

УДК 537.226

©1995

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ Bi_2TeO_5

А.Ю.Кудзин, Л.Я.Садовская, Г.Х.Соколянский

Днепропетровский государственный университет
(Поступила в Редакцию 8 декабря 1994 г.)

Исследовались электрофизические свойства монокристаллов теллурита висмута Bi_2TeO_5 , выращенных методом Чохральского. Электропроводность кристаллов изучалась в широком диапазоне температур, частот и полей. Для изучения глубоких локализованных состояний использовался метод термостимулированной деполяризации (ТСД). Характер частотных и температурных зависимостей проводимости кристаллов указывает на прыжковый механизм проводимости, а поведение кривых ТСД показывает на существование сложного спектра примесных состояний и реализацию объемно-зарядовой поляризации с сильным перзахватом электронов (дырок) на ловушки. Рассматривается модель прыжкового переноса носителей заряда.

В последнее время много внимания уделяется поиску и изучению физических свойств монокристаллов, перспективных для применения в устройствах опто- и акустоэлектроники, основанных на изменении оптических параметров материала под воздействием света. Это оптические накопители информации, голографические среды, внутррезонаторные зеркала лазеров и др. Возможность этих применений основана на явлении фоторефракции — изменении показателя преломления оптической среды (кристалла) под действием лазерного облучения. Разные типы устройств работают в различных условиях и для их оптимального функционирования необходимы материалы с определенным комплексом параметров. Это приводит к необходимости постоянного поиска новых фоторефрактивных материалов.

Теллурит висмута (Bi_2TeO_5) является сравнительно новым нелинейным оптическим материалом [1]. Кристалл имеет ромбическую структуру (Сm2a) с параметрами $a = 16.451 \text{ \AA}$, $b = 5.519 \text{ \AA}$, $c = 11.602 \text{ \AA}$ согласно [2]. Bi_2TeO_5 испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход при 780°C [3]. Кристаллы удовлетворительного оптического качества могут быть выращены методом Чохральского [2,4,5]. Довольно подробные исследования фоторефрактивных свойств Bi_2TeO_5 проведены в [6,7]. Изучение кинетики фоторефрактивного эффекта выявило быструю и долгоживущую компоненты затухания сигнала. Быструю авторы связывают с фотопроводимостью, тогда как долгоживущую объясняют ионными смещениями в кислородной подрешетке, либо нали-

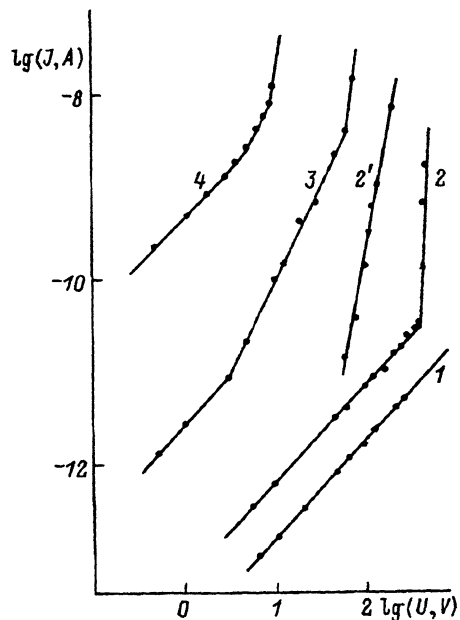


Рис. 1. ВАХ кристалла Bi_2TeO_5 при различных температурах.

T ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 20, 2 — 50 (нагрев), 2' — 50 (охлаждение), 3 — 100, 4 — 200.

чем стабильных центров окраски на глубоких уровнях. Высокая фоторефрактивная чувствительность Bi_2TeO_5 делает материал перспективным для практического применения. Однако электрофизические свойства Bi_2TeO_5 изучены мало. Весьма ограничены и разрознены сведения об их проводимости и фотопроводимости, которые необходимы для объяснения механизма фоторефракции. Поэтому представляется целесообразным изучение механизма переноса заряда в кристаллах Bi_2TeO_5 , что и является предметом данной работы.

