

Термоионизация примесных центров в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, легированных Fe

© Т.В. Панченко

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

E-mail: elf@ff.dsi.dp.ua

(Поступила в окончательном виде 12 ноября 1998 г.)

В диапазоне энергий фотона 1.36–3.46 eV в области температур 85–750 К исследованы спектральные и температурные зависимости оптического поглощения и токи термостимулированной деполяризации кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, легированных Fe. Результаты свидетельствуют о термоиндуцированном перераспределении электронов между донорными и акцепторными уровнями, а также о процессах ассоциации–диссоциации дефектов и обсуждаются с привлечением модели конфигурационных координат.

Примесь железа в фоторефрактивных кристаллах со структурой силленита $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (ВМО, где $M = \text{Si, Ge, Ti}$) изучалась в [1–14]. ЭПР-исследования показали, что ионы Fe^{3+} присутствуют в номинально чистых кристаллах ВМО [1,2], они высокочувствительны к температуре и освещению и могут играть важную роль в фоторефрактивном эффекте [1,2,4–6]. Концентрация ионов Fe^{3+} убывает под действием сине-зеленой подсветки и восстанавливается светом из области 2.2–1.3 eV (частично) или нагревом до $T \approx 300$ К (полностью). Поскольку другие ЭПР-спектры при этом не появляются, то существуют две возможности (Fe^{4+} и Fe^{2+}) изменения зарядового состояния Fe^{3+} . Первая рассмотрена в [4,5]. Однако анализ спектров оптического поглощения кристаллов ВМО:Fe и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [3,13] свидетельствует в пользу переходов $\text{Fe}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, предложенных в [6]. Термо- и фотоиндуцированные изменения ЭПР-сигнала предоставили возможность использовать ионы Fe^{3+} в качестве парамагнитного зонда для определения энергетического положения некоторых уровней запрещенной зоны ВМО [4–6,9,10].

Детали структуры спектров оптического поглощения железосодержащих кристаллов ВМО можно объяснить исходя из схем оптических переходов в модели кристаллического поля лигандов либо рассчитанных по методу ЛКАО–МО [3]. Результаты исследования магнитного циркулярного дихроизма и оптическое детектирование парамагнитного резонанса указывают на предпочтительность модели поля лигандов для ионов Fe, замещающих M в кислородных тетраэдрах [11,14].

Идентификация зарядового состояния и локализации Fe не решает, однако, многих вопросов, связанных с присутствием этих ионов в силленитах. В частности, неясна природа оптических переходов, формирующих широкий спектр (видимая и ближняя ИК-области) фотоиндуцированного поглощения, поскольку вклад внутрицентровых переходов ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} незначителен. Легирование Fe приводит к изменению типа (с n - на p -) темновой и фотопроводимости силленитов [8], это свидетельствует в пользу предположения [5] об одновременном участии доноров и акцепторов в процессах оптической и термической перезарядки этих ионов

и других центров, однако конкретные механизмы не рассматривались. Интерес к этим процессам усилился в последнее время [9,10,12]; показано, например, что конкуренция фотовозбужденных электронов и дырок определяет температурную зависимость диффракционной эффективности в кристаллах ВМО:Fe [12].

Данная работа посвящена дальнейшему исследованию перезарядки примесных центров в кристаллах ВМО:Fe методами оптической и токовой термоактивационной спектроскопии.

1. Эксперимент

Исследовались кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), легированные ионами нечетного изотопа ^{57}Fe . Кристаллы были выращены по методу Чохральского вдоль направления [001] и содержали (по данным эмиссионного спектрального анализа) ≤ 0.01 (BSO:Fe) и ~ 0.015 (BGO:Fe) масс.% Fe.

Для оптических измерений образцы приготавливались в виде полированных пластин площадью $8 \times 8 \text{ mm}^2$ и толщиной $d = (0.1–5) \text{ mm}$, вырезанных в плоскости (001). Они помещались в кристаллодержатель азотного криостата и быстро ($\sim 20 \text{ min}$) охлаждались до $\sim 85 \text{ K}$ перед началом измерений.

