

Термическое дефектообразование в нелегированных и легированных Cr и Mn кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

© Т.В. Панченко, Л.М. Карпова

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

E-mail: elf@ff.dsu.dp.ua

(Поступила в окончательном виде 12 ноября 1998 г.)

Исследованы токи термостимулированной деполяризации и температурные зависимости оптического поглощения. Наблюдались процессы взаимодействия дефектов. Предлагается модель ассоциации–диссоциации квазидиполей в виде донорно–акцепторных пар, распределенных по энергии активации и времени релаксации.

Дефекты термического происхождения существенно влияют на свойства фоторефрактивных кристаллов $\text{Bi}_2\text{SiO}_{20}$ (ВМО, где $M = \text{Si, Ge, Ti}$) [1–7]. Отжиг в вакууме приводит к росту темновой и фотопроводимости [1], трансформации спектров оптического поглощения, фотопроводимости, фото- и термолюминесценции [2–4], усилению фотогальванического эффекта [5]. Образующиеся вакансии кислорода связаны с комплексными ионами BiO_7 , поскольку отжиг сопровождается диффузией и восстановлением ионов Bi [3,4].

Отжиг в кислороде после отжига в вакууме возвращает свойства к исходным, обратимость их изменения свидетельствует о большей значимости (относительно метаморфозы Bi) процессов образования–исчезновения кислородных вакансий [1,3,6]. Первичный отжиг в кислороде не изменяет свойства ВМО, т.е. они являются насыщенными окислами [1,2].

Кристаллы ВМО чувствительны также к прогреву на воздухе, который вызывает их термообесцвечивание [3,7–9] и переводит в некое “начальное” состояние с воспроизводимыми характеристиками [10,11]. Прогрев с наложенным электрическим полем вызывает резкий рост темновой электропроводимости и увеличение подвижности носителей заряда [12,13].

Многообразие изменений свойств кристаллов ВМО при термообработке обуславливает интерес к природе термоиндуцированных процессов, которая неизвестна.

Цель данной работы — изучение термического дефектообразования в чистых и легированных ионами Cr и Mn кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO, BSO:Cr и BSO:Mn соответственно).

1. Методика экспериментов

Кристаллы BSO, BSO:Cr (0.05 mass.%) и BSO:Mn (0.1 mass.%) были выращены методом Чохральского. Технология легирования описана в [14].

Исследовались температурные спектры $I(T)$ токов термостимулированной дополяризации (ТСД) и влияние температуры на спектры оптического поглощения $\alpha(E, T)$ фотонов с энергией $E = (0.5–3.3)$ eV в области $T = (300–700)$ К.

В экспериментах по ТСД варьировалась температура поляризации $T_p = (300–525)$ К и время $t_b = (30–3.6 \cdot 10^3)$ s выдержки при $T = T_p$ до подачи поляризующего напряжения $U_p = 180$ V. Время поляризации ($t_p = 30$ min) и U_p оставались постоянными (рис. 1). Образцы приготавливались в виде брусков размерами $(\sim 0.9) \times 2 \times 10$ mm³. Pt-электроды, образующие барьерные контакты [15], наносились катодным распылением на поверхности 2×10 mm², вырезанные в плоскости (010). Ток измерялся при нагреве образцов со скоростью $b_1 = 0.16$ К · s⁻¹ на автоматизированной с помощью микроЭВМ установке, описанной в [16].

Для оптических измерений образцы приготавливались в виде полированных пластин площадью 8×8 mm² (в плоскости (001)) и толщиной $d = (0.1–5)$ mm. Спектры оптического пропускания $t(E)$ измерялись на спектрофотометрах Specord M40 и Specord NIR61. Температура изменялась со скоростью $b_2 = 0.02$ К · s⁻¹. Спектры $t(E)$ сканировались через 10 К в режиме “нагрев–охлаждение”. Спектры поглощения $\alpha(E)$ рассчитывались из известных соотношений с учетом отражения и преломления [17,18].