Все исследования выполнены на монокристаллах Bi_2TeO_5 , выращенных без специального легирования методом Чохральского. Основные особенности получения кристаллов рассмотрены в [4]. При измерениях использованы кристаллические плоскопараллельные образцы с металлическими электродами из In-Ga или электродами, нанесенными методом катодного распыления (платина, серебро). Установлено, что материал электрода не оказывает существенного влияния на полученные результаты. В данной работе исследованы электропроводность кристаллов в широком интервале температур, частот и электрических полей. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) кристаллов изучены как в режиме стационарных, так и переходных токов, ограниченных объемным зарядом (ТООЗ). Так как при приложении поля в кристаллах Bi_2TeO_5 наблюдается длительное установление тока со временем, для построения стационарных ВАХ использовались значения тока, установившегося через 10 минут после подачи напряжения. Методом термостимулированной деполяризации исследовались глубокие локализованные состояния. Экспериментально установлено, что предыстория образца оказывает существенное влияние на результаты измерений. Для получения воспроизводимых результатов перед измерениями образцы прогревались в темноте до температуры $\sim 500^{\circ}\text{C}$ с закороченными электродами.

На рис. 1 представлены ВАХ кристалла Bi_2TeO_5 , полученные при различных температурах. Для температур выше 50°C они имеют вид, типичный для токов, ограниченных объемным зарядом в случае монополярной инжекции. Если использовать основные положения теории ТООЗ [7] и считать, что участок резкого нарастания тока связан с предельным заполнением ловушек (ПЗЛ), то полученные данные (рис. 1, кривая 2) позволяют оценить минимальную плотность ловушек из соотношения:

$$N_t = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 U_1}{e \cdot d} \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3},$$

где ε и ε_0 — диэлектрическая проницаемость кристалла и вакуума соответственно, d — толщина кристалла, e — заряд электрона, U_1 — начало участка ПЗЛ.

Таблица 1

Значения проводимости в постоянном поле σ_{\pm} , подвижности μ , концентрации локализованных n_t и равновесных n носителей заряда в кристаллах Bi_2TeO_5

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\pm}, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\mu, \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	n_t, cm^{-3}	n, cm^{-3}
20	$\sim 10^{-16}$	—	—	—
50	$\sim 5 \cdot 10^{-15}$	—	—	—
100	$1.38 \cdot 10^{-13}$	$6.82 \cdot 10^{-7}$	$1.63 \cdot 10^{12}$	$1.26 \cdot 10^{12}$
150	$2.61 \cdot 10^{-12}$	$3.04 \cdot 10^{-5}$	$2.53 \cdot 10^{12}$	$5.37 \cdot 10^{11}$
200	$3.18 \cdot 10^{-11}$	$1.63 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{13}$	$1.22 \cdot 10^{12}$
230	$8.56 \cdot 10^{-11}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$2.59 \cdot 10^{13}$	$7.99 \cdot 10^{11}$

На ВАХ в области полей, предшествующих участку ПЗЛ, имеет место квадратичный участок, указывая на существование в кристаллах мелких ловушек, на которых захватывается n_t инжектированных носителей заряда [7]. Интересной особенностью данных кристаллов является увеличение n_t с ростом температуры (табл. 1), что по-видимому, связано с существованием распределения ловушечных уровней по энергии. Квадратичный участок ВАХ дает возможность оценить подвижность носителей в образце:

$$\mu \approx \frac{j \cdot d^3}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot U^2},$$

j — значение плотности тока через образец при данном напряжении U . При низких температурах подвижность носителей в Bi_2TeO_5 , как и во многих других сложных окислах [8], мала и экспоненциально возрастает с увеличением температуры (рис. 2). Величина энергии активации подвижности (0.85 eV) такая же, как и у проводимости, измеренной на постоянном токе σ_{\pm} [4], а концентрация равновесных носителей заряда n ($n = \sigma_{\pm} / (e \cdot \mu)$) в исследованном температурном интервале практически не зависит от температуры (табл. 1). Это позволяет предполагать, что механизмы переноса равновесных и инжектированных носителей одинаковы.

