

УДК 535.215.4/6 : 548.1.021

ОПТИЧЕСКАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ГЛУБОКИХ ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ В ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА

Н. И. Кацавец, И. Е. Кудрик, Е. И. Леонов

Путем анализа кривых релаксации фототока в структуре металл—диэлектрик—силленит—диэлектрик—металл исследованы процессы оптической перезарядки глубоких примесных состояний (ГПС) в запрещенной зоне нелегированных и легированных монокристаллов со структурой силленита. В приближении двухуровневой энергетической модели рассчитаны характеристики ГПС: концентрации, сечения фотоионизации их светом из сине-зеленой и красной областей спектра, а также сечения захвата ими свободного электрона.

В ряде работ [1-4], посвященных исследованию фотоэлектрических (ФЭ) свойств высокоомных фотопроводящих монокристаллов со структурой силленита (силленитов) $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_{12}SiO_{20}$, отмечаются явления гашения и стимуляции фотопроводимости (ФП) излучением из красной и сине-зеленой областей спектра соответственно. Авторы этих работ объясняют явления гашения и стимуляции ФП изменением времени жизни неравновесных электронов в зоне проводимости, которое в свою очередь обусловлено процессами оптической перезарядки глубоких примесных состояний (ГПС) в запрещенной зоне таких кристаллов. Однако экспериментальные исследования этих процессов и расчет параметров ГПС традиционными для полупроводников методиками (возбуждение ФП и исследование релаксации фототока (ФТ) в структуре металл—полупроводник—металл) связаны с серьезными трудностями, поскольку в силленитах наряду с объемными релаксациями ФП наблюдаются также релаксации ФТ, обусловленные инжекционными свойствами контактов [5, 6].

В настоящей работе с помощью методики, основанной на анализе кривых релаксации ФТ в структуре металл—диэлектрик—полупроводник—диэлектрик—металл (МДПДМ) [7], исключающей влияние приэлектродных явлений, проведены детальные исследования процессов оптической перезарядки ГПС в запрещенной зоне нелегированных и легированных силленитов. На основе экспериментальных результатов в приближении двухуровневой энергетической модели произведен расчет концентраций, сечений фотоионизации и захвата свободного электрона ГПС.

Методика проведения измерений

Эксперименты проводились при комнатной температуре на монокристаллических пластинах германата ($Bi_{12}GeO_{20}$) и силиката ($Bi_{12}SiO_{20}$) висмута, вырезанных перпендикулярно кристаллографическим направлениям (100) и (110) толщиной 1000 мкм. Легирование производилось добавлением окислов алюминия (Al_2O_3) или кальция (CaO) в шихту при выращивании кристаллов. В качестве диэлектриков использовалась слюда толщиной 30 мкм с напыленными на нее прозрачными электродами из In_2O_3 ;

Алгоритм проведения экспериментов по исследованию процессов оптической перезарядки ГПС включал в себя следующие процедуры.

1. Сначала проводилось экспонирование закороченной МДПДМ структуры светом из красной области спектра с $\lambda=6764 \text{ \AA}$ (криптоновый лазер) в течение промежутка времени, равного 120 с.

2. Затем с целью термического опустошения мелких примесных уровней, расположенных на глубине $E_t < 0.7 \text{ эВ}$ от дна зоны проводимости, структура выдерживалась в темноте в течение 60 с.

3. После этого вновь проводилось ее облучение светом, но уже из сине-зеленой области спектра ($\lambda=4762 \text{ \AA}$, аргоновый лазер) интенсивностью I_c в течение времени $t_{\text{возб}}$ (производилась перезарядка ГПС).

4. Далее подавалось постоянное электрическое напряжение, включался зондирующий свет, возбуждающий ФП, и производилась регистрация кривой релаксации ФТ. В качестве зондирующего света использовалось излучение лампы накаливания КГМ-100, прошедшее через монохроматор МДР-23 ($\lambda_1=700$, $\lambda_2=480 \text{ нм}$), интенсивность которого была более чем на два порядка ниже интенсивности предварительного фотовозбуждения. Регистрация кривой релаксации ФТ осуществлялась многоканальным анализатором импульсов NTA-1024. С помощью микро-ЭВМ EMG-666/B по формуле [7]

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{2\tau} \left(2 + \frac{\epsilon_d L}{\epsilon d} \right)$$

(ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость; ϵ , L и ϵ_d , d — диэлектрические проницаемости и толщины кристалла и диэлектрического слоя соответственно; τ — характерное время релаксации ФТ; σ — удельная электропроводность) рассчитывалась абсолютная величина удельной электропроводности силленита на свету.