2. Результаты

2.1. Спектры тока ТСД. В спектрах $I(T)$ можно выделить две группы А и В пиков тока ТСД в интервалах $T_1 = (300–600)$ К и $T_2 = (600–800)$ К соответственно. Интенсивность и степень разрешения пиков обеих групп зависит от температуры поляризации T_p . При низких T_p пики группы А квазидискретны (BSO:Cr) или слабо структурированы (BSO, BSO:Mn). Пики группы В имеют почти гладкую огибающую, свидетельствующую об их сильном перекрытии. Увеличение T_p до 520 К приводит к исчезновению части пиков группы А (в BSO и BSO:Cr), росту и лучшему разрешению остальных пиков групп А и В. При этом пики группы А в кристаллах BSO:Cr и BSO:Mn образуют характерный пакет с П-образной огибающей и затянутым низкотемпературным склоном (рис. 1). В координатах Аррениуса этот склон изгибается так, что угол наклона (эффективное значение энергии термической активации $E_a^{T^*}$) растет с ростом температуры. Это указывает на квазинепре-

Энергетические характеристики электрически и оптически активных дефектов и процессов их взаимодействия в кристаллах BSO, BSO:Cr и BSO:Mn

Кристалл	$\Delta E_a^{T^*}, \text{eV}$ $\Delta T, \text{K}$	E_{0a}^T, eV $\Delta T, \text{K}$	E_a^T, eV T_m, K	E_a^O, eV	$E_{\text{ass}}, \text{eV}$ $\Delta T, \text{K}$	$E_{\text{ass}}^*, \text{eV}$ $\Delta T, \text{K}$	$E_{\text{dis}}, \text{eV}$ $\Delta T, \text{K}$	$E_{\text{dis}}^*, \text{eV}$ $\Delta T, \text{K}$
BSO:Cr	0.29	0.82 300–450	1.27 531	1.48–1.73	0.2–0.6, 400–500	0.02–0.28 430–500	0.1–0.3, 300–400	0.14–0.2, 300–350
BSO:Mn	0.26	0.6 300–400	1.25–1.54, 640–700	2.23–2.35	0.1–0.3, 300–470	0.32 470–520	0.3–0.5, 470–560	0.53 520–560
BSO	0.28	0.7, 340–390	0.7, 554 0.9, 599 600	1.4–1.65				

Примечание. Значения E_a^T и E_a^O приведены для тех пиков тока ТСД и полос оптического поглощения, для которых исследовались зависимости $I_m(T_p)$, $Q(T)$ и $\alpha(T)$; значения E_a^T рассчитаны по методу "начального наклона", при этом пики тока ТСД выделялись из спектра $I_m(T)$ "термоочисткой" [19,22]; значения E_a^O определены по положению максимумов полос поглощения в спектре $\alpha(E)$; E_{ass} и E_{dis} найдены из зависимостей $I_m(T_p)$ и $Q(T_p)$, E_{ass}^* и E_{dis}^* — из зависимостей $\alpha(T)$.

равность энергетического распределения электрически активных дефектов. Предполагая гауссову форму распределения и следуя [19], мы оценили его ширину: $\Delta E_a^{T^*} = \{[2KT_1T_2/(T_2 - T_1)][E_a^T(T_2) - E_a^T(T_1)]\}^{0.5}$ и наиболее вероятное значение энергии термической активации дефектов $E_{0a}^T = (\Delta E_a^T)^2/2kT - d(\ln I(T))/d(1/kT)$ (см. таблицу).

Интересно отметить аналогию общего вида спектров $I(T)$ и $\alpha(E)$, где также выделяются две полосы в интервалах энергий $E_1 = (1.2 - 1.8) \text{eV}$ (А) и $E_2 = (1.8 - 3) \text{eV}$ (В), при этом А-полоса имеет вид П-образной огибающей [20]. В обоих случаях наблюдается увеличение тока I и поглощения α при переходе от кристаллов BSO к BSO:Mn и BSO:Cr (рис. 1 и [20]), а также по мере увеличения концентрации Cr и Mn [21]. Если за А- и В-полосы спектров $I(T)$ и $\alpha(E)$ ответственны одни и те же дефекты, то значения их энергии термической (E_a^T) и оптической активаций (E_a^O) существенно различны (см. таблицу).

