

щенной зоне кристалла. Следует отметить, что в отличие от известной методики, основанной на измерении дифракционной эффективности голограммы [1], данный способ не требует наличия линейного электрооптического эффекта и может быть использован для тестирования более широкого класса centrosymmetric фотопроводящих кристаллов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. Л.: Наука, 1983. 269 с.
 [2] Kukhtarev N. V., Markov V. B., Odulov S. G., Soskin M. S., Vinetskii V. L. Ferroelectrics, 1979, vol. 22, p. 949—960.
 [3] Krumins A., Günter P. Phys. St. Sol. (a), 1981, vol. 63, N 1, p. K111—K114.
 [4] Трофимов Г. С., Степанов С. И. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2785—2789.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
19 октября 1987 г.

УДК 537.226.33

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДСВЕТКИ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕЗАРЯДКИ ИОНОВ Fe^{3+} В СИЛЛЕНИТАХ

Л. Б. Кулева, Е. И. Леонов, В. М. Орлов

Процесс перераспределения носителей заряда между мелкими и глубокими уровнями может быть исследован с помощью техники фото-ЭПР — по кинетике ЭПР сигнала, обусловленной изменением заселенности или зарядового состояния парамагнитных центров при внешнем воздействии. В монокристаллах силленитов $Bi_{12}MO_{20}$ ($M=Si, Ge, Ti$) перераспределение носителей заряда в результате оптических и термических воздействий может быть прослежено по перезарядке ионов Fe^{3+} , присутствующих в виде неконтролируемой примеси и образующих глубокий уровень в запрещенной зоне [1].

В настоящей работе по кинетике восстановления ЭПР сигнала ионов

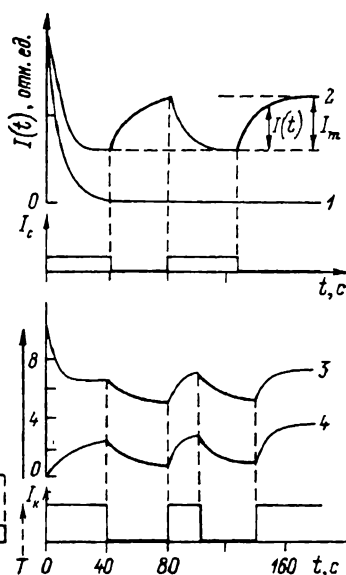


Рис. 1. Кинетика перезарядки ионов Fe^{3+} .

1, 2 — в $Bi_{12}MO_{20}$ под действием света I_c из синне-зеленой области спектра и после его выключения при 100 (1) и 160 К (2). 3 — в BSO и BGO под действием света I_k после предварительного гашения сигнала ЭПР синим светом I_c и с последующим термовосстановлением сигнала при $T=300$ К. 4 — в BSO и BGO под действием света I_k сразу после фотогашения сигнала ЭПР светом I_c .

Fe^{3+} , наблюдающейся после выключения фотовозбуждения синим светом, определены энергии термической активации мелких донорных уровней. Обнаружены эффекты гашения ЭПР сигнала ионов Fe^{3+} во время и после воздействия светом из красной области спектра.

Для этого по методике [1] было исследовано влияние воздействия светом из сине-зеленой ($E_c=3.21 \div 2.2$ эВ, $I_c=10$ мВт/см²) и красной области

спектра ($E_k = 2.2 \div 1.3$ эВ, $I_k = 0.5$ мВт/см²) на кинетику темновой перезарядки ионов Fe^{3+} в интервале температур 100–200 К. Отметим, что активация железом монокристаллов $Bi_{12}MO_{20}$ приводит к пропорциональному возрастанию величины ЭПР сигнала.

Фотовозбуждение неактивированных монокристаллов $Bi_{12}MO_{20}$ (ВМО) синим светом I_c всегда приводит к гашению сигнала ЭПР (рис. 1, 1). После выключения фотовозбуждения ЭПР сигнал $I(t)$ увеличивается (рис. 1, 2), и кинетика его восстановления в темноте на начальном участке хорошо укладывается на экспоненциальную зависимость (рис. 2) с постоянной времени $\tau_c^{-1} = \Delta \ln [I_m / (I_m - I(t))] / \Delta t$. При этом постоянная времени возрастания интенсивности ЭПР сигнала τ_c после возбуждения синим светом меняется с понижением температуры от единиц до сотен секунд.

