

мация, пиро- и пьезополя, дрейфовый (т. е. ФГ) ток будут равны нулю. Таким образом, рассмотренная модель ФГЭ не противоречит второму закону термодинамики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Glass A. M., Von der Linder D., Negran T. Y. High-voltage bulk photovoltaic effect and photorefractive process in  $\text{LiNbO}_3$  // Appl. Phys. Lett.—1974.— V. 25.— P. 233.
2. Белиничер В. И., Стурман Б. И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии // УФН.—1980.— Т. 130, вып. 3.
3. Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Пугачев А. М. Исследование вклада горячих электронов в процессы переноса в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  // ФТТ.—1985.— Т. 29, вып. 3.
4. Glass A. M., Auston D. H. Excite state dipole moments of impurities in polar crystals // Opt. Commun.—1972.— V. 5, N 1.— P. 45.
5. Auston D. H., Glass A. M., Ballman A. A. Optical rectification by impurities in polar crystals // Phys. Rev. Lett.—1972.— V. 28, N 14.— P. 897.
6. Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Пугачев А. М. Фотоиндуцированное усиление квантового выхода фотогальванического эффекта в  $\text{LiNbO}_3$  // ФТТ.—1985.— Т. 27, вып. 6.
7. Chen F. S. Optically induced change of refractive indices in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  // Appl. Phys.—1969.— V. 40.— P. 3388.
8. Леванюк А. П., Осипов В. В. К теории фотоиндуцированного изменения показателя преломления // ФТТ.—1975.— Т. 17, вып. 12.
9. Леванюк А. П., Осипов В. В. Механизмы фоторефрактивного эффекта // Изв. АН СССР. Сер. физ.—1977.— Т. 41, № 4.
10. Fridkin V. M. The possible mechanism for the bulk photovoltaic effect and optical damage in ferroelectrics // Appl. Phys.—1977.— V. 13.— P. 357.
11. Акустические кристаллы/Под ред. М. П. Шаскольской.— М.: Наука, 1982.
12. Бломберген Н. Нелинейная оптика.— М.: Мир, 1966.

Поступила в редакцию 21 января 1988 г.

УДК 537.311.1

В. А. ГУСЕВ, В. А. ДЕТИНЕНКО, А. П. СЕДЕЛЬНИКОВ

(Новосибирск)

### ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИЛЛЕНИТОВ ГЕРМАНИЯ К ОТЖИГУ В ВАКУУМЕ

Физические свойства монокристаллов силленитов германия и кремния интенсивно изучаются в течение последних лет, что обусловлено достаточно широким их применением в электрооптических устройствах. Для улучшения характеристик приборов, создаваемых на основе указанных соединений, расширения динамического диапазона и лучшего согласования с конкретными условиями важно знание устойчивости параметров материала к термическому воздействию. В работах [1, 2] было обнаружено, что в кристаллах силленитов германия и кремния при отжиге как в вакууме, так и в кислороде происходит изменение оптических и фотоэлектрических свойств, возникают, в частности, новые центры рекомбинации, связанные с нарушением стехиометрии по кислороду  $V_o$ . Отжиг образца в вакууме приводит к уменьшению его веса, что в первую очередь обусловлено изменением количества в нем атомов висмута [3]. Цель данной работы — изучение изменений стехиометрии кристаллов силленитов германия при термическом воздействии и взаимосвязи этих явлений с люминесцентными свойствами материала. Проводились эксперименты и по определению изменения веса образцов в результате вакуумного отжига и измерению их фотолюминесценции (ФЛ).

В экспериментах использовались монокристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , выращенные по методу Чохральского из расплава окислов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{GeO}_2$  стехиометричного состава. Образцы ориентации (111) размером  $1 \times 10 \times 10$

готовились из полированных с двух сторон шайб, вырезанных из одной були. Отжиг в вакууме ( $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$  Па) осуществлялся в диапазоне температур 500—700 К. Измерения веса образцов проводились на микровесах после каждого отжига. Фотолюминесценция исследовалась в режиме непрерывной засветки и с задержкой момента регистрации от возбуждения (послесвечение).

