

УДК 537.311.322

© 1991

ФОТО- И ТЕРМОЭЛЕКТРЕТНОЕ СОСТОЯНИЕ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Т. В. Панченко, Г. В. Снежной

Методами термодеполяризационного анализа исследовано фото- и термоэлектретное состояние в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ в области температур 300—800 К. Получены зависимости спектров токов $I(T)$ от условий поляризации. Идентифицирован как дипольный механизм поляризации двух пиков с энергией активации $E_{aA}=0.93$ и $E_{aB}=1.06$ эВ.

Фото- и термоэлектретное состояние (ФЭС, ТЭС соответственно) в кристаллах силленитов $\text{Bi}_{12}\text{MeO}_{20}$, где $\text{Me}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$, изучалось в работах [1-7]. Получены разрозненные, отчасти противоречивые, зависимости заряда электрета от условий поляризации [1-5]. Механизмы поляризации и природа электрически активных дефектов не исследованы. Высокая фоточувствительность и широкий спектр локальных энергетических уровней в запрещенной зоне кристаллов силленитов [8] позволяют постулировать объемно-зарядовый механизм поляризации, однако роль тех или иных локальных уровней остается неясной. Затрудняет выработку общей концепции необходимость учета инжекции, эксклюзии, формирования приэлектродных слоев [9-12]. Так, в [6] предполагается, что ФЭС возникает по типу приэлектродной поляризации благодаря наличию барьеров Шоттки. С этих позиций хорошо объясняется нелинейность ВАХ, однако следует вывод о невозможности ТЭС, противоречащий эксперименту [3]. В [7] развита модель о сосуществовании объемного положительного и отрицательного заряда в условиях частичной инжекции электронов из катода; связанные с этим поляризационные эффекты объясняют токовые неустойчивости.

С другой стороны, большая концентрация собственных дефектов, например вакансий $\text{Si}, \text{Ge} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, обуславливает возможность дипольного механизма поляризации, когда в качестве диполей выступают полярные комплексы типа примесь—вакансия и т. п. Эта возможность в имеющейся литературе не рассматривалась.

Эффективным методом исследования механизмов поляризации и параметров энергетически активных дефектов является термодеполяризационный анализ. Однако сколько-нибудь последовательно для кристаллов силленитов он не использовался. Вся имеющаяся информация о термостимулированных токах, включая токи поляризации и проводимости [4-8, 13-16], обсуждается без анализа условий на контактах и, кроме того, получена для низкотемпературного интервала 80—400 К.

В данной работе ФЭС и ТЭС кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) исследовалось с целью идентификации механизмов поляризации в области высоких температур (300—800 К). Полученные ранее данные [17] позволили считать Pt-контакты барьерными. Далее в соответствии с [18, 19] предполагалось возможным разделение вкладов объемно-зарядовой и дипольной поляризации, основанное на чувствительности спектров токов термодеполяриза-

ции (ТСД) к варьированию условий поляризации: длины волны фотовозбуждения λ_n , поляризующего напряжения U_n и температуры поляризации T_n .

1. Методика измерений

Для измерения токов ТСД использовалась автоматизированная установка на базе микро-ЭВМ «МЕРА-660». Управляющие свойства установки реализованы на основе системы «САМАС». Ток измерялся в режиме линейного нагрева образцов кристаллов со скоростью $0.16 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ в диапазоне температур 300—800 К. Образцы для исследований представляли собой полированные бруски размерами $(0.5-1.5) \times 3 \times 5 \text{ мм}^3$, вырезанные в плоскости (001) из кристаллов BSO, выращенных методом Чохральского. Pt-электроды наносились на поверхности $3 \times 5 \text{ мм}$ методом катодного распыления. Образцы помещались в кристаллодержатель с сапфировой изоляцией. В процессе фотополаризации свет был направлен перпендикулярно направлению действия поляризующего поля, что исключало пространственную неоднородность фотовозбуждения. Для приведения всех образцов к одному начальному состоянию по степени заполнения ловушек запрещенной зоны они прогревались до 900 К, а после медленного, в течение двух суток, охлаждения освещались светом с $\lambda = 0.6 \text{ мкм}$.