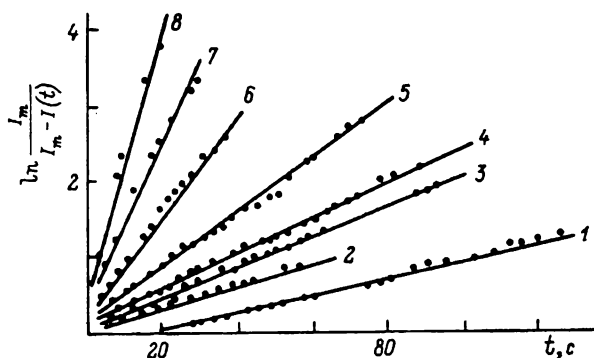


Рис. 2. Темновая кинетика восстановления ЭПР сигнала ионов Fe^{3+} в $Bi_{12}SiO_{20}$, типичная для $Bi_{12}MO_{20}$.

T , К: 1 — 138, 2 — 148, 3 — 153, 4 — 160, 5 — 166, 6 — 174, 7 — 180, 8 — 190.

Фотовозбуждение светом I_k из красной области спектра в зависимости от предыстории образца приводит либо к частичному гашению (рис. 1, 3), либо к частичному восстановлению (рис. 1, 4) интенсивности ЭПР сигнала. В обоих случаях после выключения света наблюдается экспоненциальное гашение ЭПР сигнала ионов Fe^{3+} с постоянной времени $\tau_k \approx 10$ с (рис. 1, 3, 4). При $T > 130$ К участок «темнового» гашения после воздействия красным светом исчезает. Эффекты гашения сигнала ЭПР во время и после фотовозбуждения светом I_k обнаружены в монокристаллах BSO , BSO Al и BGO . В титанате висмута гашение сигнала после выключения света не наблюдается даже при увеличении мощности подсветки на два порядка.

Наблюдаемый эффект восстановления в темноте ЭПР сигнала ионов Fe^{3+} (рис. 1, 1, 2) интерпретируется нами следующим образом: воздействие на образец светом I_c приводит к фотоионизации ионов Fe^{3+} с последующим захватом электронов из зоны проводимости на мелкие и глубокие уровни, образованные непарамагнитными центрами. При выключении фотовозбуждения происходит термогенерация электронов с мелких донорных уровней и захват электронов ионами Fe^{4+} через зону проводимости. Это перераспределение электронов между мелкими и глубокими уровнями проявляется в увеличении интенсивности ЭПР сигнала ионов Fe^{3+} после выключения света I_c .

Согласно [2], кинетика восстановления сигнала ЭПР сразу после выключения света зависит от температуры образца следующим образом: $\ln [I_m / (I_m - I(t))] \sim \beta N_c \exp(-E_{ак} / kT) t$, где β — вероятность рекомбинации на донорные уровни, N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости.

Из температурной зависимости $\ln(\tau_c T^2) \sim (1/T)$ можно определить энергию термической активации $E_{ак}$ донорных уровней (рис. 3). Данные скорректированы на T^2 , так как предэкспоненциальный множитель зависит от температуры.

В температурной зависимости τ_c хорошо различимы два участка с разной энергией активации, что указывает на участие в процессе термовосстановления ионов Fe^{3+} по меньшей мере двух донорных уровней. Интересно отметить, что энергия термоактивации более глубокого уровня различна для силленитов и составляет 0.13, 0.16 и 0.29 эВ для *BTO*, *BSO* и *BGO* соответственно. В то же время положение более мелкого уровня ($E_{ак} = 0.05$ эВ) одинаково во всех трех матрицах, что говорит о его высокой стабильности по отношению к технологическим условиям роста, обработки образцов.

Одним из возможных механизмов перезарядки ионов Fe^{3+} под действием света I_k (рис. 1, 3, 4) является перезарядка через глубокие примеси, участвующие в двойных оптических переходах и обеспечивающие

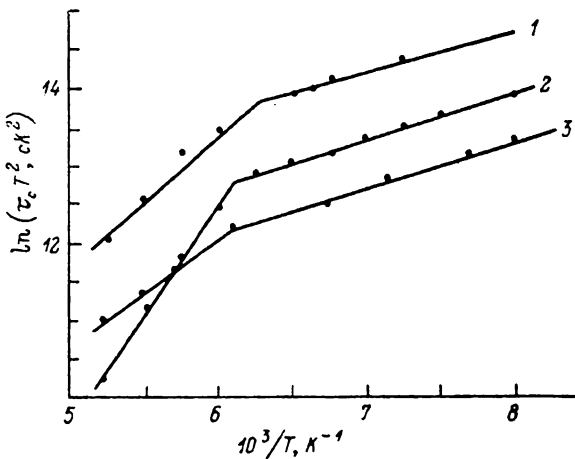


Рис. 3. Температурная зависимость постоянной времени восстановления сигнала τ_c в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (1), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (2), $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (3).

