

О.М. Бордун, З.В. Стасюк, І.Й. Кухарський  
**Фотолюмінесценція тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$**

*Львівський національний університет ім. І.Франка,  
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна  
e-mail: [bordun@wups.lviv.ua](mailto:bordun@wups.lviv.ua)*

Досліджено спектри фотолюмінесценції та збудження люмінесценції тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  при 80 К. Методом Аленцева-Фока проведено розклад спектрів на елементарні складові. Встановлено, що спектри фотолюмінесценції плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  містять три елементарні смуги з максимумами при 2,10, 1,78 і 1,42 еВ. Порівняння отриманих результатів з результатами дослідження спектрів люмінесценції кубічного  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  та  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  свідчить, що люмінесценція в  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  і даних сполуках зумовлена випромінювальними процесами в структурних комплексах, які містять іон вісмуту у найближчому кисневому оточенні.

**Ключові слова:** тонкі плівки, силленіт, фотолюмінесценція.

*Стаття поступила до редакції 10.05.2004; прийнята до друку 30.08.2004.*

## I. Вступ

В останні роки потреби науки і техніки висунули в ряд практично важливих матеріалів германат вісмуту із структурою силленіту (просторова група I23)  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , перспективність використання якого перш за все пов'язана з просторово-часовою модуляцією світла та з реєстрацією різних видів іонізуючого випромінювання [1,2]. Спектрально-кінетичні характеристики  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  суттєвим чином залежать від наявності дефектів, які виникають як у кристалічній структурі, так і внаслідок відхилення складу кристала від стехіометрії. У цьому плані досить актуальними є дослідження  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  поряд з монокристалічним у тонкоплівковому стані, що і проведено у даній роботі. Одним з найбільш чутливих методів для вивчення дефектів і особливостей їх прояву в електронних процесах є фотолюмінесценція.

## II. Методика експерименту

Тонкі плівки  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  товщиною 0,5-1,5 мкм отримувались методом дискретного випаровування у вакуумі на підкладках з плавленого кварцу. Після наплення проводилась термообробка плівок на повітрі та у вакуумі при 800°C. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури плівок з переважною орієнтацією в площинах (111), (220) і (311).

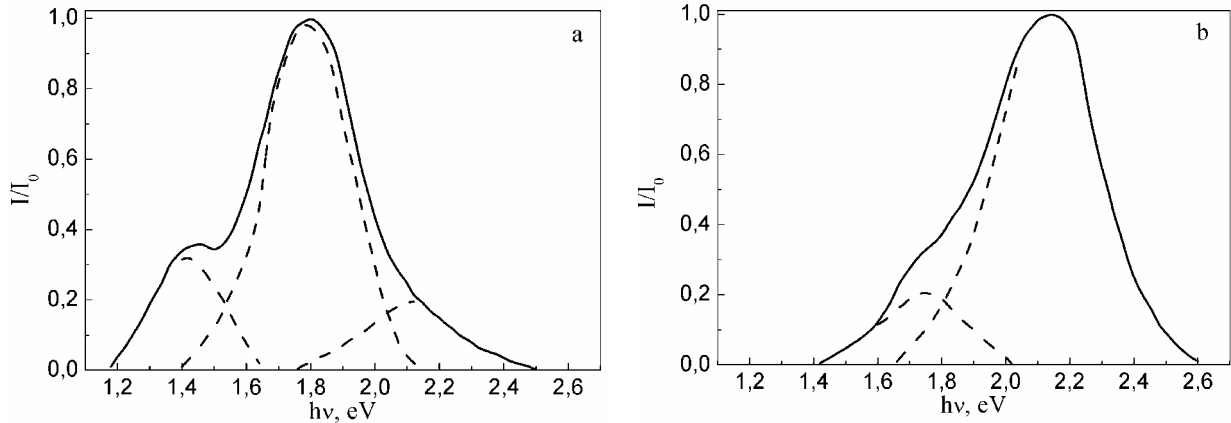
Джерелом фотозбудження була лампа ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3. Свічення зразків

аналізувалось з допомогою монохроматора СФ-4А і реєструвалось фотопомножувачем ФЭУ-51, сигнал з якого через підсилювач подавався на самозаписувач ПДА-1. Постійна кількість квантів при дослідженні спектрів збудження люмінесценції підтримувалась системою автоматичного регулювання ширини щілини. Спектри коректувались на селективність установки.

