

# Индукцированная примесная фотопроводимость в кристаллах Si- и Ge-силленитов

© Т.В. Панченко

Днепропетровский государственный университет,  
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 30 июня 1997 г.)

В легированных и легированных ионами Al, Ga, Cr, Cu, Mn и V кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  в оптическом диапазоне 0.5–3.5 eV при температурах 85–95 K и 285–295 K исследованы спектральное распределение интенсивности и релаксации фотопроводимости, индуцированной УФ-облучением. Показано, что в коротковолновой области 2.2–3.5 eV она контролируется многоцентровой рекомбинацией с участием центров "быстрой" и "медленной" рекомбинации.

Кристаллы силленитов  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (BMO), где  $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ , — сложный объект для исследования неравновесных процессов в связи с богатым спектром локальных состояний запрещенной зоны. Полезную информацию о схемах электронных переходов дает индуцированная примесная фотопроводимость (ИПФ). Она наблюдалась в чистых кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO),  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO), а также в кристаллах BSO, легированных ионами Cr, Mn, Ni [1–5], и характеризуется увеличением фотопроводимости на 1–2 порядка величины с "красной границей"  $h\nu_f \leq 2.1 \text{ eV}$ . Переход в состояние ИПФ сопровождается ростом дрейфовой подвижности фотоносителей [2], изменением типа люкс-амперных характеристик [3] и кинетики релаксации [4,5]. Эти эффекты нельзя объяснить в рамках простой модели [1], связывающей ИПФ с заполнением донорных уровней за счет опустошения (светом с  $h\nu > 2.1 \text{ eV}$ ) акцепторных, без учета механизма рекомбинации. На многоцентровую рекомбинацию в кристаллах BMO указывают эффекты термической активации и гашения фотопроводимости, которые хорошо описываются с помощью  $s$ -центров "быстрой" и  $r$ -центров "медленной" рекомбинации [6–9].

В данной работе приведены результаты исследования ИПФ в кристаллах BSO и BGO при температурах  $T_1 = 285\text{--}295 \text{ K}$  и  $T_2 = 85\text{--}95 \text{ K}$ , соответствующих механизмам быстрой или медленной рекомбинации [8,9].

Исследовались номинально чистые и легированные ионами Al, Ga, Cr, V, Cu и Mn кристаллы BSO и BGO, выращенные методом Чохральского. Содержание примеси составляло  $6 \cdot 10^{-3}$  (Cr),  $3 \cdot 10^{-2}$  (Mn),  $5 \cdot 10^{-2}$  (V),  $3 \cdot 10^{-1}$  (Cu),  $4 \cdot 10^{-2}$  (Ga) и  $6 \cdot 10^{-3} \text{ wt.}\%$  (Al). Образцы были приготовлены в виде полированных пластин толщиной 0.3–0.7 mm с большими плоскостями (001), на которые наносились Ag-электроды, вожженные в вакууме. Все образцы перед измерениями прогревались в темноте до 700 K.

Исследовались спектральное распределение стационарной и индуцированной фотопроводимости ( $\Delta\sigma^{\text{ph}}(h\nu)$ ) в диапазоне  $h\nu = 0.5\text{--}3.5 \text{ eV}$  и релаксация ИПФ. Использовался монохроматор SPM-2 с разрешающей способностью не хуже 0.02 eV. Источником света служила лампа накаливания мощностью 400 W, свет модулировался с частотой 12 Hz. Зависимости  $\Delta\sigma^{\text{ph}}(h\nu)$

нормировались относительно аппаратной функции распределения потока фотонов  $N(h\nu)$ . Измерения проводились от низких к высоким значениям  $h\nu$  во избежание неконтролируемой ИПФ. Использовались режим постоянного поля  $E = 100\text{--}200 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  и техника синхронного детектирования. ИПФ возбуждалась ртутной лампой в полосе  $h\nu \approx 3.4 \text{ eV}$  (зона-зонное возбуждение).

ИПФ наблюдалась (в отличие от [1–3] и в соответствии с [4,5]) во всем спектральном диапазоне. Ярко выраженным является усиление ИПФ при понижении температуры в кристаллах, легированных Cr, Mn, Cu и V (рис. 1).