ТЭС формировалась в темноте, ФЭС — при освещении с $\lambda_n = 0.38 \div 0.63 \text{ мкм}$, в обоих случаях $U_n = 10^2 \div 10^3 \text{ В}$, $T_n = 300 \div 600 \text{ К}$, время поляризации 30 мин.

2. Результаты и обсуждение

Полученные результаты сводятся к следующему. Кристаллы BSO хорошо поляризуются в исследуемой температурной области. Величина полного освобождаемого в процессе ТСД заряда $Q = \int_{t_2}^{t_1} I(t) dt$, где t_1 , t_2 — фиксированные моменты времени, в зависимости от условий поляризации в пределах $10^{-8} - 10^{-5} \text{ Кл}$ (см. таблицу). Спектры токов ТСД $I(T)$ представляют собой структурированные кривые, форма, температурное положение и амплитуда максимумов которых зависят от условий поляризации. Наблюдается тенденция к смещению спектров $I(T)$ ТЭС в область более высоких температур по сравнению $I(T)$ ФЭС (рис. 1, 2).

Для ФЭС кристаллов BSO, обладающих высокой фоточувствительностью, естественна большая значимость объемно-зарядового механизма

Влияние условий поляризации на параметры электретного состояния кристаллов BSO

| Тип электретного состояния | Условия поляризации | | | Параметры электретного состояния | |
|----------------------------|---------------------|-----------|-----------|----------------------------------|------------|
| | λ_n , мкм | T_n , К | U_n , В | Q_E , Кл | E_a , эВ |
| ФЭС | 0.38 | 473 | 600 | $1.7 \cdot 10^{-5}$ | 1.55 |
| | 0.43 | 473 | 600 | $6.8 \cdot 10^{-6}$ | 1.35 |
| | 0.51 | 473 | 600 | $1.6 \cdot 10^{-6}$ | 1.13 |
| | 0.66 | 473 | 600 | $9.2 \cdot 10^{-6}$ | 0.93 |
| | Белый свет | 473 | 600 | $4.5 \cdot 10^{-7}$ | 0.35 |
| | | | | | |
| ТЭС | | 373 | 600 | $2.8 \cdot 10^{-5}$ | 0.39 |
| | | 473 | 600 | $2.9 \cdot 10^{-7}$ | 0.45 |
| | | 523 | 600 | $2.1 \cdot 10^{-5}$ | 0.99 |
| | | 573 | 600 | $4.6 \cdot 10^{-6}$ | 1.25 |
| | | 473 | 400 | $2.6 \cdot 10^{-7}$ | 0.62 |
| | | 523 | 400 | $2.5 \cdot 10^{-5}$ | 0.61 |
| | | 573 | 400 | $1.8 \cdot 10^{-5}$ | 0.61 |
| | | 523 | 200 | $3.8 \cdot 10^{-6}$ | 1.00 |
| | | | | | |

поляризации, чем для ТЭС. Учитывая структуру и плотность локальных энергетических состояний запрещенной зоны кристаллов BSO [8], допустим перезахват носителей на ловушках. В таком случае тенденцию к низкотемпературному смещению спектров $I(T)$ ФЭС и смещение спектров $I(T)$ ФЭС при изменении $\lambda_{\text{п}}$ (рис. 1) можно объяснить увеличением степени начального заполнения ловушек в процессе поляризации [19]. Это находит свое отражение в корреляции увеличения амплитуды пиков токов ТСД и величины освобождаемого заряда ФЭС (рис. 1, 2) со спектральной зависимостью фоточувствительности кристаллов BSO [14].

Поляризация с «белым» светом (сплошной спектр) дает минимальную величину заряда ФЭС (см. таблицу).

