

03,08

## Особенности электропереноса в структуре фоторефрактивного легированного кристалла $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} : \text{Ru}$

© В.Т. Аванесян, К.И. Пайма, В.М. Стожаров

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 28 сентября 2016 г.)

Изучена проводимость кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} : \text{Ru}$  на переменном токе в интервале частот  $10^2 \dots 10^6$  Hz и температур 293...773 К. Анализ экспериментальных данных проводится в рамках модели коррелированных барьерных прыжков. В исследуемом материале потенциальные барьеры обусловлены наличием блочной структуры, дефектов кристаллической решетки, а также присутствием примеси рутения. В легированных монокристаллах титаната висмута определены микропараметры, характеризующие процесс переноса заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания 24/14-ПГЗ.

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44476.363

### 1. Введение

Совершенствование параметров оптических сред на основе кристаллов силленитов связано с необходимостью установления механизмов проводимости и генерации в них носителей заряда. Процессы электротранспорта, в частности, определяют инерционность фотоотклика, одного из критических параметров при формировании объемных голограмм [1].

Известно [2], что фоторефрактивный эффект в кристаллах структуры силленита обусловлен захватом на глубокие центры фотовозбужденных носителей заряда. Для беспримесных кристаллов указанного класса характерно наличие собственных дефектов различного типа, формирующих определенную структуру энергетических уровней в запрещенной зоне [3]. Легирование атомами примеси приводит к образованию дополнительного числа локальных состояний, оказывающих влияние на характер проводимости исходного кристалла [4].

Целью настоящей работы является исследование процесса переноса заряда в переменном электрическом поле в фоторефрактивных кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  (ВТО), легированных рутением.

### 2. Методика эксперимента

Изготовление однородных монокристаллов проводилось методом TSSG (top seeded solution growth method) [5] в смешанной атмосфере (85% воздуха и 15% аргона) вдоль кристаллографического направления [001]. Легирование синтезированных образцов осуществлялось путем внесения в исходный раствор оксида  $\text{RuO}_2$  [6]. Для экспериментальных исследований использовались отполированные пластинки размером  $7 \times 6 \times 3$ , параллельные грани (100). Концентрация примеси в вращенных кристаллах, установленная методом

атомно-абсорбционной спектроскопии, составляла величину порядка  $n \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

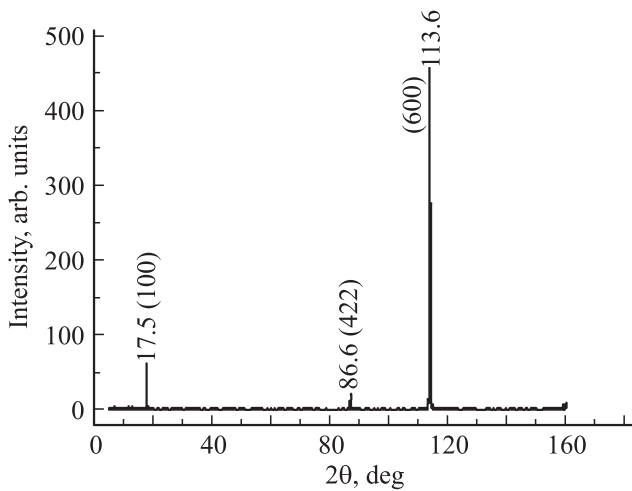
Для определения структуры и особенностей строения легированных кристаллов ВТО был проведен рентгеноструктурный анализ. Измерения осуществлялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 с использованием излучения  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  при значении энергии рентгеновского кванта, равной 8.047 eV. Электрические измерения в интервале частот  $f = 10^2 \dots 10^6$  Hz выполнялись с применением прецизионного измерителя иммитанса E7-20. Нагрев образцов осуществлялся в муфельной печи Nabertherm, снабженной контроллером, подъем температуры производился до 773 К со скоростью 5 K/min.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

