

ЛОКАЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ НЕСТЕХИОМЕТРИЧНОГО СОСТАВА

© Т.В.Панченко, В.Х.Костюк, С.Ю.Копылова

Днепропетровский государственный университет,
320000 Днепропетровск, Украина
(Поступила в Редакцию 5 декабря 1994 г.
В окончательной редакции 5 июня 1995 г.)

Исследовано влияние дефектов нестехиометрии кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ на люкс-амперные характеристики, оптическое поглощение и фоточувствительность последних в области плеча фундаментальной полосы поглощения (3.2–2.6 eV). Обсуждается роль ионов Bi^{3+} и Bi^{5+} , занимающих позиции ионов Si^{4+} , в образовании глубоких донорных уровней и τ -центров медленной рекомбинации.

Вопрос о природе примесных и собственно-дефектных локальных центров (ЛЦ), ответственных за плечо оптического поглощения и высокую фоточувствительность кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (ВМО, где $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) в диапазоне 2.2–3.2 eV, дискутируется уже около 20 лет.

В первых работах [1,2] ЛЦ были определены как вакансии M (V_{M}) или ассоциированные центры $[V_{\text{M}}V_{\text{O}}]^{2-}$ в виде комплексов V_{M} и вакансий кислорода V_{O} . Авторы [1,2] основывались на предположении [3], что фактор заполнения Ge- или Si-узлов отличен от единицы.

ЭПР-методом были обнаружены два вида ЛЦ (со спином 1 или $\frac{1}{2}$) с одинаковыми значениями g -фактора и полушириной линий. Согласно [4,5], эти дефекты представляют собой $[V_{\text{O}}]$ в виде F^+ - и F_2^{2+} -центров. Они вызывают оптическое поглощение в области плеча за счет дипольно-разрешенных переходов на p -орбитали F^+ -центров. Орбитали расщеплены в кристаллическом поле локальной симметрии C_1 для Bi-окружения кислородных узлов ВМО. Концентрация этих центров изменяется от 10^{14} до 10^{19} см^{-3} в зависимости от условий выращивания, однако она не изменяется при отжиге кристаллов ВМО в вакууме или кислороде [5]. Возможно, эти данные указывают на иную природу ЭПР-центров.

В [5,6] рассмотрена роль комплексного иона BiO_7 в формировании плеча поглощения. Предполагается, что оптическое поглощение этого иона формирует фундаментальную полосу поглощения, если он связан с $\text{Si}(\text{Ge}, \text{Ti})$, или плечо поглощения, если он связан с V_{M} . Эта модель диамагнитного ЛЦ в виде комплекса $\text{BiO}_7-V_{\text{M}}$ основана на том факте, что край поглощения γ -фазы Bi_2O_3 (изоструктурной ВМО) находится в области 2.6–2.7 eV. В пользу модели свидетельствует также увеличение поглощения в плече с ростом содержания Bi в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) нестехиометричного состава [5].

Однако эти же аргументы можно использовать для обоснования модели ЛЦ в виде комплексов ($\text{Vi}_M^{3+} + h_O^+$), где атомы Vi^{3+} занимают V_M , захватывая дырку h_O^+ (локализованную в одном из узлов кислородного тетраэдра [7,8]), или ЛЦ в виде ионов Vi_M^{3+} и Vi_M^{5+} , которые занимают V_M в соотношении 1:1 (в среднем это обеспечивает заряд 4+ на одну позицию Si) [9,10]. Авторы [7,8] приводят термодинамические оценки предпочтительности замещения ионами Vi позиций M по сравнению с образованием V_M . В [9,10] исходили из данных кристаллохимических исследований, показавших, что в системе Bi-O существует индивидуальная фаза $\text{Bi}_{24}(\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+})\text{O}_{40}$ со структурой BMO.

В [11] предложена гипотеза диамагнитных ЛЦ в виде ионов Vi^{5+} в подрешетке Vi^{3+} . В зонной схеме BMO ион Vi^{5+} рассматривается как дырочный биполярон: две дырки ($2h^+$), локализованные на ионе Vi^{3+} . По оценкам [11], биполяронные локальные уровни отстоят на 1.2–2.0 eV от потолка валентной зоны.

Таким образом, предложены модели ЛЦ, природа которых существенно различна, а относительный вклад в фоточувствительность и формирование плеча поглощения не определен. С другой стороны (вне зависимости от природы ЛЦ), по совокупности данных оптической, фотоэлектрической и термоактивационной спектроскопии известна сложная структура локальных энергетических состояний в запрещенной зоне кристаллов BMO. Только мелкие из них (с энергией активации $E_a < 0.35$ eV) удалось связать с V_O [5]. Таким образом, актуальной остается задача установления надежных корреляций типа ЛЦ–энергетический уровень запрещенной зоны и определение реальной схемы электронных переходов в кристаллах BMO.