2.2. Зависимость ТСД от условий поляризации. Анализировались зависимости $I_m(T_p)$ и $Q(T_p)$, где I_m — величина тока деполяризации в максимуме, $Q = \int I(t)dt$ — величина высвобождаемого заряда, t_1, t_2 — моменты времени.

При малом времени выдержки ($0 < t_b \leq 30 \text{s}$) зависимости $I_m(T_p)$ для А-пиков и $Q(T_p)$ для В-пиков в кристаллах BSO и BSO:Cr проходят через максимум, а их низко- и высокотемпературные склоны описываются выражениями $I_m, Q \sim (1/T_p) \exp(-E_a^T/kT)$ и $I_m, Q \sim (1/T_p)$ соответственно (рис. 2, а, б), т.е. они близки к модельным для дипольной поляризации [19,22].

По мере роста $t_b > 30 \text{s}$ для кристаллов BSO:Cr наблюдается изменение типа экстремальности этих зависимостей — они проходят через минимум при $T_p \approx 420 \text{K}$ с экспоненциальными низко- и высокотемпературными склонами (рис. 2, б). Для нелегированного BSO наблюдается размытие максимума зависимости $Q(T_p)$ (В-пики) (рис. 2, а).

Зависимости $Q(T_p)$ для А и В пиков в кристаллах BSO:Mn, как правило, имеют два экстремума при $T_{p1} \approx 370$ и $T_{p2} \approx 420 \text{K}$, которые для малых и больших t_b являются температурами либо максимума, либо минимума кривых $Q(T_p)$. Для промежуточных значений t_b наблюдаются зависимости $Q(T_p)$, характерные для дипольной поляризации (рис. 2, с).

Выявленный факт значительного влияния на зависимости $I_m(T_p)$ и $Q(T_p)$ времени выдержки t_b указывает на взаимодействие диполей. Прохождение кривых $I_m(T_p)$ и $Q(T_p)$ через максимумы или минимумы с экспоненциальными склонами свидетельствует об ассоциационно-диссоциационном типе взаимодействия диполей в кристаллах BSO:Cr и BSO:Mn [19,23]. При этом энергия диссоциации E_{dis} отлична от энергии ассоциации E_{ass} (см. таблицу).

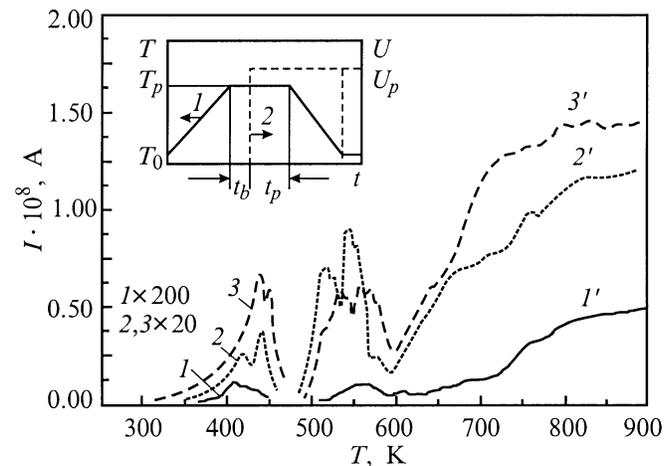


Рис. 1. Спектры токов ТСД $I(T)$ для кристаллов BSO (1, 1'), BSO:Mn (2, 2'), BSO:Cr (3, 3'). Условия поляризации: $T_p = 373$ (1, 1', 2, 2') и 473 К (3, 3'), $t_b = 300 \text{s}$. На вставке — эпюры зависимостей $U_p(T)$ и $T_p(T)$.

