плеча» в ОСП и ФП и обуславливающих высокую чувствительность кристаллов к видимому свету. Согласно предположениям, приведенным в [2], «плечо» связано с моноэнергетическим уровнем, находящимся на глубине  $\sim 2,6 - 2,8$  эВ от дна зоны проводимости и обусловленным германиевыми вакансиями. Согласно [3, 15] этот уровень связан с комплексом германиевой (или кремниевой) вакансии и вакансии кислорода. В противоположность этому в [16], исходя из анализа спектров диффузного отражения ВГО и изоструктурного ему соединения  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , авторы пришли к выводу, что хромофором является комплексный ион висмута,  $\text{BiO}_7$  — один из основных структурных элементов ВГО [17]. Согласно [18] «плечо» от 3,03 до 3,59 эВ обусловлено непрямыми переходами электронов, однако в [19] авторы пришли к выводу, что край фундаментальной полосы определен прямыми переходами.

Дополнительные результаты, полученные нами на кристаллах с нарушенной стехиометрией по Bi, Ge и O, позволяют сделать более определенные выводы о природе центров, обуславливающих поглощение в «плече». Исходные кристаллы являются насыщенными окислами, при отжиге их в вакууме поглощение и ФП в области «плеча» возрастают, но возвращаются в исходное состояние при обратном отжиге в кислороде. Таким образом, поглощение в «плече» исходных кристаллов не связано с вакансиями кислорода. Уровни, возникающие при отжиге, имеют природу, отличную от природы уровней в исходном кристалле.

При «легировании» ВГО висмутом происходит увеличение поглощения и ФП в основном в красной области спектра, сходное с поведением спектров при отжиге в вакууме. Напротив, «легирование» ВГО германием понижает «плечо». Однако совпадение края фундаментальной полосы поглощения  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и «плеча» в ВГО указывает на то, что за поглощение в «плече» ответствен все же комплексный ион висмута  $\text{BiO}_7$ . Предполагаем, что область поглощения его зависит от того, связан ли Bi через

кислородный мостик с Ge или на месте Ge находится вакансия (концентрация вакансий Ge  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$  [3, 17]). Наличие связи с Ge сдвигает область поглощения висмутового комплекса в более коротковолновую часть спектра до 3,25 эВ. Таким образом, поглощение в «плече» обусловлено комплексом германиевой вакансии и комплексного иона висмута.

Какова глубина уровней в «плече» и сколько их его образуют? В ОСП (при 300, 80, 4,2 К) и спектрах ФП в области «плеча» структура уровней не проявляется. Однако в СВЛ наблюдается хорошо выраженная полоса в области «плеча» с максимумом 440 нм при  $T = 300$  К. При плавном охлаждении начинает появляться дополнительная полоса, максимум которой при  $T = 80$  К  $\sim 420$  нм. Этот же пик наблюдается в спектре дополнительного поглощения кристалла, возбужденного синим светом. Можно высказать предположение, что центр с максимумом при  $\sim 420$  нм, проявляющийся в СВЛ и дополнительном поглощении, является фотоиндуцированным.

Центры, ответственные за ЭПР-сигнал, по энергии попадают в область «плеча» ОСП и ФП, т. е. находятся на глубине  $\sim 2,6 - 2,7$  эВ от дна зоны проводимости. Это следует из данных по их фотоионизации. Однако концентрация этих центров невелика ( $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ ) [8], и они вряд ли дают заметный вклад в оптическое поглощение. ОСП кристаллов с ионизированными и неионизированными  $F$ -центрами заметной разницы не показывают.

*Центры, возникающие при отжиге в вакууме.* При отжиге в вакууме появляется система новых уровней, связанных с вакансиями кислорода и исчезающих при обратном отжиге в кислороде. В процессе отжига в вакууме прежде всего возникают уровни, ближе расположенные к валентной зоне, приводящие к увеличению ФП в синей области спектра более чем в 10 раз [5]. С ростом степени отжига появляются уровни, все далее отстоящие от потолка валентной зоны, так что кривая фоточувствительности все дальше уходит в красную и ближнюю инфракрасную области спектра. Наиболее интенсивная полоса поглощения, проявляющаяся в виде максимумов в спектрах ФП и СВЛ, возникает при отжиге в области 540 нм (2,3 эВ). В спектре ФЛ также возникает новая полоса, сдвинутая в более длинноволновую область (560—580 нм).

Из результатов, полученных на кристаллах с нарушенной стехиометрией по Вi и Ge, следует, что изменение спектра ФП образцов при «легировании» Вi оказывается таким же, как при отжиге их в вакууме. Это приводит к выводу о том, что вакансии кислорода, возникающие при отжиге, связаны с комплексным ионом висмута. По данным работы [17] длины связей атома висмута с кислородом лежат в широком диапазоне значений: от 0,2076 до 0,317 нм, т. е. энергии их связей имеют широкий спектр. Видимо, это обуславливает обширный диапазон уровней, возникающих при отжиге.

