

УДК 537.312.62

## О ЦЕНТРАХ ПРИМЕСНОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И СКРЫТОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ И ЕГО АНАЛОГАХ

*М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес*

Предполагается, что кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и его аналоги, выращенные (отожженные) на воздухе, имеют стехиометрический избыток кислорода, приводящий к образованию  $\text{Bi}^{5+}$  в подрешетке  $\text{Bi}^{3+}$ .  $\text{Bi}^{5+}$  может рассматриваться как дырочный биполярон. Запись изображения в примесной области поглощения сопровождается возбуждением биполярона, диссоциацией его на две дырки, движением этих дырок во внешнем электрическом поле, рекомбинацией дырок с образованием биполярона, т. е.  $\text{Bi}^{5+}$ , но уже на некотором расстоянии от места возбуждения. Возникающее при этом перераспределение концентрации биполяронов приводит к образованию внутреннего электрического поля в кристалле. Записанное таким образом изображение диамагнитно и устойчиво во времени.

$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  и его аналоги являются эффективными фоторефрактивными материалами для оптической обработки информации [1]. При этом в большинстве случаев используется примесная фотопроводимость. Однако до сих пор неясно, какие дефекты дают фотоносители и какие дефекты их захватывают, образуя скрытое фотографическое изображение. Обсуждению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

### 1. Основные экспериментальные данные

Напомним кратко основные экспериментальные данные, подлежащие объяснению.

1. За областью собственного поглощения  $h\nu < E_g = 3.25$  эВ следует длинная область («плечо») примесного поглощения с  $\alpha \approx 1 \div 10$  см<sup>-1</sup>, занимающая почти всю видимую область спектра [2-4].

2. Центры примесной фотопроводимости и скрытого изображения являются собственными дефектами кристалла и не связаны с примесями (как, например, в  $\text{LiNbO}_3(\text{Fe})$ ). Оценки по величине коэффициента поглощения показывают, что концентрация дефектов порядка  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> [2, 5]. Поскольку поглощение не меняется при отжиге кристаллов в кислороде [4], можно считать, что дефекты по кислороду не являются центрами поглощения.

3. Энергетические уровни центров захвата (ловушек) лежат довольно далеко от краев запрещенной зоны [6], иначе скрытое изображение не могло бы сохраняться длительное время при комнатной температуре [7].

4. Исходный материал и скрытое изображение диамагнитны.<sup>1</sup> Это очень важное обстоятельство. Квант света ионизует один электрон. Поэтому если исходное состояние было диамагнитно, то конечное состояние, когда электрон (дырка) уходит из центра и захватывается ловушкой, должно было бы быть парамагнитным. Только в том случае, когда вскоре

<sup>1</sup> Центры ЭПР имеются в кристалле, но их мало ( $\approx 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) [8] и они не являются определяющими в фотопроцессах [9]. Возможно, сигналы ЭПР связаны с неконтролируемыми примесями с концентрацией  $\approx 10^{-4}$  ат. %.

после ионизации и захвата происходит спаривание электронов (дырок) и на центрах ионизации и на ловушках, скрытое изображение может быть диамагнитно. Следовательно, и фотоактивные дефекты и ловушки должны быть центрами, на которых электроны (дырки) не отталкиваются, а притягиваются друг к другу, образуя синглетное состояние. Такие образования в последнее десятилетие обнаружены во многих кристаллических и аморфных материалах и получили название биполярнов или центров с отрицательной энергией Хаббарда [10-12].

## 2. Гипотеза о природе собственных дефектов в $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

Наиболее распространенным собственным дефектом в кристаллах окислов являются вакансии. При отсутствии иона в узле решетки его заряд должен компенсироваться либо захватом электронов вакансией с образованием  $F$ -центров, либо изменением заряда катионов основной решетки, если они могут находиться в состояниях с разной степенью окисления. Причем если в кристалл входят металлы, образующие окислы с двумя зарядовыми состояниями (например,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ), то вакансии в таких кристаллах образуются легче и в больших количествах.

