

Влияние легирования ванадием на электрические свойства кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

© А.Ю. Кудзин, С.Н. Пляка, Г.Х. Соколянский

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 19 августа 1999 г.
В окончательной редакции 22 октября 1999 г.)

Исследованы температурные зависимости электропроводности на постоянном и переменном токе, а также вольт-амперные характеристики чистых и легированных ионами ванадия кристаллов германосилленита. Установлено, что в $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ носителями заряда являются электроны и дырки. При введении ванадия наблюдается сильная зависимость проводимости и ее энергии активации от концентрации легирующей примеси. Полученные результаты находят объяснение в рамках модели прыжкового механизма переноса заряда в легированных сильно компенсированных полупроводниках.

Фоторефрактивные кристаллы силленитов германия и кремния являются материалами с широкой запрещенной зоной, высоким удельным сопротивлением и низкой подвижностью носителей заряда (НЗ) [1,2]. Исследованию механизма переноса заряда в них посвящен ряд работ [3–5]. В температурном интервале 20–400°C проводимость осуществляется прыжками электронов (дырок) по локализованным состояниям с широким энергетическим спектром. Перескоки осуществляются как по состояниям вблизи уровня Ферми, так и в максимуме плотности состояний. Весьма существенное влияние на величину проводимости и ее энергию активации оказывают примеси [2,6,7]. При этом энергия активации проводимости в высокотемпературной области может меняться от 1.8 eV в кристаллах с примесью Mn до 0.45 eV в легированных Al кристаллах. Причина высоких значений энергии активации до сих пор не выяснена. Имеется разнобой в определении типа темновых НЗ. В [1,2] по результатам исследования термоэдс найдено, что темновая проводимость $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) имеет *p*-тип, а фотоперенос осуществляется электронами. Обершмид [8] тем же методом установил *n*-тип темновой проводимости в нелегированных BGO, BSO. Гудаев [7] на основании исследований вольт-амперных характеристик (ВАХ) на образцах BGO с применением электронного контакта делает вывод об *n*-типе как темновой, так и фотопроводимости. В [9] при исследовании фотопереноса в монокристаллах BGO найдено, что при фотогенерации светом из примесной области спектра подвижными являются как электроны, так и дырки. Исследования темновых ВАХ в работах [3,6] выполнены на образцах с двумя инжектирующими электродами, что не давало возможности определить вклад электронов и дырок в электропроводность силленитов.

Известно, что для наличия прыжковой проводимости по локализованным состояниям необходима компенсация. Однако степень компенсации в BGO- и BSO-кристаллах не определялась.

В настоящей работе поставлена задача исследовать влияние легирующей примеси ванадия на величину электропроводности, ее энергию активации и степень компенсации монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

1. Методика эксперимента

Проведены исследования температурной зависимости электропроводности на постоянном и переменном токе, ВАХ в режиме монополярной инжекции, а также спектров оптического поглощения.

Исследовались монокристаллы BGO, выращенные по методу Чохральского из ОСЧ реактивов. Легирующая примесь V_2O_5 вводилась в шихту в концентрациях 0.2–1 mol.%. При изучении ВАХ были использованы контакты из различных материалов. Один из контактов был выполнен из платины, нанесенной методом вакуумного напыления. В качестве второго был взят тонкий слой силикатного стекла (Na_2SiO_3). Электропроводность таких стекол носит ионный характер [10] и, как показали наши исследования, на несколько порядков превышает электропроводность исследуемых образцов. Применение этого слоя дает возможность получить образец с одним инжектирующим электродом (платина), т.е. исключить двойную инжекцию. Критерием, позволяющим разделить монополярную и двойную инжекцию, может служить коэффициент дискриминации [11]. В нашем случае он больше единицы, что характерно для монополярной инжекции.

Исследование ВАХ на постоянном токе проведено в интервале полей 100–10 000 V/cm при температурах 150–400°C. Поле к образцу было приложено в течение 5 min. Температурные зависимости электропроводности на постоянном и переменном токе измерялись в слабых полях, соответствующих омическому участку ВАХ в том же интервале. Малые постоянные токи измерялись электрометром BK2-16. Куметр BM-311G использовался для измерения проводимости на частоте 20 MHz.