Для анализа ИПФ выделим две области: длинноволновую  $\Delta h\nu_1 = 0.5\text{--}2 \text{ eV}$  (примесного поглощения) и коротковолновую  $\Delta h\nu_2 = 2.2\text{--}3.5 \text{ eV}$  (область "плеча" поглощения, обусловленного собственными дефектами, примыкающую к краю фундаментального поглощения).

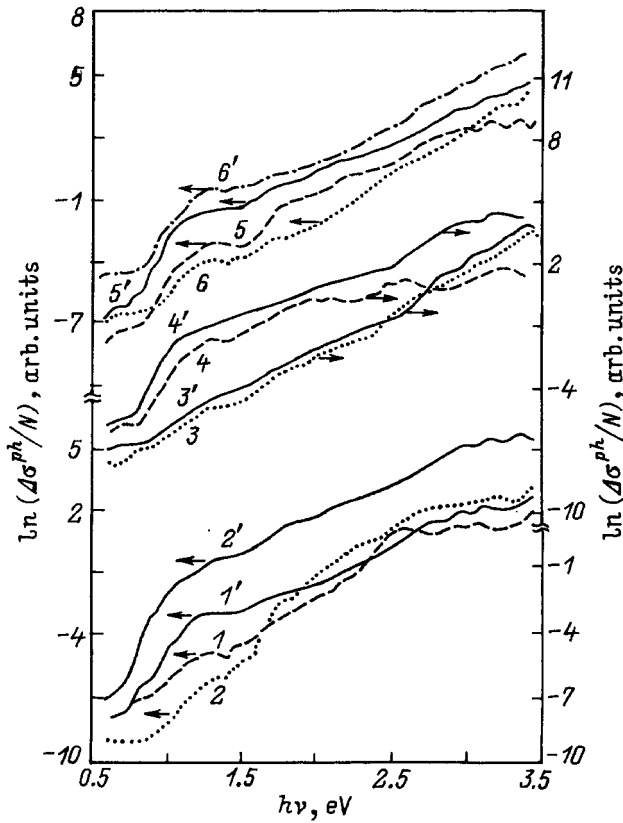
В области  $\Delta h\nu_1$  наблюдается ИПФ, типичная для широкозонных полупроводников и обусловленная заполнением примесных уровней. При  $T_1$  она наибольшая в кристаллах BSO:Cu, BSO:Ga. Понижение температуры до  $T_2 \approx 85\text{--}95 \text{ K}$  приводит к увеличению ИПФ, наиболее значительному для кристаллов BGO:Mn (рис. 1). Энергия оптической активации  $E_a^{\text{Op}}$ , найденная по порогам примесных фотоэффектов, приведена в таблице.

Оптическая энергия активации  $E_a^{\text{Op}}$  (в eV) примесных уровней в кристаллах BSO и BGO

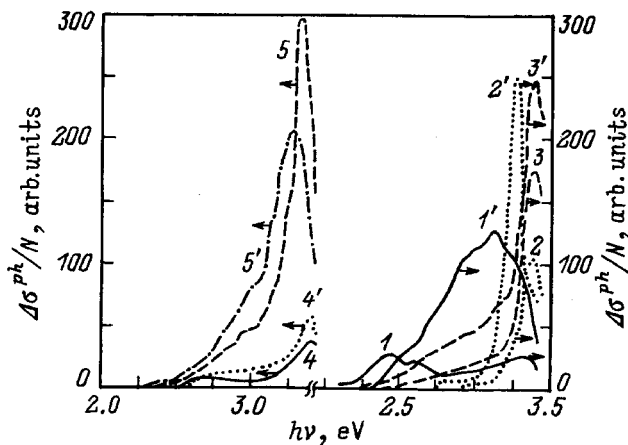
BSO	BGO:Al	BSO:Ga	BGO:Mn	BSO:Cr	BSO:Cu	BSO:V
0.79	0.84	0.86	0.84	0.74	0.72	0.86
1.02	1.52	1.24	1.0	1.13	0.83	1.0
1.5	2.45*	1.24	1.36	1.37	1.23	1.32
1.92	2.6*	2.2	1.52	1.48	1.5	1.43
2.22	3.0	3.13	1.92	1.93	1.9	1.52
2.45*	3.19		2.18*	2.45	2.26	1.89
2.6*	3.39		2.48*	2.55	2.52	2.23
2.86			2.55*	2.87	2.89	2.8
3.03			3.04	3.02	3.07	3.02
3.2				3.26	3.23	3.27

\* Полосы фоточувствительности, интенсивность которых убывает под действием УФ-подсветки.

