

ния фоторефракции необходимо брать изменение интенсивностей линий $E_1(TO)$ -фононов относительно интенсивностей линий неполярных E_2 -фононов.

Автор выражает благодарность И. Ф. Канаеву за интерес к работе и полезные замечания, К. И. Авдиенко за предоставление кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кострицкий С. М., Семенов А. Е., Филиппов И. В. Учет угловой дисперсии фононов при изучении фоторефракции в LiNbO_3 методом спектроскопии КРС // Оптика и спектроскопия.— 1984.— Т. 57, вып. 4.
5. Канаев И. Ф., Малиновский В. К. Динамика оптического повреждения в кристаллах LiNbO_3 // Автометрия.— 1980.— № 1.
6. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение/Под ред. С. В. Богданова.— Новосибирск: Наука, 1980.
7. Беляева Н. Н., Бредихин В. Н. Морфология лазерного старения кристаллов $\alpha - \text{LiIO}_3$ // Квантовая электрон.— 1985.— Т. 12, № 4.

Поступила в редакцию 16 декабря 1987 г.

УДК 535.37 : 535.377

В. А. ГУСЕВ, С. А. ПЕТРОВ

(Красноярск — Новосибирск)

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) используется в качестве сцинтиллятора жесткого γ -излучения, хотя обладает сравнительно невысоким квантовым выходом. Материал характеризуется негигроскопичностью, имеет высокую плотность и малое время послесвечения [1—3]. Благодаря небольшому значению коэффициента затухания ультразвуковых колебаний возможно применение BGO в устройствах акустоэлектроники [4]. Сообщается о возможности использования монокристаллов BGO, легированных Mn и ионами редкоземельных элементов для оптических квантовых генераторов, в устройствах оптической обработки информации [5, 6]. Однако, несмотря на повышенный интерес в практическом использовании BGO, его оптические свойства изучены недостаточно полно. В настоящей работе подробно исследуются излучательные процессы при воздействии света в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Монокристаллы BGO выращивались методом Чохральского из расплавов окислов Bi_2O_3 и GeO_2 . Кристаллы были прозрачными и видимых дефектов (включения, пустоты и др.) не имели. Из выращенных буль вырезались образцы размерами $8 \times 8 \times 1$ мм, плоскости которых полировались. Источником света при исследовании спектров возбуждения люминесценции (СВЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) служила ксенонная лампа ДКСШ-500. Линия, возбуждающая ФЛ, выделялась из спектра возбуждения лампы с помощью монохроматора МДР-2 и стеклянных светофильтров. Регистрация ФЛ производилась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79 под прямым углом к направлению падения возбуждающего света в режиме постоянного тока. Полоса 400 — 700 нм, в которой регистрировалась ФЛ при исследовании температурной зависимости

ФЛ и спектров ВЛ, выделялась при помощи набора стеклянных светофильтров.

Для изучения спектрального состава ФЛ использовался монохроматор СДЛ-1. ФЛ регистрировалась ФЭУ-79, сигнал с которого усиливался селективным вольтметром «Униран-237» и записывался на самописец. Измерения проводились в диапазоне температур 80—450 К с использованием вакуумного криостата с кварцевыми окнами. Полученные спектры ВЛ и ФЛ нормировались на спектральную зависимость интенсивности возбуждающего света, измеренную при помощи радиационного термоэлемента РТН-30С.

Ранее сообщалось, что, кроме основного максимума, совпадающего с краем фундаментального поглощения кристалла, в СВЛ ВГО отмечается наличие локальных максимумов 250 и 300 нм [7—10]. Подробное исследование СВЛ в диапазоне 250—400 нм, проведенное в данной работе при температурах 80—450 К, позволило определить некоторые особенности в СВЛ ВГО (рис. 1). Во-первых, основной максимум СВЛ ($\lambda = 280$ нм) обладает меньшей полушириной (0,24 эВ) [8]. Во-вторых, максимума в СВЛ 250 нм не обнаружено. В-третьих, максимум с $\lambda = 300$ нм имеет более сложную структуру. С уменьшением ширины щелей монохроматора до 0,05 мм (что соответствует спектральному интервалу 0,1 нм) при записи СВЛ при 80 К видно, что пик 300 нм не является элементарным, а состоит как минимум из двух пиков, расположенных примерно 297 и 310 нм. Отношение величины пика с $\lambda = 297$ нм к величине основного максимума в СВЛ составляет примерно $5 \cdot 10^{-3}$. При возбуждении ФЛ в основном пике спектр ФЛ представляет собой сложную широкую полосу с максимумом ~ 500 нм, а при возбуждении в дополнительном максимуме вся люминесценция обусловлена одной полосой 630 нм. Необходимо отметить, что величина дополнительного максимума в СВЛ и соответственно полосы 630 нм существенно зависят от оптического качества исследуемых кристаллов. У менее качественных образцов дополнительный максимум в СВЛ выражен более сильно, хотя в спектрах оптического поглощения этих образцов в диапазоне 280—320 нм (при 80 К) никаких особенностей не отмечено. В большинстве исследуемых образцов вышеотмеченные в спектрах особенности исчезают при ИК-отжиге в атмосфере кислорода в течение 2 ч.