Ряд особенностей механизма переноса носителей может быть выявлен при исследовании переходных ТООЗ [7]. Измерение переходных ТООЗ производилось следующим образом: на образец подавалась ступенька напряжения и фиксировалась временная зависимость

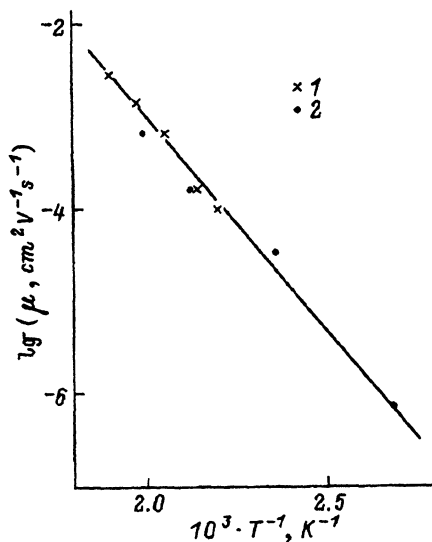


Рис. 2. Температурная зависимость подвижности носителей заряда, определенной по стационарному (1) и переходному (2) токам, ограниченному объемным зарядом.

тока. Инжектированные этим напряжением носители переносятся через образец. Форма переходного ТООЗ для образцов Bi_2TeO_5 характерна для дисперсионного механизма переноса зарядов [9]. Фронт нарастания переходного тока описывается соотношениями:

$$j \sim t^{-(1-\alpha)}, \quad t < \tau_t,$$

$$j \sim t^{-(1+\alpha)}, \quad t > \tau_t,$$

где $\alpha (0 < \alpha < 1)$ — дисперсионный параметр, зависящий от механизма переноса, и τ_t — среднее время пролета носителей через образец толщиной d .

Переходные ТООЗ позволяют определить величину подвижности заряда:

$$\mu = d^2 \frac{\Delta(1/\tau_t)}{\Delta U}.$$

Часто считается, что это прямой метод измерения дрейфовой подвижности. Для Bi_2TeO_5 величина подвижности и ее температурная зависимость, полученная из переходных и стационарных ТООЗ, практически совпадают (рис. 2).

Дисперсионный перенос может иметь место в случае зонного механизма проводимости в образце с большим числом сравнительно мелких ловушек, когда за время пролета (τ_d) носитель многократно испытывает захват, возбуждение и перезахват на ловушках. Такой механизм переноса получил название «trapping». Аналогичный вид переходный ТООЗ может иметь в случае прыжкового механизма проводимости по локализованным электронным состояниям — «hopping». Возможен и третий механизм дисперсионного переноса — движение по примесным состояниям с перезахватом на более глубокие уровни [9]. Во всех этих случаях в процессе движения электронов в электрическом поле наблюдается большой разброс в значениях дрейфовой скорости разных электронов. Величина разброса растет со временем, что и приводит к характерной зависимости $j(t)$.