В данной работе приведены результаты дальнейшего исследования ЛЦ, ответственных за плечо поглощения и фоточувствительность кристаллов BSO нестехиометричного состава.

1. Методика экспериментов

Эксперименты проводились на оптически однородных кристаллах BSO, выращенных по методу Чохральского вдоль кристаллографического направления [001]. Технология выращивания описана в [12]. Содержание примеси в кристаллах определялось спектрально-эмиссионным методом. Концентрация дефектов в катионных Vi- и Si-подрешетках варьировалась отклонением соотношения Vi:Si от стехиометрии в шихте (стехиометрии соответствует молярное содержание SiO_2 14.2 mol.%). В пределах области гомогенности кристаллов BSO это составляло 12.6 mol.% SiO_2 (дефицит SiO_2 = избыток Bi_2O_3) и 15.7 mol.% SiO_2 (избыток SiO_2 = дефицит Bi_2O_3). Дефектность O-подрешетки задавалась отжигом в вакууме $\sim 10^5$ mm Hg при температуре 875 K. Общее содержание неконтролируемой примеси в кристаллах не превышало 10^{-3} mass%.

Образцы для исследования дефектов нестехиометрии были вырезаны из кристаллов одинакового габитуса и размера на равном удалении от затравки. Это было необходимо в связи с некоторым изменением параметра ячейки (в пределах $10.0034 \div 10.0131$ Å) вдоль оси роста

кристалла. Идентичность остальных технологических факторов также жестко контролировалась.

Образцы были приготовлены в виде набора из 3–4 механически полированных пластин толщиной $d = 50 \mu\text{m} - 5 \text{mm}$ с большой плоскостью (001) и площадью не менее $5 \times 5 \text{mm}^2$. Спектры оптического пропускания $t(\lambda)$, где λ — длина волны, измерялись с разрешением не хуже 0.001eV с помощью спектрофотометра «Spectord M40» при $T_1 = 300 \text{K}$ и $T_2 = 80 \text{K}$. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ рассчитывались на ЭВМ с учетом отражения $R(h\nu)$ из соотношения [13]

$$t(\lambda) = [(1 - R)^2(1 + \lambda\alpha(4\pi n)^{-2})] / [\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)], \quad (1)$$

где $n(h\nu)$ — коэффициент преломления. Зависимости $n(h\nu)$ в диапазоне $2.0 - 3.0 \text{eV}$ были измерены на призмах с помощью гониометра ГС-5; для диапазона $3.0 - 3.5 \text{eV}$ были использованы данные [14]. Результирующие спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ были получены путем сшивки спектров $\alpha(h\nu)$ для пластин различной толщины. Погрешность определения $\alpha(h\nu)$ не превышала 1%.

Спектральные зависимости стационарной фотопроводимости были измерены при $T = 295 \text{K}$ в полях $E = 2 \cdot 10^2 - 2.8 \cdot 10^3 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ с использованием монохроматора ДМР-4, электрометра ВК2-16 и ксеноновой лампы мощностью 600W . Использовались «планарные» образцы с Pt-электродами, расположенными с зазором $0.5 - 1.0 \text{mm}$. Электроды наносились методом катодного распыления в вакууме. Интенсивность света была приведена к одинаковой величине и составляла $L = 10^{-3} \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Фотопроводимость определялась по приращению проводимости на свету $\Delta\sigma^{\text{ph}} = \sigma^{\text{ph}} - \sigma^{\text{d}}$, где σ^{ph} , σ^{d} — электропроводимости на свету и в темноте соответственно. Значения σ^{ph} измерялись через 5min после включения освещения. Это обеспечивало установление диффузионно-дрейфового равновесия между свободным и захваченным зарядами в кристаллах BSO. Перед измерениями образцы прогревались в темноте до 500K при закороченных электродах. Такой прогрев, согласно [15], приводит кристаллы BSO в состояние «ловушки пусты» (в отличие от состояния «ловушки заполнены», характерного для индуцированной примесной фотопроводимости с красной границей $\sim 2.2 \text{eV}$).

2. Результаты и обсуждение

Принимая во внимание роль висмута в образовании ЛЦ, особенности зависимостей $\alpha(h\nu)$ и $\Delta\alpha(h\nu)$ кристаллов BSO нестехиометричного по соотношению $\text{Bi}:\text{Si}$ состава будем связывать с избытком ($\text{BSO} + \text{Bi}$) или дефицитом ($\text{BSO} - \text{Bi}$) висмута, а не кремния. Видно, что избыток Bi приводит к увеличению, а дефицит Bi — к уменьшению фотопроводимости и оптического поглощения кристаллов BSO в исследованной спектральной области ($2.2 - 3.5 \text{eV}$) (рис. 1).