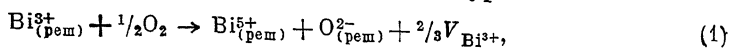
Фоточувствительные кристаллы  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  выращиваются на воздухе. Прямых измерений отклонений от стехиометрии в этих кристаллах в литературе найти не удалось, поэтому приходится пользоваться косвенными соображениями. Известно, что у висмута (как и у  $\text{Sb}$  и  $\text{As}$ ) существуют три окисла:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ . Из структурных исследований следует, что в  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  нет ионов  $\text{Bi}^{4+}$ , а имеются две подрешетки  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{5+}$  (аналогично в  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  и  $\text{As}_2\text{O}_4$ ) [13]. Известно также, что для окислов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , медленно охлажденных на воздухе, характерен дефицит металла [14]. Так, например, кубическая  $\gamma$ -фаза  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , на основе которой строится  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , имеет область гомогенности  $\text{Bi}_2\text{O}_{3,04} \div \text{Bi}_2\text{O}_{3,37}$  [14, 15]. Таким образом, можно предположить, что и у кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , выращенных на воздухе, основным дефектом являются вакансии в подрешетке висмута.<sup>2</sup> Следует отметить, что это может быть и не так для кристаллов, отожженных в вакууме или в восстановительной атмосфере, поскольку  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  довольно нестойкий окисел и может терять кислород [14]. Однако при последующем отжиге в кислороде восстановленные ранее образцы возвращаются стабильно в исходное состояние [4]. В дальнейшем мы будем обсуждать только свойства кристаллов, выращенных на воздухе, так как почти все экспериментальные данные относятся именно к таким образцам.<sup>3</sup>

В материале с избытком кислорода (или недостатком висмута, что одно и то же) избыточный отрицательный заряд в принципе может компенсироваться дырками. Но в том случае материал имел бы высокую электропроводность  $\rho$ . Экспериментально же наблюдается низкая ( $\rho_{\text{темн}} = 10^{12} \div 10^{15}$  Ом·см [17]). Следовательно, компенсирующий положительный заряд должен быть локализован. Учитывая отсутствие ЭПР-центров с большой концентрацией, соответствующей плечу примесного поглощения, а также химические свойства окислов висмута [13], мы приходим

<sup>2</sup> В литературе можно встретить точку зрения, что в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  имеется значительное количество вакансий кремния, и эта точка зрения обосновывается ссылкой на рентгеноструктурные данные по  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  [16]. Дело в том, что при обработке рентгенограмм для  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  было сделано допущение, что заполнение узлов германиевой подрешетки (только одной подрешетки) может отличаться от единицы. Для нее было получено значение фактора заполнения  $0.911 \pm 0.084$ . Вряд ли это может служить доказательством того, что в германиевой подрешетке действительно имеется довольно много вакансий, особенно если учесть, что термодинамически связь германий—кислород гораздо выгоднее, чем связь висмут—кислород.

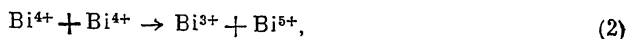
<sup>3</sup> В материалах со стехиометрическим недостатком кислорода могут образовываться  $F_2$ -центры — два электрона, локализованные на вакансии  $\text{O}^{2-}$ , которые, вообще говоря, во многом должны быть аналогичны центрам  $\text{Bi}^{5+}$  в материалах с избытком кислорода, как это будет видно из последующего изложения.

к выводу, что стехиометрический избыток кислорода в решетке может компенсироваться образованием ионов  $\text{Bi}^{5+}$  согласно уравнению



где  $V_{\text{Bi}^{3+}}$  — вакансия из-под  $\text{Bi}^{3+}$ .