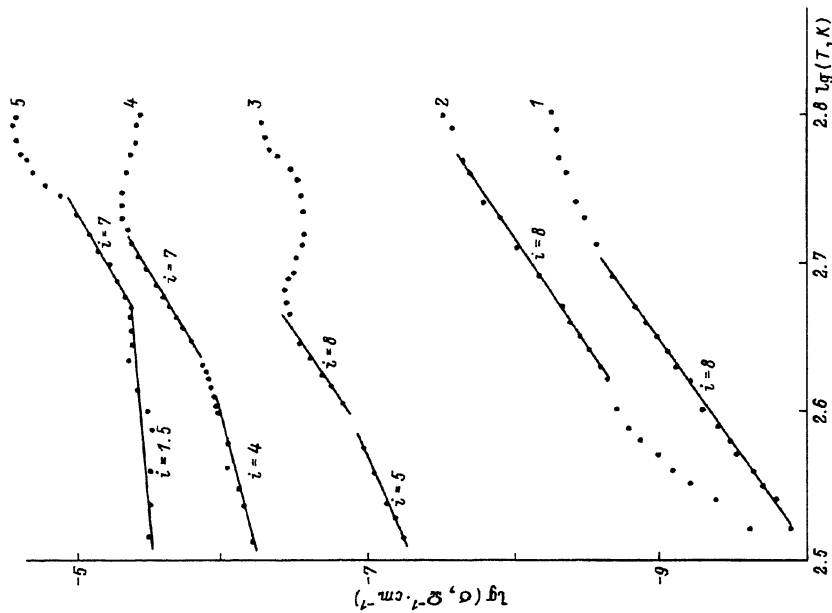


Рис. 4. Температурная зависимость действительной составляющей проводимости Bi_2TeO_5 на различных частотах.
 f (Гц): 1 — 10^3 , 2 — 10^4 , 3 — 10^5 , 4 — 10^6 , 5 — 10^7 .

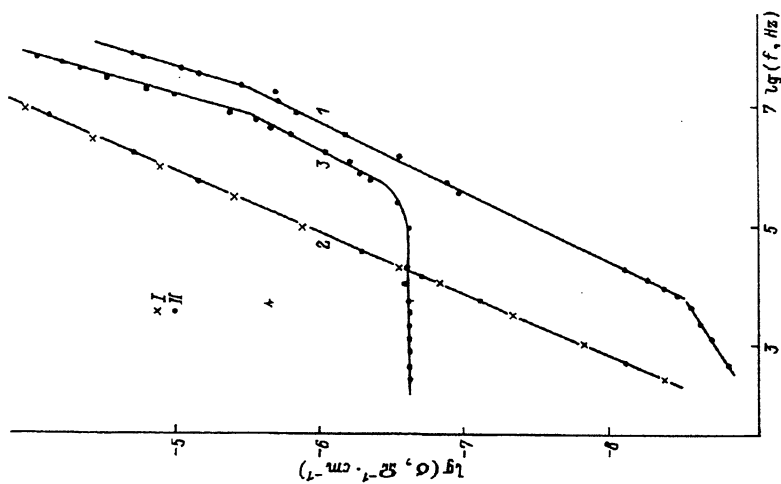


Рис. 3. Частотная зависимость проводимости Bi_2TeO_5 при комнатной температуре.
 1 — действительная составляющая комплексной проводимости $\text{Re } \sigma$, 2 — мнимая составляющая комплексной проводимости $\text{Im } \sigma$ прогретого (1) и стимулированного (II) образцов, 3 — $\text{Re } \sigma$ в состоянии стимулированной проводимости.

Сведения о природе дисперсионного переноса можно получить по частотной зависимости электропроводности. В случае зонного механизма с многократным перезахватом носителей на ловушках проводимость с ростом частоты падает, а в случае прыжкового — растет по степенному закону ($\sigma \sim \omega^s$). Величина показателя степени s изменяется в довольно широком диапазоне ($0 < s < 2$) и различна для разных механизмов прыжков. Так, для классического случая переходов электронов по локальным состояниям на уровне Ферми $s = 0.8$. На рис. 3 представлена частотная зависимость комплексной проводимости кристаллов Bi_2TeO_5 . Величина действительной составляющей комплексной проводимости $\text{Re } \sigma > \sigma_{\text{=}}$ во всем изученном интервале частот. С ростом частоты $\text{Re } \sigma$ возрастает. Это дает основание утверждать, что в кристаллах Bi_2TeO_5 проводимость прыжковая. Нужно отметить, что на температурных зависимостях $\text{Re } \sigma$, измеренных на разных частотах, имеют место релаксационные максимумы, которые, наиболее вероятно, связаны с движением носителей между потенциальными ямами в ограниченном объеме кристалла (кластеры). Энергия активации этого релаксационного процесса составляет 0.52 eV .