Выделим в данной области спектральные диапазоны $h\nu_1 = 2.2 - 2.8 \text{eV}$, $h\nu_2 = 2.8 - 3.2 \text{eV}$, $h\nu_3 = 3.2 - 3.5 \text{eV}$, соответствующие длинноволновому склону плеча поглощения, собственно плечу и краю фундаментальной полосы поглощения кристаллов BSO. В диапазоне $h\nu_1$

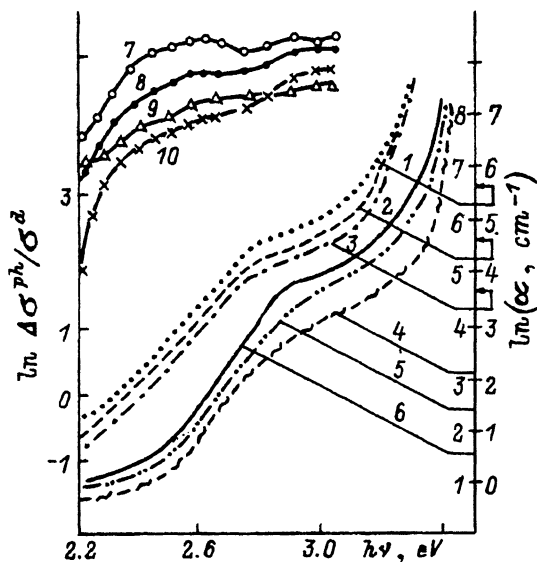


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения $\ln \alpha(h\nu)$ для кристаллов BSO + Bi (1, 6), BSO (2, 5) и BSO - Bi (3, 4) при $T = 300$ (1-3) и 80 K (4-6); спектральные зависимости фотопроводимости, нормализованные к величине темновой проводимости $\ln(\Delta\sigma^{\text{ph}}/\sigma^{\text{d}}(h\nu))$, для кристаллов BSO + Bi (7), BSO (8), BSO - Bi (9) и BSO - O (10) при $T = 300$ K.

выполняется правило Урбаха

$$\alpha(h\nu, T) - \alpha_0 \exp(\sigma(T)(h\nu - E_0)/kT), \quad (2)$$

где α_0 и E_0 — эмпирические константы, $\sigma(T)$ — параметр, характеризующий изменение наклона зависимости $\ln \alpha(h\nu, T)$ с температурой.

Значения параметров правила Урбаха уменьшаются при переходе от кристаллов BSO-Bi к кристаллам BSO + Bi, изменяясь в следующих пределах: $\alpha_0 = 1.43 \cdot 10^6 - 9.58 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $E_0 = 3.67 - 3.54 \text{ eV}$, $\sigma_0 = 0.48 - 0.40$ (при $T = 300 \text{ K}$). Изоабсорбционная энергия E_g^α , определенная при $\alpha = 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ и характеризующая поведение ширины запрещенной зоны, также уменьшается от $E_g^\alpha = 3.42$ (BSO-Bi) до 3.36 eV (BSO + Bi) (для $T = 80 \text{ K}$). Значения $\sigma < 1$ указывают на сильное электрон(экситон)-фононное взаимодействие, значения E_0 лежат в диапазоне, характеризующем энергетическое положение пиков спектра отражения кристаллов BSO в прикраевой области [16].

Уменьшение σ для кристаллов BSO + Bi можно связать с ростом концентрации ионов Bi в Si-узлах, если они в качестве заряженной примеси оказывают влияние на электрон-фононное взаимодействие. Теоретически этот вывод получен в [17] с учетом взаимодействия фотовозбужденных носителей заряда с колебаниями решетки и с хаотически расположенными заряженными примесными центрами. Экспериментально уменьшение σ наблюдалось на кристаллах GaAs при концентрации примеси $N > 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [18].

В диапазоне $h\nu_2$ поглощение слабо зависит от $h\nu$ и определяется концентрацией N_t примесных центров

$$\alpha = S_{\text{opt}} N_t, \quad (3)$$

где S_{opt} — сечение поглощения отдельным центром.

При переходе от кристаллов BSO к кристаллам BSO + Bi α изменяется в 1.2–2.5 раза (при прочих равных условиях). Аналогичные изменения α наблюдались при исследовании неоднородно окрашенных кристаллов BSO, которые можно представить как твердые растворы $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{20}$. Согласно [5], в этих кристаллах при переходе от периферийной области к центральной (вблизи оси роста) содержание Bi увеличивается на $\Delta x = 4 \cdot 10^{-3}$, что приводит к относительному увеличению постоянной решетки на $\Delta a/a = 5 \cdot 10^{-5}$ и α в 1.4–2 раза.