5. После обработки кривой релаксации ФТ указанные выше процедуры повторялись, причем время фотовозбуждения структуры светом из сине-зеленой области спектра $t_{\text{возб}}$ увеличивалось на Δt .

6. При выходе σ на стационарное значение предварительное экспонирование МДПДМ структуры производилось уже светом из сине-зеленой области спектра ($\lambda=4762 \text{ \AA}$), а перезарядка ГПС светом из красной области спектра интенсивностью I_k .

Для снятия спектральных зависимостей величины удельной электропроводности силленитов алгоритм проведения экспериментов несколько видоизменялся. Предварительное облучение МДПДМ структуры перед каждым измерением σ осуществлялось светом из сине-зеленой области спектра, а варьируемым параметром была длина волны зондирующего излучения λ .

В процессе проведения эксперимента работой электромеханических затворов и реле, а также синхронизацией функциональных элементов установки управлял программатор «Время—команда» ПВК 15×20 М, который обеспечивал стабильность длительности временных интервалов с точностью 1 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На спектральных зависимостях (рис. 1) удельной электропроводности монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (1) и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (2), кроме максимума в области края фундаментального поглощения, наблюдаются «плечо» в спектральной области $\lambda=440 \div 520 \text{ нм}$ и менее выраженный максимум в области $\lambda=700 \div 720 \text{ нм}$, который исчезает после фотовозбуждения образца светом из красной области спектра, что согласуется с результатами работ [1, 4].

Кривые кинетики изменения удельной электропроводности монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ на свету (как типичные для всех исследованных в настоящей работе силленитов) в спектральных областях $\lambda=480$ (а) и 700 нм (б) в зависимости от длительности их фотовозбуждения $t_{\text{возб}}$ показаны на рис. 2. Видно, что перезарядка ГПС светом из сине-зеленой области спектра приводит к увеличению ФП более чем на порядок во всем спектральном диапазоне его фоточувствительности (как в красной, так и в синей области спектра). Величина прироста ФП не зависит от интенсивности и длины волны излучения, осуществляющего перезарядку ГПС в спектральном диапазоне 450—520 нм (рис. 3). В свою очередь пе-

перезарядка ГПС светом из красной области спектра после предварительного фотовозбуждения кристалла синим светом приводит к неэкспоненциальному гашению ФП во всей области спектра фоточувствительности кристалла. Стимулирование и гашение ФП в диапазоне интенсивностей 10^{-5} — 10^{-1} Вт/см² удовлетворяет закону взаимозаместимости, т. е. зависит только от экспозиции предварительного фотовозбуждения, равной $I_{c,kt_{\text{возб}}}$.

Эти результаты могут быть объяснены в рамках двухуровневой энергетической модели (рис. 4) состоящей из энергетических состояний, расположенных на глубине 2.6—2.8 эВ (уровни *A*) и 1.8 эВ (уровни *B*) от дна зоны проводимости. Положение этих уровней в запрещенной зоне определено из вида спектров возбуждения ФП (рис. 1). В состоянии термодинамического равновесия уровни *A* заполнены электронами, уровни *B* опустошены, о чем свидетельствует тот факт, что нагрев образцов до температуры 750 К, также как и подсветка красным светом, приводит к уменьшению их фоточувствительности в красной области спектра ($\lambda > 600$ нм) на два порядка. Напротив, возбуждение образцов светом из синей области спектра приводит к заполнению электронами уровней *B*, и, как следствие, к увеличению ФП силленитов во всем спектральном диапазоне их фоточувствительности.

Рассмотрим кинетику оптической перезарядки ГПС типа *A* и *B*, приводящей к этим эффектам.

Для двухуровневой энергетической модели и монополярной электронной проводимости переходный процесс установления генерационно-рекомбинационного равновесия описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$dn/dt = k_1(N_1 - p_1) + k_2n_2 - \beta n \times (N_2 - n_2) - \alpha n p_1, \quad (1)$$

$$dn_2/dt = -k_2n_2 + \beta n(N_2 - n_2), \quad (2)$$

$$dp_1/dt = k_1(N_1 - p_1) - \alpha n p_1, \quad (3), (4)$$

$$p_1 = n_2 + n,$$

где n , n_2 — концентрации электронов в зоне проводимости и на уровнях *B*; p_1 — концентрация дырок на уровнях *A*; N_1 , N_2 — концентрации уровней *A* и *B*; α_1 , β — вероятности захвата электронов на уровни *A* и *B*; k_1 , k_2 — ве-