Наличие релаксационных процессов затрудняет исследование проводимости кристаллов Bi_2TeO_5 . Тем не менее можно попытаться оценить характер прыжковой проводимости Bi_2TeO_5 на основании температурной зависимости высокочастотной проводимости в соответствии с [10]. В общем случае переноса по локальным состояниям вблизи уровня Ферми имеет место зависимость

$$\sigma(T) \sim T^l,$$

T — температура, l — постоянная, зависящая от характера прыжков.

В частности, для единичных прыжков между соседними состояниями (парная модель) $l \sim 0$. Для прыжков по цепочкам состояний (мультиплетные прыжки) $l \sim i - 1$, где i^2 — среднее число прыжков в цепочке (кластере). На рис. 4 представлена зависимость $\lg \text{Re } \sigma(\lg T)$. Здесь выявляются участки с различным характером прыжков. Так, для всех исследованных частот имеют место мультиплетные прыжки с $i = 8$, а в области высоких частот ($\sim 10 \text{ MHz}$) перенос осуществляется прыжками в пределах пары центров ($i^2 \sim 1$).

Частотная зависимость электропроводности кристаллов Bi_2TeO_5 имеет вид, характерный для прыжковой проводимости $\sigma(\omega) \sim \omega^s$ (для $\text{Re } \sigma s > 1$, для $\text{Im } \sigma s \sim 1$). Согласно [11] такая зависимость соответствует прыжкам по локальным состояниям со случайным разбросом как по объему кристалла, так и по энергиям. Т.е. в этом случае имеется широкий спектр времен релаксации. В [12] методом численного моделирования показано, что величина s может принимать значения от нуля до 2 в зависимости от пространственного и энергетического распределения локальных уровней. Полученные в работе результаты укладываются в модель прыжков по случайно распределенным уровням в пространстве и энергии.

Как и в ряде других сложных окислов (например, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [8]) достаточно сильный инжекционный ток (высокие температуры, сильные поля) сопровождается длительно сохраняющимся увеличением проводимости кристалла — стимулированной проводимостью. Стимулированное состояние в Bi_2TeO_5 можно снять прогревом образца до

$T \geq 400^\circ\text{C}$. Измерения подвижности методом переходных ТООЗ показывают, что в стимулированном состоянии подвижность носителей на несколько порядков выше, чем в исходном ($\mu \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ при комнатной температуре).

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что наблюдаемые в Vi_2TeO_5 эффекты связаны с инжекцией носителей, их захватом на уровни прилипания и прыжковым переносом по этим локальным состояниям. Длительное сохранение неравновесного состояния свидетельствует о важной роли глубоких примесных уровней.

