

## Термооптическое исследование примесных центров в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , легированных Cu

© Т.В. Панченко

Днепропетровский государственный университет,  
320625 Днепропетровск, Украина

(Поступила в Редакцию 18 декабря 1997 г.)

В диапазоне энергий фотона 1.36–3.46 eV в области температур 85–700 К исследованы температурные зависимости оптического поглощения кристаллов  $\text{BSO}:\text{Cu}$ . Они анализируются для энергетической модели частично компенсированного полупроводника  $p$ -типа с учетом температурной зависимости концентрации мелких и глубоких ионизированных акцепторов.

Среди легирующих ионов, изменяющих свойства кристаллов силленитов  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}(\text{BSO})$  и  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}(\text{BGO})$  в практически полезном направлении, выделяются ионы меди. Обуславливая заметное усиление фоторефрактивного и фотохромного эффектов, они позволяют оптимизировать параметры устройств оптической обработки информации [1–6], в частности, для записи голограмм в ИК-диапазоне [1].

Спектральные особенности стационарного и фотоиндуцированного оптического поглощения, естественно и магнитного циркулярного дихроизма кристаллов  $\text{BSO}$  и  $\text{BGO}$ , легированных медью ( $\text{BSO}:\text{Cu}$  и  $\text{BGO}:\text{Cu}$  соответственно), связывают с  $d-d$ -электронными переходами в ионах  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ , замещающих как ионы  $\text{Bi}^{3+}$  в октаэдрах, так и ионы  $\text{Si}^{4+}$  ( $\text{Ge}^{4+}$ ) в тетраэдрах кристаллической решетки [5–9]. С другой стороны, эффекты температурной активации и гашения фотопроводимости описываются в рамках многоцентровой модели рекомбинации, контролируемой переходами типа локальный уровень–разрешенная зона, при этом ионы Cu обуславливают появление уровней прилипания, быстрой и медленной рекомбинации [10].

Образование локальных уровней в запрещенной зоне является следствием гибридизации  $t_{2-}$  и/или  $e$ -электронных состояний, на которые расщепляются  $d$ -уровни ионов Cu в поле лигандов, с зонными состояниями. Принимая во внимание многозарядность и варианты локализации Cu в кристаллической решетке, естественно полагать, что структура локальных состояний запрещенной зоны кристаллов  $\text{BSO}:\text{Cu}$  ( $\text{BGO}:\text{Cu}$ ) сложна. Ее исследование и определение относительной значимости электронных переходов различного типа в формировании спектра оптического поглощения представляют определенный интерес, поскольку на процессах перераспределения носителей заряда между локальными уровнями базируются представления о механизмах оптической обработки информации [11]. Полезную информацию в этом плане могут дать температурные зависимости поглощения [12], их исследование для кристаллов  $\text{BSO}:\text{Cu}$  явилось целью настоящей работы.

### 1. Эксперимент

Номинально чистые и легированные медью кристаллы  $\text{BSO}$  были выращены методом Чохральского. Содержание меди в кристаллах составляло 0.02 wt.%. Образцы изготавливались в виде полированных пластин размером  $10 \times 10 \text{ mm}$  и толщиной  $d = 0.1-6 \text{ mm}$ , вырезанных в плоскости (001). Они помещались в кристаллодержатель азотного криостата. Быстрое ( $\sim 20 \text{ min}$ ) охлаждение образцов до  $\sim 85 \text{ K}$  перед началом измерений обуславливало термодинамически неравновесное распределение электронов на локальных уровнях запрещенной зоны.

Спектры оптического пропускания  $t(E)$  измерялись на спектрофотометре "Спекорд М40" в диапазоне энергий фотонов  $E = 1.36-3.46 \text{ eV}$ . Температура изменялась в области  $T = 85-700 \text{ K}$  с шагом 5–10 К и стабилизировалась с точностью примерно  $\pm 1 \text{ K}$ . Эффективная скорость нагревания  $b$  составляла  $\sim 0.02 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Спектры поглощения  $\alpha(E)$  рассчитывались из соотношения [11]