Помимо спектральных изменений, при отжиге ВГО также сильно меняется темновая проводимость ( $>10^3$  раз). Это свидетельствует о том, что, наряду с увеличением концентрации глубоких уровней, растет и концентрация мелких доноров вблизи дна зоны проводимости. Глубина этих уровней, согласно данным по ТСТ,  $E_D \leq 0,1$  эВ.

*Уровни 1,75; 1,5; 1,15 эВ.* В спектрах ФП кристаллов ВГО отчетливо проявляются максимумы на длинах волн  $\sim 700 - 720, 820, 1050$  нм, соответствующие уровням на глубинах 1,75; 1,5; 1,15 эВ. В спектрах ФЛ при близких значениях энергии также наблюдаются пики, однако вопрос о том, соответствуют они тем же уровням или нет, в настоящее время остается открытым. Уровень на глубине 1,15 эВ проявляется также в экспериментах по ТО кристаллов и кривых ТСЛ после предварительного возбуждения синим светом.

Уровни 0,62—0,9 эВ. Одной из наиболее интересных групп уровней в ВГО и ВСО являются центры, лежащие на глубине  $\sim 0,7 - 0,9$  эВ от дна зоны проводимости (см. таблицу). Приблизительно на этой же глубине находится уровень Ферми в ВГО. Близкое расположение уровня Ферми к ловушечному уровню приводит к ряду нелинейных кинетических эффектов.

Уровни на глубине  $\sim 0,7 - 0,9$  эВ наблюдались в ряде работ: в [4] — по спектру ФП, в [3, 20] — по ТСТ и ТСЛ. Мы наблюдали систему полос на этой глубине на кривых ТСЛ и ТО для кристаллов, предварительно возбужденных синим светом. Согласно данным ТСЛ, в этой области имеются два уровня: 0,62—0,67; 0,78—0,8 эВ [6, 7].

Как уже отмечалось, при отжиге ВГО в вакууме происходит сильное  $>10 - 10^2$  раз увеличение их фоточувствительности и  $>10^3$  раз — темновой проводимости. Однако поглощение при этом изменяется всего лишь в несколько раз. Изменение ФП  $\Delta\sigma$  определяется выражением

$$\Delta\sigma = e\mu\Delta n,$$

$$\Delta n = \alpha W\tau.$$

Здесь  $\Delta n$  — изменение концентрации свободных носителей в зоне проводимости,  $\mu$  — подвижность электронов,  $e$  — заряд,  $\alpha$  — коэффициент поглощения света интенсивности  $W$ ,  $\tau$  — время жизни электронов в зоне проводимости.

Так как  $\alpha$  меняется слабо, сильное увеличение  $\Delta n$  при постоянной  $W$  возможно лишь при увеличении  $\tau$ . Величина  $\tau$  определяется концентрацией свободных центров рекомбинации  $N_r$ :

$$\tau = (v_{th}sN_r)^{-1},$$

где  $v_{th}$  — средняя тепловая скорость электронов;  $s$  — сечение захвата электрона центром,  $N_r = N_t - n_t$ . Здесь  $N_t$  — полная концентрация центров рекомбинации,  $n_t$  — концентрация занятых центров.

Согласно ОСП концентрация глубоких центров при отжиге в вакууме во всяком случае не уменьшается, следовательно,  $N_r$  убывает за счет увеличения  $n_t$ . Существенное изменение  $n_t$  возможно лишь вблизи уровня Ферми. Как отмечалось, при отжиге происходит сильное увеличение проводимости, и это может быть связано лишь с ростом концентрации мелких доноров  $N_d$ . Однако при увеличении  $N_d$  прежде всего будут заполняться глубокие центры захвата, в нашем случае это уровни на глубине  $\sim 0,70 - 0,9$  эВ. В зону проводимости попадет лишь малая часть электронов (согласно распределению Больцмана), в этом случае проводимость растет медленно (рис. 5). Как только уровни  $\sim 0,7 - 0,9$  эВ окажутся заполненными, все вновь возникшие электроны будут сразу идти в зону проводимости. Этим обусловлен резкий скачок в кинетике изменения темновой проводимости при отжиге (случай, аналогичный явлению полного заполнения ловушек в теории токов, ограниченных пространственным зарядом [21]) и в кинетике изменения ФП. В последнем случае при заполнении уровней  $\sim 0,70 - 0,9$  эВ резко увеличивается время жизни фотоэлектронов  $\tau$ .