Спектры оптического пропускания $t(E)$ измерялись в диапазоне энергий фотона $E = (1.36–3.4) \text{ eV}$ на спектрофотометре Specord M40. Температура изменялась в области $T = (85–700) \text{ K}$ со скоростью $b_1 = 0.02 \text{ K s}^{-1}$. Спектры $t(E)$ сканировались (в течение 60 s каждый) через (3–5) К в области $T_1 = (85–300) \text{ K}$ и через 10 К в области $T_2 = (300–700) \text{ K}$.

Спектры поглощения $\alpha(E)$ рассчитывались из соотношения [15]

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

где $n(E)$ — коэффициент преломления, λ — длина волны, $R(E)$ — коэффициент отражения. Зависимости

$n(E)$ измерялись в диапазоне $E_1 = (1.36-2.8)$ eV на призмах с помощью гониометра ГС-5 и "сшивались" с зависимостями $n(E)$, рассчитанными для диапазона $E_2 = (2.8-3.4)$ eV из соотношения [16]

$$n^2 = 1 + A\lambda_0^2\lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_0^2) + B\lambda_1^2\lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_1^2) \quad (2)$$

со значениями свободных параметров: $A = 92.22 \mu\text{m}^{-2}$, $B = 0.534 \mu\text{m}^{-2}$, $\lambda_0 = 0.22 \mu\text{m}$, $\lambda_1 = 0.37 \mu\text{m}$, что соответствует краю фундаментального поглощения кристаллов BSO. Рассчитанные зависимости $n(E)$ коррелируют с экспериментальными данными [17].

Для измерений термостимулированных токов образцы приготавливались в виде полированных брусков размерами $0.8 \times 3 \times 5$ mm. Pt-электроны наносились катодным напылением в вакууме на поверхности 3×5 mm, вырезанные в плоскости (001). Образцы помещались в кристаллодержатель с сапфировой изоляцией.

Измерялись токи термостимулированной деполяризации (ТСД) для предварительно созданных термоэлектрических состояний, которые формировались в поле напряженностью $E_p = (10^2-10^4)$ Vcm $^{-1}$ при температуре $T_p = (300-450)$ K. Время поляризации (30 min) во всех случаях было одинаковым. Для измерений использовалась управляемая микро-ЭВМ установка, описанная в [18]. Токи ТСД измерялись в диапазоне $T = (300-850)$ K в режиме нагрева со скоростью $b_2 = 0.16$ Ks $^{-1}$.

2. Результаты

2.1. Спектры поглощения. Полученные спектры $\alpha(E, T)$ (рис. 1) для кристаллов BSO:Fe и BGO:Fe качественно аналогичны. Во всем исследованном диапазоне температур наблюдается "гашение" интенсивного "плеча" поглощения, характерного для нелегированных кристаллов BMO в области $E = (2.2-3)$ eV [19,20]. Структурные особенности спектров в виде слабых полос (показаны стрелками на рис. 1) обусловлены спин-запрещенными $d-d$ -электронными переходами в ионах Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$) из основного состояния (6A_1) в возбужденные (${}^4T_1(t_2^2e^3)$, ${}^4T_2(t_2^2e^2)$, 4A_1 , ${}^4E(t_2^3E, e^2{}^3H_2)$, ${}^4T_2(t_2^3e^2)$, ${}^4E({}^4D)$) [13]. Следует отметить, что переходы имеют аномально большую силу осциллятора [13], что может быть обусловлено эффектом "заимствования" интенсивности от полосы переноса заряда типа лиганд-металл $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ [21].