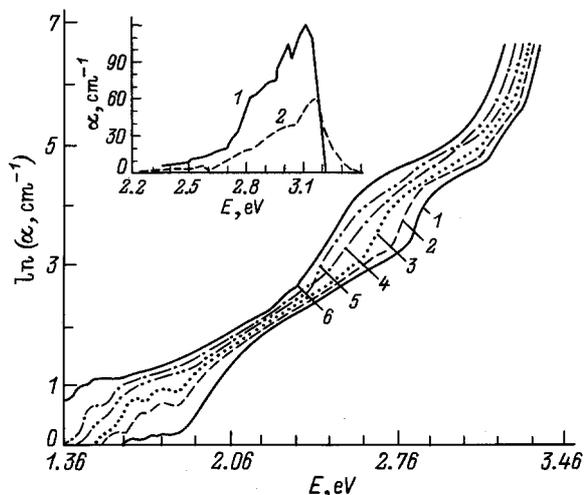
$$t = \left\{ (1 - R)^2 \alpha \lambda (4\pi n)^{-2} \right\} / \left\{ \exp(\alpha d) - R^2 \exp(-2\alpha d) \right\}, \quad (1)$$

где  $n(E)$  — коэффициент преломления,  $\lambda$  — длина волны,  $R(E)$  — коэффициент отражения. Зависимости  $n(E)$  измерялись в диапазоне  $E = 1.36-3.0 \text{ eV}$  на призмах с преломляющим углом  $15^\circ$  с помощью гониометра ГС-5. Для диапазона  $E = 3.0-3.5 \text{ eV}$  были использованы данные [12].

В области  $T = 85-300 \text{ K}$  были измерены также температурные зависимости интенсивности интегральной люминесценции видимого диапазона  $I(T)$ .

### 2. Результаты и обсуждение

Семейство зависимостей  $\alpha(E, T)$  свидетельствует об увеличении поглощения с ростом температуры во всем исследованном спектральном диапазоне, однако характер влияния температуры на величину  $\alpha$  различен в



**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов BSO:Cu при  $T = 91$  (1), 123 (2), 163 (3), 253 (4), 293 (5) и 373 К (6). На вставке — полосы прикрасового примесного поглощения кристаллов BSO:Cu (1) и BSO (2).

областях: A (1.4–1.8 eV) — примесного поглощения, интенсивность которого определяется концентрацией меди [5–9], B (2.2–2.8 eV) — плеча поглощения, в основном обусловленного собственными дефектами [13,14], C (2.8–3.4 eV), примыкающей к краю фундаментальной полосы поглощения кристаллов BSO и BGO [15–17] (рис. 1).

В С-области выполняется спектральное правило Урбаха  $\alpha(E) = \alpha_0 \exp[\chi(E - E_0)]$ , но зависимости  $\ln \alpha = f(E)$  имеют излом. Можно выделить два семейства фрагментов этих зависимостей, сходящихся в точке с координатами  $\alpha_{01} = 1.44 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{01} = 3.49 \text{ eV}$  и  $\alpha_{02} = 1.34 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{02} = 3.49 \text{ eV}$ . Для более высокоэнергетичного из них правило Урбаха имеет вид

$$\alpha(E) = \alpha_{01} \exp[\sigma(T)(E - E_{01})/kT], \quad (2)$$

где  $\sigma$  — параметр, характеризующий наклон края поглощения,  $k$  — постоянная Больцмана. Температурная зависимость  $\sigma(T) = kT \Delta(\ln \alpha) / \Delta(h\nu)$  представлена на рис. 2, а. В области  $T < 200 \text{ K}$  она аппроксимируется выражением для края поглощения, формирующегося с участием электрон-фононного взаимодействия [18],

$$\sigma(T) = \sigma_0 (2kT/h\nu_0) \text{th}(h\nu_0/2kT). \quad (3)$$

Здесь значение  $h\nu_0 = 14.4 \text{ meV}$  (энергия эффективно-го фонона) близко к энергии продольных оптических фононов с частотой  $\omega = 118$  и  $116.6 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдавшихся в ИК-спектрах поглощения и спектрах комбинационного рассеяния света нелегированных кристаллов BSO [19,20],  $\sigma_0 = 0.98$ . Параметры правила Урбаха отличны от приведенных в [15–17] для нелегированных кристаллов BSO. В частности, большие значения  $\sigma_0$  указывают на ослабление электрон-фононного взаимодействия.

В интервале температур  $T = 230\text{--}250 \text{ K}$   $\sigma$  скачком уменьшается, это коррелирует с более слабым аномальным изменением  $\sigma$  для кристаллов BSO [17]. При  $T > 300 \text{ K}$  в отличие от BSO наблюдается близкое к линейному убывание  $\sigma$ .