## III. Результати і обговорення

Проведені раніше дослідження монокристалів  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  [3-5] показують, що їх спектр люмінесценції утворює широкую неелементарну смугу, форма якої залежить від умов одержання кристалів та енергії збудження. Такі спектри свічення є малоінформативними, а важливу інформацію можна отримати визначивши параметри окремих індивідуальних смуг, які входять до складу складного спектру. У зв'язку з цим виникає необхідність визначення кількості елементарних смуг, їх форми і положення на шкалі частот. В даній роботі розклад спектрів на індивідуальні смуги проведено з допомогою методу Аленцева-Фока [6] на основі спектрів фотолюмінесценції, виміряних в області збудження 2,75-4,15 еВ. При розрахунках використано стандартні програми для обробки оптичних спектрів [7].

Враховуючи, що при кімнатній температурі плівки  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  володіють досить слабким свіченням, дослідження проводились при 80 К. Крім цього, при низьких температурах смуги звичайно звужуються і зменшується їх взаємне перекривання.



**Рис. 1.** Спектри фотолюмінесценції тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , відпалених на повітрі (а) та у вакуумі (б) при збудженні в області 3,45 еВ;  $T = 80$  К. Штрихові лінії – елементарні складові.

Одержані нами результати показують, що спектри люмінесценції тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  при 80 К складаються з трьох елементарних смуг з максимумами при 2,10, 1,78 і 1,42 еВ (рис. 1). При цьому, зміна умов відпалу показує, що смуга з максимумом при 2,10 еВ пов'язана із свіченням центрів, до складу яких входить киснева вакансія. Зокрема, при переході від плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , відпалених на повітрі до плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , відпалених у вакуумі, у спектрах люмінесценції інтенсивність свічення смуги з максимумом при 2,10 еВ різко зростає і дана смуга стає домінуючою у спектрі. Крім цього, у спектрі люмінесценції плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , відпалених у вакуумі, не проявляється свічення смуги з максимумом при 1,42 еВ. Це свідчить про зв'язок даного свічення з центрами, до складу яких входять іони кисню.

Порівняння одержаних спектрів люмінесценції тонких плівок із спектрами люмінесценції монокристалічних зразків  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  [4,5] свідчить, що спектри люмінесценції тонких плівок мають дещо менше розвинуту структуру. Зокрема, у спектрах люмінесценції тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  не проявляються смуги з максимумами при 2,22 і 1,95 еВ (таблиця). Однак, у спектрах люмінесценції тонких плівок більш чітко проявляється смуга з максимумом при 1,42 еВ, яка у спектрах люмінесценції монокристалів  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  присутня як

правило, у вигляді плеча [5], що утруднює детальне вивчення її характеристик.

При аналізі оптичних властивостей сполук із структурою силленіту потрібно враховувати ту обставину, що за своєю структурою вони ідентичні об'ємоцентрованої кубічній фазі оксиду вісмуту [8]. Заміщення іонів вісмуту, що розташовані в кисневому тетраедричному оточенні, чотиривалентними іонами  $\text{Ge}^{4+}$ , забезпечує стабілізацію вихідної кристалічної структури  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Іншими словами, структура  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  утворює стабілізований у кубічній фазі оксид вісмуту. Це дає можливість прийняти, що енергетичні зони  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  формуються в основному структурними компонентами оксиду вісмуту. Така ситуація підтверджується при порівнянні спектрального положення одержаних нами смуг у спектрі люмінесценції тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , відомих смуг у спектрах люмінесценції монокристалів  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  [5] і смуг у спектрах люмінесценції кубічного  $\text{Bi}_2\text{O}_3$   $\delta$ -модифікації [9]. Спектральне положення смуг у спектрах люмінесценції перерахованих сполук, а також у спектрах люмінесценції плівок іншої модифікації германату вісмуту – ортогерманату вісмуту  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  з кубічною структурою евлітину [10], наведене у таблиці. Як видно з таблиці, спектри люмінесценції  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  і  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  містять ряд спільних смуг свічення. Зокрема всі перераховані