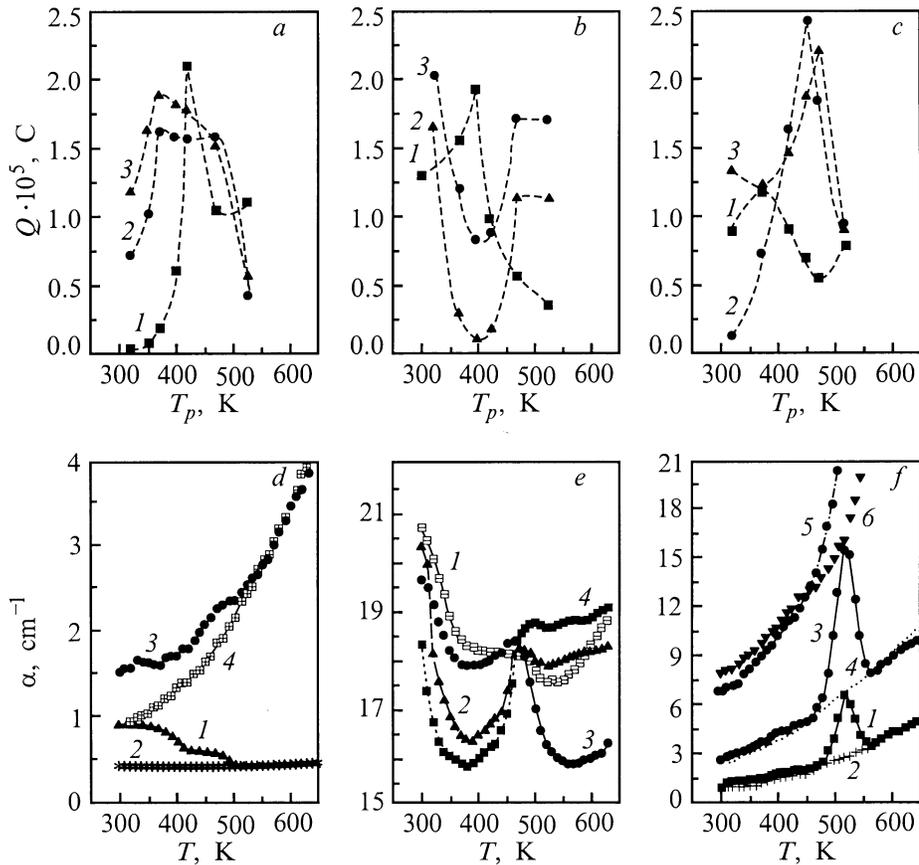


Рис. 2. Влияние времени выдержки t_b на зависимости высвобождаемого заряда в области А- (*a, b*) и В-пиков (*c*) тока ТСД от температуры поляризации $Q(T_p)$ для кристаллов BSO (*a*), BSO:Cr (*b*) и BSO:Mn (*c*): $t_b = 30$ s (*a, b, c*, кривые 1), $1.8 \cdot 10^2$ s (*a, b, c*, кривые 2) и $3.6 \cdot 10^2$ s (*a, b, c*, кривые 3). Температурные зависимости оптического поглощения $\alpha(T)$ для кристаллов BSO (*d*), BSO:Cr (*e*), BSO:Mn (*f*), полученные при нагреве (*d, 1, 3; e, 1, 3; f, 1, 3, 5*) и охлаждении (*d, 2, 4; e, 2, 4; f, 2, 4, 6*) для различных энергий фотона: *d* — $E = 1.65$ (1, 2) и 2.23 eV (3, 4); *e* — $E = 1.487$ (3, 4) и $E = 1.735$ eV (1, 2); *f* — $E = 2.23$ (1, 2), 2.35 (3, 4) и 2.54 eV (5, 6).

2.3. Температурные зависимости оптического поглощения. С ростом температуры поглощение падает в А- и растет в В-полосе (рис. 2, *d-f*). Спад поглощения происходит либо ступенчато (для BSO и BSO:Mn во всем диапазоне А-полосы, для BSO:Cr — в узком интервале $E = 1.6 - 1.7$ eV), либо с прохождением через минимум (для BSO:Cr при $1.6 \geq E \geq 1.7$ eV). В В-полосе на фоне экспоненциального роста поглощения наблюдаются слабо выраженные ступени (для BSO при $E \geq 2.2$ eV, для BSO:Mn при $E \geq 2.5$ eV) или максимумы (для BSO:Mn, BSO:Cr при $E = 2.2 - 2.5$ eV) (рис. 2, *d, f*). Кривые αT характеризуются гистерезисом (рис. 2, *d, e, f*). Для А- и В-полос кристаллов BSO:Cr и В-полосы кристаллов BSO, BSO:Mn можно выделить граничный интервал $T_c = 420 - 480$ K, при $T \leq T_c$ обратный ход $\alpha(T)$ выше, а при $T \geq T_c$ — ниже прямого. Минимум зависимостей $\alpha(T)$ в А-полосе кристаллов BSO:Cr при охлаждении углубляется (рис. 2, *e*).