Зависимости $\alpha(E, T)$ свидетельствуют о немонотонном изменении с ростом температуры примесного поглощения в области $E = (1.36-2.96)$ eV. Вблизи края фундаментального поглощения в диапазоне значений E , нижняя граница которого уменьшается с ростом температуры (от $E \approx 3.16$ eV при $T \leq 250$ K до $E \approx 2.7$ eV при $T = 700$ K), выполняется правило Урбаха $\alpha(E) = \alpha_0 \exp[\chi(E-E_0)]$. При этом зависимости $\ln \alpha = f(E)$ имеют излом, их линейные фрагменты сходятся в точках с координатами: $\alpha_{01} = 4.23 \cdot 10^4$ cm $^{-1}$,

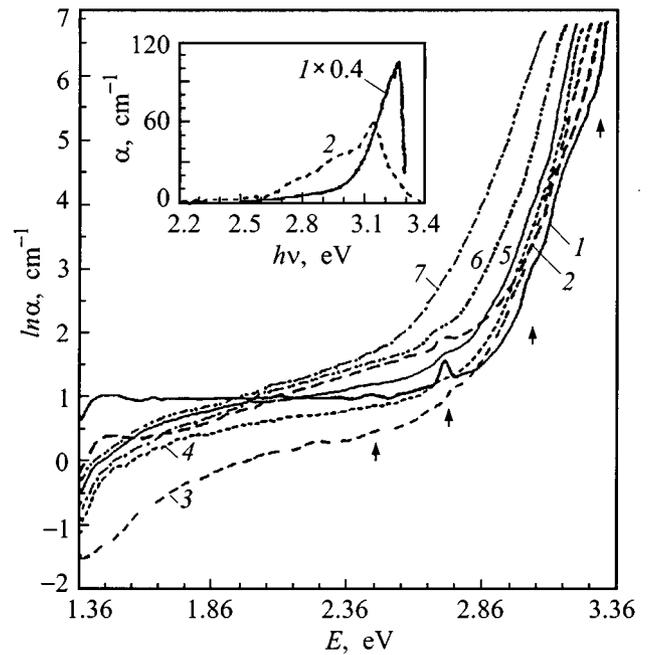


Рис. 1. Спектральные зависимости оптического поглощения $\ln \alpha(E)$ кристаллов BSO:Fe при $T = 86$ (1), 133 (2), 183 (3), 210 (4), 248 (5), 263 (6) и 317 K (7); на вставке — полосы краевого примесного поглощения кристаллов BSO:Fe (1) и нелегированного кристалла BSO (2).

$E_{01} = 3.36$ eV (BSO:Fe), $\alpha_{02} = 5.1 \cdot 10^4$ cm $^{-1}$, $E_{02} = 3.38$ eV (BGO:Fe) и могут быть представлены в виде

$$\ln \alpha(E) = \ln \alpha_{0i} + \sigma(T)(E - E_{0i})/kT, \quad (3)$$

где σ — параметр, характеризующий наклон края поглощения, k — постоянная Больцмана, $i = 1, 2$. Температурная зависимость $\sigma(T) = kT \Delta(\ln \alpha) / \Delta E$ хорошо аппроксимируется выражением для края поглощения, формирующегося с участием электрон-фононного взаимодействия [22]

$$\sigma(T) = \sigma_{0i}(2kT/h\nu_{0i}) \text{th}(h\nu_{0i}/2kT). \quad (4)$$

Энергия эффективного фонона $h\nu_1 = 16.6$ meV (BSO:Fe) и $h\nu_1 = 16.8$ meV (BGO:Fe) близка к энергии оптических фононов с частотой $\omega = 134.8$ cm $^{-1}$ наблюдавшихся в спектрах комбинационного рассеяния нелегированных кристаллов BMO [23]. Значения $\sigma_{01} = 1.05$ (BSO:Fe) и $\sigma_{02} = 0.95$ (BGO:Fe) значительно выше найденных в [24,25] для нелегированных кристаллов BSO с дефектами нестехиометрии и легированных ионами Al и Ga. Это указывает на уменьшение константы электрон-фононного взаимодействия $g = (2/3)\sigma_0^{-1}$.