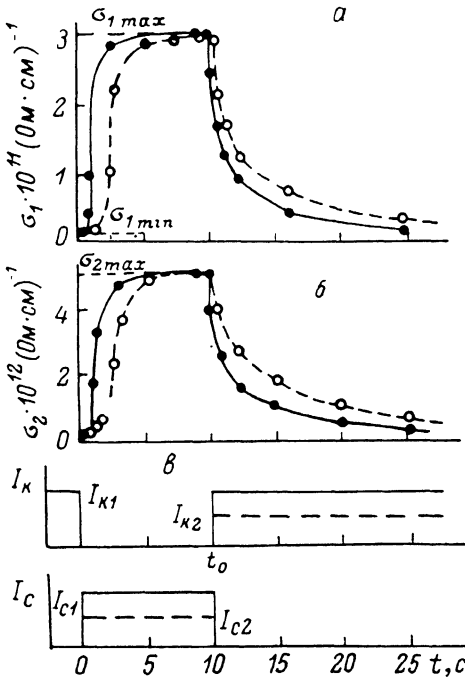


Рис. 2. Временные зависимости ФП монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ при возбуждении светом с $\lambda = 480$ нм, $I = 1.2 \cdot 10^{-5}$ Вт/см² (а) и $\lambda = 700$ нм, $I = 1.3 \cdot 10^{-4}$ Вт/см² (б) и подсветке синим ($\lambda = 476.2$ нм) и красным ($\lambda = 676.4$ нм) светом с интенсивностью $I_{c1} = 2I_{c2} = 2 \cdot 10^{-4}$, $I_{k1} = 2I_{k2} = 4 \cdot 10^{-4}$ Вт/см² (в).

роятности выброса электрона в зону проводимости с уровней *A* и *B* соответственно.

Система уравнений (1)—(4) не имеет аналитического решения. Однако в [8] было предложено ее решение в квазистационарном приближении, когда

$$n \ll n_2, \quad dn/dt \ll dn_2/dt. \quad (5)$$

При этом необходимым и достаточным условием решения системы (1)–(4) в таком приближении является выполнение закона взаимозаменяемости, что представляется правомерным по отношению к процессам перезарядки ГПС в запрещенной зоне силленитов в исследованном диапазоне интенсивностей фотовозбуждения.

Решение системы (1)–(4) в случае фотовозбуждения силленитов коротковолновым светом с $\lambda=450\div 520$ нм ($k_1 \neq 0$, $k_2 \neq 0$, $p_1(0)=n_2(0)=0$) имеет вид [9]

$$\frac{(M_2 - n_2)^{b/a}}{M_1 - n_2} = \frac{(M_2)^{b/a}}{M_1} \exp\left(-\frac{k_1\gamma - k_2}{a} t\right), \quad (6)$$

$$M_{1,2} = \frac{k_1\gamma(N_1 + N_2) \pm \sqrt{k_1^2\gamma(N_1 + N_2)^2 - 4k_1\gamma N_1 N_2 (k_1\gamma - k_2)}}{2(k_1\gamma - k_2)},$$

где

$$a = \frac{\gamma N_2 + M_1(1 - \gamma)}{M_1 - M_2}, \quad b = \frac{\gamma N_2 + M_2(1 - \gamma)}{M_1 - M_2}, \quad \gamma = \frac{\beta}{\alpha}.$$

Видно, что это решение описывает эффект насыщения, причем концентрация электронов в насыщении на уровнях B (M_2) в общем случае не равна концентра-

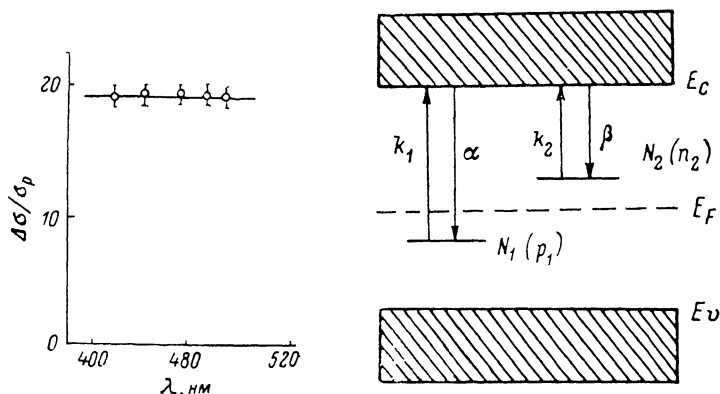


Рис. 3. Зависимость прироста ФП при возбуждении светом с $\lambda=700$ нм от длины волны подсветки монокристаллов $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

Рис. 4. Двухуровневая энергетическая модель.