Ступенчатый спад поглощения в А-полосе может быть вызван опустошением электронных ловушек, различие между энергиями E_a^T и E_a^O которых связано с электрон-

фонным взаимодействием и описывается в рамках модели конфигурационных координат [20].

Экстремумы зависимостей $\alpha(T)$ невозможно объяснить "перекачкой" электронов с мелких на более глубокие ловушки. По всей видимости, они, как и в зависимостях $I_m(T_p)$ и $Q(T_p)$, определяются изменением концентрации оптически активных дефектов за счет ассоциационно-диссоциационных процессов, при этом экспоненциальные склоны $\alpha(T)$ дают близкие к найденным из зависимостей $I_m(T_p)$ и $Q(T_p)$ значения энергии активации этих процессов (см. таблицу). Исчезновение максимума $\alpha(T)$ при охлаждении кристаллов BSO:Mn указывает на необратимое изменение диссоциированных дефектов при высоких T .

3. Обсуждение результатов

Высокоомность ($\sim 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) и большая концентрация собственных точечных дефектов ($\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$) позволяют считать кристаллы BSO:Mn и BSO:Cr

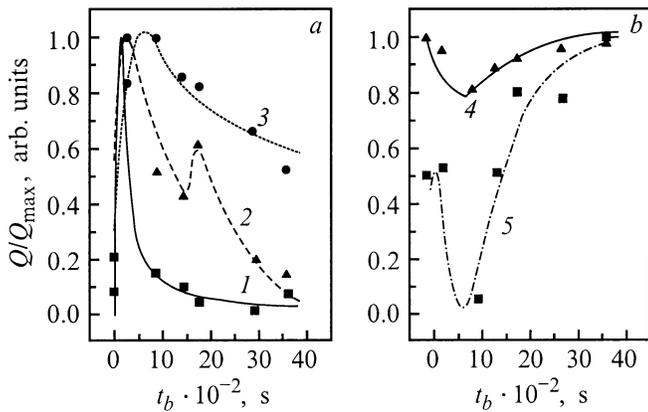


Рис. 3. Нормированные относительно максимальных значений зависимости величины высвобождаемого заряда для А-группы (а, 1, 2; б, 5) и В-группы (а, 3; б, 4) пиков тока ТСД кристаллов BSO:Cr (а, 1–3), BSO:Mn (б, 5) и BSO (б, 4) от времени выдержки $Q/Q_{\max}(t_b)$. Точки — экспериментальные величины, полученные при $T_p = 525$ (а, 1), 423 (а, 2; б, 2) и 473 К (а, 3; б, 2), линии — расчетные зависимости, полученные для $\tau_i = 10^2 - 5 \cdot 10^3$ s.

компенсированными полупроводниками. В этом случае за дипольный механизм поляризации могут быть ответственны квазидиполи в виде ассоциатов типа "ионизированный донор–ионизированный акцептор", а объемно-зарядовую поляризацию обеспечивают неассоциированные центры.

Кинетику процессов ассоциации и диссоциации донорно-акцепторных пар легко описать следующим образом. Пусть при достижении заданной температуры поляризации T_p в единицу времени возникают пары доноров и акцепторов определенного сорта концентрацией N_{pi} . Во взаимодействие с образованием ассоциатов концентрацией n_i вступают ионизированные доноры и акцепторы, концентрации которых тоже равны n_i . При этом

$$dn_i/dt = N_{pi} - \beta_i n_i^2, \quad (1)$$

где β_i — константа, включающая вероятность ассоциации. Решение (1) имеет вид

$$n_i(t) = (N_{pi}/\beta_i)^{0.5} \left\{ \frac{[\exp(2t/\tau_i) - 1]}{[\exp(2t/\tau_i) + 1]} \right\}, \quad (2)$$