В связи с образованием ионов  $\text{Bi}^{5+}$ , а не  $\text{Bi}^{4+}$  отметим, что для  $s$ -ионов характерна сильная тенденция к спариванию электронов. Например, в соединениях Ga, In и Tl, в которых ионам металла можно формально приписать состояние со степенью окисления  $2+$ , фактически имеются неэквивалентные ионы  $1+$  и  $3+$ . Аналогично в соединениях Sn и Pb ионы  $\text{Sn}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{3+}$  диспропорционируют на ионы с зарядовым состоянием  $2+$  и  $4+$ ; в соединениях Sb и As ионы  $\text{Sb}^{4+}$  и  $\text{As}^{4+}$  — на ионы с зарядом  $3+$  и  $5+$  [13]. Точно так же и ионы  $\text{Bi}^{4+}$  в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , даже если они и образуются, например, под действием света, будут неустойчивыми по отношению к реакции диспропорционирования



при которой образуются диамагнитные ионы с замкнутыми оболочками.

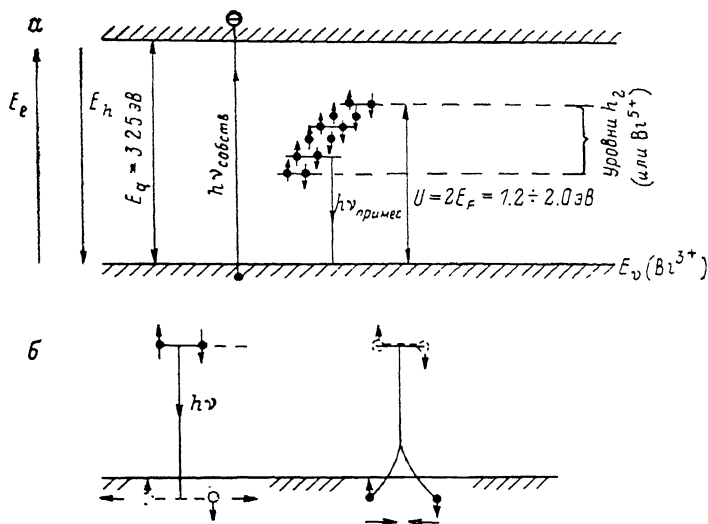


Схема энергетических уровней в  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  с показом собственного и примесного поглощения (а) и схематическое изображение процессов поглощения дырочным биполяроном, перехода его в возбужденное состояние и диссоциации на две дырки (слева); рекомбинации свободных дырок и локализации с образованием биполярона (справа) (б).

Чтобы реакция диспропорционирования была экзотермической, необходимо выполнение некоторых условий [12]. Во-первых, необходимо, чтобы разность между соответствующими потенциалами ионизации в вакууме  $U_{\text{вак}}$  была сравнительно невелика (обычно меньше 13—15 эВ). В нашем случае для реакции (2) имеем  $U_{\text{вак}} = I_5 - I_4 = 10.7$  эВ [18]. Во-вторых, нужно, чтобы окружение ионов имело достаточно высокую поляризуемость. У  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  имеем  $\epsilon_{\infty} = n^2 = 6.5$  и  $\epsilon_0 = 56$  [5]. В третьих, диспропорционирование облегчается, когда образуется ион со значительно меньшим радиусом, чем исходные ионы. В нашем случае  $R_{\text{Bi}^{3+}} = 1.20$ ,  $R_{\text{Bi}^{5+}} = 0.74$  Å [19], а радиус иона  $R_{\text{Bi}^{4+}}$ , видимо, должен быть ближе к  $R_{\text{Bi}^{3+}}$ , так как у  $\text{Bi}^{4+}$  есть один  $s$ -электрон.

Таким образом, можно констатировать, что в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  существуют благоприятные условия для диспропорционирования  $\text{Bi}^{4+}$ .