Теоретический анализ [21] показывает, что при высоких температурах уменьшение  $\sigma$  может быть обусловлено температурно-зависимым взаимодействием с заряженной примесью, концентрация которой достаточно велика ( $N \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Если кроме электрон-фононного взаимодействия учитывать рассеяние электронов на экранирующем кулоновском потенциале примеси, то

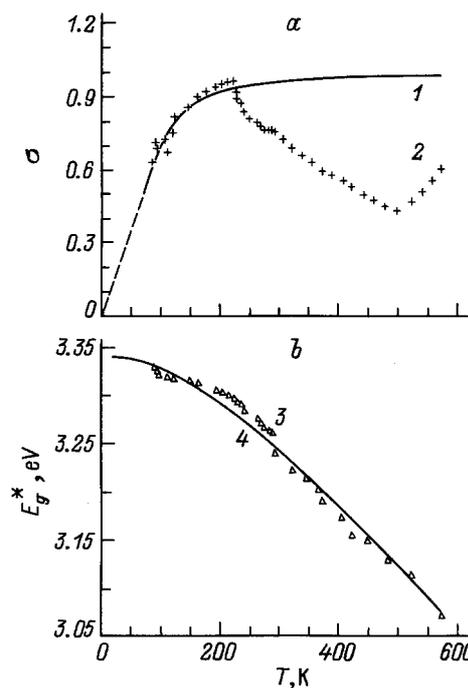
$$\sigma^*(T) = \sigma(T) - (kT/h\nu_0)C, \quad (4)$$

где  $C$  — константа, определяемая величинами  $h\nu_0$  и  $N$ .

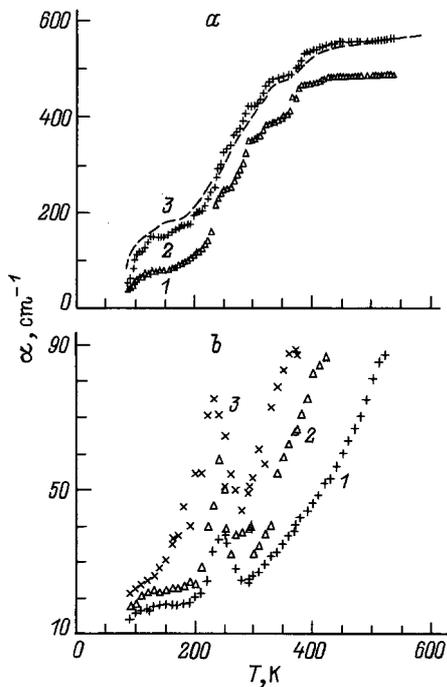
Скачкообразная аномалия  $\sigma(T)$  коррелирует (по температурному положению) с аномалией изобсорбционной энергии  $E_g^*$ , отвечающей некоторому постоянному значению  $\alpha_c > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . При этом зависимости  $E_g^*(T)$  отражают изменение ширины запрещенной зоны  $E_g$  с температурой (рис. 2, б). В целом они неплохо аппроксимируются известным выражением для полупроводников

$$E_g^*(T) = E_g^*(0) + AT^2/(\Theta + T), \quad (5)$$

где эмпирические константы  $E_g^*(0) = 3.34 \text{ eV}$ ,  $A = 8.2 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$  и  $\Theta = 436 \text{ K}$  (при  $\alpha_c = 1100 \text{ cm}^{-1}$ ) отличны от найденных для номинально чистых кристаллов BSO [15–17].



**Рис. 2.** Расчетные (1, 4) и экспериментальные (2, 3) температурные зависимости параметра  $\sigma$  (а) и изобсорбционной энергии  $E_g^*$  (б) кристаллов BSO:Cu.



**Рис. 3.** а) Экспериментальные (1, 2) и расчетная (3) температурные зависимости прикраевого примесного поглощения кристаллов BSO:Cu для  $E = 3.2$  (1) и  $3.05$  eV (2). б) Экспериментальные температурные зависимости поглощения в области плеча поглощения для  $E = 2.58$  (1),  $2.6$  (2),  $2.65$  eV (3).

Аномалии зависимостей  $\sigma(T)$  и  $E_g^*(T)$  обычно связывают с фазовыми переходами [22], однако в литературе нет данных об аномалиях диэлектрической проницаемости или параметра кристаллической ячейки в кристаллах силленитов, в то же время интересно отметить, что в интервале температур  $T = 200-250$  К наблюдались скачкообразный рост коэффициента термического расширения кристаллов BGO [23] и интенсивный пик термостимулированной проводимости [24].