ции этих уровней (N_2) и определяется концентрацией ГПС, а также отношением их сечений фотоионизации и захвата свободных электронов. Очевидно, что отношение сечений фотоионизации ГПС типа A и B должно зависеть от энергии кванта света. Однако, как оказалось, прискор величина удельной электропроводности на свету, а следовательно, и заселенность уровней B в насыщении не зависит от длины волны света, производящего перезарядку ГПС в диапазоне $\lambda=450\div 520$ нм (рис. 3). Это может иметь место только если $N_1 \gg N_2$ либо $k_1 \gg k_2$. В любом из этих случаев концентрация электронов на уровнях B в насыщении равна концентрации этих уровней ($M_2=N_2$), т. е. фотовозбуждение силленитов светом из сине-зеленой области спектра независимо от длины волны приводит к полному заполнению уровней B электронами.

При фотовозбуждении силленитов светом из красной области спектра ($k_1=0$, $k_2 \neq 0$, $n_2(t_0)=N_2$) концентрация электронов на уровнях B неэкспоненциально уменьшается до нуля [9], согласно выражению

$$k_2 t = (1 - \gamma) \ln \frac{N_2}{N_1} + \gamma N_2 \left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{N_2} \right). \quad (7)$$

Кроме того, следует заметить, что в процессе оптической перезарядки ГПС концентрация электронов на уровнях A остается практически постоянной, поскольку из вида спектров возбуждения ФП (рис. 1) можно сделать вывод,

что концентрация уровней типа A намного превышает концентрацию уровней типа B ($N_1 \gg N_2$).

Исходя из этих положений, на основании общего выражения для концентрации электронов в зоне проводимости в квазистационарном приближении

$$n = (k_2 n_2 + k_1 (N_1 - n_2)) / (\alpha n_2 + \beta (N_2 - n_2)) \quad (8)$$

можно определить эту величину при возбуждении ФП светом из красной области в насыщении после фотовозбуждения образца светом из сине-зеленой области спектра

$$n = k_2 / \alpha, \quad (9)$$

В пренебрежении тепловой генерацией электронов с уровнями B при комнатной температуре

$$n = \gamma_2 I_2 / \alpha, \quad (10)$$

где γ_2 — сечение фотоионизации уровня B ; I_2 — интенсивность возбуждения ФП красным светом.

Поскольку концентрация электронов в монополярном полупроводнике связана с величиной удельной электропроводности выражением $\sigma = q n \mu$ (где q — заряд электрона, μ — его дрейфовая подвижность), а $\alpha = S_1 v_T$ (где S_1 — сечение захвата электрона уровнем A , v_T — тепловая скорость электрона в зоне проводимости), то сечение захвата электрона уровнем A будет определяться выражением

$$S_1 = \gamma_2 I_2 q \mu / \sigma_{2\max} v_T. \quad (11)$$

С другой стороны, концентрация электронов в зоне проводимости при возбуждении ФП при тех же условиях светом из синей области спектра ($\lambda = 480$ нм) определяется выражением

$$n = \gamma_1 I_1 N_1 / S_1 v_T N_2, \quad (12)$$

откуда

$$S_1 = \frac{\gamma_1 I_1 q \mu}{\sigma_{1\max} v_T} \frac{N_1}{N_2}. \quad (13)$$

Приравнивая правые части выражений (11) и (13), можно вычислить концентрацию электронов на уровнях A (γ_1 , γ_2 и N_2 измерены по методике, описанной в [10])

$$N_1 = \frac{\sigma_{1\max}}{\sigma_{2\max}} \frac{\gamma_2 I_2}{\gamma_1 I_1} N_2. \quad (14)$$

В свою очередь из выражения (11) или (13), зная $v_T = 10^5$ см/с [11], можно определить сечение захвата электрона уровнем A . Аналогично концентрация электронов в зоне проводимости при возбуждении ФП светом с $\lambda = 480$ нм после фотовозбуждения образца светом из красной области спектра

$$n = k_1 N_1 / \beta N_2. \quad (15)$$

Отсюда, зная все остальные величины, можно определить сечение захвата электрона уровнем B

$$S_2 = \frac{\gamma_1 I_1 q \mu}{\sigma_{1\min} v_T} \frac{N_1}{N_2}. \quad (16)$$