**Таблиця**

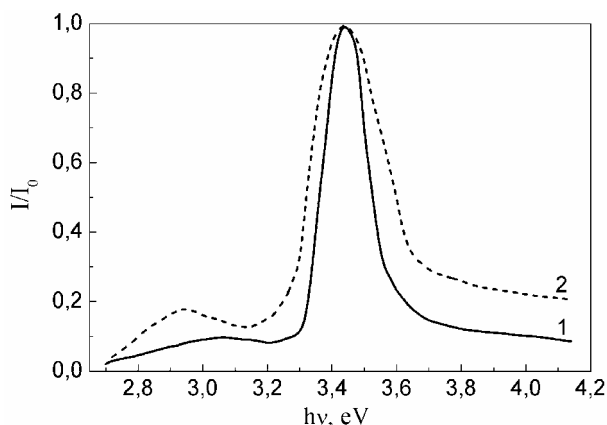
Смуги люмінесценції у спектрах свічення вісмутовмісних оксидних плівок

Плівка	Спектральне положення максимуму смуги, еВ							
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (відпал на повітрі)				2,10		1,78	1,42	
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (відпал у вакуумі)				2,10		1,78		
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}^*$ [5]			2,22	2,10	1,95	1,77	1,25 – 1,45	< 1,10
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ [9]	2,63	2,44	2,23	2,01		1,78		
$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [10]	2,70	2,40		2,05				

сполуки містять смугу люмінесценції з максимумом в області 2,00-2,10 еВ, спектральне положення якої незначним чином змінюється при зміні структури. При цьому, як і при дослідженні плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , при дослідженні люмінесценції плівок  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  встановлено, що дана смуга пов'язується з рекомбінацією на центрах, зумовлених дефектами структури, до складу яких входить киснева вакансія [11]. Крім того, у спектрах люмінесценції монокристалів і тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , а також плівок кубічного оксиду вісмуту  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , відпалених на повітрі, домінуючою смугою у спектрі є смуга свічення з максимумом при 1,78 еВ [5,9].

Зауважимо ще одну цікаву деталь. Всі смуги люмінесценції в кубічному  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [9] проявляються або у спектрі  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , або у спектрі  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  [10], а смуга з максимумом в області 2,10 еВ, як зазначалось, є спільною для всіх трьох сполук.

Спектри збудження люмінесценції тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  наведені на рис. 2. Плівки, відпалені на повітрі та у вакуумі найбільш ефективно при 80 К збуджуються у вузькій смузі з максимумом при 3,45 еВ, яка вважається екситонною смугою [5]. Характерною особливістю плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , відпалених у вакуумі, є наявність у спектрі збудження люмінесценції додаткової низькоенергетичної смуги з максимумом при 2,95 еВ.



**Рис. 2.** Спектри збудження люмінесценції тонких плівок  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ , відпалених на повітрі (1) та у вакуумі (2), зняті через світлофільтр ЖС-12;  $T = 80 \text{ K}$ .

Велике значення стоксового зсуву (понад 1,25 еВ) і півширини (понад 0,3 еВ при 80 К) виділених смуг вказують на існування досить сильної електрон-фононної взаємодії, яка вже сама по собі свідчить про локальний характер електронних збуджень, які зазнають випромінювального розпаду. Це дає можливість прийняти, що виділені смуги люмінесценції зумовлені радіаційним розпадом збудження, локалізованого на комплексах  $\text{BiO}_7$ , які є структурними комплексами в  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  [12], і релаксованого у найнижчі коливні стани. При цьому, досить імовірна ситуація, запропонована в [5], де пропонується, що свічення з максимумом 1,78 еВ зумовлене свіченням автолокалізованих екситонів. Такими можуть бути, наприклад, автолокалізовані френкелівські екситони, які описують збуджений стан комплексу  $(\text{BiO}_7^{11-})^*$ .