генерацию дырок. Известно [1], что возбуждение красным светом приводит к частичному восстановлению (рис. 1, 4) концентрации фотоионизированных ионов Fe^{3+} : в результате генерации электронов с характерного [3] для силленитов глубокого уровня и их последующего захвата ионами Fe^{4+} из зоны проводимости. Обнаруженные эффекты гашения ЭИР сигнала светом I_k могут быть обусловлены захватом дырок ионами Fe^{3+} из валентной зоны. Генерация неосновных носителей (дырок) в *BSO* (*BGO*) обеспечивается оптическими переходами с глубоких уровней в валентную зону под действием света I_k . Т. е. имеют место оптические переходы носителей заряда с глубоких уровней как в валентную зону, так и в зону проводимости — двойные оптические переходы [4] (факт участия глубоких примесей в двойных оптических переходах установлен в [5]).

Наиболее ярко обнаруженные эффекты проявляются в монокристаллах с дырочным типом проводимости [6] *BSO* Al, что подтверждает существование «дырочного канала» перезарядки через валентную зону в неактивированных *BSO* (*BGO*), проявляющих монополярную электронную примесную фотопроводимость [7]. Окончательное выяснение механизма перераспределения носителей заряда в условиях «красной» подсветки требует дальнейшего изучения природы мелких и глубоких центров в силленитах.

Таким образом, изучение влияния предварительной подсветки на температурную зависимость кинетики перезарядки ионов Fe^{3+} в темноте позволило оценить энергию активации непарамагнитных мелких уровней, участвующих в процессах оптической и термической перезарядки в силленитах.

- [1] Кулева Л. Б., Леонов Е. И., Орлов В. М. ФТТ, 1987, т. 29, № 7, с. 2156—2159.
 [2] Godlewski M. Acta Phys. Pol., 1985, vol. A67, N 1, p. 39—42.
 [3] Гусев В. А., Детиненко В. А., Соколов А. П. Автометрия, 1983, № 5, с. 34—44.
 [4] Рыжик С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. 496 с.
 [5] Грачев А. И. ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 227—233.
 [6] Hou S. L., Lauev R. B., Aldrich R. E. J. Appl. Phys., 1973, vol. 44, N 6, p. 2652—2658.
 [7] Пенчева Т. Г., Степанов С. И. ФТТ, 1982, т. 24, № 4, с. 1214—1216.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
8 июня 1987 г.

В окончательной редакции
20 октября 1987 г.

УДК 536.631

Физика твердого тела, том 30, в. 3, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 3, 1988

УПРАВЛЕНИЕ ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ПОЛУПРОВОДНИК—МЕТАЛЛ В ПЛЕНКАХ VO₂ МЕТОДОМ АДОРБЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

В. Ф. Киселев, С. Н. Козлов, Н. Л. Левшин, Н. И. Смирнов

В двуокиси ванадия при температуре 340 К происходит фазовый переход (ФП) полупроводник—металл, который сопровождается скачком проводимости на 2—5 порядков, кардинальными изменениями оптических и магнитных свойств. Эти эффекты широко используются в микро- и оптоэлектронике, голографии и автоматике [1]. Вопрос о влиянии поверхностных явлений, в частности адсорбции, на фазовые переходы такого типа до сих пор остается открытым. Особую роль эти явления могут играть в пленках, обладающих развитой внешней поверхностью. В настоящей работе исследовалось влияние на температуру ФП VO₂ адсорбции донор-

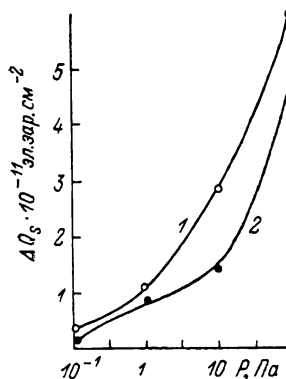


Рис. 1. Зависимость заряжения поверхности пленки VO₂ от давления паров воды (1) и аммиака (2).

ных молекул — воды и аммиака и акцепторных молекул — кислорода и тетрацианэтилена (ТЦЭ).

Использовались поликристаллические пленки VO₂ (размер кристаллитов ~500 нм) толщиной ~1 мкм и площадью 1 × 0.4 см², осажденные из газовой фазы на монокристаллы сапфира. Для измерения электропроводности на них термически напылялись алюминиевые контакты. Знак и величина заряжения (ΔQ_s) поверхности пленок при адсорбции определялись методом эффекта поля. Ячейка для измерения сопротивления пленок (R) и ΔQ_s находилась в хорошем тепловом контакте с медным теплопроводом и была окружена медным экраном. Температура пленки (T) контролировалась платиновым термометром сопротивления с точностью ±0.15 К. Для исключения побочных тепловых эффектов, связанных с изменением условий теплообмена между образцом и окружающей средой при напуске адсорбатов, все эксперименты проводились в атмосфере гелия, теплопро-