В спектрах фотолюминесценции кристаллов силленита германия и кремния, отожженных в вакууме, возникают, по крайней мере, две новые полосы с максимумами на длинах волн 560 нм (доминирует при 80 К) и 580 нм (300 К). Появление новой системы центров рекомбинации приводит к перераспределению интенсивностей полос ФЛ. Так, интенсивность ФЛ в полосе с максимумом на длине волны 700 нм уменьшается с увеличением температуры и времени отжига, в то время как ФЛ, обусловленная вновь образовавшимися центрами, возрастает [3]. Для полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм (300 К) изменение интенсивности ФЛ в результате вакуумного отжига приведено на рис. 1, 2. Зависимость интенсивности ФЛ от времени отжига  $t$  при постоянной температуре отжига ( $T_{\text{отж}} = 843$  К) (см. рис. 1) исследовалась методом стационарной ФЛ. На этой зависимости можно выделить три характерных участка: начальный ( $t = 0 - 2500$  с) и конечный ( $t = 2,56 - 6,25 \cdot 10^4$  с), на которых интенсивность ФЛ не зависит от времени отжига; средний ( $t = 2,5 \cdot 10^3 - 2,56 \cdot 10^4$  с), характеризующийся параболическим ростом интенсивности ФЛ ( $\ln(I/I_0)$ ) от времени. Изменение интенсивности ФЛ от температуры отжига в вакууме (см. рис. 2) описывается активационной (арениусовской) зависимостью. Время отжига 30 мин. Так как поверхность образцов при больших температурах отжига разрушается и сильно рассеивает возбуждающее излучение, то для учета и исключения этого факта измерения методом стационарной ФЛ корректировались с учетом измерения интенсивности послесвечения (фосфороскоп Беккереля, задержка  $\Delta t \leq 10^{-4}$  с). Из полученных данных видно, что в интервале температур  $T_{\text{отж}} = 500 - 600$  К наблюдается спад интенсивности ФЛ (см. рис. 2, вставка). Однако при увеличении температуры отжига до 590 К и более начинается экспоненциальный рост ФЛ, который прослеживается до высоких температур (см. рис. 2, кривые 1, 2).

Изменения веса образцов  $\ln(P_0/\Delta P)$  (где  $P_0$  — исходный вес образца;  $\Delta P$  — изменение веса образца после отжига) от времени отжига  $t$  приведены на рис. 3. На всех зависимостях, соответствующих разным температурам отжига ( $a - 913$ ,  $b - 958$ ,  $c - 1023$  К), прослеживаются две системы линейных участков. Экстраполяции этих линейных участков показывают, что они пересекаются на оси  $\ln(P_0/\Delta P)$  в одной точке, своей для каждой системы участков. Температурные зависимости изменения