В настоящее время хорошо изучен ряд кристаллофосфоров, где активатором служат ртутеподобные ионы, например щелочно-галогидные кристаллы [11], в которых спектр ФЛ представлен, как правило, одной широкой полосой. Имеются данные по изучению оптических свойств германатных стекол, легированных Вi, и монокристаллов силленитов германия и кремния ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$), а также $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ [12, 13]. В частности, максимум полосы поглощения, связанной с Вi, в германатных стеклах приходится на 325 нм (3,8 эВ), а в силленитах — в области 380—460 нм. При обсуждении природы поглощающих центров в ВГО авторы [8] рассматривают три возможных сложных комплексных иона, в том числе германиевый $(\text{GeO}_4)^{2-}$. Сравнение оптических свойств эвлитинов Ge, Si и Zr в области фундаментального поглощения [12, 14] позволяет сделать вывод, что валентная зона эвлитинов образована валентными электронами Вi и ширина запрещенной зоны этих соединений практически не зависит от природы второго окисла.

Как известно, вид спектров ФЛ ВГО обусловлен как составом возбуждающего ФЛ света, так и температурой [9]. Представляет интерес анализ спектров ФЛ, записанных при различных температурах с одинаковым возбуждением ВГО. Для этого использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-500 и светофильтры УФС-2 (рис. 2). Приведенные на этом рисунке спектры не нормированы на спектральную зависимость величины возбуждающего света.

Ввиду того что исследование температурной зависимости ФЛ затруднено из-за температурного смещения СВЛ, в настоящей работе измерены спектры при различных температурах. Это позволило просле-

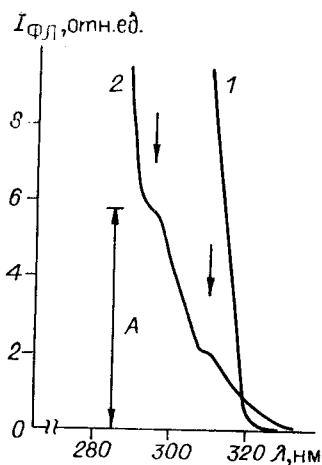


Рис. 1. Спектр возбуждения люминесценции $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 1 — при 300, 2 — при 80 К. Стрелками указаны локальные максимумы

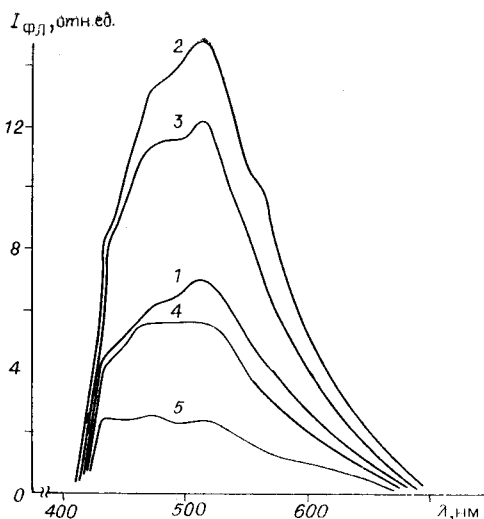


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Возбуждение ДКСП-500 + 2×УФС-2: 1 — 80, 2 — 200, 3 — 273, 4 — 350, 5 — 400 К

дить динамику изменения СВЛ от температуры и по точкам построить температурную зависимость ФЛ ВГО при возбуждении в различных спектральных диапазонах. На рис. 3 показана температурная зависимость ФЛ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ при возбуждении в максимумах основного и дополнительного (310 нм) пиков спектра ВЛ. Анализ кривых ФЛ ВГО, снятых при различных температурах, показывает, что в основном максимуме спектра существует несколько полос ФЛ (см. рис. 2). Сложность спектра ФЛ обнаружена также при исследовании импульсной катодолюминесценции. Центры, ответственные за полосы ФЛ, характеризуются различными временами высвечивания [15]. Облучение ВГО жестким излучением (γ , x) повышает концентрацию дефектных центров, что проявляется в спектрах ФЛ в виде уширения основной полосы и проявления максимумов с $\lambda = 480, 490$ нм, а также увеличиваются интенсивности дополнительного пика ($\lambda = 300$ нм) и СВЛ. Легирование свинцом (добавка в шихту 0,2 мол.% PbO) приводит к усилению фотохромных свойств и росту дополнительного максимума в СВЛ.