ТЭС в отличие от гетерозарядного ФЭС в некоторых случаях может характеризоваться инверсными спектрами $I(T)$, если $T_{\text{п}} < 500$ К; знак

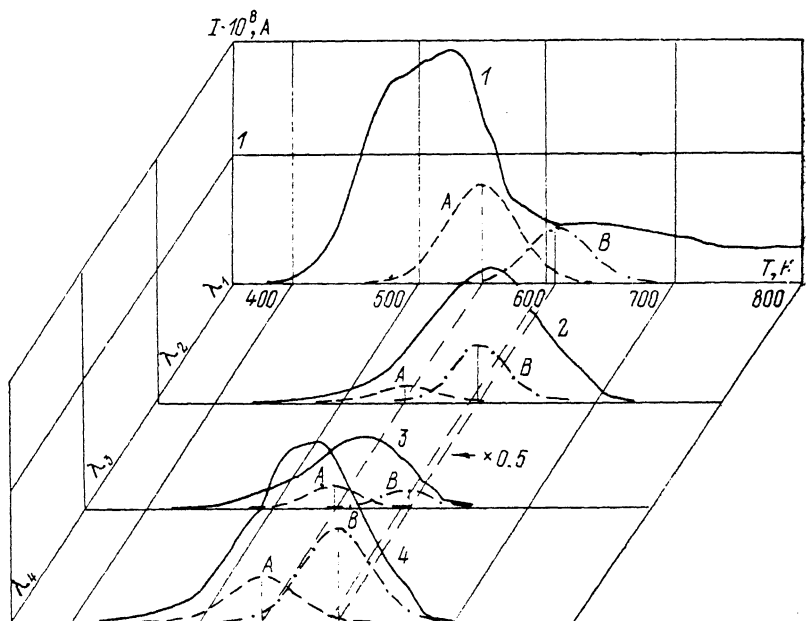


Рис. 1. Токи ТСД для ФЭС кристаллов BSO (сплошная линия). Пики A и B , выделенные после спектрального разложения термограмм (штриховая линия).

Условия формирования ФЭС: $U_{\text{п}}=0.6$ кВ, $T_{\text{п}}=473$ К, $\lambda_{\text{п}}$, мкм): 1 — $\lambda_1=0.38$, 2 — $\lambda_2=0.43$, 3 — $\lambda_3=0.53$, 4 — $\lambda_4=0.66$.

тока ТСД изменяется в диапазоне 600—650 К. Учитывая электронный тип темновой проводимости кристаллов BSO, полагаем, что инверсия обусловлена переполаризацией в поле гетерозаряда или конкуренцией с гомозарядом, накопленным вследствие инжекции, но не связана с нейтрализацией гетерозаряда за счет температурного роста проводимости [19].

Оценка энергии активации E_a релаксаторов, участвующих в поляризации, по методу «начального подъема» низкотемпературных склонов кривых $I(T)$, одинаково пригодному для объемно-зарядовой и дипольной поляризации [18, 19], дала ряд значений $E_a=0.39 \div 1.55$ эВ, согласующихся с приведенными в [8] и определяемых условиями поляризации. В целом для ТЭС получены меньшие E_a , чем для ФЭС, кроме того, E_a для ФЭС уменьшается по мере увеличения длины волны (см. таблицу). Эти данные указывают как на необходимость выделения индивидуальных полос «высвечивания» в спектре $I(T)$ с анализом их зависимости от условий поляризации, так и на возможную избыточность информации [8] о наборе локальных энергетических состояний запрещенной зоны, полученной без анализа поведения всех компонент спектральных контуров.

Для обработки спектров $I(T)$ нами был использован развитый в [20] метод анализа приращений функции $I(T)$, обеспечивающий получение

точного числа индивидуальных полос и приближенную оценку таких параметров, как энергия активации E_{ai} , освобожденный заряд Q_i . Алгоритм для математического анализа спектров, состоящих из большого числа перекрывающихся пиков, был реализован на языке PASCAL. Предполагалось, что индивидуальная полоса описывается гауссовым контуром

$$I_i(T) = I_{0i} \exp(-(T - T_{0i})^2 / (\Delta T_i / 1.657)^2),$$

где $I_i(T)$ — контур i -й индивидуальной составляющей; T_{0i} , ΔT_i , I_{0i} — ее положение в спектре, полуширина и амплитуда соответственно. Сплошной спектральный контур представлялся в виде суммы отдельных полос

$$I_{\Sigma} = \sum_{i=1}^n I_i(T).$$

Программа, вводимая в ЭВМ, обеспечивала обработку спектральных данных без дополнительной информации о спектральном положении полос