Однако  $\text{Bi}^{5+}$  можно рассматривать в зонной схеме (см. рисунок) как две дырки ( $2h$ ), локализованные на ионе  $\text{Bi}^{3+}$ , т. е. как дырочный биполярон ( $h_2$ ) [12, 20]. В идеальной решетке вследствие трансляционной симметрии биполяроны могут двигаться и участвовать в электропроводности.

Но так как перекрытие двухэлектронной волновой функции много меньше, чем одноэлектронной, а также вследствие очень сильного взаимодействия с решеткой, вероятность перескока биполярона с одного узла на другой должна быть очень мала, поэтому после образования биполярон быстро локализуется вблизи какого-нибудь дефекта кристалла (андерсоновская локализация) [21]. В нашем случае биполяроны могут предположительно локализоваться вблизи вакансий висмута или просто на каких-то неэквивалентных узлах висмута в сложной решетке  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ .

### 3. Обсуждение экспериментальных данных

Обудим предлагаемую гипотезу о том, что основным дефектом в кристалле являются центры  $\text{Bi}^{5+}$  в подрешетке  $\text{Bi}^{3+}$ , в свете имеющихся экспериментальных данных.

а) Электрические свойства  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Темновое сопротивление при комнатной температуре кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , выращенных на воздухе, получается порядка  $\approx 10^{12} \div 10^{15}$  Ом·см [2, 17, 22]. Сопротивление уменьшается при увеличении температуры по активационному закону с энергией активации  $\sim 0.85 \div 1.15$  эВ [22]. Положив подвижность носителей тока равной  $0.1 - 1.0$  см<sup>2</sup>/В·с, которая является типичной для окислов, мы получаем, что при комнатной температуре концентрация носителей  $n \approx 10^5 \div 10^8$  см<sup>-3</sup>. Отсюда следует, что уровень Ферми находится от края разрешенной зоны на  $0.8 - 0.9$  эВ. Чтобы установить знак темновых носителей и точнее определить положение уровня Ферми, мы произвели измерения термоэдс  $\alpha$ . У всех образцов, выращенных на воздухе, термоэдс имела дырочный характер.<sup>4</sup> К сожалению, по причине сильных гистерезисных явлений измерить величину термоэдс при комнатной температуре не удалось. Значение  $\alpha = 2 \div 3$  мкВ/град мы получили при  $T \approx 430$  К. Отсюда по обычным формулам получаем, что уровень Ферми лежит выше края валентной зоны на  $0.7 - 1.0$  эВ, что удовлетворительно согласуется с оценками по величине и энергии активации сопротивления.

Перейдем теперь к оценке величины  $U$  (см. рисунок). Вероятность того, что на узле висмута имеются две дырки

$$f_{h_2} = 1 \left[ 1 + e^{\frac{2(E_F - \langle U/2 \rangle)}{kT}} \right]. \quad (3)$$

Положение уровня Ферми  $E_F$  определяется из условия нейтральности

$$2N_{\text{Bi}^{3+}} \left[ 1 + e^{\frac{2(E_F - \langle U/2 \rangle)}{kT}} \right] = 3[V_{\text{Bi}^{3+}}] + n_h + n_e + \sum z_i N_i, \quad (4)$$

где  $N_{\text{Bi}^{3+}}$  — концентрация узлов подрешетки висмута,  $[V_{\text{Bi}^{3+}}]$  — концентрация вакансий висмута,  $n_h$  — концентрация дырок в валентной зоне,  $n_e$  — концентрация электронов,  $N_i$  — концентрация других ионизованных центров,  $z_i$  — их заряд.