Так как ФЛ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ возбуждается преимущественно в основном пике СВЛ, из температурной зависимости ФЛ определяется энергия термической активации в основной полосе ФЛ. Для этого построена зависимость $J_{\text{ФЛ}}(T)$ в координатах $\ln(J/J_0 - 1)$ от T^{-1} , где она достаточно хорошо спрямляется, за исключением наиболее высокотемпературных точек. Полученная энергия термической активации $Q_0 = 0,57$ эВ. Построение в таких же координатах аналогичной зависимости для полосы возбуждения ФЛ с $\lambda_{\text{max}} = 310$ нм дает значение $Q_s = 0,47$ эВ.

Эти результаты позволяют предположить, что центры люминесценции в ВГО — это сложные образования, имеющие различную природу. По всей вероятности, они обусловлены ионами висмута, находящимися в различных зарядовых состояниях, а также связанными с дефектами структуры.

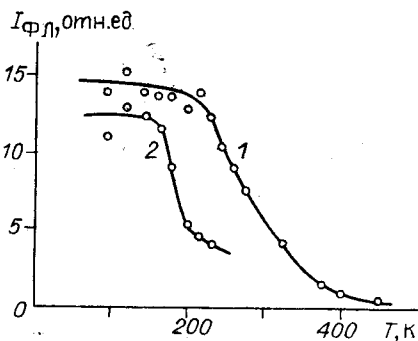


Рис. 3. Температурная зависимость фотолюминесценции $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: 1 — для основной полосы, $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм; 2 — для полосы с $\lambda_{\text{max}} = 630$ нм

Передача энергии от центров поглощения к центрам свечения, как известно, происходит различными способами. Она, к примеру, может осуществляться вследствие перемещения дырок и электронов так называемым токовым путем или вследствие рекомбинационного взаимодействия. Другой вид передачи энергии бестоковый, т. е. с помощью экситонов или при резонансном взаимодействии между центрами. Анализ СВЛ показывает, что его основной пик с $\lambda = 280$ нм при 80 К имеет достаточно малую полуширину $\delta = 0,24$ эВ и сильную температурную зависимость, аналогичную зависимости края полосы фундаментального поглощения. Люминесценция, возбуждаемая в этом пике, характеризуется малой величиной постоянной времени высвечивания и значительной интенсивностью рекомбинации (на 2-3 порядка больше, чем при возбуждении модели изолированного центра, т. е. спектры излучения и поглощения связывались с электронными переходами внутри иона Bi^{3+}). По мере обнаружения локальных максимумов в спектрах ФЛ делались предположения, что они обусловлены возмущением электронных оболочек излучающих ионов Bi^{3+} другими окружающими его центрами [10]. В то же время целый ряд экспериментальных результатов указывает на рекомбинационный характер свечения ортогерманата висмута. В первую очередь следует отметить наличие у ВГО фотопроводимости, спектр которой близок к спектру возбуждения ФЛ [12]. Вторым важным аргументом, свидетельствующим в пользу рекомбинационности свечения, можно считать способность монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ запасать светосумму, причем при низких температурах эта светосумма может сохраняться достаточно долго [10, 12]. Следует также отметить существование у этого материала обратимого фотохромного эффекта [5].

Проведенное авторами работы [17] исследование термостимулированной экзоелектронной эмиссии рентгенизированного ВГО в диапазоне температур 300 — 700 К показало наличие в нем электронных ловушек. Термически освобожденные с ловушек электроны излучательно рекомбинируют на центрах свечения.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что для описания и анализа люминесцентных процессов в ВГО целесообразно привлекать представления, основанные на зонной теории. Экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии рекомбинационных процессов в $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, возбуждение ФЛ идет через зону проводимости. Центры рекомбинации, видимо, обусловлены ионами висмута в различных зарядовых состояниях, а также ионами, связанными с дефектами материала.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность К. С. Александрову и В. К. Малиновскому за поддержку и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nestor O. H., Huang G. Y. Bismuth germanate: a high z gamma-ray and charged particle detector // IEEE Trans. Nucl. Sci.— 1975.— V. NS-22.— P. 68.
2. Cho Z. H., Farukhi. Bismuth germanate as a potential scintillator detector in positron cameras // J. Nucl. Med.— 1977.— V. 18.— P. 840.
3. Каргин В. Ф., Каргин Ю. Ф., Скориков В. М. и др. Синтез и изучение сцинтилляционных свойств монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // Изв. АН СССР. Неорг. материалы.— 1984.— Т. 20, № 5.
4. Иванов С. Н., Каргин В. Ф., Каргин Ю. Ф. и др. Поглощение акустических волн в кристаллах германоэвлинита ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) // ФТТ.— 1986.— Т. 28, вып. 6.
5. Бочкова Т. М., Флерова С. А., Бочков О. Е. Фотохромизм кристаллов германоэвлинита // Спектроскопия диэлектриков: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф.— Баку: БГУ, 1982.
6. Dickinson S. K., Hilton R. M., Lipson H. E. Czochralski synthesis and properties