где τ_i — время релаксации, $n_i = 0$ при $t_0 = 0$. По мере истощения донорных уровней термогенерация пар N_{pi} прекращается, преобладающим становится процесс диссоциации ассоциатов

$$dn_i/dt = -\beta_i n_i^2. \quad (3)$$

Отсчитывая время с момента $t^* = 0$, для которого $n_i = n_{0i} = (N_{pi}/\beta_i)^{0.5}$ получаем

$$n_i = n_{0i} / (1 + n_{0i}\beta_i t). \quad (4)$$

Из условия уменьшения концентрации пар вдвое определим $\tau_i = (N_{pi}/\beta_i)^{-0.5}$. Распределение донорно-акцепторных пар по времени релаксации проявляется в

большой ширине или наличии нескольких экстремумов зависимости $\sum n_i(t_b) \sim Q(t_b)$. Зависимости $\sum n_i(t_b)/n_{0i}$ согласуются с экспериментальными $Q/Q_{\max}(t_b)$ для набора значений $\tau_i = 10^2 - 5 \cdot 10^3$ s (рис. 3).

Подтвердить наличие донорно-акцепторных пар можно путем изучения их излучательной рекомбинации [24], однако отметим, что такие пары привлекались для объяснения повышенной фотогальванической активности в кристаллах BSO, отожженных в вакууме [5].

Список литературы

- [1] О.А. Гудаев, В.А. Детиненко, В.К. Малиновский. ФТТ **23**, 1, 195 (1981).
- [2] О.А. Гудаев, В.А. Гусев, В.А. Детиненко, А.П. Елисеев, В.К. Малиновский. Автотметрия **5**, 38 (1981).
- [3] В.А. Гусев, В.А. Детиненко, А.П. Соколов. Автотметрия **5**, 34 (1983).
- [4] В.А. Гусев, В.А. Детиненко, А.П. Седельников. Автотметрия **4**, 46 (1988).
- [5] А.И. Грачев, М.П. Петров, М.В. Красинькова. ФТТ **28**, 5, 1530 (1986).
- [6] В.А. Гусев, С.И. Деменко, В.А. Детиненко, Э.Э. Пауль. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **22**, 12, 2070 (1986).
- [7] В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев, С.И. Деменко. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Наука, Новосибирск (1990). 159 с.
- [8] I. Foldvari, L.E. Halliburton, G.I. Edwards, L. Otsi. Solid. State. Commun. **77**, 3, 181 (1991).
- [9] J.J. Martin, I. Foldvari, G.A. Hunt. J. Appl. Phys. **70**, 12, 7544 (1991).
- [10] А.Я. Волосов, В.Х. Костюк, А.Ю. Кудзин. ФТТ **23**, 7, 2187 (1981).
- [11] A. Namri, M. Secu, V. Tora, B. Briat. Optical materials **4**, 197 (1995).
- [12] Е.П. Гуенок, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. УФЖ **21**, 5, 866 (1976).
- [13] А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский, А.С. Юдин. ФТТ **33**, 3, 981 (1991).
- [14] Т.В. Панченко, А.Ю. Кудзин, В.Х. Костюк. Изв. АН СССР **19**, 7, 1144 (1983).
- [15] Т.В. Панченко, Ю.Н. Потапович, Г.В. Снежной. Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 4, 781 (1990).
- [16] Т.В. Панченко, Ю.Н. Потапович, Г.В. Снежной. Измер. техника **7**, 54 (1992).
- [17] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 366 с.
- [18] F. Stern. Phys. Rev. **133**, 1653 (1979).
- [19] Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. Наука, М. (1991). 245 с.
- [20] Т.В. Панченко. ФТТ **40**, 3, 452 (1998).
- [21] Т.В. Панченко, Н.А. Труссеева. УФЖ **29**, 8, 1186 (1984).
- [22] Ю.Ф. Гороховатский. Основы термодеполяризационного анализа. Наука, М. (1981). 176 с.
- [23] A. Kessler, J.C. Caffin. J. Phys. C.: Solid State Phys. **5**, 1134 (1972).
- [24] В.Е. Лошкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейкман. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Наук. думка, Киев (1981). 264 с.