Релаксация фототока имеет "быструю" и две "медленные" компоненты с характерными значениями времен релаксации:  $\tau_1 = 0.2$  s,  $\tau_2 = 62$  s и  $\tau_3 = 120$  s, что указывает на участие уровней прилипания, параметры которых определены в [8,9].



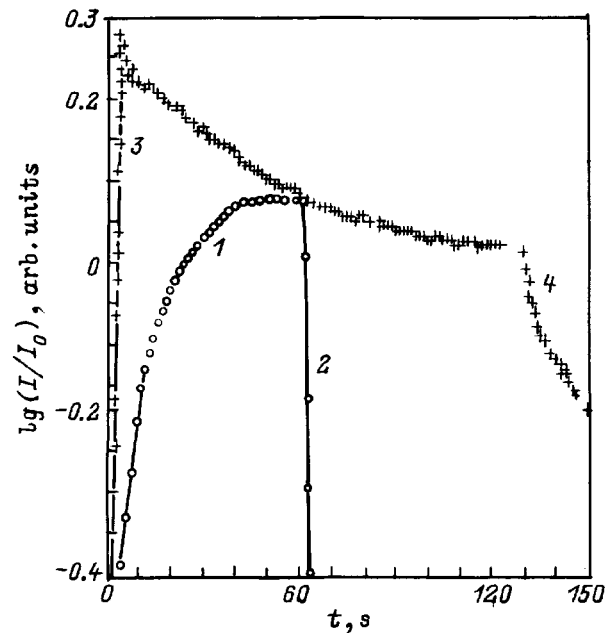
**Рис. 1.** Спектральное распределение стационарной (1-6) и индуцированной (1'-6') фотопроводимости кристаллов BSO (1, 1'), BSO:Cu (2, 2'), BGO:Al (3, 3'), BSO:V (4, 4'), BSO:Cr (5, 5'), BGO:Mn (6, 6').  $T = 90$  K.



**Рис. 2.** Коротковолновое спектральное распределение интенсивности стационарной (1-5) и индуцированной (1'-5') фотопроводимости кристаллов BSO (1, 1'), BSO:Ga (2, 2'), BSO:Cr (3, 3'), BSO:Cu (4, 4'), BGO:Mn (5, 5').  $T = 290$  K.

В коротковолновой области  $\Delta h\nu_2$  механизм ИПФ более сложный. В кристаллах BSO и BGO УФ-подсветка вызывает уменьшение фоточувствительности в полосе с  $h\nu_{\max} = 2.48$  eV и значительный ее рост в области вблизи края поглощения ( $h\nu \sim 3.3$  eV), где выделяются полосы с  $h\nu_{\max} = 3$  и 3.1 eV (понижение температуры до  $T_2$  смещает их в область больших  $h\nu$ ). Аналогичное распределение интенсивности ИПФ наблюдается в кристаллах BSO:Cu и BSO:V. В кристаллах BGO:Mn, BSO:Cr, BGO:Al и BSO:Ga оно близко к экспоненциальному и наблюдается в более узкой прикраевой полосе (рис. 2). Принимая во внимание, что ионы Al и Ga практически полностью, а ионы Cr и Mn частично компенсируют (в роли акцепторов) оптическое поглощение и фоточувствительность BMO в области плеча [10-12], заключаем, что спектральное распределение интенсивности ИПФ зависит от степени компенсации.

Стационарный фототок под действием прямоугольного импульса света в полосе с  $h\nu_{\max} = 2.48$  eV устанавливается, подчиняясь обычной закономерности  $I_{\max}(1 - t/\tau)$ , где  $\tau$  имеет компоненты  $\tau_1 = 2.5$  s,  $\tau_2 = 18.5$  s и  $\tau_3 = 60$  s характеризующие также и его экспоненциальный спад (рис. 3). В состоянии ИПФ механизм релаксации фототоклика изменяется: она приобретает "вспышечный" характер, при этом установление фототока может быть описано выражением типа  $I = \{A/(\tau^{-1} - B)\} \times \{\exp(-Bt) - \exp(-t/\tau)\}$ , где  $\tau$  изменяется в пределах 1-370 s и  $A, B = \text{const}$ . После вспышки фототок не спадает до нуля, а устанавливается на уровне  $I_0 = 0.7I_{\max}$ . После выключения света ИПФ спадает значительно медленнее стационарной (рис. 3). Вспышечный характер релаксации свидетельствует о



**Рис. 3.** Кривые релаксации стационарной (1, 2) и индуцированной (3, 4) фотопроводимости кристаллов BSO при возбуждении прямоугольным импульсом света длительностью 60 (1, 2) и 130 s (3, 4).  $T = 290$  K.