Из (4) следует, что если концентрация вакансий велика, то

$$E_F = \left\langle \frac{U}{2} \right\rangle + \frac{1}{2} kT \ln \frac{2N_{\text{Bi}^{3+}}}{3[V_{\text{Bi}^{3+}}]}. \quad (5)$$

Из (5) видно, что если концентрация вакансий порядка  $0.01 - 0.1$  % ( $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>), то  $U \approx (2E_F - 7kT)$ , т. е. биполяронные уровни лежат на  $1.2 - 1.8$  эВ выше края валентной зоны. При этом в соответствии с формулой (5) должна наблюдаться стабилизация уровня Ферми (пиннинг) по отношению к другим примесям и дефектам при легировании, пока их концентрация  $N_i$  меньше концентрации вакансий висмута, что также соответствует экспериментам по легированию [23]. Однако при введении в расплав

<sup>4</sup> Дырочный характер темновой проводимости согласуется с данными работ [8, 17].

довольно большого количества тугоплавких окислов ( $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ...) примесное фотопоглощение уменьшается. Это можно объяснить тем, что ионы  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  с ионным радиусом, близким к  $R_{Bi^{3+}}$ , занимают в первую очередь вакантные катионные узлы в  $Bi_{12}SiO_{20}$  и концентрация  $Bi^{5+}$  при этом уменьшается.

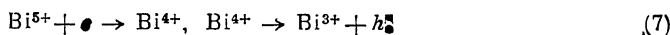
б) Фотоэлектрические свойства  $Bi_{12}SiO_{20}$ . Под действием излучения биполярон  $h_2$  может переходить в возбужденное состояние и затем с какой-то вероятностью диссоциировать (см. рисунок) на две дырки



Таким образом, при примесном поглощении света биполяроном могут образоваться два носителя на один поглощенный квант. Может быть, этим отчасти объясняется высокий квантовый выход, наблюдаемый далеко за краем собственного поглощения (квантовый выход равен 0.7 при  $\lambda = 514.5$  нм) [17].

Длинноволновый край примесной фотопроводимости должен соответствовать энергии диссоциации биполярона ( $h\nu_{\text{примес}} \simeq U$ ). При этом, однако надо иметь в виду, что в реальном кристалле биполяронные уровни должны иметь какой-то разброс по энергии (см. рисунок). Больше того, за счет взаимодействия с решеткой они должны быть уширены и вследствие принципа Франка—Кондона  $h\nu$  должно быть больше  $U_{\text{термич}}$ . Экспериментально получено, что длинноволновая граница фотопроводимости лежит при  $h\nu \simeq 1.2$  эВ, что не противоречит ранее сделанным оценкам  $U$ .

В области собственного поглощения преобладает электронная проводимость [6]. Ловушками для электронов могут быть также центры  $Bi^{5+}$ . При этом можно себе представить, что электроны сначала захватываются дальним кулоновским полем ионов  $Bi^{5+}$ , а затем рекомбинируют



Экспериментально наблюдается [6] линейная зависимость фотопроводимости от интенсивности освещения в собственной области, что вполне согласуется с предлагаемой моделью (формула (7)).

В области примесного поглощения фотопроводимость пропорциональна интенсивности [6] освещения в степени, близкой к 1/2 ( $\sim 0.55$ ). Это можно объяснить биполяронным механизмом рекомбинации дырок: вследствие отрицательной энергии Хаббарда дырки притягиваются друг к другу, образуется биполярон, сначала, по-видимому, довольно большой. Затем радиус биполярона уменьшается, выделяющаяся энергия передается решетке, пока не образуется нормальный  $Bi^{5+}$ -центр ( $Bi^{3+} + 2h \rightarrow Bi^{5+}$ ).

