

Электрически активные дефекты в нелегированных и легированных ионами Cr и Mn кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

© Т.В. Панченко, Л.М. Карпова

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 14 мая 1997 г.)

В окончательной редакции 14 октября 1997 г.)

Исследовано влияние легирования кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) ионами Cr и Mn на токи термодеполяризации (ТСД). Измерения выполнялись в температурном интервале 300–800 К при варьировании температуры предварительной поляризации $T_p = 300\text{--}523$ К. Показано, что легирование приводит к существенной трансформации структуры спектров ТСД. Ионы Cr и Mn обуславливают появление набора новых пиков во всем исследованном температурном интервале. Энергии термической активации составляют 0.85–1.89 (BSO:Cr) и 0.58–1.72 eV (BSO:Mn). Следствием легирования является также увеличение амплитуды пиков и величины накапливаемого в процессе предварительной поляризации заряда.

К настоящему времени выполнен комплекс исследований свойств, чувствительных к точечным дефектам, для кристаллов силленитов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO). Использовались методы оптической (ОСП), фотоэлектрической (ФП), термоактивационной токовой (ТСТ), люминесцентной (ТСЛ) и фотолюминесцентной (ФЛ) спектроскопии [1,2], изучались процессы термообесцвечивания (ТО) [2] и проводимость на переменном токе (ППТ) [3]. Предложена схема локальных состояний запрещенной зоны [2], с которыми связываются "плечо" поглощения и фотопроводимости [2], термо- и фотоэлектретные состояния [4], фотохромный эффект [5], стратификация объемного заряда [6] и т. п. Легирование открывает возможность целенаправленного воздействия на эти свойства силленитов путем трансформации спектра локальных состояний. В этом плане особый интерес представляют ионы переходных металлов группы железа. В качестве многозарядной примеси эти ионы благодаря расщеплению d -термов в поле лигандов создают уровни, хорошо изученные, например, в таких широкозонных полупроводниках, как GaAs, GaP [7].

Информация о локальных уровнях в силленитах, легированных переходными металлами, немногочисленна [1,3,8,9]. При исследовании оптического поглощения и фотохромного эффекта анализируются лишь внутрицентровые переходы [10–12]. В кристаллах BSO:Cr и BSO:Mn были найдены уровни 1.5, 1.6–1.7, 2.27 eV [1]. Однако использованный при этом метод ТСТ обладает малой чувствительностью. В данной работе приведены результаты дальнейшего исследования локальных уровней в кристаллах BSO:Cr, BSO:Mn с использованием более чувствительного метода термостимулированной деполяризации (ТСД) [13].

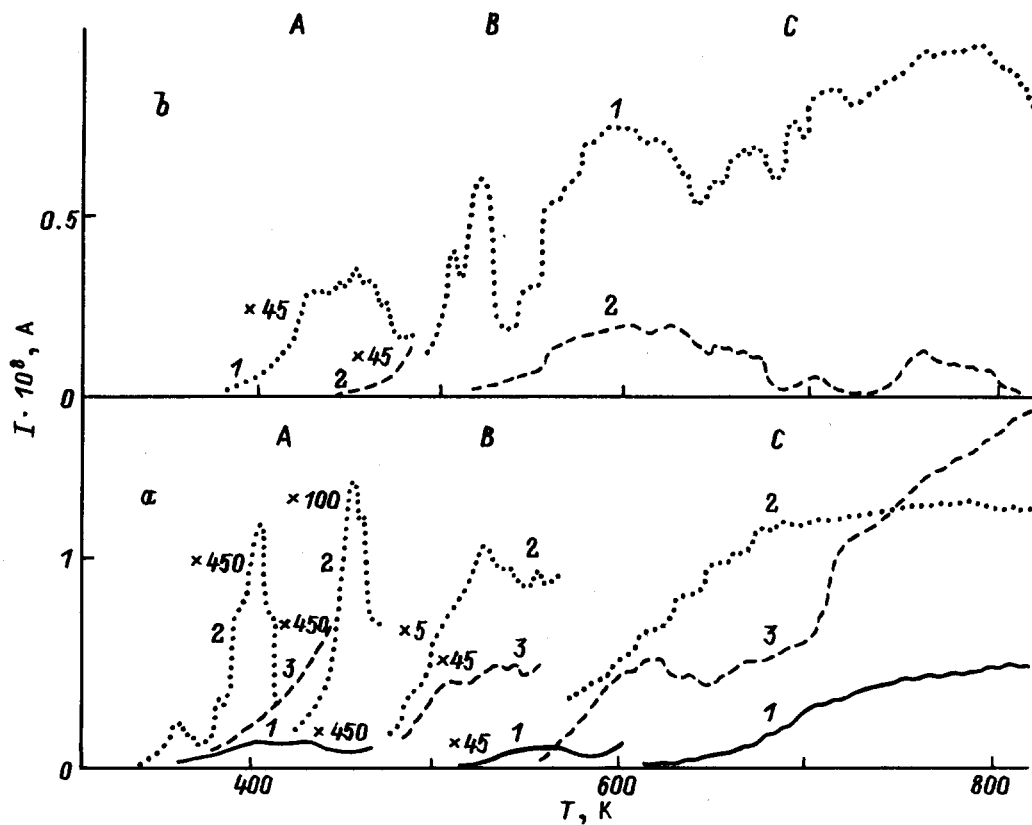
Концентрация Mn и Cr в кристаллах BSO составляла 0.1 и 0.05 mass.% соответственно. Исследовалась термодеполяризация предварительно созданных термоэлектретных состояний кристаллов BSO, BSO:Cr, BSO:Mn. Температура поляризации варьировалась