- of rare-earth doped bismuth germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) // *Mat. Res. Bull.*—1972.— V. 7.— P. 181.
7. Weber M. J., Monchamp R. R. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: spectral and decay properties // *J. Appl. Phys.*—1973.— V. 44.— P. 5496.
 8. Moncorgé R., Jacquier B., Boulon G. Temperature dependent luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Discussion on possible models // *J. Lum.*—1976.— V. 14.— P. 337.
 9. Петров С. А., Четвергов Н. А., Нурiev Э. И. Некоторые особенности фотолюминесценции ортогерманата висмута // *ФТТ.*—1986.— Т. 28, вып. 11.
 10. Dieguer E., Arizmendi L., Cabrera J. M. X-ray induced luminescence, photoluminescence and thermoluminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *J. Phys. C: Solid State Phys.*—1985.— V. 18, N 24.— P. 4777.
 11. Луцкий Ч. Б., Луцкий Н. Е., Язк И. В. Электронно-колебательные процессы в центрах люминесценции ионных кристаллов // *Изв. АН СССР. Физика.*—1962.— Т. 26, № 4.
 12. Гудаев О. А., Гусев В. А., Петров С. А. и др. Оптические свойства эвлитнинов // *Изв. вузов. Физика.*—1986.— Т. 29, вып. 10.
 13. Timmermance C. W. M., Voon Ho. O., Blasse G. The luminescence of $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ // *Solid State Commun.*—1982.— V. 42, N 7.— P. 505.
 14. Bortfeld D. P., Meier H. Refractive indices and electrooptic coefficients of the enlities $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ // *J. Appl. Phys.*—1972.— V. 43, N 12.— P. 5110.
 15. Викторov Л. В., Кружалов А. В., Каргин В. Ф. и др. Импульсная катодолуминесценция германата висмута // *Журн. прикл. спектроскопии.*—1984.— Т. 1, № 6.
 16. Blasse G. The physics of new luminescent materials // *Mater. Chem. and Phys.*—1987.— V. 16, N 3/4.— P. 201.
 17. Калентьев В. А., Каргин В. Ф., Каргин Ю. Ф. и др. Термостимулированная экзoeлектронная эмиссия монокристаллов германата висмута // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*—1987.— Т. 23, № 3.

Поступила в редакцию 4 января 1988 г.

УДК 772.99 : 537.226.4

А. В. КНЯЗЬКОВ, Ю. С. КУЗЬМИНОВ

(Москва)

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ — СТРОНЦИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ДИНАМИЧЕСКОЙ ГОЛОГРАФИИ

Взаимодействие оптического излучения в фоторефрактивных сегнетоэлектрических средах широко исследуется в целях создания систем оптической памяти [2 — 5, 7, 9, 11, 36], преобразователей волновых фронтов [25 — 32, 37] и параметрических генераторов света [33, 34]. Среди сегнетоэлектриков наиболее чувствительны к фоторефракции кристаллы с кислородно-октаэдрической структурой такие, как LiNbO_3 , LiTaO_3 и $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (НБС $x/1-x$). Кристаллы LiNbO_3 и LiTaO_3 являются наиболее изученными [38]. Кристаллы титаната бария не стойки к внешним воздействиям, требуют стабилизации внешних условий. Кристаллы ниобата бария — стронция (НБС) выгодно отличаются возможностью изменения химического состава и содержания структурных дефектов и, таким образом, управления электрооптическими и фоторефрактивными свойствами. Они обладают структурой тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы, где каждая элементарная ячейка содержит десять VO_6 октаэдров, структурная формула которой может быть записана в виде $[(A1)_2(A2)_4C_4][(B1)_2(B2)_8]O_{30}$. В положениях B1 и B2 находятся ионы Nb, а в положениях A1 и A2 — ионы Sr и Ba. На пять ионов ячейки приходится шесть возможных положений (A1 + A2), т. е. НБС кристалл имеет «незаполненную» структуру. Положения C вакантны, что соответствует условию электронейтральности структуры. Для такой структуры характерны нарушение стехиометрии и благоприятные условия замещения ионов и заполнения пустот положений A1, A2 и C легирующими примесными атомами.