Если фотоносители рекомбинируют не в том месте, где они образовались, то образуется скрытое изображение. В том месте, откуда дырки ушли, образуется избыток  $Bi^{3+}$ , а в том месте, куда они пришли, — избыток  $Bi^{5+}$  по сравнению с концентрацией вакансий  $Bi^{3+}$ . Таким образом, возникает внутреннее электрическое поле. Биполяронное скрытое изображение при этом диамагнитно, что соответствует эксперименту. Оно устойчиво, так как для освобождения захваченных носителей нужна довольно большая энергия  $U$ .<sup>5</sup> Время жизни биполярона относительно диссоциации на две дырки можно оценить по формуле

$$\tau = \tau_0 \bullet^{U/kT}, \quad (8)$$

где  $\tau_0$  должно быть порядка периода колебаний оптических фононов или порядка  $\hbar/kT$ . В обоих случаях получаем  $\tau_0 \simeq 10^{-13}$  с. Если подставить в (8) значения для  $U$  из сопротивления или термоэдс ( $U > 1.2$  эВ), то получаем для  $\tau > 10^7$  с при 300 К. Из этого следует, что при комнатной температуре скрытое изображение должно быть устойчиво и для стирания изображения нужно равномерно засветить образец.

<sup>5</sup> В случае компенсированного полупроводника с одноэлектронными центрами энергия ионизации приблизительно равна  $E_F$ , в случае же биполяронных центров  $U \simeq 2E_F$ , поэтому биполяронное скрытое изображение более устойчиво.

Список литературы

- [1] Петров М. П., Степанов С. И., Хоменко А. В. Фоточувствительные электрооптические среды в голографии и оптической обработке информации. Л.: Наука, 1983. 269 с.
- [2] Hou S. L., Lauer R. B., Aldrich R. E. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. N 6. P. 2652—2658.
- [3] Douglas G. G., Zitter R. N. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 4. P. 2133—2141.
- [4] Гудаев О. А., Гусев В. А. // Препринт № 248. Новосибирск, 1984; Гусев В. А., Детиненко В. А., Пауль Э. Э. // Препринт № 239. Новосибирск, 1986.
- [5] Günter P. // Physics Reports. 1982. V. 93. N 4. P. 199—299.
- [6] Aldrich R. E., Hou S. L., Harvill M. L. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. N 1. P. 493—494.
- [7] Астратов В. Н., Ильинский А. В., Мельников М. Б. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 7. С. 2163—2168.
- [8] Елисеев А. П., Надолинный В. А., Гусев В. А. // Тез. докл. Междунар. конф. «Дефекты в диэлектрических кристаллах». Рига, 1981. С. 345—346.
- [9] Гудаев О. А., Гусев В. А., Детиненко В. А., Елисеев А. Н., Малиновский В. К. // Автометрия. 1981. № 5. С. 38—47.
- [10] Anderson P. V. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. N 15. P. 953—955.
- [11] Watkins G. D., Troxell G. R. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. N 9. P. 593—596.
- [12] Драккин И. А., Мойжес Б. Я. // ФТП. 1981. Т. 15. № 4. С. 625—648.
- [13] Реми Г. Курс неорганической химии / Пер. с нем. под ред. А. В. Новоселовой. М.: Мир, 1974. 836 с.
- [14] Фомченков Л. П., Майер А. А., Грачева Н. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1974. Т. 10. № 11. С. 2020—2023.
- [15] Graig D. C., Stephenson N. C. // J. Sol. St. Chem. 1975. V. 15. N 1. P. 1—11.
- [16] Abrahams S. C., Jamieson P. B., Bernstein J. D. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47, N 10. P. 4034—4041.
- [17] Peltier M., Micheron F. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N 9. P. 3683—3690.
- [18] Справочник химика. Т. 1. Л.: ГХИ, 1962. 327 с.
- [19] Современная кристаллография. Т. 2. / Под ред. В. К. Вайнштейна. М.: Наука, 1979. 359 с.
- [20] Festkörperprobleme. Bd 24 / Ed. Grosse, Vieweg. Braunschweig, 1984. 310 p.
- [21] Эфрос А. Л. // УФН. 1978. Т. 126. № 1. С. 41—65.
- [22] Ермаков М. Г., Хомич А. В., Перов И. А., Куча В. В. // Микроэлектроника. 1982. Т. 11. № 5. С. 424—429.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
9 марта 1989 г.