Излом экспоненциального края поглощения и второе семейство фрагментов зависимостей  $\alpha(E, T)$ , удовлетворяющих правилу Урбаха, указывают на наличие прикраевой полосы примесного поглощения. Мы выделили эту полосу путем экстраполяции верхнего участка края поглощения в область меньших значений  $\alpha$  и вычета полученных значений из общего спектра. Она определена связана с ионами Cu и/или дефектами зарядовой компенсации, поскольку имеет более сложную структуру и большую интенсивность по сравнению с аналогичной полосой номинально чистого кристалла BSO (вставка на рис. 1). Полагая, что полоса формируется за счет переходов типа ионизированный акцептор–зона проводимости, определяем энергию оптической активации (относительно дна зоны проводимости  $E_c$ ) для акцепторных уровней:  $E_{ac}^{Op} = 3.19, 3.13, 3.05, 2.92, 2.85$  eV соответственно. Они наблюдались также в спектрах фотопроводимости кристаллов BSO:Cu ( $3.19, 2.92$  eV) и BSO ( $3.2, 3.05, 2.86$  eV), некоторые проявили себя как центры медлен-

ной рекомбинации [9,25]. Выполнение спектрального правила Урбаха в данном случае указывает на размытие акцепторных уровней, примыкающих к потолку валентной зоны, с образованием экспоненциально убывающей плотности состояний (хвоста состояний).

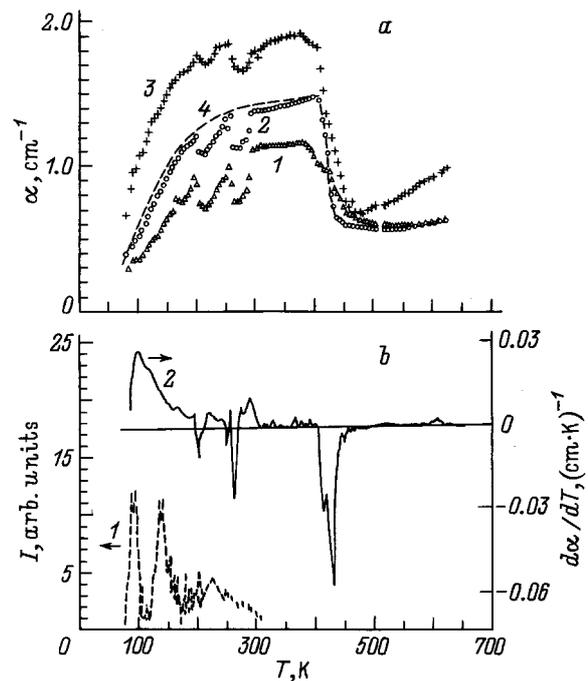
Температурные зависимости поглощения в данной полосе имеют вид ступенчато нарастающих кривых, наиболее высокая ступенька приходится на интервал температур  $T = 200-250$  К, соответствующий аномалиям  $\sigma(T)$  и  $E_g^*(T)$  (рис. 3, а).

Для области В зависимости  $\alpha(T)$  проходят через максимум в интервале  $T = 200-250$  К и близки к экспоненциальным при  $T > 250$  К (рис. 3, б).

В А-области спектра широкая полоса поглощения имеет хорошо выраженную структуру в виде "гребешка", характерную для внутрицентровых  $d-d$ -переходов в ионах  $Cu^{3+}$  ( $3d^8$ ), замещающих ионы  $Bi^{3+}$  в искаженных кислородных октаэдрах с локальной симметрией  $C_{2v}$ . Основным в этом случае является терм  ${}^3A_2(t_2^6, e^2 {}^3A_2)$  [6].

В кристаллах BSO:Cu присутствует также некоторое количество ионов  $Cu^{2+}$ . Для их окта- и тетраэдрической координации возможна одна широкая полоса поглощения, соответствующая переходам  ${}^3T_2 \leftrightarrow {}^2E$  и располагающаяся в области  $E > 1.24$  eV [5–8].

С ростом температуры от 85 до 400 К интенсивность поглощения всех компонент А-полосы монотонно растет с выходом на насыщение, затем, при  $T > 400$  К, экспоненциально спадает. Монотонность нарастания по-



**Рис. 4.** а) Экспериментальные (1–3) и расчетная (4) температурные зависимости примесного поглощения кристаллов BSO:Cu для  $E = 1.56$  (1),  $1.65$  (2, 4) и  $1.96$  eV (3). б) Температурные зависимости интенсивности термолуминесценции  $I$  (1) и производной коэффициента поглощения  $d\alpha/dT$  (2) кристаллов BSO:Cu для  $E = 1.65$  eV.