Наличие захваченных на глубокие уровни носителей может проявиться в таких явлениях, как термостимулированные токи (ТСТ) или токи деполяризации. Пики ТСТ были обнаружены в процессе нагревания образца, находящегося в стимулированном состоянии. Исследования токов через закороченный образец обнаруживают ток ТСД. Если процесс термостимулированной деполяризации стимулированного образца описывать с использованием терминологии, принятой для описания электретного состояния [13], то можно выделить токи ТСД, связанные с разрушением как гомо-, так и гетерозаряда. Можно считать, что гомозаряды составляют захваченные на уровнях прилипания носители. Методом фракционной очистки при шаге нагрев-охлаждение $50^\circ\text{C}/20^\circ\text{C}$ были выявлены отдельные полосы активации и оценены концентрации локализованных на этих уровнях носителей n_t путем интегрирования временных кривых токов деполяризации (табл. 2). Варьированием условий создания стимулированного состояния (температура T_h , поляризующее поле E_h , время воздействия поля τ_h) возможно существенно изменить характер кривых ТСД (рис. 5). С ростом T_h растет максимальное значение тока деполяризации отрицательной полярности I_{max} , а положение максимума смещается в сторону высоких температур. Такой же эффект вызывает увеличение τ_h . С ростом поля E_h в начале ($< 200 \text{ V/cm}$) $I_{\text{max}} \sim E^4$, а при $E_h > 200 \text{ V/cm}$ $I_{\text{max}} \sim E$. Эти результаты характерны для электретов с объемно-зарядовой поляризацией с сильным перезахватом носителей на ловушки. Объемно-зарядовая поляризация может быть связана и с ионными смещениями. Однако обратимость явления стимулированной проводимости, наличие в Vi_2TeO_5 фотопроводимости [4] дают возможность считать, что процессы переноса и стимулированные эффекты имеют электронную природу. Эти же эффекты могут

Таблица 2

Значения энергии активации ΔE и концентрации активных центров n_t в Vi_2TeO_5 , определенные путем анализа токов деполяризации

$\Delta E, \text{ eV}$	$n_t, \text{ cm}^{-3}$
$0.06 \div 0.1$	-
$0.24 \div 0.28$	$1.54 \cdot 10^{12}$
0.4	-
$0.56 \div 0.65$	$3.75 \cdot 10^{12}$
$0.84 \div 0.9$	$2.30 \cdot 10^{14}$
$1.2 \div 1.32$	$6.34 \cdot 10^{13}$

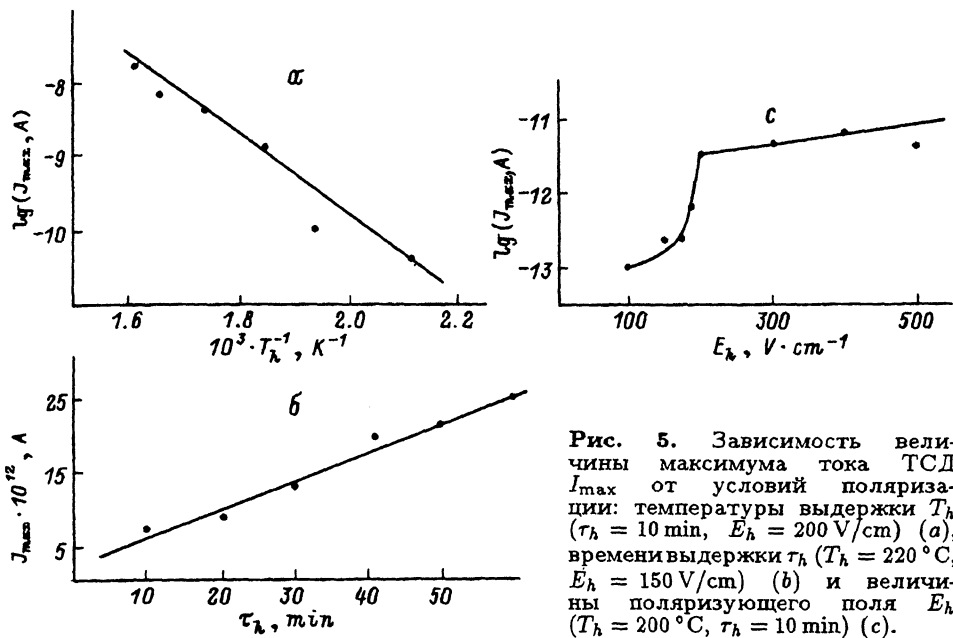


Рис. 5. Зависимость величины максимума тока ТСД I_{\max} от условий поляризации: температуры выдержки T_h ($\tau_h = 10 \text{ min}$, $E_h = 200 \text{ V/cm}$) (а), времени выдержки τ_h ($T_h = 220^\circ \text{C}$, $E_h = 150 \text{ V/cm}$) (б) и величины поляризирующего поля E_h ($T_h = 200^\circ \text{C}$, $\tau_h = 10 \text{ min}$) (с).