С уровнем  $\sim 0,70 - 0,9$  эВ связано также и явление фотохромизма. Действительно, согласно кривым ТО и ТСЛ, пик дополнительного поглощения при 420 нм уменьшается при опустошении уровней на глубине  $\sim 0,78$  эВ и окончательно пропадет при опустошении уровня 1,15 эВ. Тот факт, что в спектрах дополнительного поглощения кристаллов после отжига или возбуждения синим светом присутствуют одни и те же полосы 420, 540 нм и т. д., позволяет высказать предположение о природе фотохромизма. Мы считаем, что синий или УФ-свет обрывает связь O—Vi в цепочке Vi—O—Ge и переводит электрон в зону проводимости, откуда



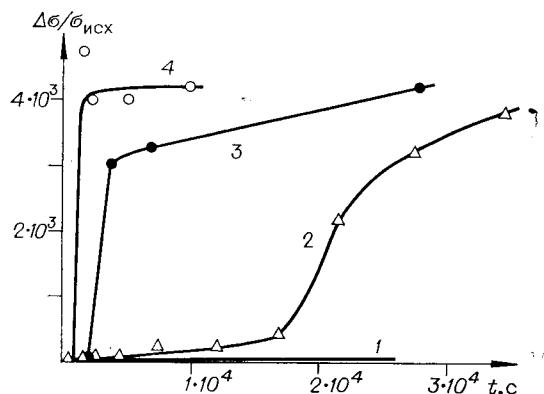


Рис. 5. Кинетика изменения темновой проводимости кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в процессе отжига в вакууме ( $^{\circ}\text{C}$ ):

1 — 317, 2 — 375, 3 — 415, 4 — 637;  $\sigma_{\text{исх}}$  — проводимость неотожженного кристалла.

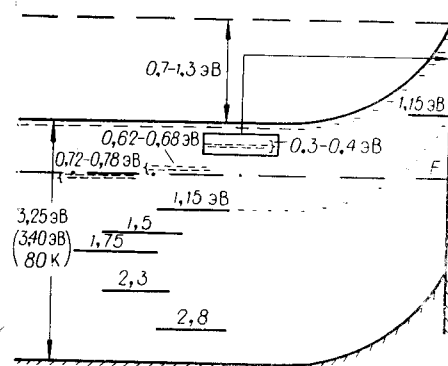


Рис. 6. Схема уровней энергии в запрещенной зоне кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ .

он падает на уровень  $\sim 0,7 - 0,9$  эВ. Таким образом, образуется тот же дефект, что и при отжиге в вакууме. При 80 К электрон на глубине  $\sim 0,70 - 0,9$  эВ живет очень долго. Нагрев кристалла или подсветка красным светом возвращают электроны в исходное состояние и восстанавливается связь  $\text{O}-\text{Bi}$ , при этом исчезает сразу пара уровней: глубокий (2,9; 2,3 эВ) и более мелкий ( $\sim 0,78$  или 1,15 эВ).

Необходимо специально остановиться на участии уровня 1,15 эВ в этом явлении. Вообще говоря, в объеме кристалла уровень 1,15 эВ ниже уровня Ферми и должен быть заполнен, в силу чего в данном неравновесном процессе, казалось бы, принимать участие не должен. Отметим еще раз, что согласно [4] ФП в ВГО начинается с глубины  $\sim 0,7 - 0,75$  эВ, что совпадает с нашей оценкой положения уровня Ферми. Фотохромизм возникает при возбуждении кристаллов ВГО УФ-светом или сильно поглощающим светом из области «плеча». Поглощение при этом очень неоднородно по толщине, и максимальный эффект будет вблизи поверхности кристалла. Согласно данным [10] по исследованию изгиба зон на границе М (ВГО) М он обусловлен поверхностными состояниями кристалла и может достигать величины 0,7—1,3 эВ. При этом у поверхности образуется обедненная область, простирающаяся в глубь кристалла на большую глубину (до  $\sim 0,01 - 0,1$  мм). В этой обедненной области уровень Ферми находится на большем расстоянии от дна зоны проводимости, чем в объеме, и уровень 1,15 эВ на определенном расстоянии от поверхности оказывается выше уровня Ферми (рис. 6). Этим объясняется его участие в фотохромном эффекте.

**Уровни 0,3—0,4 эВ.** Один из самых интенсивных максимумов на кривых ТСЛ соответствует ловушкам, находящимся на глубине 0,3—0,4 эВ от дна зоны проводимости. Наиболее эффективно эти центры заполняются при облучении кристалла УФ-светом. При легировании кристалла Al пик в ТСЛ, отвечающий этим уровням, исчезает, причем он исчезает и в том случае, если кристалл легируется только с поверхности. Это позволяет предполагать, что уровни 0,3—0,4 эВ отвечают поверхностным центрам. На это указывает также и тот факт, что энергия активации проводимости ВГО в структуре с омическим контактом  $\leq 0,1$  эВ, а уровни 0,3—0,4 эВ не дают в нее вклада.

**Заключение.** Энергетический спектр локализованных состояний в запрещенной зоне кристаллов ВГО и ВSO, согласно приведенным выше данным, выглядит так, как показано на рис. 6 и в таблице.

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