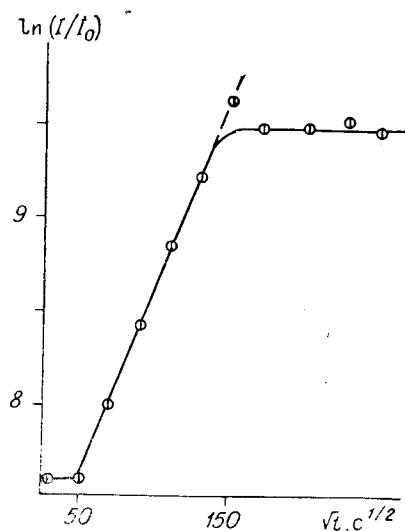


Рис. 1

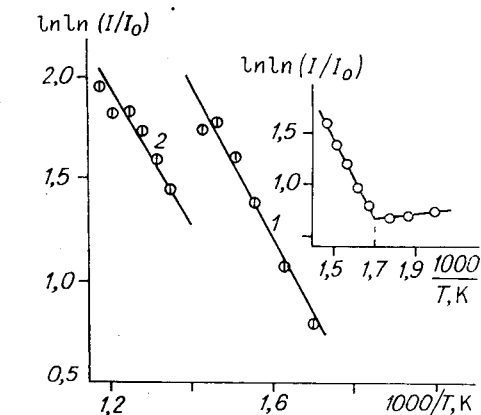


Рис. 2

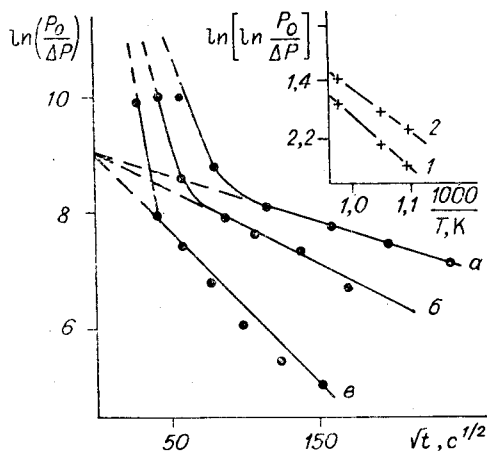


Рис. 3

полностью восстановленным висмутом [1, 2]. В данном интервале температур и временах вакуумного отжига ( $t = 0 - 1,6 \cdot 10^3$  с) изменения веса практически не происходит, а толщина пленки возрастает. Уменьшение интенсивности ФЛ при этом обусловлено отражением возбуждающего света от поверхности пленки (см. рис. 1). Восстановление висмута в исследуемой структуре возможно лишь благодаря диффузии кислорода при нарушении наиболее слабых связей комплекса  $\text{BiO}_7$ , цепочек  $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ . При отжиге материала в вакууме может происходить не только изменение валентности висмута ( $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^{5+}$ ), но и перевод его в металлическое состояние.

При  $T_{\text{отж}} > 600$  К и временах  $t = 2,5 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 10^4$  с пленка с поверхности кристалла начинает испаряться и осаждается на холодных стенках вакуумной камеры. Этому периоду соответствует нарастание интенсивности ФЛ (см. рис. 1, 2) и начальный этап изменения веса (см. рис. 3). Установлено, что температура ( $T_{\text{отж}} = 590$  К) точки перехода зависимости интенсивности ФЛ от спада к резкому увеличению и соответствует моменту начала испарения пленки висмута.

Параболический характер нарастания интенсивности ФЛ от времени отжига (см. рис. 1) позволяет предположить диффузионный механизм образования центров рекомбинации. Наличие активационной зависимости интенсивности ФЛ от температуры отжига (см. рис. 2) доказывает, что центры рекомбинации образуются в результате диффузных изменений в материале. Совпадение энергий активации ( $\varphi = 3,7$  эВ) процессов изменения веса образцов и интенсивности ФЛ указывает на их прямую взаимосвязь.

Нарушение стехиометрии по висмуту и кислороду — два тесно связанных и предопределяющих друг друга процесса. Рекомбинационные центры обусловлены присутствием вакансий кислорода в комплексах  $\text{BiO}_7$ , однако концентрация и их устойчивость одновременно ограничиваются наличием в них вакансий кислорода  $V_o$ . Повторный отжиг образцов в кислороде приводит к аннигиляции этих центров рекомбинации; интенсивность ФЛ восстанавливается до исходных значений; вес материала изменяется незначительно.

В дальнейшем при больших временах отжига ( $t > 2,25 \cdot 10^4$  с,  $T_{\text{отж}} = 843$  К) и высоких температурах ( $T_{\text{отж}} > 870$  К,  $t = 30$  мин) рост интенсивности ФЛ прекращается. Одновременно наблюдается резкое изменение веса образцов от времени отжига в вакууме (см. рис. 3). Энергия активации процесса на данном участке уменьшается и равна  $\varphi = 2,5$  эВ. Поверхность образцов становится матовой, затем появляются ямки, и в конечном итоге она приобретает шероховатый мозаичный характер. Эти данные, наряду с уменьшением веса и прекращением роста интен-

веса при фиксированном времени отжига (см. рис. 3, вставка) указывают на активационный характер исследуемых процессов.