быть ответственными за долгоживущую компоненту кинетики затухания фоторефрактивного сигнала в Bi_2TeO_5 .

К сожалению имеющиеся экспериментальные данные не позволяют идентифицировать обнаруженные примесные состояния. Нет полной информации о спектре локальных электронных состояний в запрещенной зоне. Вызывает серьезные трудности объяснение механизма длительного сохранения стимулированного состояния проводимости и фоторефракции.

Качественную модель явлений, протекающих в кристалле Bi_2TeO_5 , можно представить на основании работы Аттарда [14], посвященной теории механизма переноса в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Идеи, заложенные в этой работе, можно приложить к кристаллам Bi_2TeO_5 . Эта модель должна учитывать экспериментально установленные факты: прыжковый механизм проводимости путем мультиплетных прыжков в пределах достаточно больших кластеров, сложный спектр примесных состояний в запрещенной зоне, определяющую роль инжектированных зарядов в возникновении состояния стимулированной проводимости.

Следуя [14], определим акт прыжка как активированный фононом квантовомеханический туннельный переход электрона с одного локализованного состояния на другое. Отправной точкой анализа этого перехода являются вероятности занятости уровней за счет перехода электронов с заполненного уровня. Теория Мотта [9] дает плотность тока I в зависимости от полей в материале, в котором доминирует прыжковый механизм проводимости

$$I = 2eRkTN(E)V_{ph} \exp \left[(-2\alpha R) - (W/kT) \right] \sinh(eRF/kT),$$

где R — длина прыжка, $N(E)$ — плотность состояний, V_{ph} — спектральный фактор фононов, W — различие двух энергетических уровней для

электрона, осуществляющего переход, F — величина приложенного электрического поля. Вероятность p прыжка из равновесного состояния на состояние вблизи уровня Ферми согласно Мотту [9]

$$p \sim \exp \left[- (2\alpha R) - (W/kT) \right].$$

Первый сомножитель $\exp(-2\alpha R)$ характеризует вероятность нахождения электрона на расстоянии R от начального состояния. Коэффициент α описывает экспоненциальное затухание волновой функции локализованного электрона с расстоянием. Второй сомножитель $\exp(-W/kT)$ — связан с необходимостью преодоления потенциального барьера W между начальным и конечным состояниями.

В зависимости от соотношений W , R и температуры реализуются короткие или длинные прыжки. Эта модель удовлетворительно объясняет результаты экспериментальных исследований $\text{Bi}_{12}\text{Ge}(\text{Si})\text{O}_{20}$. Развитие этой модели позволяет объяснить и изменение подвижности носителей заряда за счет изменения положения уровня Ферми [8]. Предложенная Аттардом модель не объясняет длительного сохранения индуцированного полем или светом изменения проводимости. Не понятно, с чем можно связать сравнительно большие энергии активации при термическом и фотовозбуждении. Модель Аттарда включает в рассмотрение большой набор локализованных состояний, не все они простые. Нам представляется необходимым рассмотреть роль сложного (многоуровневого) примесного центра, основной уровень которого расположен вблизи валентной зоны ($h\nu \gg kT$). Возбужденный уровень этого центра находится на расстоянии десятых долей eV выше. Рассматриваемая модель должна включать и инжекцию основных носителей.

Схема переходов, обеспечивающая проводимость (темновую и фото-), в этой модели следующая (рис. 6). В исходном (невозбужденном) состоянии основной уровень сложного дефекта заполнен электроном. Тепловое (фото-) воздействие переводит электрон на возбужденный уровень (E_{exc1}). Далее осуществляется проводимость прыжковым механизмом по модели, описанной Аттардом ($E_{exc1} \rightarrow E_{exc2}$).