Таблица 1. Параметры исследованных кристаллов при температуре 200°C

Кристалл	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\mu_p, \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\mu_n, \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	E_3, eV
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	$1.51 \cdot 10^{-12}$	$2.1 \cdot 10^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	1.35
$\text{Bi}_{21}\text{GeO}_{20} + 0.2 \text{ mol.\% V}_2\text{O}_5$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$2.82 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	0.62
$\text{Bi}_{21}\text{GeO}_{20} + 0.5 \text{ mol.\% V}_2\text{O}_5$	$5.26 \cdot 10^{-11}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	0.82
$\text{Bi}_{21}\text{GeO}_{20} + 1.0 \text{ mol.\% V}_2\text{O}_5$	$1.85 \cdot 10^{-10}$	—	$7.4 \cdot 10^{-2}$	0.52

Спектры пропускания измерялись на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M-40 при комнатной температуре по методике, описанной в работе [12].

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурная зависимость проводимости кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, измеренная в интервале 120–350°C, приведена на рис. 1. Измерения проведены в слабом постоянном поле (кривые 1–3), соответствующем омическому участку ВАХ, на образцах с двумя (кривая 1) и одним инжектирующим электродом (кривые 2, 3), а также на переменном токе частотой 20 МГц (кривая 4).

В переменном поле энергия активации проводимости во всем температурном интервале измерений постоянна и составляет примерно 0.05 eV. На постоянном токе величина удельной проводимости и ее энергия активации практически не зависят от типа электродов и полярности приложенного к ним электрического поля. В исследуемом температурном интервале наблюдаются два значения энергии активации: ниже 200°C — 0.62 eV, а выше — 1.35 eV.

Введение примеси ванадия в кристалл не меняет характер температурной зависимости электропроводности. Однако абсолютные значения удельной проводимости и ее энергия активации сильно зависят от концентрации примеси (табл. 1). Последнее является характерным для прыжковой проводимости (ε_3 -проводимости) [13–15]. В этом случае удельное сопротивление является функцией концентрации доноров N_d (или акцепторов N_a)

$$\rho_3 = \rho_{03} \exp(f(N_d)). \quad (1)$$

Согласно [15],

$$f(N_d) = \frac{\eta}{N_d^{1/3} a}, \quad (2)$$

где a — борковский радиус, η — параметр, зависящий от степени компенсации [15]

$$K = N_d/N_a. \quad (3)$$

С другой стороны, температурная зависимость удельного сопротивления при прыжковой проводимости имеет вид [13,15]

$$\rho = \rho_3 \exp \left[\frac{E_3}{kT} \right], \quad (4)$$

где E_3 — энергия активации прыжковой проводимости (ПП). Существование конечной энергии активации E_3

ПП в компенсированных полупроводниках связывается с энергетическим разбросом уровней доноров (акцепторов). В общем случае зависимость энергии активации ПП от концентрации основной примеси N_D имеет вид [13,15]

$$E_3 = E_0 F(K), \quad (5)$$

где $E_0 = \frac{eN_d^{1/3}}{\varepsilon\varepsilon_0}$ — характерная кулоновская энергия взаимодействия между примесными центрами, ε — относительная диэлектрическая проницаемость кристаллов, $F(K)$ — некоторая функция степени компенсации. Аналитическими методами $F(K)$ найдена только для предельных случаев сильной ($K \rightarrow 1$) и слабой ($K \rightarrow 0$) компенсаций [13]. Показано, что функция $F(K)$ должна расти как $(1-K)^{-1/3}$ при сильной компенсации. Из соотношений (1)–(5) для ε_3 -проводимости можно получить выражение

$$\sigma = \sigma_{03} \exp \left[- \left(\frac{\alpha}{N_d^{1/3} a} + \frac{e}{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{N_d^{1/3}}{(1-K)^{1/3} kT} \right) \right]. \quad (6)$$

Характерной особенностью этой зависимости является резкое возрастание энергии активации E_3 и уменьшение удельной проводимости σ при $K \rightarrow 1$. Полу-