глощения прерывается его небольшим скачкообразным снижением  $\alpha$  в интервалах  $\Delta T_1 = 100\text{--}150\text{ K}$  и  $\Delta T_2 = 200\text{--}250\text{ K}$ . Глубина этих осцилляций несколько различна для полос поглощения с  $E_{\max} = 1.565, 1.648, 1.766\text{ eV}$  (переходы типа  ${}^3A_{2g}(t_2^6e^2) \rightarrow {}^3T_{1g}(t_2^5e^3)$ ) и полос с  $E_{\max} = 1.871, 1.958\text{ eV}$  (переходы  ${}^3A_{2g}(t_2^6e^2) \rightarrow {}^1E_g(t_2^6e^2)$ ) (рис. 4, а). Такой вид зависимостей  $\alpha(T)$  нельзя объяснить ни зависимостью интенсивности внутрицентровых переходов,  $\alpha^* \sim T^{-0.5}$  [26], ни столь же слабым уменьшением с ростом температуры сечения фотоионизации (или фотодеионизации)  $S(E, T)$  глубоких уровней [27]. В обоих этих случаях растет полуширина полос поглощения [26,27]. В эксперименте также наблюдается значительное размытие компонент А-полосы (рис. 1). Полученные зависимости  $\alpha(T)$  могут быть результатом наложения на внутрицентровые переходы, формирующие А-полосу поглощения, переходов типа глубокий локальный уровень запрещенной зоны–разрешенная зона, температурная зависимость интенсивности которых определяется зависимостью заселенности локальных уровней электронами  $n_e(T)$

$$\alpha(T) = n_e(T)S(E, T). \quad (6)$$

В данной области спектра наблюдалась также термостимулированная люминесценция, для которой характерно температурное тушение при  $T > 250\text{ K}$  (рис. 4, б).

### 3. Аппроксимация температурных зависимостей примесного поглощения

Рассмотрим кристаллы  $\text{BSO}:\text{Cu}$  как компенсированные полупроводники  $p$ -типа, энергетическая модель которых содержит мелкие и глубокие акцепторы. Их суммарные концентрации и энергии термической активации (относительно потолка валентной зоны  $E_v$ ) равны  ${}^1N_{ai}, {}^2N_{ai}, {}^1E_{avi}^{\text{Th}}, {}^2E_{avi}^{\text{Th}}$  соответственно. В кристалле присутствует некоторое количество донорных центров с общей концентрацией  $N_d$  и энергией термической активации  $E_{dci}^{\text{Th}}$  (относительно дна зоны проводимости  $E_c$ ). Термодинамически неравновесное начальное состояние образцов обуславливает частичную ионизацию доноров и акцепторов. Уравнение электронейтральности

$$n_0 + {}^1N_a^- + {}^2N_a^- = N_d - n_d + p_0 \quad (7)$$

включает концентрации свободных электронов и дырок ( $n_0, p_0$ ), нейтральных доноров ( $n_d$ ), мелких и глубоких ионизированных акцепторов ( ${}^1N_a^-, {}^2N_a^-$ ).

В  $C$ -области спектра преобладают оптические переходы с мелких водородоподобных акцепторов, для которых энергии оптической ( ${}^1E_{ac}^{\text{Op}}$ ) и термической ( ${}^1E_{ac}^{\text{Th}}$ ) активации (относительно  $E_c$ ) равны. Используя найденные для примесной полосы поглощения значения  ${}^1E_{ac}^{\text{Op}}$  (при  $T = 90\text{ K}$ ) и ширину запрещенной зоны  $E_g = E_g^*(0) = 3.34\text{ eV}$ , получаем энергию термической

активации (относительно  $E_v$ )  ${}^1E_{av}^{\text{Th}} = 0.15, 0.21, 0.29, 0.42, 0.49\text{ eV}$ . По мере нагревания в термический обмен с валентной зоной вступают акцепторы со все большими значениями  ${}^1E_{av}^{\text{Th}}$ . Для тех из них, которые достаточно хорошо разделены энергетически, предельное заполнение одного из акцепторов наступает раньше другого, в итоге получаем ступенчато нарастающую зависимость общей концентрации ионизированных акцепторов от температуры. Она описывается выражением

$${}^1N_a^-(T) = \sum_{i=1}^5 {}^1N_{ai} \left(1 - P({}^1E_{avi}^{\text{Th}})\right), \quad (8)$$