В диапазоне $h\nu_1$ с ростом концентрации Bi зависимости $\ln \alpha(h\nu)$ приближаются к линейным, их наклон увеличивается при понижении температуры. Для кристаллов BSO + Bi эти зависимости могут быть описаны выражением, аналогичным (2). Такая ситуация характерна для электронных переходов в примесную зону с экспоненциально убывающей плотностью энергетических состояний носителей заряда в сильно легированных полупроводниках [19]. При этом под E_0 следует понимать ширину энергетического зазора E_g^i , отделяющего примесную зону (максимум функции распределения плотности состояний носителей заряда) от потолка валентной. Для кристаллов BSO + Si получаем $E_g^i = 2.65 \text{ eV}$ (при $T = 80 \text{ K}$).

Структура полос поглощения, обусловленных ионами Bi в Si-узлах, выявляется в спектрах дополнительного поглощения $\Delta' \alpha(h\nu) = \alpha_{\text{BSO+Bi}}(h\nu) - \alpha_{\text{BSO}}(h\nu)$, $\Delta'' \alpha(h\nu) = \alpha_{\text{BSO-Bi}}(h\nu) - \alpha_{\text{BSO}}(h\nu)$ и в спектрах приращения фотопроводимости $\Delta' \sigma(h\nu) = \Delta \sigma_{\text{BSO+Bi}}(h\nu) - \Delta \sigma_{\text{BSO}}$, $\Delta'' \sigma(h\nu) = \Delta \sigma_{\text{BSO-Bi}}(h\nu) - \Delta \sigma_{\text{BSO}}$.

Спектры $\Delta' \alpha(h\nu)$ и $\Delta'' \alpha(h\nu)$ были разложены на индивидуальные компоненты с использованием метода [20]. Метод представляет собой распространение формального математического анализа приращения функции на обработку сложных спектральных контуров. Предполагается, что сложный контур состоит из некоторого количества перекрывающихся индивидуальных компонентов. Контур каждого компонента имеет гауссову форму, т. е.

$$\Delta \alpha_i(h\nu) = \Delta \alpha_{i \max} \exp \left(-(h\nu - h\nu_{i \max})^2 \right) / \left(\frac{1}{2} \Delta (h\nu_i)^2 \cdot (1.657)^{-2} \right), \quad (4)$$

где $h\nu_{i \max}$, $\frac{1}{2} \Delta h\nu_i$ и $\Delta \alpha_{i \max}$ — его спектральное положение, полуширина и интенсивность. Исходный спектральный контур, являющийся суммой всех $\Delta \alpha_i(h\nu)$, представляется в виде произведения (при отсутствии взаимодействия между примесными центрами)

$$\Delta \alpha(h\nu) = \sum_{i=1}^n \Delta \alpha_i(h\nu) = \prod_{i=1}^n \Delta \alpha_i(h\nu) A(h\nu), \quad (5)$$

где $A(h\nu)$ определяется как

$$A(h\nu) = \sum_{j=1}^n 1 / \prod_{k=j}^{n-1} \Delta \alpha_k(h\nu), \quad (6)$$

где индексы j и k принимают те же значения, что и i .

Параметры разложения спектров дополнительного поглощения $\Delta\alpha'(h\nu)$ и $\Delta\alpha''(h\nu)$ на индивидуальные компоненты ($T = 80\text{ K}$). Сравнение с экспериментальными данными.

Номер п/п	$\Delta\alpha'(h\nu)$			$\Delta\alpha''(h\nu)$			$h\nu_{i\text{max}}^r$, eV, метод, литературная ссылка
	$h\nu_{i\text{max}}$, eV	$\Delta\alpha_{i\text{max}}$, cm^{-1}	$\frac{1}{2}\Delta h\nu_i$, meV	$h\nu_{i\text{max}}$, eV	$\Delta\alpha_{i\text{max}}$, cm^{-1}	$\frac{1}{2}\Delta h\nu_i$, meV	
1	3.44	1767	37	3.39	767	43	3.39, 3.41 ВЛ [5,22]
2	3.2	83	33	3.21	112	59	3.25, ЭО [23]
3	3.09	62	35	3.11	75	40	3.16, ВЛ [5,22]
4	2.99	35	30	3.04	44	38	—
5	2.93	40	27	2.94	43	29	2.95, ВЛ [5]
6	2.87	32	29	2.90	32	22	2.89, МП [23]
7	2.83	25	23	2.82	15	19	2.8, ЭО [23]
8	2.77	20	36	2.73	7.5	29	2.78, 2.79 МП, ВЛ [23,5]
9	2.66	10	20	2.65	3.2	17	2.67, МП [23]
10	2.48	6.3	12	2.45	2.1	8	2.45, ЭО [23]
11	2.3	1.8	12	2.3	0.9	6	2.3, 2.32 МП, ВЛ [23,5]