$T_p = 300\text{--}523$ К. Поляризирующее напряжение $U_p = 190$ В и время поляризации (30 min) во всех случаях оставались постоянными. Токи ТСД $I(T)$ измерялись в режиме линейного нагрева образцов со скоростью $0.16 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ в интервале температур 300–800 К. Методика приготовления образцов и измерений описана в [14]. Энергия активации рассчитывалась методами "начального подъема" (E_a) и "температурного положения максимума", когда $E_a^* = \alpha k T_m$ [13]. Для оценки α мы исходили из равенства E_a и E_a^* для одних и тех же дискретных пиков спектров ТСД.

Полученные спектры $I(T)$ представлены на рисунке, а. В предположении аддитивности вкладов различных центров в результирующий спектр были также рассчитаны разностные спектры $\Delta I(T) = I(T)_{\text{BSO:Cr(Mn)}} - I(T)_{\text{BSO}}$ (см. рисунок, б). Это позволило более четко выделить вклад легирующей примеси с концентрацией $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, так как концентрация собственных точечных дефектов в номинально чистых кристаллах BSO значительно выше ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Видно, что легирование ионами Cr и Mn приводит к существенной трансформации структуры спектров $I(T)$. Можно выделить три группы пиков (A, B, C) в следующих температурных интервалах: 300–480 (A), 480–581 (B), 581–823 К (C) (см. рисунок).

Группы A и B представлены набором квазидискретных пиков. Для группы C термограммы $I(T)$ выглядят как структурированные кривые. Для всех исследованных кристаллов вне зависимости от условий поляризации наблюдается релаксация гетерозаряда. Полная деполяризация происходит при $T > 823$ К. Характерным для легирования ионами Cr в отличие от Mn является появление в группе A набора узких пиков (температурное размытие максимумов $\Delta T < 30$ К) практически симметричной формы. Пики группы B в обоих случаях (BSO:Cr (Mn)) характеризуются большим ΔT ($\Delta T > 100$ К).

Спектры токов ТСД для исследованных кристаллов оказываются чувствительными к варьированию условий поляризации. Увеличение T_p приводит к уменьшению ин-



a) Спектры токов ТСД кристаллов BSO (1), BSO:Cr (2) и BSO:Mn (3). b) Разностные спектры $\Delta I(T) = I(T)_{\text{BSO:Cr}} - I(T)_{\text{BSO}}$ (1), $\Delta I(T) = I(T)_{\text{BSO:Mn}} - I(T)_{\text{BSO}}$ (2). Условия поляризации: $T_p = 373$ (a) и 323 К (b), $U_p = 190$ В (a, b).

Параметры электрически активных дефектов в кристаллах BSO, BSO:Cr, BSO:Mn

Кристалл	T_m, K	E_a, eV	Q_i, C	Значения энергии активации (eV) по литературным данным, метод, литературная ссылка
BSO	417	0.67	$1.51 \cdot 10^{-9}$	0.62–0.68, ТСЛ, ТСТ, ФП, ТО 0.72–0.78, ТСЛ, ТСТ, ФП, ТО 0.9, ТСД [14] 1.04, ОСП [9] 1.12, ТСД [14] 1.15, ТСЛ, ФП, ФЛ, ТО
	554	0.74	$7 \cdot 10^{-9}$	
	599	0.9	$4.8 \cdot 10^{-9}$	
	618	0.91	$6 \cdot 10^{-8}$	
	749	1.07*	$1.86 \cdot 10^{-7}$	
	783	1.12*	$2.37 \cdot 10^{-7}$	
	800	1.15*	$4.18 \cdot 10^{-7}$	
	800	1.15*	$4.18 \cdot 10^{-7}$	
BSO:Mn	431	0.58	$1.82 \cdot 10^{-9}$	1.5–1.7, ОСП [9,15], ТСТ [1]
	476	0.83	$8.34 \cdot 10^{-8}$	
	536	0.91*	$2 \cdot 10^{-7}$	
	587	1.14	$5.42 \cdot 10^{-7}$	
	647	1.25	$1.19 \cdot 10^{-6}$	
	701	1.54	$8.24 \cdot 10^{-7}$	
	749	1.65*	$2.74 \cdot 10^{-6}$	
	780	1.72*	$2.08 \cdot 10^{-6}$	
BSO:Cr	363	0.85*	$4.1 \cdot 10^{-10}$	0.85, ОСП [9], ППТ [3], (BGO:Cr) 1.18, ОСП [9] 1.5–1.7, ОСП [9,15], ТСП [1]
	406	0.95	$2.54 \cdot 10^{-9}$	
	460	1,15	$1.13 \cdot 10^{-8}$	
	531	1.27	$7.68 \cdot 10^{-7}$	
	637	1.5*	$5.3 \cdot 10^{-7}$	
	696	1.65*	$1.1 \cdot 10^{-6}$	
	764	1.8*	$1.19 \cdot 10^{-6}$	
	800	1.89*	$7.74 \cdot 10^{-7}$	