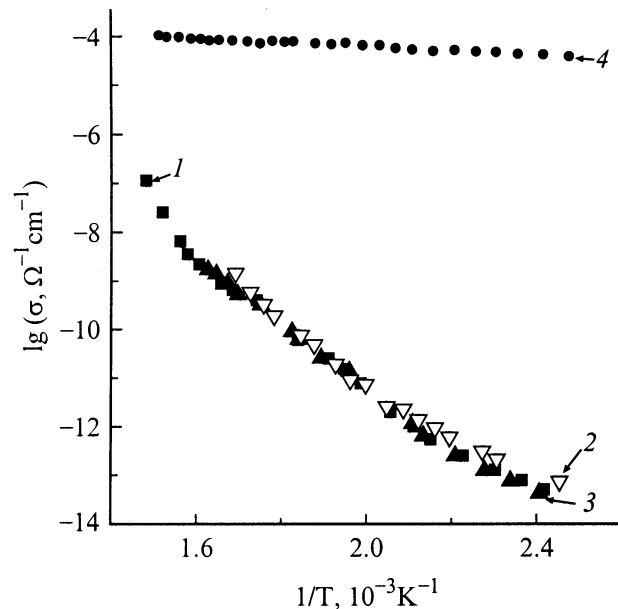


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности кристалла $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. 1–3 — на постоянном токе, 4 — на переменном токе частотой 20 МГц.

ченные нами данные для кристаллов BGO, легированных ванадием, показывают, что при введении в шихту 0.5 mol.% V_2O_5 проводимость проходит через минимум, а ее энергия активации — через максимум (табл. 1). Подобная возможность управления электрическими свойствами аморфных полупроводников путем легирования, приводящая к конверсии типа проводимости, описана в обзорах Ле-Комбера и Спира [16] и Тавада в [17]. Шкловский и Эфрос в работе [18] пришли к выводу, что сильно компенсированные кристаллические полупроводники со случайно расположенными донорами и акцепторами настолько близки по своим электрофизическим свойствам к аморфным полупроводникам, что могут служить их моделью. Согласно табл. 1, энергия активации промежуточно легированных кристаллов максимальна. Это дает возможность предположить, что при изменении концентрации ванадия в германосиллените меняется тип проводимости. Энергия активации проводимости нелегированного кристалла BGO (1.35 eV) показывает, что в нем уровень Ферми находится вблизи середины запрещенной зоны, т.е. имеет место сильная компенсация.

Для количественного сравнения теории с полученными экспериментальными данными необходимо знание N_D и K . Решая систему уравнений (3)–(5) относительно N_D , с учетом того, что при сильной компенсации концентрация свободных носителей заряда $n = N_D - N_A$, получаем

$$N_D = \left(\frac{E_3 \varepsilon \varepsilon_0}{e} \right)^{3/2} n^{1/2}, \quad (7)$$

Как следует из (7), для определения концентрации основной примеси необходимо знать энергию активации ПП, концентрацию избыточных носителей заряда n и диэлектрическую проницаемость ε . Энергия активации ПП E_3 определяется по температурной зависимости электропроводности (табл. 1). Относительная диэлектрическая проницаемость ε была определена из измерений проводимости на частоте 20 МГц. Концентрацию n можно определить, либо используя соотношение

$$n = \sigma / e\mu, \quad (8)$$

либо воспользоваться результатами исследования (ВАХ) токов, ограниченных объемным зарядом [19], по напряжению V_Ω перехода от омической к квадратичной зависимости $I(U)$, как

$$n = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 V_\Omega}{ed^2}. \quad (9)$$

Результаты исследований стационарных ВАХ представлены на рис. 2. Кривая 1 получена, когда инжектирующий платиновый электрод являлся анодом, а кривая 2 — катодом. На ВАХ (рис. 2) наблюдаются участки с различной степенной зависимостью $I \sim U^\gamma$, где γ изменяется от 1 до 10. Наличие участков с $\gamma \geq 2$ на кривых 1 и 2 (рис. 2) позволяет говорить с инжекции из контактов