Авторами [20] показано, что если исходный суммарный контур не симметричен, а число индивидуальных компонентов достаточно велико, то, логарифмируя (2), а затем дифференцируя $\ln \Delta\alpha(h\nu)$, получим спектр $D(h\nu)$, в котором каждому i -му компоненту будет соответствовать отрезок прямой. Его экстраполяция до пересечения с осью $h\nu$ дает значение $h\nu_{i\text{max}}$, а угол наклона определяет величину $\Delta h\nu_i$. Зная $h\nu_{i\text{max}}$ и $\Delta h\nu_i$, получаем систему уравнений для $\Delta\alpha_{i\text{max}}$. Программа, введенная нами в ЭВМ, обеспечивала расчет параметров разложения модельных спектров, аналогичных исследуемым, с различной относительной погрешностью ε . Для $h\nu_{i\text{max}}$ $\varepsilon < 0.3\%$, для $\Delta\alpha_{i\text{max}}$ и $\Delta h\nu_i$ $\varepsilon < 10\%$.

Следует принять во внимание, что в общем случае форма i -й кривой поглощения примесного центра зависит от многих факторов (силы электрон-фононного взаимодействия, концентрации центров и др.) и может быть удовлетворительно описана гауссовой кривой лишь в верхней, прилегающей к максимуму, части. В целом же для ее описания лучше использовать лоренцеву кривую [21]. Однако авторами [20] показано, что использование развитого ими метода для разложения спектральных контуров, образованных из лоренцевых компонентов, позволяет определить их параметры с погрешностью, незначительно превышающей вышеназванную. С учетом этих соображений полученные значения параметров разложения спектров $\Delta\alpha'(h\nu)$ и $\Delta\alpha''(h\nu)$ (табл. 1) можно рассматривать как их первое приближение.

Достоверность определения спектрального положения $h\nu_{i\text{max}}$ (и количества) компонентов отчасти подтверждают экспериментальные данные различных авторов о положении максимумов в спектрах возбуждения люминесценции (ВЛ), модулированного электрическим полем оптического пропускания (МП) и отражения (ЭО) в кристаллах ВМО (табл. 1).

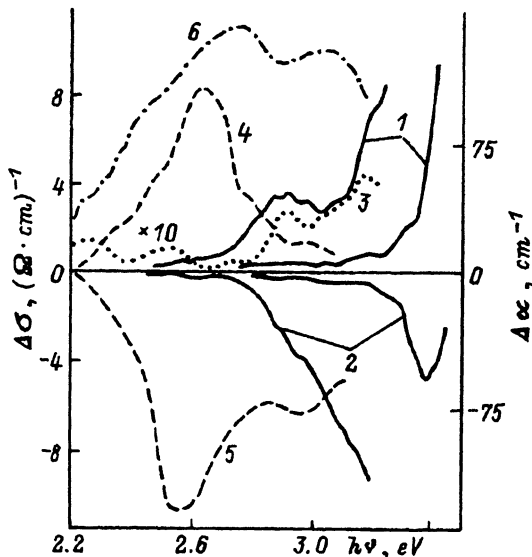


Рис. 2. Спектры дополнительного оптического поглощения $\Delta'\alpha = \alpha_{\text{BSO+Bi}} - \alpha_{\text{BSO}}$ (1), $\Delta''\alpha = \alpha_{\text{BSO-Bi}} - \alpha_{\text{BSO}}$ (2), $\Delta\alpha = \alpha_{\text{BSO-O}} - \alpha_{\text{BSO}}$ (3) и спектры приращения фотопроводимости $\Delta\sigma' = \Delta\sigma_{\text{BSO+Bi}}^{\text{ph}} - \Delta\sigma_{\text{BSO}}^{\text{ph}}$ (4), $\Delta\sigma'' = \Delta\sigma_{\text{BSO-Bi}}^{\text{ph}} - \Delta\sigma_{\text{BSO}}^{\text{ph}}$ (5), $\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\text{BSO-O}}^{\text{ph}} - \Delta\sigma_{\text{BSO}}^{\text{ph}}$ (6) при $T = 300$ (3-6) и 80 K (1, 2).

Симметричное расположение индивидуальных полос дополнительного поглощения относительно энергии квантов $h\nu$ для кристаллов BSO + Bi и BSO - Bi подчеркивает связь между интенсивностью поглощения и концентрацией ионов Bi в Si-узлах. Полосы с $h\nu_{\text{max}} = 2.99, 2.93$ и 2.87 eV эквидистантно удалены друг от друга на $\Delta h\nu_1 = 0.06$ eV. Эта величина близка к энергии продольного оптического фонона с частотой $\omega = 506 \text{ cm}^{-1}$. Примерно на таком же удалении от полосы с $h\nu_{\text{max}} = 2.83$ eV находится полоса с $h\nu_{\text{max}} = 2.77$ eV. Вероятно, фотопереходы осуществляются с участием таких фононов.