где  $P({}^1E_{avi}^{\text{Th}}) = 1 / \{1 + (N_v / {}^2N_{ai}\beta)^{0.5} \exp(-{}^1E_{avi}^{\text{Th}} / 2kT)\}$  — вероятность сохранения акцептором нейтрального состояния для невырожденного полупроводника, квадратичного закона дисперсии в разрешенных зонах и в предположении, что  $N_a \gg p_0 \gg N_d, p_0 \gg n_d$ . Здесь  $N_a$  — общая концентрация акцепторов,  $\beta$  — фактор спинового вырождения,  $N_v \approx N_c \approx 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  — плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости  $\text{BSO}$  [28], температурной зависимостью которых пренебрежем.

Для поглощения в  $C$ -области спектра, где сечение фотодеионизации  $S_1$  не зависит от температуры, получаем выражение

$$\alpha(T) = {}^1N_a^-(T)S_1(E), \quad (9)$$

подгонка которого под экспериментальную зависимость позволяет оценить возможный диапазон значений  ${}^1N_{ai} \approx (0.4\text{--}1.5) \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  при типичных для мелких акцепторов значениях  $S_1 = 10^{-16}\text{ cm}^2$  [28] (рис. 3, а).

В  $A$ -области спектра поглощение определяют переходы с глубоких ионизированных акцепторов. В этом случае энергии оптической ( ${}^2E_{ac}^{\text{Op}}$ ) и термической ( ${}^2E_{ac}^{\text{Th}}$ ) активации (относительно  $E_c$ ) могут быть существенно различными вследствие зависимости  ${}^2E_{ac}^{\text{Op}}$  от конфигурационной координаты фононной моды при активном электрон-фононном взаимодействии [29].

При относительно низких температурах ( $T < 400\text{ K}$ ) глубокие акцепторы не вступают в непосредственный термический обмен носителями заряда с разрешенными зонами, однако степень их ионизации растет за счет "перекачки" электронов с донорных центров через зону проводимости. Если в области температур, соответствующих полному истощению донорных центров ( $T > 400\text{ K}$ ), ионизированные акцепторы начинают отдавать электроны в зону проводимости, то их концентрация падает до величины, близкой к начальной (т.е. при  $T \approx 80\text{ K}$ ).

Для  $T < 400\text{ K}$ , предполагая, что перезахват электронов на донорные центры несуществен, кинетику этих процессов опишем уравнениями

$$\begin{aligned} dn_{di}/dt &= -n_{di}\omega_d \exp(-E_{dci}^{\text{Th}}/kT), \\ dn_{oi}/dt &= n_{di}\omega_d \exp(-E_{dci}^{\text{Th}}/kT) - n_{oi}/\tau, \\ {}^2N_a^- &\approx N_d - n_d - n_{oi}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\tau$  — время рекомбинации,  $\omega_d = N_c S_d v_T$  — частотный фактор, температурной зависимостью которого прене-

брегаем,  $v_T = 10^7 \text{ cm} \cdot \text{c}^{-1}$  — тепловая скорость электронов,  $S_d$  — сечение захвата электронов на уровни с энергией термической активации  $E_{dci}^{\text{Th}}$  (относительно  $E_c$ ). В условиях квазистационарности, т.е. при  $n_0 = \sum_i n_{0i} \ll n_d$  и  $dn_0/dt \ll dn_d/dt$ , второе уравнение из системы (10) упрощается до  $n_{0i} = \tau \omega_d n_{di} \exp(-E_{dci}^{\text{Th}}/kT)$ . Граничные условия  $n_{di} = N_{di}$  при  $T \rightarrow 0$  приводят решение системы уравнений (10) к виду

$${}^2N_a^- \approx \sum_{i=1}^m N_{di} \left\{ 1 - [1 + \tau \omega_d \exp(-E_{dci}^{\text{Th}}/kT)] \times \exp[-(\omega_d kT^2/bE_{dci}^{\text{Th}}) \exp(-E_{dci}^{\text{Th}}/kT)] \right\}. \quad (11)$$