в образец как электронов, так и дырок [19]. Рассчитанные по (9) значения концентрации равновесных носителей заряда n и p являются весьма низкими ($10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) по сравнению с концентрацией как собственных дефектов, так и легирующей примеси. Следует отметить, что при измерении стационарных ВАХ при приложении ступеньки напряжения в области слабых полей, где отсутствует заметная инжекция, наблюдается спадание тока со временем. Несколько более высокие значения концентрации носителей заряда получаются из измерений "динамических" ВАХ. Это может быть связано с тем, что при температурах эксперимента в исследуемых образцах прыжковый перенос заряда происходит по кластерам конечных размеров, т.е. бесконечный кластер для протекания [20] еще не образуется. При этом происходит накопление заряда на концах кластеров, т.е. происходит своего рода объемно-зарядовая (миграционная) поляризация образца. На возможность вклада перемещающихся по кластерам конечных размеров носителей заряда в диэлектрическую проницаемость полупроводников со случайным полем указывалось в [21]. Экспериментально это явление наблюдалось в силикосилленитах в работе [22]. Наличие в силленитах кластеров различных размеров обнаружено в [4,5] при исследовании температурной зависимости электропроводности на разных частотах. Тогда более точно n (p) можно определить по формуле (8) с использованием значений проводимости, измеренных на переменном токе высокой частоты, когда в переносе участвуют практически все носители заряда. Значения подвижностей, необходимые для определения n и p , были найдены по квадратичным участкам ВАХ с применением соотношения $\mu = \frac{8d^3 J}{9\varepsilon \varepsilon_0 U^2}$ (табл. 1). Рассчитанные таким образом значения n и p приведены в табл. 2.

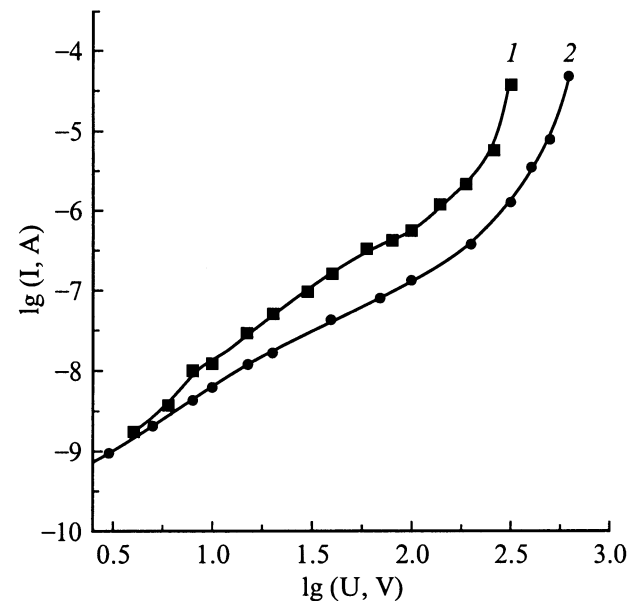


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики кристалла германосилленита с несимметричными электродами. Платиновый электрод является анодом (1) или катодом (2).

Таблица 2. Рассчитанные значения параметров кристалла

Кристалл	$N_d \cdot 10^{-18}, \text{cm}^{-3}$	$N_a \cdot 10^{-18}, \text{cm}^{-3}$	K	$n \cdot 10^{-15}, \text{cm}^{-3}$	$p \cdot 10^{-15}, \text{cm}^{-3}$
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	—	3.13	0.99952	—	1.5
$\text{Bi}_{21}\text{GeO}_{20} + 0.2 \text{ mol.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$	7.011	7.021	0.99868	—	9.96
$\text{Bi}_{21}\text{GeO}_{20} + 0.5 \text{ mol.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$	6.906	6.902	0.99944	3.89	—
$\text{Bi}_{21}\text{GeO}_{20} + 1.0 \text{ mol.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$	5.14	5.132	0.99836	8.446	—