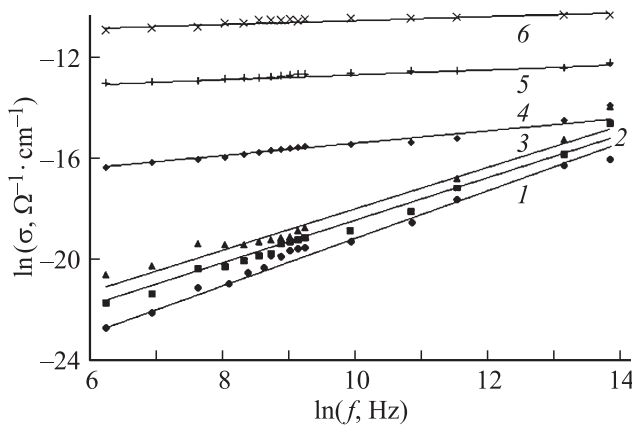
На рис. 1 представлена дифрактограмма легированного титаната висмута  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} : \text{Ru}$ . В процессе ее расшифровки было обнаружено блочное строение и полиморфизм кубической структуры, а именно существование в исследуемом образце двух различных решеток Бравэ. Кристаллический блок, у которого с поверхностью совпадает плоскость (100), следует отнести к простой кубической решетке с постоянной  $a = 5.078 \text{ \AA}$ , а блоки (422) и (600) — к гранцентрированной кубической структуре кристалла с постоянной  $a = 5.502 \text{ \AA}$ , причем количество последних значительно превышает число простых кубических решеток. Размеры кристаллитов  $D$  вычислялись по формуле Селякова–Шеррера [7]

$$D = K\lambda/w \cos \theta, \quad (1)$$

где  $K$  — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера),  $\lambda$  — длина волны рентгеновских лучей,  $w$  — ширина рефлекса на полувысоте в радианах,  $\theta$  — угол дифракции рентгеновских лучей.



**Рис. 1.** Дифрактограмма легированного кристалла титаната висмута  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} : \text{Ru}$ .



**Рис. 2.** Частотная зависимость удельной электропроводности кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} : \text{Ru}$  при температурах: 1 — 293, 2 — 373, 3 — 473, 4 — 573, 5 — 673, 6 — 773 К.

Расчетное значение параметра  $D$  оказалось равным порядка 100 nm, что подтверждает наличие в исследуемом кристалле структурных элементов — блоков и, таким образом, возможность присутствия в образце границ разделов дислокаций различного типа [8].

Для разных температур нагрева образцов были получены частотные зависимости удельной электропроводности  $\sigma(f)$  (рис. 2), значения которой рассчитывались по данным измерений методом импедансной спектроскопии. Как показывает анализ экспериментальных результатов, во всей частотной области приведенные зависимости удовлетворяют соотношению

$$\sigma = Af^s, \tag{2}$$

где  $A$  — постоянный коэффициент, определяемый геометрией кристалла,  $s$  — показатель степени, соответствующий значению порядка 0.8 для интервала температур  $T = 293 \dots 473$  К.

Приведенная величина параметра  $s$  является одним из признаков существования механизма переноса носителей зарядов прыжкового типа [9]. Известно [10], что перенос заряда в кристаллах силленита осуществляется в основном электронами и дырками, кроме того, результаты последних исследований [11] позволяют говорить о дополнительном вкладе в процесс электропереноса ионной проводимости. Движение носителей в переменном поле ограничено как потенциальными барьерами на границах разделов, так и наличием собственных дефектов кристаллической решетки.

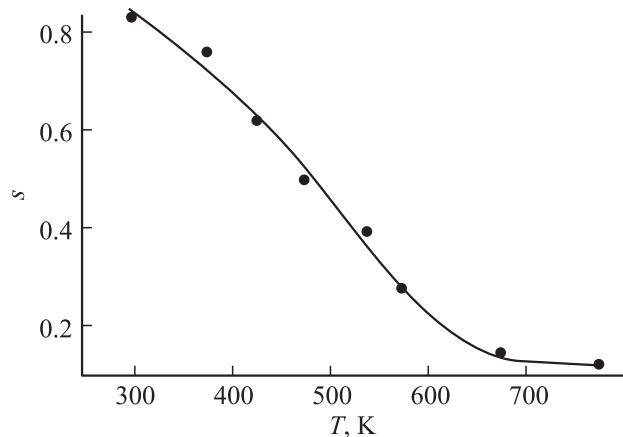
В приближении модели Пайка [12], учитывающей прыжки с распределением высоты потенциальных барьеров, присутствующих в структуре кристалла, перемещение носителей заряда характеризуется выражением

$$1 - s = 6kT/W_m, \tag{3}$$

где  $W_m$  — максимальная высота потенциального барьера,  $k$  — постоянная Больцмана. С учетом величины параметра  $s$  расчетное значение  $W_m$  при  $T = 293$  К оказалось равным 0.9 eV.