В области температур  $T > 400 \text{ K}$  преобладает процесс термического опустошения ионизированных акцепторов

$$d({}^2N_a^-)/dT = -{}^2N_a^- \omega_a \exp(-{}^2E_{ac}^{\text{Th}}/kT), \quad (12)$$

где  $\omega_a = N_c S_a v_T$  — частотный фактор,  $S_a$  — сечение захвата электрона глубоким акцептором. Решение уравнения (12) имеет вид

$${}^2N_a^- \approx {}^2N_a(0) \exp[-(\omega_a kT^2/b{}^2E_{ac}^{\text{Th}}) \exp(-{}^2E_{ac}^{\text{Th}}/kT)]. \quad (13)$$

Объединяя (11) и (13) и пренебрегая более слабой температурной зависимостью сечения фотодеоионизации глубоких акцепторов [27], получаем зависимость поглощения в А-области

$$\alpha(T) = {}^2N_a^-(T) S_2(E) + \alpha_0, \quad (14)$$

где  $S_2 \sim 10^{-17} - 10^{-18} \text{ cm}^2$  — типичные значения сечения захвата фотона глубокими ионизированными акцепторами [29],  $\alpha_0 = 0.3 \text{ cm}^{-1}$ . Это выражение удовлетворительно описывает приведенные на рис. 4, а экспериментальные зависимости  $\alpha(T)$  для набора  $m$ -донорных уровней с  $E_{dci}^{\text{Th}} = 0.2 - 0.5 \text{ eV}$ , акцепторных уровней с  ${}^2E_{aci}^{\text{Th}} = 0.9 - 0.96 \text{ eV}$ , общая концентрация которых  ${}^2N_a^- \approx N_d \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $S_d \sim 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $S_a \sim 10^{-19} \text{ cm}^2$ ,  $\tau \sim 10^{-5} \text{ s}$  (например, кривую 2 на рис. 4, а при следующих значениях подгоночных параметров:  $S_d = 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $S_a = 3 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ ,  ${}^2N_a^- \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  ${}^2E_{ac}^{\text{Th}} = 0.96 \text{ eV}$ ,  $\tau = 10^{-5} \text{ s}$ ,  $E_{dci}^{\text{Th}} = 0.2, 0.25, 0.32, 0.4$  и  $0.45 \text{ eV}$ ,  $N_{di} = 0.7 \cdot 10^{16}, 1.1 \cdot 10^{16}, 1.2 \cdot 10^{16}, 0.9 \cdot 10^{16}$  и  $1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Интересно отметить, что  ${}^2E_{aci}^{\text{Th}} \ll {}^2E_{ac}^{\text{Op}} = 1.42 - 2.16 \text{ eV}$  (по спектральному положению максимумов полос поглощения). Отношение оптической энергии активации к термической в пределах 2.6–3.2 ранее было рассчитано в [28], в пределах 2–3.2 наблюдалось экспериментально для некоторых центров в кристаллах BSO, BGO [30–32].

Зависимости  $d\alpha(T)/dT$  проходят через максимум в области температур, соответствующих максимумам термостимулированной люминесценции, в то время как

другие экстремумы в области  $T = 200 - 350 \text{ K}$  коррелируют по температурному положению с пиками термостимулированных токов в нелегированных кристаллах BSO и BGO [33,34] (рис. 4, б). Это подчеркивает их связь с температурными зависимостями концентрации заряженных центров. Оценка значения  ${}^2E_{aci}^{\text{Th}}$  по температурному положению максимума интенсивного пика зависимостей  $d\alpha(T)/dT = f(T)$  ( $T_{\text{max}} = 420 - 450 \text{ K}$ ) из соотношения  $E_{ac}^{\text{Th}} = 25kT_{\text{max}}$ , используемого при анализе термостимулированных токов и люминесценции, так же как и подгонка расчетной зависимости под экспериментальную, дает 0.9–0.96 eV.

В В-области спектра зависимости  $\alpha(T)$  проходят через максимум и минимум. Аналогичная ситуация получена (из уравнения электронейтральности) для температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда при одновременном действии нескольких разнородных (донорных и акцепторных) уровней, один из которых располагается в зоне проводимости или валентной [35]. Однако необходимы дополнительные исследования для моделирования этих процессов в кристаллах силленитов.

В целом можно заключить, что спектр примесного поглощения кристаллов BSO:Cu формируется оптически переходами с ионизированных акцепторов, температурные зависимости концентрации которых определяют особенности температурных зависимостей поглощения в исследованных спектральных областях.