Из литературных данных [1,2] следует, что в BGO основными носителями заряда являются дырки. По данным авторов [23,24], исследовавших вхождение ванадия в кристалл $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ и его влияние на оптические и фотоэлектрические свойства, данная примесь занимает в кристаллической решетке титаносилленита тетраэдрические позиции в зарядовом состоянии 5+, т.е. является донором. Поскольку кристаллы BTO и BGO изоморфны, то можно предположить, что аналогичная ситуация наблюдается и в германосиллените. Малая концентрация ванадия (0.2 mol.% V_2O_5 в шихте) не меняет тип проводимости. Поскольку при 1 mol.% V_2O_5 энергия активации меньше, чем при 0.5 mol.% V_2O_5 , то можно предположить, что в этом случае кристаллы уже имеют n -тип проводимости. Если считать, что кристаллы с 0.5 mol.% V_2O_5 также имеют n -тип проводимости, тогда с применением соотношений (5) и (7) определяем значения $N_d(N_a)$ и степень компенсации кристаллов (табл. 2). Следует отметить, что N_a для чистого кристалла $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ хорошо согласуется с данными работы [24] ($N_a \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Из данных табл. 2 следует, что с ростом концентрации ванадия концентрация доноров уменьшается. Аналогичное уменьшение N_d и связанное с ним падение фототока в работе [24] связывается с тем, что при введении в кристалл BTO пятивалентного ванадия заметно снижается концентрация вакансий по кислороду, что должно приводить к уменьшению концентрации доноров. Следует также отметить, что параметр $E_0 = eN_d^{1/3}/\epsilon\epsilon_0$ остается практически одинаковым для образцов с 0.5 и 1 mol.% V_2O_5 в шихте. Но для кристалла с 0.2 mol.% V_2O_5 он иной. Это дополнительно оправдывает наше предположение о том, что у кристаллов 0.5 и 1 mol.% V_2O_5 одинаковый тип проводимости. Зависимость проводимости и ее энергии активации как функция степени компенсации для кристаллов BGO: V, по данным табл. 1 и 2, представлена на рис. 3. На этом же рисунке приведена рассчитанная зависимость $E_3(K)$ с параметром E_0 (кривая 1).

Как видно из рис. 3 и табл. 2 кристаллы как чистого германосилленита, так и легированные ванадием являются сильно компенсированными. Для таких материалов характерно наличие плеча поглощения, что и наблюдалось в наших экспериментах (рис. 4). Следует отметить, что величина α при $h\nu = 2.8 \text{ eV}$ в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ близка к полученной в [25]. Введение ванадия приводит к увеличению поглощения в диапазоне $2.8 < h\nu < 3.17 \text{ eV}$ по сравнению с чистым кристаллом. С ростом concentra-

ции примеси при $h\nu < 3.0 \text{ eV}$ кристаллы просветляются, а при $h\nu > 3.0 \text{ eV}$ — темнеют. Падение поглощения в полосе 2.6–2.8 eV, как и в [24], вероятно определяются уменьшением концентрации собственных дефектов в кристалле.

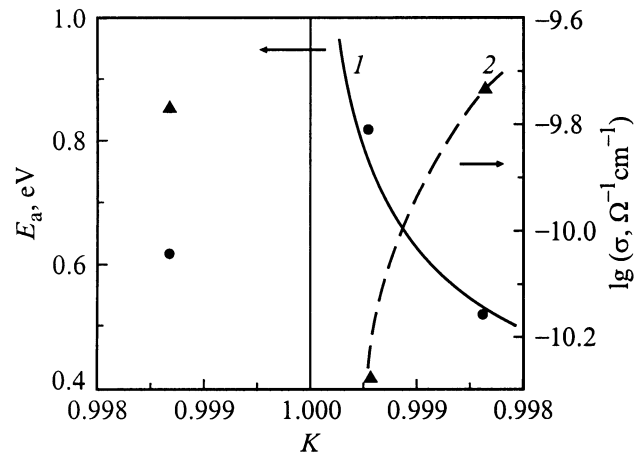


Рис. 3. Зависимость энергии активации (1) и удельной электропроводности (2) от степени компенсации. Точками обозначены экспериментальные результаты.

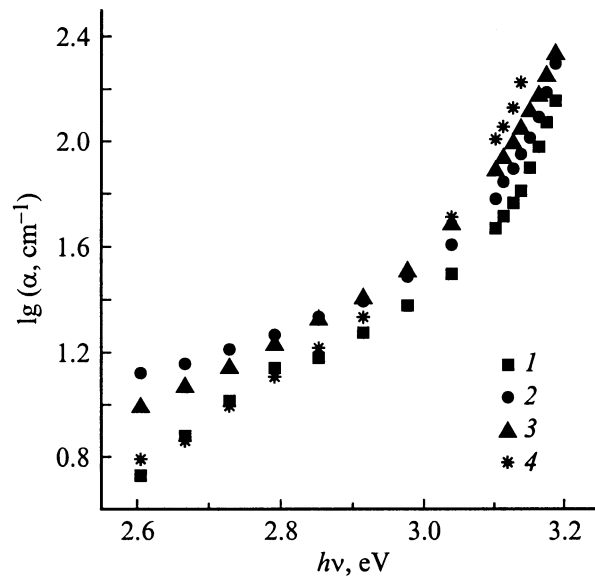


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения номинально чистого (1) и с примесью V_2O_5 (2–4) кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, mol.% V_2O_5 : 2 — 0.2, 3 — 0.5, 4 — 1.0.