В таблице приведены результаты расчета микропараметров ГПС для $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, легированного Ca и Al , а также величины коэффициентов оптического поглощения для длин волн $\lambda = 6764$ и 4762 Å, определенные из выражения

$$\alpha(\lambda) = \gamma_i(\lambda) N_i.$$

Из этой таблицы видно, что сечения фотоионизации ГПС типа A квантами синего света в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ близки по величине и практи-

	$N_1 \cdot 10^{-16}$ CM^{-3}	$N_2 \cdot 10^{-16}$ CM^{-3}	$\gamma_1 \cdot 10^{18}$ CM^2	$\gamma_2 \cdot 10^{18}$ CM^2	$S_1 \cdot 10^{17}$ CM^2	$S_2 \cdot 10^{16}$ CM^2	α (4762 Å) CM^{-1}	$\alpha_{\text{вк}}(4762 \text{ Å})$ CM^{-1}	α (6764 Å) CM^{-1}
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	4.0	1.2	0.9	4.5	1.3	2.7	3.6	4	0.05
$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$	6.0	1.2	1.0	5.5	2.0	4.8	6.0	6	0.06
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} : \text{Ca}$ (0.1 вес.%)	2.6	1.2	1.2	5.0	1.4	2.6	3.1	2	0.06
$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} : \text{Al}$ (0.1 вес.%)	2.8	18.0	0.9	5.0	1.1	1.1	2.5	2	0.90

чески не зависят от легирующих примесей, а их концентрация несколько ниже результатов рентгенографических исследований концентрации вакансий тяжелого элемента (Ge, Si) в кристаллической решетке [12], обычно связываемых с примесным поглощением света в сине-зеленой области спектра. По-видимому, это объясняется частичной компенсацией ГПС типа А акцепторными уровнями, расположенными ближе к потолку валентной зоны и косвенно подтверждается тем, что введение акцепторных уровней посредством легирования Al или Ca уменьшает концентрацию ГПС типа А, заполненных электронами (см. таблицу).

Хорошее согласие рассчитанной величины коэффициента оптического поглощения света в сине-зеленой области спектра с экспериментально измеренной является дополнительным подтверждением достоверности использованной методики измерения и расчета характеристик ГПС в силленитах.

Концентрации ГПС типа В в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ также близки по величине. Существенно увеличить концентрацию таких состояний можно посредством легирования алюминием, что в свою очередь приводит к возрастанию коэффициента поглощения света такими кристаллами в красной области спектра. Легирование Са, уменьшая концентрацию ГПС типа А, заполненных электронами, практически не влияет на концентрацию ГПС типа В.

Таким образом, можно 1. Посредством анализа релаксационных процессов удельной электропроводности силленитов на свету при оптической перезарядке ГПС в запрещенной зоне таких кристаллов определены концентрации ГПС и их характеристики.

2. Показана принципиальная возможность целенаправленного управления посредством легирования концентрацией ГПС в запрещенной зоне таких кристаллов, а следовательно, видом спектральных характеристик оптического поглощения и ФП.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В. М. Орлову за предоставленные кристаллы.

Литература

- [1] Douglas G. G., Litter R. N. IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, 1967, v. SU-14, p. 252—256.
- [2] Волосов А. Я., Костюк В. Х., Кудзин А. Ю. ФТТ, 1981, т. 23, № 7, с. 2187—2189.
- [3] Камшилин А. А., Петров М. П. ФТТ, 1981, т. 23, № 10, с. 3110—3116.
- [4] Гудаев О. Л., Гусев В. А., Деменко С. И. Автометрия, 1983, № 1, с. 44—50.
- [5] Кацавец Н. И., Леонов Е. И., Шадрин Е. Б., Щербаков А. Г. ЖТФ, 1984, т. 54, № 3, с. 589—594.
- [6] Брыксин В. В., Коровин Л. И., Маразонов В. И., Хоменко А. В. Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, № 7, с. 385—390.
- [7] Константинов О. В., Мезрин О. А., Кацавец Н. И., Леонов Е. И. ФТТ, 1983, т. 25, № 12, с. 3648—3654.
- [8] Адирович Э. И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. М.: Гостехиздат, 1951, с. 255.
- [9] Фридкин В. М. Физические основы электрофотографического процесса. Л.: Энергия, 1966, с. 288.
- [10] Кацавец Н. И., Кудрик И. Е., Леонов Е. И. ЖТФ, 1985, т. 55, № 12, с. 2372—2376.
- [11] Lauer R. B. J. Appl. Phys., 1974, N 4, p. 1794—1797.
- [12] Abrahams S. A., Jamieson R. B., Bernstein I. L. J. Cryst. Growth, 1967, N 1, p. 37—40.