Спектральное положение полос дополнительного поглощения коррелирует с положением широких максимумов в спектрах приращения фотопроводимости (рис. 2). Но распределение интенсивностей в спектрах $\Delta'\alpha(h\nu)$ ($\Delta''\alpha(h\nu)$) и $\Delta'\sigma(h\nu)$ ($\Delta''\sigma(h\nu)$) различно. Наиболее резкое приращение фотопроводимости в кристаллах BSO+Bi наблюдается в полосе с $h\nu_{\text{max}} = 2.6-2.65$ eV ($T = 300, 80$ K), для которой изменение α с изменением концентрации ионов Bi весьма незначительно (рис. 2).

Поскольку стационарная фотопроводимость определяется как

$$\Delta\sigma = e\mu\tau\beta\alpha L, \quad (7)$$

где e, μ, τ, β — заряд, подвижность, время жизни и квантовый выход электронов, получаем, что (при прочих равных условиях) приращение фоточувствительности связано с увеличением времени жизни электронов. Подобная ситуация реализуется при перераспределении рекомбинационных потоков между расположенными в запрещенной зоне центрами рекомбинации с существенно различающимися сечениями захвата электронов и дырок.

В кристаллах BSO наблюдается совокупность фотоэлектрических явлений (температурная активация фотопроводимости [16,24], температурное и оптическое гашение фототока [24,25], индуцированная примесная фотопроводимость [26,27] и др.), которые свидетельствуют о рекомбинационном взаимодействии центров различных типов [28].

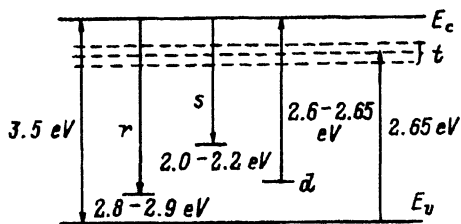


Рис. 3. Схема локальных энергетических состояний в кристаллах BSO.

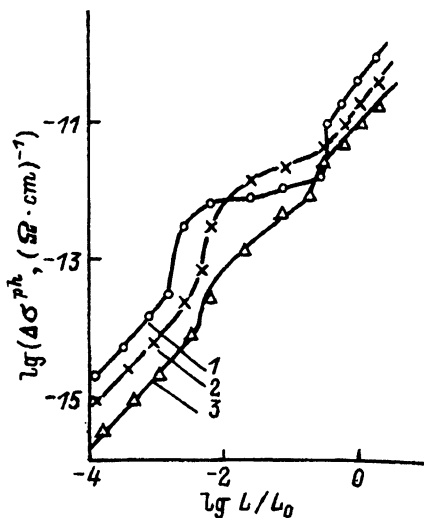


Рис. 4. ЛАХ кристаллов BSO + Bi (1), BSO (2), BSO - Bi (3). $T = 300 \text{ K}$.

Для объяснения распределения интенсивностей в спектрах $\Delta\sigma(h\nu)$ и $\Delta\alpha(h\nu)$ рассмотрим следующую модель запрещенной зоны (рис. 3). Она содержит примесную зону (уровни прилипания t), отстоящую на $E_g = 2.65 \text{ eV}$ от потолка валентной зоны E_v , два типа акцепторных центров — быстрой (s) и медленной (r) рекомбинации — и донорный уровень d с энергией активации $E_d = 2.6-2.65 \text{ eV}$ относительно зоны проводимости E_c . Полагаем, что d - и r -уровни обусловлены ионами Bi^{5+} и Bi^{3+} , и роли доноров и акцепторов занимающими позиции ионов Si^{4+} . Положение r -уровней $E_r = 2.8-2.9 \text{ eV}$ (относительно E_c) определим по наиболее высокоэнергетичному максимуму примесной фотопроводимости. Близкие значения глубины залегания r -уровня $E_r = 2.8-3.0 \text{ eV}$ были найдены при исследовании температурного гашения фототока в BSO [23]. Значениям E_d и E_r можно поставить в соответствие индивидуальные компоненты поглощения с $h\nu_{i\max} = 2.66-2.65$ и $2.87-2.9 \text{ eV}$, так как соответствующие электронные переходы с d - или r -уровней обуславливают максимумы фотопроводимости, наблюдавшиеся также и в [1,5,29]. Поскольку примесная фотопроводимость от s -уровней обычно значительно меньше, чем от r -уровней, положение s -уровня (относительно E_c) определим по порогу fotocувствительности в области плеча поглощения как $E_s = 2.0-2.2 \text{ eV}$. В пользу выбранной модели свидетельствуют n -тип примесной фотопроводимости и конкуренция зонного и прыжкового (по примесной зоне) механизмов транспорта носителей заряда [15,26].