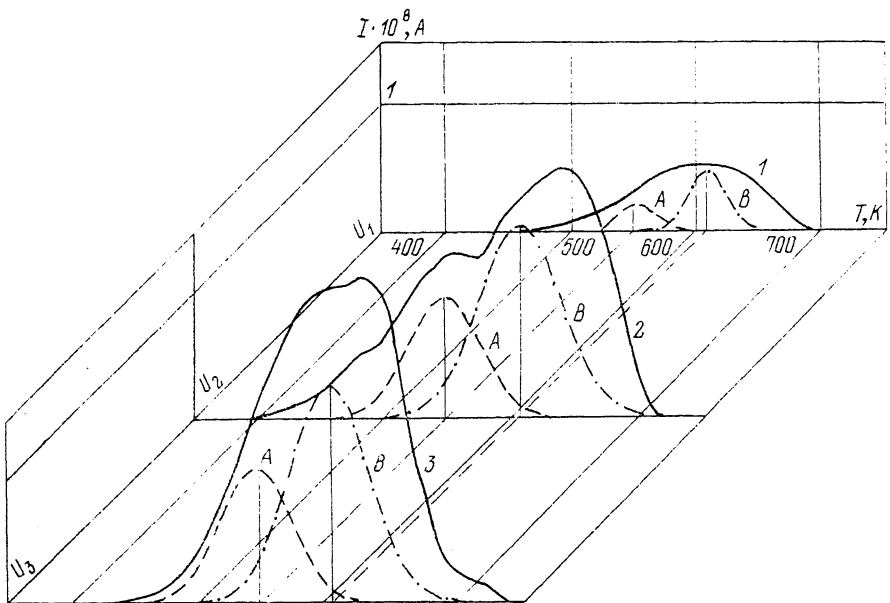


Рис. 2. Токи ТСД для ТЭС кристаллов BSO (сплошная линия). Пики А и В, выделенные из полученных после спектрального разложения термограмм (штриховая линия).

Условия формирования ТЭС: $T_{\Sigma} = 523$ К. U_n , (кВ): 1 — 0,2, 2 — 0,4, 3 — 0,6.

и механизме поляризации. Энергия активации E_{ai} определялась из соотношения $E_{ai} = 20 k T_{mi}$ [19], где k — постоянная Больцмана, T_{mi} — температура максимума i -й полосы. Множитель 20 был выбран с тем, чтобы согласовать наши данные с полученными методом «начального подъема».

В каждом спектральном контуре было выделено по 7—12 индивидуальных полос. Интенсивность всех полос и спектральное положение большей части из них зависели от условий поляризации. Однако для двух (А и В) полос с $E_{aA} = 0.93$ и $E_{aB} = 1.06$ эВ температура максимумов оказалась не зависящей от условий поляризации (рис. 1, 2). Это характерно для ловушек, не участвующих в перезахвате при объемно-зарядовой поляризации, или же свидетельствует о дипольном механизме поляризации.

Для идентификации механизмов поляризации были изучены зависимости амплитуды I_{mA} , I_{mB} и освобождаемого заряда Q_{mA} , Q_{mB} от условий поляризации: λ_n , U_n , T_n . Получены близкие к линейным при $U_n < 0.4$ кВ и выходящие на плато при $U_n > 0.5$ кВ зависимости $Q_A(U_n)$, $Q_B(U_n)$, $I_{mA}(U_n)$, $I_{mB}(U_n)$, а также близкие к экспоненциальным при $T_n < 523$ К

и гиперболические типа $I_m \sim 1/T_n$ при $T_n > 523$ К зависимости $Q_A(T_n)$, $Q_B(T_n)$, $I_{mA}(T_n)$, $I_{mB}(T_n)$. Такой результат, согласно [18, 19], свидетельствует о дипольном механизме поляризации (рис. 3, б, в).