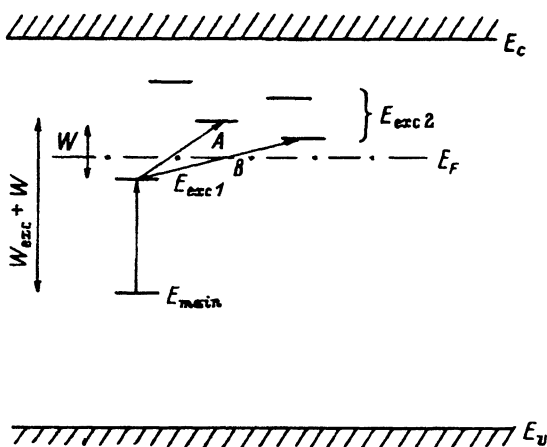


Рис. 6. Энергетическая структура прыжкового переноса носителей путем туннелирования между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми.

Основное отличие нашей модели — необходимость активации электрона на возбужденный уровень для начала процесса прыжковой проводимости. Увеличение температуры приводит к увеличению концентрации носителей на возбужденных уровнях и обеспечивает наблюдаемую температурную зависимость проводимости с энергией активации $W_{exc} + W$. Процесс рекомбинации осуществляется по схеме: уровень $E_{exc2} \rightarrow E_{exc1} \rightarrow E_{main}$ с некоторым временем релаксации τ_0 . При инжекции основных носителей идет процесс $E_{exc2} \rightarrow E_{exc1} \rightarrow E_{main}$. При большом уровне инжекции (сильные поля) и высокой температуре (большая концентрация свободных основных уровней) происходит заполнение уровней E_{main} . Это должно привести к резкому увеличению времен жизни в возбужденном состоянии. Нам представляется, что эта модель позволяет объяснить все наблюдаемые в Bi_2TeO_5 явления (прыжковая проводимость, эффект стимуляции, наличие индуцированной примесной фотопроводимости [15]).

Список литературы

- [1] Долгих В.А., Демина Л.А., Стефанович С.Ю., Поповкин Б.А., Воробьева О.И., Кучерявенко С.И. Изв. АН СССР. Неорг. мат. **21**, 3, 469 (1985).
- [2] Куча В.В., Хомич В.В., Кравченко В.Б., Перов П.И. Изв. АН СССР. Неорг. мат. **20**, 2, 314 (1984).
- [3] Стефанович С.Ю., Садовская Л.Я., Антоненко А.М. ФТТ **33**, 2, 2215 (19991).
- [4] Avramenko V.P., Kudzin A.Yu., Reprntcheva S.P., Sadovskaya L.Ja., Sokolian-skii G.Kh. Ferroelectrics **82**, 173 (1988).
- [5] Foldvari I., Peter A., Voszka R., Kappers. J. Cryst. Growth **100**, 75 (1990).
- [6] Foldvary I., Scripsick M.P., Halliburton I.E. Phys. Lett. **A154**, 1/2, 84 (1991).
- [7] Foldvari I., Huimin Lin, Powell Richard C. J. Appl. Phys. **71**, 11, 5465 (1992).
- [8] Авраменко В.П., Клименко Л.П., Кудзин А.Ю., Соколянский Г.Х. ФТТ **19**, 4, 1201 (1977).
- [9] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. 1, (1982), 368 с.
- [10] Оксман Я.А., Сизова Г.А. ФТП **2**, 12, 1817 (1968).
- [11] Pollak M. Phys. Rev. **138**, A6, 1822 (1965).
- [12] Moore E.J. J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 1840 (1974).
- [13] Гороховатский Ю.А. Основы термополяризационного анализа. М. (1981), 432 с.
- [14] Attard A.E. J. Appl. Phys. **69**, 1, 44 (1991).
- [15] Дубинская О.Ф., Кудзин А.Ю., Садовская Л.Я., Соколянский Г.Х. ФТТ **34**, 1, 321 (1992).