На рис. 3 представлена температурная зависимость показателя степени частотной характеристики удельной электропроводности  $s(T)$ . Уменьшение значения параметра  $s$  при повышении температуры удовлетворяет положениям модели коррелированных прыжков через барьер (correlated barrier hopping), высота которого зависит от внутреннего положения дефектных центров, определяемого кулоновским взаимодействием [13].

На рис. 4 приведена температурная зависимость электропроводности в координатах Мотта  $\ln \sigma(T^{1/4})$  [14]. Полученная кривая отвечает линейной зависимости, что может свидетельствовать о переносе заряда за счет прыжков электронов и дырок по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. В этом случае значение борновского радиуса локализации носителей заряда можно вычислить по



**Рис. 3.** Температурная зависимость показателя степени  $s$  в зависимости  $\sigma(f)$  для кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20} : \text{Ru}$ .

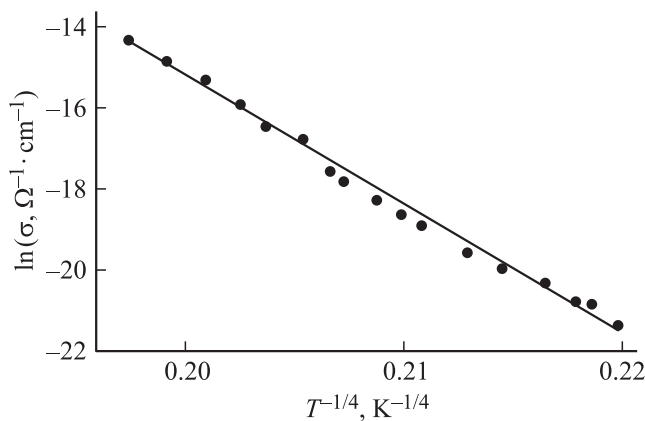


Рис. 4. Температурная зависимость удельной электропроводности кристалла  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ru}$  в координатах Мотта.

формуле [15]

$$r = e^2/2\varepsilon_0\varepsilon W_m, \quad (4)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная и  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость, величина которой рассчитывалась с применением стандартного выражения [16]. Расчетное значение параметра  $r$  оказалось равным  $8 \text{ \AA}$ . Средняя длина прыжка носителей заряда по локализованным состояниям для заданной температуры и частоты измерения определяется выражением [17]

$$R = \frac{1}{2} r \ln(\nu_{\text{ph}}/f), \quad (5)$$

где  $\nu_{\text{ph}}$  — фононная частота, значение которой, аналогично данным [18], взято равным  $10^{12} \text{ Hz}$ . При  $T = 293 \text{ K}$  и  $f = 10^3 \text{ Hz}$  значение  $R$  для исследуемых образцов составило величину порядка  $82.8 \text{ \AA}$ , что значительно превышает радиус локализации носителя заряда.

В случае коррелированных барьерных прыжков величина плотности локальных состояний вблизи уровня Ферми описывается соотношением [19]

$$N = \frac{16}{T_0 k r^3}, \quad (6)$$

где значение параметра  $T_0$  определяется наклоном прямой  $\ln \sigma(T^{1/4})$  и для рассматриваемого случая составляет  $2.84 \cdot 10^2 \text{ K}$ . Оценка плотности локализованных состояний приводит к величине  $N = 4.8 \cdot 10^{23} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Причиной формирования большинства локальных состояний в кристаллической решетке ВТО является изоморфизм ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  в тетраэдрах  $\text{MO}_4$  (дефект  $\text{BiMO}_4$ ) [20]. Вместе с тем отмечается [21] возможность образования дефекта  $\text{BiMO}_3$  при замещении титана ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , координируемыми тремя атомами  $\text{O}$  и обладающими стерически активной неподеленной парой электронов в направлении четвертого отсутствующего атома кислорода. Указанные группы  $\text{BiMO}_3$  и  $\text{BiMO}_4$ , известные как антиструктурные дефекты [22], обуславливают наличие в кристаллах силленитов спектра локальных состояний вблизи уровня Ферми, по которым

осуществляется перенос носителей заряда. В процессе роста кристаллов позиция катиона  $\text{Ti}$  может оставаться и вакантной, формируя дефект  $\text{VO}_4$ .