Однако для дипольного механизма не должна была бы наблюдаться зависимость I_{mA} , I_{mB} , Q_A , Q_B от λ_n (рис. 3, а), обычно имеющая место в случае объемно-зарядовой поляризации. Сохраняя вывод о дипольном механизме поляризации, ответственном за пики А и В, можно объяснить зависимости $I_{mA}(\lambda_n)$, $I_{mB}(\lambda_n)$ и $Q_A(\lambda_n)$, $Q_B(\lambda_n)$ с учетом фотохромизма кристаллов BSO. В [21] показано, что ответственными за фотохромный эффект

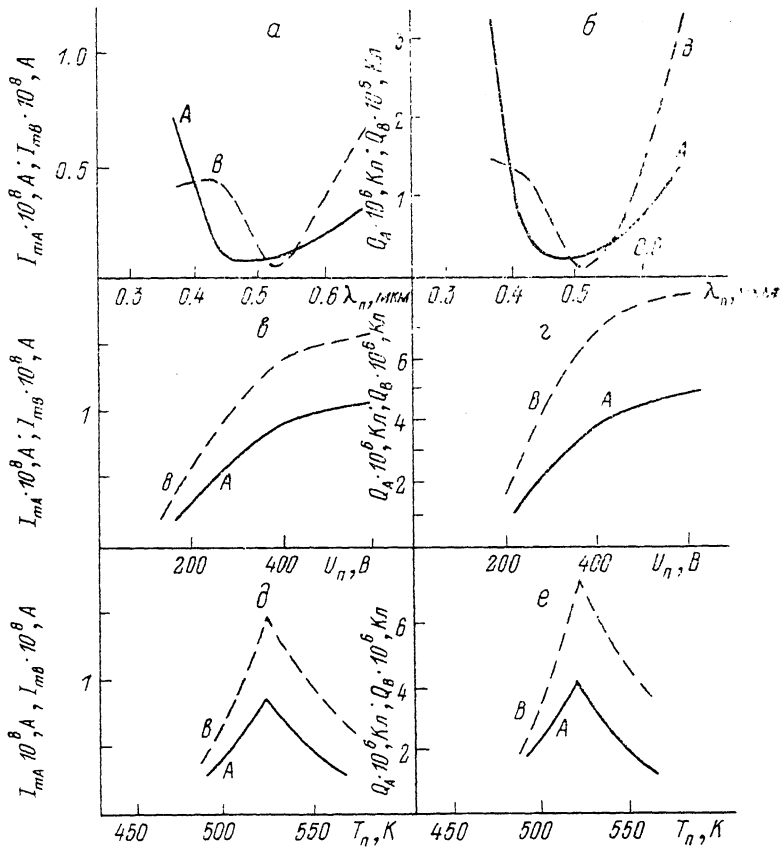


Рис. 3. Влияние условий поляризации на интенсивность I_{mA} , I_{mB} и заряд Q_A , Q_B пиков А и В.

а, б — спектральная зависимость при $U_n = 0.6$ кВ, $T_n = 473$ К; в, г — полевая зависимость при $T_n = 523$ К; д, е — температурная зависимость при $U_n = 0.6$ кВ.