#### IV. Висновки

Таким чином, одержані результати показують, що в тонких плівках  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  із структурою силленіту, у плівках  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  із структурою евлітину і у тонких плівках  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  кубічної  $\delta$ -модифікації спектри люмінесценції містять ряд спільних смуг свічення. Це свідчить, що люмінесценція в даних сполуках зумовлена випромінювальними процесами, які проходять в структурних комплексах близької конфігурації, які містять іон вісмуту в найближчому кисневому оточенні.

**Бордун О.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізичної і біомедичної електроніки;  
**Стасюк З.В.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізичної і біомедичної електроніки;  
**Кухарський І.Й.** – інженер кафедри фізичної і біомедичної електроніки.

- [1] G. Blasse, H.F. Folkerts, J. Zuidema. The luminescence of lead and bismuth compounds // *Proc. Int. conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT'95*. Delft (Netherlands), pp. 230-233 (1996).
- [2] Л.В.Викторов, А.В.Кружалов, В.Л.Петров и др. *Неорганические сцинтилляционные материалы*. Деп. в ВИНТИ 22.10.90, №5433, В90 (1990).
- [3] R.V. Lauer. Photoluminescence in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  and  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // *J. Appl. Phys.* **42**(5), pp. 2147-2151 (1971).
- [4] В.Д. Анцыгин, В.А. Гусев, А.П. Елисеєв и др. Фото- и термолюминесценция  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // *Автометрия*,– (1), сс. 102-106 (1980).
- [5] В.А. Гусев, А.П. Елисеєв. Фотолюминесценция монокристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // *Автометрия*, (5), сс. 47-52 (1981).
- [6] М.В. Фок. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы с помощью обобщенного метода Аленцева // *Тр. ФИАН*, **59**, сс. 3-24 (1972).
- [7] А.М. Ржевский, Н.И. Макаревич, П.П. Мардилович. *Комплекс программ для математической обработки оптических спектров на микроЭВМ «Электроника ДЗ-28»*. Минск, (Препр. / ИФ АН БССР, №513) (1988).

- [8] Я.О. Довгий, І.В. Кітик. *Електронна будова і оптика нелінійних кристалів*. Монографія, Світ, Львів 176 с. (1996).
- [9] А.А. Агасиев, Я.Ю. Гусейнов, С.Д. Алекперов. Структура и фотолюминесценция тонких пленок  $\delta$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  / В. кн. *Неравновесные процессы в сложных полупроводниках*. АЗГУ, Баку сс. 67-70 (1987).
- [10] О.М. Бордун. Центри люмінесценції в ортогерманаті вісмуту // *Укр. фіз. журн.* **46**(11), сс. 915-919 (2001).
- [11] О.М. Бордун. Влияние кислородных вакансий на спектры люминесценции тонких пленок  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  // *Ж. прикл. спектроскопии*, **68**(6) сс. 739-742 (2001).
- [12] S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein. Crystal structure of piezoelectric bismuth germanium oxide  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  // *J. Chem. Phys.* **47**(10) pp. 4034-4041 (1967).

О.М. Bordun, Z.V. Stasjuk, I.Yo. Kukharsky

### Photoluminescence of Thin $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Films

*Lviv Ivan Franko National University,  
50, Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The spectra of photoluminescence and photoexcitation of thin  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  films at 80 K are investigated. The separation of the luminescence spectra into elementary components by Alentsev-Fock method is carried out. The spectra of photoluminescence of thin  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  films consist three elementary bands with maximum at 2.10, 1.78 and 1.42 eV are established. The compared of obtained results with results of investigation luminescent spectra cubic  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  showed that the luminescence in  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  and this compounds are caused of radiation processes in structural complex, which consist of bismuth ion in near oxygen encirclement.