Кратность увеличения fotocувствительности K при перераспределении рекомбинационных потоков в пользу r -центров определяется соотношением параметров, характеризующих конкурентную способность r - и s -каналов рекомбинации [28],

$$K = (C_{pr}C_{ns}N_r)/(C_{ps}C_{nr}N_s), \quad (8)$$

где C_{ns} , C_{nr} — сечения захвата дырок r - и s -центрами с концентрациями заполнения их электронами N_r и N_s . Выбирая типичные значения соотношений C_{ns}/C_{nr} и C_{pr}/C_{ps} [28], получаем $K = (N_r/N_s)(10^6-10^8)$. При прочих равных условиях заполнение r - и s -центров электронами пропорционально их концентрации. Следовательно, даже незначительное изменение концентрации r -центров (увеличение в кристаллах BSO + Vi или уменьшение в кристаллах BSO - Vi) при неизменной N_s может вызвать значительное изменение примесной фоточувствительности с донорных уровней, если последняя определяется r -центрами.

В пользу разных типов центров рекомбинации свидетельствуют полученные нами люкс-амперные характеристики (ЛАХ) кристаллов BSO, BSO + Vi (рис. 4). Измерения были выполнены при комнатной температуре для собственной фотопроводимости (при энергии фотозвуждения $h\nu = 3.5\text{ eV}$) с изменением интенсивности освещения L от низких значений к высоким. Согласно [24], комнатная температура попадает в область температурного гашения фототока в кристаллах BSO. Полученные ЛАХ могут быть аппроксимированы выражением

$$\Delta\sigma(L) \sim L^\beta, \quad (9)$$

где $\beta = d(\ln \Delta\sigma)/d(\ln L)$ изменяется от 0.3 до 1.4.

При низком уровне возбуждения ($L = (0.6-2.8) \cdot 10^{-6} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) ЛАХ близки к линейным, рекомбинация контролируется r -центрами и имеет мономолекулярный характер ($\beta = 1$). Увеличение интенсивности освещения сопровождается S -образной сверхлинейностью. Сверхлинейность проявляется в узком интервале освещенности, где показатель β не является постоянной величиной. С ростом концентрации Vi сверхлинейность смещается в сторону более низких значений освещенности. Полученные особенности характерны для фоточувствительных полупроводников в области температурного гашения фототока и являются следствием двухцентрового характера рекомбинации. Относительно невысокие значения β (< 10) в области сверхлинейности указывают на наличие t -уровней прилипания, неравновесное и переменное заполнение которых при освещении формирует начальное заполнение r -центров дырками [28]. В области средних значений интенсивности света ($L = (1.25-2.5) \cdot 10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) ЛАХ сублинейны ($\beta < 1$ для кристаллов BSO - Vi; $\beta \rightarrow 0.5$ для BSO, BSO + Vi). Это указывает на бимолекулярную рекомбинацию. Протяженность сублинейного участка наибольшая для кристаллов BSO + Vi. Смена мономолекулярного механизма рекомбинации бимолекулярным подтверждает участие в рекомбинационном процессе разных типов центров рекомбинации. При более высоком уровне возбуждения ($L = (2.5-10) \cdot 10^{-4} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) наблюдается слабо выраженная S -образная сверхлинейность с переходом на так называемую «пологую» сверхлинейность, где показатель β незначительно отличается от единицы. Причины этой сверхлинейности пока неясны; возможно, к рассмотрению необходимо привлекать многоцентровую модель рекомбинации.

Дрейфовая подвижность электронов $\mu_d = d^2/U\tau$ (где U — приложенное напряжение, τ — время пролета, определенное аналогично [15]) также оказалась зависящей от соотношения Vi : Si. Полученные значения некоторых кинетических параметров для кристаллов BSO - Vi, BSO и BSO + Vi приведены в табл. 2.

Влияние дефектов нестехиометрии кристаллов на кинетические параметры носителей заряда.

Кристалл	Параметр			
	$\mu_d \cdot 10^3,$ $\text{cm}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$	$\mu_d \cdot \tau_d,$ cm^2V^{-1}	$\sigma_d \cdot 10^5,$ $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	Условия эксперимента
BSO – Bi	1.3	1.03	0.36	$h\nu = 3.5 \text{ eV},$ $d = 0.4 \text{ mm},$ $U = 0.7 \cdot 10^3 \text{ V}$
BSO	4.0	1.55	1.1	
BSO + Bi	4.25	1.78	1.8	

Нарушение стехиометрии кристаллов BSO по кислороду приводит к значительному увеличению фотопроводимости (рис. 1). Одновременно в пределах двух порядков величины возрастает и темновая электропроводность. Спектр приращения фотопроводимости $\Delta\sigma(h\nu)$ кристаллов BSO – O, отожженных в вакууме, не имеет новых особенностей по сравнению со спектрами $\Delta\sigma(h\nu)$ кристаллов BSO, BSO + Bi. Общим во всех случаях является тот факт, что значительное приращение фотопроводимости не соответствует слабому увеличению оптического поглощения (рис. 2). Поскольку образование V_O связано с появлением мелких уровней с энергией $E_a < 0.35 \text{ eV}$, то увеличение фоточувствительности может быть обусловлено появлением новых t -уровней прилипания и перераспределением носителей заряда на них. Однако здесь необходимы дополнительные исследования.