тенсивности пиков и величины освобождаемого в пиках токов ТСД заряда Q_i для группы C легированных кристаллов, что обуславливает хорошее разрешение деталей спектра. Варьированием T_p выделен ряд пиков, параметры которых представлены в таблице. Все полученные значения энергии активации локальных уровней для нелегированного BSO коррелируют с полученными другими методами (см. таблицу). Для легирования кристаллов корреляция наблюдается в диапазоне 1.5–1.7 (BSO:Mn) и 0.85–1.7 eV (BSO:Cr). Использование метода ТСД позволило нам в дополнение к этим данным выявить ряд новых уровней в более низкоэнергетическом диапазоне в BSO:Mn и во всем исследованном диапазоне в BSO:Cr. Кристаллы BSO оказываются более чувствительными к легированию Cr, чем Mn (см. рисунок).

Следствием легирования является увеличение (по сравнению с нелегированным BSO) интенсивности пиков и общего, высвобожденного при деполяризации заряда Q , который определялся нами как $Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt$, где t_1, t_2 — заданные моменты времени при переходе с температурной шкалы на временную. В целом влияние легирования на величину Q свидетельствует об увеличении концентрации всех локальных уровней как в BSO:Cr так и в BSO:Mn. Особо следует отметить увеличение концентрации уровней с энергиями активации в диапазоне 0.7–0.9 eV, с которыми в [2] связывается фотохромизм номинально чистых кристаллов BSO. Таким образом, усиление фотохромного эффекта в кристаллах BSO:Cr (Mn), которое проявляется в дополнительном поглощении в ближнем ИК-диапазоне длин волн [10–12], можно отнести за счет увеличения концентрации этих уровней.

Список литературы

- [1] А.Ю. Кудзин, Т.В. Панченко, Н.А. Трусева. УФЖ **29**, 9, 1414 (1983).
- [2] В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев, С.И. Деменко. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск (1990). 158 с.
- [3] В.И. Калинин, Ж.С. Кучук, Н.Г. Горашенко, А.А. Майер. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **24**, 4, 637 (1988).
- [4] Т.В. Панченко, Г.В. Снежной. ФТТ **33**, 12, 3546 (1991).
- [5] T.V. Panchenko, N.A. Truseyeva, Yu.G. Osetsky. *Ferroelectrics* **129**, 113 (1992).
- [6] V.N. Astratov, A.V. Ilinsky, A.S. Furman. *Phys. Stat. Sol.* **150**, 611 (1988).
- [7] В.Ф. Мастеров, Б.Е. Саморуков. ФТП **12**, 4, 625 (1978).
- [8] V.C. Grabmaier, R. Oberschmid. *Phys. Stat. Sol.* **96**, 199 (1986).
- [9] М.В. Шилова, Л.В. Черткова, В.М. Орлов, Е.Е. Колосов. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **20**, 3, 541 (1991).
- [10] T.V. Panchenko, N.A. Truseyeva. *Ferroelectrics* **115**, 73 (1991).
- [11] W. Wardzynski, H. Szymczak, M.T. Borowiec, K. Pataj, T. Lukasiewicz, J. Zmija. *J. Phys. Chem. Sol.* **46**, 10, 1117 (1985).
- [12] W. Wardzynski, H. Szymczak, K. Pataj, T. Lukasiewicz, J. Zmija. *J. Phys. Chem. Sol.* **43**, 8, 767 (1982).
- [13] Ю.А. Гороховатский. Основы термодеполяризационного анализа. М. (1981). 175 с.
- [14] Т.В. Панченко, Г.В. Снежной. ФТТ **35**, 11, 2945 (1993).
- [15] Т.В. Панченко, Н.А. Трусева. УФЖ **29**, 8, 1186 (1983).