**Обсуждение.** Основываясь на вышеизложенных экспериментальных результатах и опубликованных в более ранних работах, можно утверждать, что процесс изменения физических свойств силленитов германия при отжиге в вакууме происходит в несколько этапов. На начальной стадии отжига до  $T_{\text{отж}} \leq 600$  К на поверхности кристаллов выделяется пленка. Идентификация ее состава электрохимическим методом показывает, что она образована как частично, так и

сивности ФЛ, указывают на наличие процесса разложения материала на поверхности.

Высказано предположение, что отсутствие висмута в решетке способствует появлению кислородных вакансий, в частности, связанных с вакансиями германия [4, 5]. Комплекс этих вакансий ( $V_O V_{Ge}$ ), по мнению авторов [4, 5], определяет фото- и термолюминесценцию материалов. Поскольку концентрация вакансий  $V_{Ge}$  в силленитах составляет  $\sim 10^{19}$  см $^{-3}$  [5], то при отжиге в вакууме, приводящем к образованию  $V_O$ , ожидалось получить высокие интенсивности ФЛ. Однако, как следует из проведенных исследований, в результате отжига в вакууме в кристалле образуется диффузный профиль вещества с измененной стехиометрией по висмуту и кислороду. В процессе формирования этого профиля и наблюдается нарастание интенсивности ФЛ. В дальнейшем наступает момент, когда нарушение стехиометрии вблизи поверхности достигает границы области гомогенности, за которой фаза типа силленит не может существовать, поскольку связывающие ячейку комплексы  $BiO_7$  отсутствуют. Материал начинает разрушаться, т. е. помимо связующих комплексов  $BiO_7$  распадается и германиевый остов  $GeO_2$ .

Поскольку энергия активации процесса испарения ( $\varphi = 2,5$  эВ) ниже энергии активации диффузии висмута из материала ( $\varphi = 3,7$  эВ), то при этих условиях разложение кристалла на поверхности является определяющим фактором. Диффузионный профиль изменения стехиометрии кристалла распространяется со скоростью разрушения материала и сохраняет свою оптимальную глубину. С этим и связана стабилизация интенсивности ФЛ при высоких температурах и больших временах отжига. Полировка отожженных в вакууме образцов на несколько микрон снижает интенсивность ФЛ практически до исходной величины в неотожженных образцах.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что в силленитах германия и кремния комплексные ионы висмута предопределяют концентрацию вакансий кислорода и связанных с ними центров рекомбинации в материале. С другой стороны, атомы кислорода определяют устойчивость самих комплексов  $BiO_7$ , которые, в свою очередь, — стабильность всей элементарной ячейки силленита. При отжиге в вакууме кристаллов силленита германия образуется диффузионный профиль нарушения стехиометрии по кислороду и висмуту, распространяющийся в объем со скоростью разрушения материала.

В заключение авторы выражают благодарность В. К. Малиновскому за внимание к работе и ценные замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гудаев О. А., Гусев В. А., Детиненко В. А. и др. Уровни энергии в запрещенной зоне кристаллов  $Bi_{12}GeO_{20}$ ,  $Bi_{12}SiO_{20}$  // Автометрия.— 1981.— № 5.
2. Гусев В. А., Детиненко В. А., Соколов А. П. Фотохромный эффект и оптическая запись информации в силленитах германия, кремния и титана // Автометрия.— 1983.— № 5.
3. Гусев В. А., Елисеев А. П. Фотолюминесценция монокристаллов  $Bi_{12}GeO_{20}$  // Автометрия.— 1981.— № 5.
4. Saner R. B. Thermally stimulated currents and luminescence  $Bi_{12}SiO_{20}$  and  $Bi_{12}GeO_{20}$  // J. Appl. Phys.— 1971.— V. 42, N 5.— P. 2147.
5. Peltier M., Micheron T. Volume hologram recording and charge transfer process in  $Bi_{12}SiO_{20}$  and  $Bi_{12}GeO_{20}$  // J. Appl. Phys.— 1977.— V. 48, N 9.— P. 3683.

*Поступила в редакцию 11 января 1988 г.*