В заключение сформулируем основные выводы работы.

1) Дефекты нестехиометрии в катионных подрешетках кристаллов BSO обуславливают изменение параметров правила Урбаха, а также электрон-фонового взаимодействия, усиление которого можно связать с избытком Bi в Si-узлах.

2) В кристаллах BSO нестехиометричного состава формируется зона примесных энергетических состояний, отстоящая на 2.65 eV от потолка валентной зоны.

3) Ионы Bi^{3+} и Bi^{5+} , замещающие ионы Si^{4+} в кислородных тетраэдрах, определяют интенсивность и структуру спектров оптического поглощения и стационарной фотопроводимости в области плеча поглощения.

4) Особенности спектров стационарной фотопроводимости и ЛАХ кристаллов BSO нестехиометричного состава объясняются в рамках двухцентральной модели рекомбинации с участием уровней прилипания. При этом r -центры медленной рекомбинации образованы ионами Bi^{5+} в Si-узлах.

Список литературы

- [1] Hou S.L., Lauer R.B., Aldrich R.E. J. Appl. Phys. **44**, 6, 2652 (1973).
- [2] Lauer R.B. J. Appl. Phys. **42**, 5, 2147 (1971).
- [3] Abrachams S.C., Jamieson P.B., Bernstien J.L. J. Chem. Phys. **47**, 4034 (1967).
- [4] Елисеев А.П., Надолинный В.А., Гусев В.А. ЖСХ **23**, 3, 181 (1982).
- [5] Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск (1990). 160 с.

- [6] Гудаев О.А., Детиненко В.А., Малиновский В.К. ФТТ **23**, 1, 195 (1981).
- [7] Grabmaier B.C., Oberschmid R. Phys. Stat. Sol. (a) **96**, 199 (1986).
- [8] Oberschmid R. Phys. Stat. Sol. (a) **89**, 263 (1985).
- [9] Каргин Ю.Ф., Марьин Ф.Ф., Скориков В.М. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **18**, 10, 1605 (1982).
- [10] Panchenko T.V., Truseyeva N.A., Osetsky Yu.G. Ferroelectrics **129**, 113 (1982).
- [11] Красинькова М.В., Мойжес Б.Я. ФТТ **31**, 9, 81 (1989).
- [12] Панченко Т.В., Кудзин А.Ю., Костюк В.Х. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **19**, 1144 (1983).
- [13] Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М. (1977). 366 с.
- [14] Futro A.T. J. Phys. Chem. Soc. **40**, 201 (1979).
- [15] Костюк В.Х., Кудзин А.Ю., Соколянский Г.Х. ФТТ **22**, 8, 2454 (1980).
- [16] Довгий Я.О., Заморский М.К., Михайлин В.В., Колобанов В.Н. Изв. вузов. Физика, **4**, 110 (1986).
- [17] Зенченко В.П., Синявский Э.П. ФТТ **22**, 12, 3703 (1980).
- [18] Альперович В.Л., Кравченко А.Ф., Терехов А.С. ФТП **9**, 9, 1135 (1975).
- [19] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М. (1979). С. 416.
- [20] Глебовский Д.Н., Крашенинникова А.А., Бедрина М.Е., Зеликман П.И. ЖПС **35**, 3, 513 (1981).
- [21] Лубченко А.Ф. Квантовые переходы в примесных центрах твердых тел. Киев (1978). 293 с.
- [22] Панченко Т.В., Солодовникова И.В. УФЖ **33**, 7, 1014 (1988).
- [23] Ермаков М.Г., Хомич А.В., Перов П.И., Горн И.А., Куча В.В. Микроэлектроника **11**, 5, 424 (1982).
- [24] Захаров И.С., Петухов П.А., Скориков В.М., Кистенева М.Г., Каргин Ю.Ф. Изв. вузов. Физика, **6**, 85 (1985).
- [25] Камшилин А.А., Петров М.П. ФТТ **23**, 1, 3110 (1981).
- [26] Волосов А.Я., Костюк В.Х., Кудзин А.Ю., Соколянский Г.Х. ФТТ **23**, 7, 2187 (1981).
- [27] Карпович И.А., Колосов Е.Е., Леонов Е.И., Орлов В.М., Шилова М.В. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **21**, 6, 965 (1985).
- [28] Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев (1981). 264 с.
- [29] Douglas G.G., Zitter R.N. J. Appl. Phys. **39**, 4, 2133 (1968).