процессах оптической перезарядки примесных центров. Согласно [11], за поглощение и фоточувствительность в области  $\Delta h\nu_2$  ответственны дефекты нестехиометрии: ионы  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  в роли акцепторов и доноров, замещающие ионы  $\text{Si}^{4+}$  в узлах Si-подрешетки. Поэтому возможным механизмом перезарядки являются переходы типа  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+} + 2e \rightarrow \text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$ .

Влияние температуры на ИПФ сводится к следующему. Вблизи  $T_1$  интегральная ИПФ ( $\int \Delta\sigma^{\text{ph}}(h\nu)d(h\nu)$ ) — наибольшая для кристаллов BSO, BGO, BSO:Ga, BGO:Al (группа A), а при  $T_2$  — для кристаллов BSO:Cu, BGO:Mn, BSO:V, BSO:Cr (группа B, рис. 2). Такая ситуация вполне определяется эффектом температурного гашения фотопроводимости. В [9] показано, что вблизи  $T_1$  наиболее сильное (по сравнению с нелегированными кристаллами) гашение фотопроводимости имеет место в кристаллах группы B, например в кристаллах, легированных Cr и Cu, в то время как при  $T_2$  гасится фотопроводимость кристаллов группы A.

Таким образом, можно предложить следующий механизм ИПФ: УФ-освещение обуславливает фотохимическое превращение глубоких примесных центров донорного типа ( $\text{Bi}_{\text{Si}}^{5+}$ , например) в "очувствляющие"  $r$ -центры медленной рекомбинации акцепторного типа (возможно,  $\text{Bi}_{\text{Si}}^{3+}$ ). Это обуславливает ИПФ за счет увеличения времени жизни фотоносителей, ее величина нелинейно зависит от степени участия  $r$ -центров в процессах рекомбинации. Сильное температурное гашение фотопроводимости указывает на переключение с  $r$ -центров медленной на  $s$ -центры быстрой рекомбинации, при этом эффект ИПФ ослабляется. В [8] показано, что спектральный диапазон фотопроводимости, которая контролируется  $r$ - и  $s$ -центрами рекомбинации, имеет красную границу  $\approx 2.1$  eV, что соответствует рассматриваемой спектральной области.

Автор выражает признательность З.З. Янчуку за помощь в проведении экспериментов.

## Список литературы

- [1] А.Я. Волосов, В.Х. Костюк, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. ФТТ **23**, 7, 2187 (1981).
- [2] В.Х. Костюк, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. ФТТ **22**, 8, 2454 (1980).
- [3] В.П. Авраменко, А.Ю. Кудзин, Г.Х. Соколянский. ФТТ **26**, 2, 485 (1984).
- [4] И.А. Карпович, Е.Е. Колосов, Е.И. Леонов, В.М. Орлов, М.В. Шилова. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **21**, 6, 965 (1985).
- [5] М.В. Шилова, В.М. Орлов, Е.И. Леонов, Е.Е. Колосов, И.А. Карпович. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **22**, 1, 103 (1986).
- [6] И.С. Захаров, И.А. Петухов, В.М. Скориков, М.Г. Кистенева. Изв. вузов. Физика, 6, 85 (1985).
- [7] И.С. Захаров. ФТТ **27**, 4, 1062 (1985).
- [8] Т.В. Панченко, З.З. Янчук. ФТТ **38**, 7, 2018 (1996).
- [9] Т.В. Панченко, З.З. Янчук. ФТТ **38**, 10, 3042 (1996).

- [10] Т.В. Панченко, Н.А. Труссеева. УФЖ **29**, 8, 1186 (1984).
- [11] Т.В. Панченко, В.Х. Костюк, С.Ю. Копылова. ФТТ **38**, 1, 155 (1996).
- [12] Т.В. Панченко, А.Ю. Кудзин, В.Х. Костюк. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **19**, 7, 1144 (1983).