Атом рутения может существовать в трех валентных состояниях  $\text{Ru}^{3+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$  и  $\text{Ru}^{5+}$  [23]. Таким образом, в процессе легирования исследуемых кристаллов вероятным является искажение кислородных тетраэдров структуры ВТО с образованием кислородных вакансий, способных захватить электрон в соответствии с условием компенсации. Атомы примеси могут замещать как ионы  $\text{Bi}^{3+}$  в искаженных октаэдрах, так и ионы  $\text{Ti}^{4+}$  в центрах кислородных тетраэдров, формируя при этом глубокие и мелкие локальные состояния. Дополнительным источником дефектообразования является наличие установленной в результате рентгеноструктурного анализа блочной структуры образца  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}:\text{Ru}$ , что в свою очередь может обуславливать наблюдаемое резонансное поведение диэлектрической проницаемости на высоких частотах измерения [16].

## 4. Заключение

Анализ результатов исследования проводимости легированных кристалла титаната висмута свидетельствует о характере переноса носителей заряда, связанного с коррелированными прыжками через барьер, высота которого определяется положением центров, формируемых за счет наличия собственных и примесных дефектов. Установленное методом рентгеноструктурного анализа присутствие кристаллических блоков представляет собой дополнительный источник дефектообразования в кристалле  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ , легированном рутением.

Авторы выражают признательность профессору М.М. Господинову (Институт физики твердого тела Болгарской академии наук) за предоставленные образцы.

## Список литературы

- [1] М.Г. Кистенева, Е.С. Худякова, С.М. Шандаров, А.С. Акрестина, В.Г. Дю, Ю.Ф. Каргин. Квантовая электрон. **45**, 685 (2015).
- [2] В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев, С.И. Деменко. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Наука, Новосибирск. 1990. 160 с.
- [3] Ю.Ф. Каргин, В.И. Бурков, А.А. Марьян, А.В. Егорышева. Кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. Буква, М. (2004). 312 с.
- [4] Т.В. Панченко, К.Ю. Стрелец. ФТТ **51**, 277 (2009).
- [5] V. Belruss, J. Kalnajs, A. Linz. Mater. Res. Bull. **6**, 899 (1971).
- [6] V. Marinova, S.H. Lin, V. Sainov, M. Gospodinov, K.Y. Hsu. J. Opt. A **5**, S500 (2003).
- [7] В.Б. Вайнштейн, Л.М. Инденбом, В.М. Фридкин. Современная кристаллография. Наука, М. (1979). Т. 2. 367 с.
- [8] Р.Н. Бекимбаев. Неорган. материалы **38**, 953 (2002).
- [9] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. Материалы электронной техники. Высш. шк., М. (1986). 363 с.

- [10] А.Ю. Кудзин, С.Н. Пляка, Г.Х. Соколянский. ФТТ **42**, 839 (2000).
- [11] V. Marinova, E. Goovaerts. Bulg. Chem. Commun. **45**, 218 (2013).
- [12] G.E. Pike. Phys. Rev. **6**, 1572 (1972).
- [13] S.R. Elliott. Phil. Mag. **36**, 1291 (1977).
- [14] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. Наука, М. (1979). 4176 с.
- [15] Pollak. Phil. Mag., **23**, 519 (1971).
- [16] В.Т. Аванесян, К.И. Пайма. ФТТ **58**, 1510 (2016).
- [17] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1982). 368 с.
- [18] В.Т. Аванесян, М.П. Севрюгина. Материалы Междунар. науч.-техн. конф. Intermatic-2012. М. (2012). Ч. 2. С. 124.
- [19] M. Pollak. Phys. Rev., **122**, 1742 (1961).
- [20] A. Lima, M. Lalic. J. Phys. Condens. Matter. **25**, 495505 (2013).
- [21] В.Т. Аванесян, Н.М. Абрамова. ФТТ **57**, 2112 (2015).
- [22] В.Т. Аванесян, Н.М. Абрамова. ФТТ **57**, 1084 (2015).
- [23] V. Marinova, Mei-Li Hsieh, Shuan Huei Linb, Ken Yuh Hsu. Opt. Commun. **203**, 377 (2002).