Благодарю Ю.Г. Осецкого и А.Ф. Гуменюка за помощь в экспериментах.

## Список литературы

- [1] M.A. Powell, R.V. Wridgh. SPIE. Progress in holography **812**, 16 (1987).
- [2] Т.В. Панченко, Ю.Г. Осецкий. А.с. № 16736546, приор. от 2 февр. 1989 (Бюл. № 32 от 30.08 1991).
- [3] T. Lukaszewich, J. Zmija. Krist. Techn. **15**, 3, 267 (1980).
- [4] V. Wolffer, P. Gravey, J.Y. Moisan, C. Laulan, J.C. Launay. Opt. Com. **76**, 351 (1989).
- [5] M.T. Borowicz. Physica **B132**, 223 (1985).
- [6] T.V. Panchenko, Yu.G. Ocetsky, N.A. Truseyeva. Ferroelectrics **174**, 61 (1985).
- [7] H. Marquet, A. Ennouri, J.P. Zielinger, M. Tapiero. Topical meeting on photorefractive materials, effects and devices. Kiev, Ukraine (aug. 11–14, 1993). P. 63.
- [8] B. Briat. Ibid. P. 415.
- [9] Т.В. Панченко, З.З. Янчук. ФТТ **38**, 10, 3042 (1996).
- [10] N.V. Kukhtarev, V.D. Markov, S.G. Odoulov, M.C. Soskin, V.L. Vinetski. Ferroelectrics **22**, 949 (1979).
- [11] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. М. (1977). С. 366.
- [12] A.T. Futro. J. Phys. Chem. Sol. **40**, 1, 201 (1979).
- [13] R. Obershmied. Phys. Stat. Sol. (a) **89**, 263 (1985).
- [14] Т.В. Панченко, В.Х. Костюк, С.Ю. Копылова. ФТТ **38**, 1, 155 (1996).
- [15] T. Toyoda, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie. J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys. **19**, L259 (1986).
- [16] T. Toyoda, S. Maruyama, H. Nakanishi. J. Phys. D.: Appl. Phys. **19**, 909 (1986).

- [17] Т.В. Панченко, С.Ю. Копылова, Ю.Г. Осецкий. ФТТ **37**, 9, 2578 (1995).
- [18] H. Mahr. Phys. Rev. **125**, 1510 (1962).
- [19] W.Wojdowski, T. Lukaszewicz, W. Nazarewicz, Z.Z. Zmija. Phys. Stat. Sol. (b) **94**, 2, 649 (1979).
- [20] Е.И. Леонов, А.Е. Семенов, А.Г. Щербаков. ФТТ **28**, 5, 1590 (1986).
- [21] В.П. Зенченко, Э.П. Синявский. ФТТ **22**, 12, 3703 (1980).
- [22] V.I. Zamentin. Phys. Stat. Sol. (b) **124**, 625 (1984).
- [23] Я.В. Бурак, А.С. Сай, К.Я. Борман. ФТТ **26**, 4, 1256 (1984).
- [24] T. Takamori, D. Just. J. Appl. Phys. **67**, 2, 848 (1990).
- [25] Т.В. Панченко, З.З. Янчук. ФТТ **38**, 7, 2018 (1996).
- [26] А.Ф. Лубченко. Квантовые переходы в примесных центрах твердых тел. Наук. думка, Киев (1978). 293 с.
- [27] А.А. Копылов, А.Н. Пихтин. ФТТ **16**, 7, 1837 (1974).
- [28] R.V. Lauer. J. Appl. Phys. **45**, 4, 1794 (1974).
- [29] Б. Ридли. Квантовые процессы в полупроводниках. Мир, М. (1986). 304 с.
- [30] S.L. Hou, R.V. Lauer, R.E. Aldrich. J. Appl. Phys. **44**, 6, 2652 (1973).
- [31] М.Г. Ермаков, А.В. Хомич, П.И. Перов, В.В. Куча. Микроэлектроника **11**, 5, 424 (1982).
- [32] В.И. Березкин. ФТТ **25**, 2, 490 (1983).
- [33] Т.В. Панченко, Г.В. Снежной. ФТТ **35**, 12, 3248 (1993).
- [34] D. Bloom, S.W. McKeever. J. Appl. Phys. **77**, 12, 6221 (1995).
- [35] В.О. Барисс, Э.Э. Клотыньш. Определение параметров локального уровня в полупроводниках. Зинатне, Рига. (1978). 192 с.