Проведенные эксперименты указывают на то, что в кристаллах BGO и $\text{BGO}:\text{V}$ подвижными носителями заряда являются как электроны, так и дырки. При этом наблюдается сильная зависимость проводимости и энергии активации от концентрации примеси, а сами кристаллы являются сильно компенсированными. С помощью легирования ванадия в концентрациях, меньших 1 mol.% (в шихте), можно управлять величиной и типом темновой проводимости монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Легирование ванадием приводит к изменению степени компенсации и связанной с ней спектральной зависимости коэффициента поглощения в области плеча поглощения.

Список литературы

- [1] A.A. Ballman. *J. Crystal. Growth*, **1**, 3, 37 (1967).
- [2] R.E. Aldrich, S.L. Hou, M.L. Harvill. *J. Appl. Phys.* **42**, 1, 493 (1971).
- [3] В.П. Авраменко, Л.П. Клименко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. *ФТТ* **19**, 4, 1201 (1977).
- [4] В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. *ФТТ* **22**, 10, 3149 (1980).
- [5] В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. В сб.: *Физика активных диэлектриков*. ДГУ, Днепрпетровск (1980). 131 с.
- [6] В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Т.В. Панченко, Г.Х. Соколянский. В сб.: *Полупроводники-сегнетоэлектрики*. РГУ, Ростов (1984). 139 с.
- [7] О.А. Гудаев. *Автометрия* **1**, 106 (1980).
- [8] V.G. Grebmeier, R. Oberschmid. *Phys. Stat. Sol. (a)* **96**, 199 (1986).
- [9] С.Н. Пляка, Г.Х. Соколянский. *ФТТ* **40**, 11, 2054 (1998).
- [10] Г.И. Сканава. *Физика диэлектриков (область слабых полей)*. Изд-во физ.-мат. лит-ры, М. (1949). 500 с.
- [11] А.Н. Зюганов, С.В. Свечников. *Инжекционно-контактные явления в полупроводниках*. Киев (1981). 256 с.
- [12] А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский, А.С. Юдин. *ФТТ* **30**, 6, 1864 (1988).
- [13] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ФТП* **14**, 5, 825 (1980).
- [14] Б.И. Шкловский. *ФТП* **6**, 7 1197 (1972).
- [15] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства полупроводников*. Наука, М. (1975). 416 с.
- [16] П. Ле-Комбер, У. Спир. В сб.: *Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродского*. Мир, М. (1982). 311 с.
- [17] Й. Тавада. В сб.: *Аморфные полупроводники и приборы на их основе*. Металлургия, М. (1986).
- [18] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *ЖЭТФ* **62**, 3, 1156 (1972).
- [19] К. Као, В. Хуанг. *Перенос электронов в твердых телах*. Мир, М. (1984). 219 с.
- [20] В.В. Брыксин, Г.Ю. Яшин. *ФТТ* **23**, 10, 3063 (1981).
- [21] В.Л. Бонч-Бруевич. В сб.: *Электронные явления в некристаллических полупроводниках — Труды VI Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам*. Л. (1976). С. 16.
- [22] В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Л.П. Клименко, Г.Х. Соколянский. В сб.: *Активные диэлектрики*. Днепрпетровск (1984). С. 71.
- [23] В.В. Волков, Ю.Ф. Хомич, П.И. Перов, М.В. Скориков. *Изв. АН СССР, Неорган. материалы* **25**, 5, 827 (1989).
- [24] А.В. Егорышева, В.В. Волков, М.В. Скориков. *Неорган. материалы* **31**, 3, 377 (1995).
- [25] R. Oberschmid. *Phys. Stat. Sol. (a)* **89**, 263 (1985).