(ФХЭ) в кристаллах BSO могут быть ионы Bi^{3+} и Bi^{5+} , занимающие вакансии V_{Si}^- ионов Si^{4+} в тетраэдрическом локальном окружении ионов O^{2-} . Механизм ФХЭ при фотовозбуждении с $\lambda_n = 0.38 \div 0.43$ мкм определяется ионизацией связей $Bi-O$ в первой координационной сфере ионов Bi^{5+} с переносом заряда от лиганда (O^{2-}) к металлу (Bi^{5+}) с образованием ионов Bi^{3+} : $Bi^{5+} + 2e \rightarrow Bi^{3+}$ и дырочных центров O^- . В таком случае комплексы из Bi^{3+} , O^{2-} , O^- и Bi^{5+} , O^{2-} , O^- могут обладать дипольным моментом, а их концентрация зависит от λ_n . Тот факт, что интенсивность I_{mA} пика А и освобождаемый заряд Q_A (пропорциональный числу дипольных комплексов) убывают с ростом длины волны, в то время как для I_{mB} и Q_A пика В имеет место обратная ситуация (рис. 3, а), подтверждает предположение о природе дипольных комплексов и связи зависимостей $I_{mA}(\lambda_n)$, $I_{mB}(\lambda_n)$ и $Q_A(\lambda_n)$, $Q_B(\lambda_n)$ с ФХЭ. С этой же точки зрения можно объяснить соотношение между термической и оптической энергией активации E_{op} : $E_{th} =$

$\approx 3:1$, найденное в [14]. Оптической энергии активации соответствует ионизация связей $\text{Bi}-\text{O}$ светом с $h\nu \approx 3.2-2.9$ эВ ($0.38-0.43$ мкм), а термической — активация дипольных комплексов с $E_{th} = E_a \approx 0.93-1.06$ эВ.

Список литературы

- [1] Zeinally A. K., Lebedeva N. N., Mamedov A. M., Mordoukhaev A. R., Prakash S. G. // Indian J. of Pure. Appl. Phys. 1979. V. 17. P. 661—663.
- [2] Камшилин А. А., Митева М. Г., Петров М. П. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 7. № 4. С. 251—255.
- [3] Лебедева Н. Н., Мамедов А. М., Эйвазова Г. М. // Деп. ВИНТИ. 1983. № 6263-83.
- [4] Гальчинский А. В., Сай А. С., Бурак Я. В., Лыскович А. Б. // ЖТФ. 1986. Т. 56. № 10. С. 2003—2006.
- [5] Vavrek A. F., Christova K. K. // Bulg. J. Phys. 1986. V. 13. N 6. P. 534—541.
- [6] Efendiev S. M., Bagiev V. E., Aliev R. A., Mustafaev E. R. // Phys. Stat. sol. (a). 1988. V. 109. P. 345—357.
- [7] Oberschmid R. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. V. 89. P. 657—671.
- [8] Гудаев О. А., Гусев В. А., Деменко В. А., Елисеев А. П., Маликовский В. К. // Автометрия. 1984. Т. 5. С. 38—43.
- [9] Брыксин В. В., Коровин Л. И., Кузьмин Ю. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2728—2736.
- [10] Astratov V. N., Ilinskii A. V., Furman A. S. // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. 150. N 2. P. 611—615.
- [11] Гудаев О. А., Гусев В. А., Пауэль Э. Э. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1110—1114.
- [12] Брыксин В. В., Коровин Л. И., Кузьмин Ю. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. N 5. С. 1332—1330.
- [13] Hou S. L., Lauer R. B., Aldrick R. E. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. N 6. P. 2652—2658.
- [14] Березкин В. И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 490—494.
- [15] Захаров И. С., Скориков В. М., Петухов П. А., Каргин Ю. Ф., Волков В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 587—599.
- [16] Takeshi Takamori, Dieter Just // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. N 2. P. 848—851.
- [17] Панченко Т. В., Потапович Ю. Н., Снежной Г. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1990. Т. 54. № 4. С. 781—786.
- [18] Сесслер Г. Электрегы: Пер. с англ. М., 1983. 486 с.
- [19] Гороховатский Ю. А. Основы термодепольризационного анализа. М.: Наука, 1981. 173 с.
- [20] Глебовский Д. Н., Крашенинников А. Н., Бедрина М. Е., Зелихман П. И. // ЖПС. 1983. Т. 35. № 3. С. 25—29.
- [21] Панченко Т. В., Трусеева Н. А. // Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. № 10. С. 1495—1501.

Днепропетровский
государственный университет

Поступило в Редакцию
4 мая 1991 г.

Поступило в редакцию
3 июля 1991 г.