Температурные зависимости изоабсорбционной энергии $E_g^*(T)$, отражающие изменение с температурой ширины запрещенной зоны, описываются известным выра-

жением для полупроводников

$$E_g^*(T) = E_{gi}^*(0) - CT^2/(\theta - T), \quad (5)$$

где эмпирические константы $E_{g1}^*(0) = 3.35 \text{ eV}$ (BSO:Fe), $E_{g2}^*(0) = 3.38 \text{ eV}$ (BGO:Fe), $C = 3.7 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ и $\theta = 280 \text{ K}$ (при $\alpha = 1090 \text{ cm}^{-1}$) также отличаются от найденных в [24,25]. Аномалии $\sigma(T)$ и $E_g^*(T)$ в температурных диапазонах $\Delta T = 190\text{--}240$, $270\text{--}300$ и $400\text{--}430 \text{ K}$, наблюдавшиеся в кристаллах BSO [24], для кристаллов BSO:Fe и BGO:Fe слабо выражены (рис. 2).

Излом зависимостей $\ln \alpha = f(E)$ указывает на наличие прикраевой полосы поглощения. Мы выделили ее путем экстраполяции верхнего участка края поглощения в область меньших значений α и вычета полученных значений из общего спектра. Полоса смещена к краю поглощения по сравнению с аналогичной полосой в нелегированных кристаллах BSO (вставка на рис. 1). Она определенно связана с ионами Fe и/или дефектами зарядовой компенсации, так как ее интенсивность растет с ростом концентрации этой примеси, а спектральное положение ($E_{\text{max}} = 3.29 \text{ eV}$) и дуплетная структура полосы соответствуют $d-d$ -электронным переходам в ионах Fe^{3+} с координационным числом 4 [13]. Температурная зависимость $\alpha(T)$ в области длинноволнового склона этой полосы характеризуется небольшим максимумом (при $T = 200\text{--}300 \text{ K}$) на фоне экспоненциального роста поглощения.

Вдали от края поглощения зависимости $\alpha(T)$ можно разбить на две группы. Одна характеризует поглощение в А-области энергий фотона ($E_A = 1.36\text{--}2 \text{ eV}$), другая — в В-области "плеча" поглощения нелегированных кристаллов BMO ($E_B = 2.2\text{--}3 \text{ eV}$).

В кристаллах BSO:Fe для этих областей наблюдается некоторая корреляция изменения поглощения. В интервале $\Delta T_1 = 86\text{--}180 \text{ K}$ монотонное уменьшение поглощения в А-области сопровождается его ростом в В-области, для $\Delta T_2 = 180\text{--}280 \text{ K}$ зависимости $\alpha(T)$

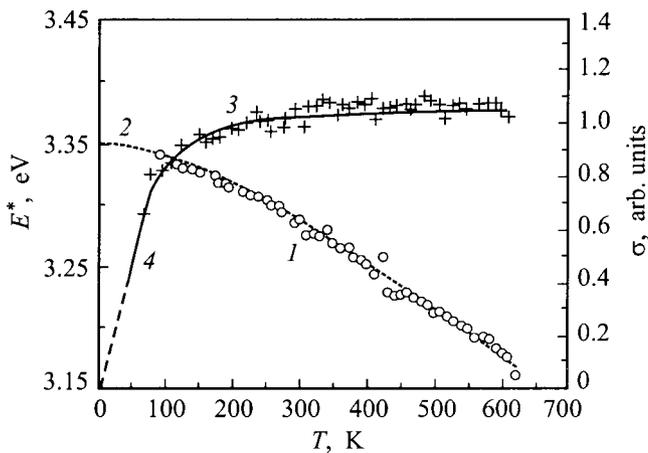


Рис. 2. Экспериментальные (1,3 — точки) и аппроксимирующие (2,4 — линии) температурные зависимости параметра σ и изоабсорбционной энергии E_g^* (для $\alpha = 1090 \text{ cm}^{-1}$) кристаллов BSO:Fe.

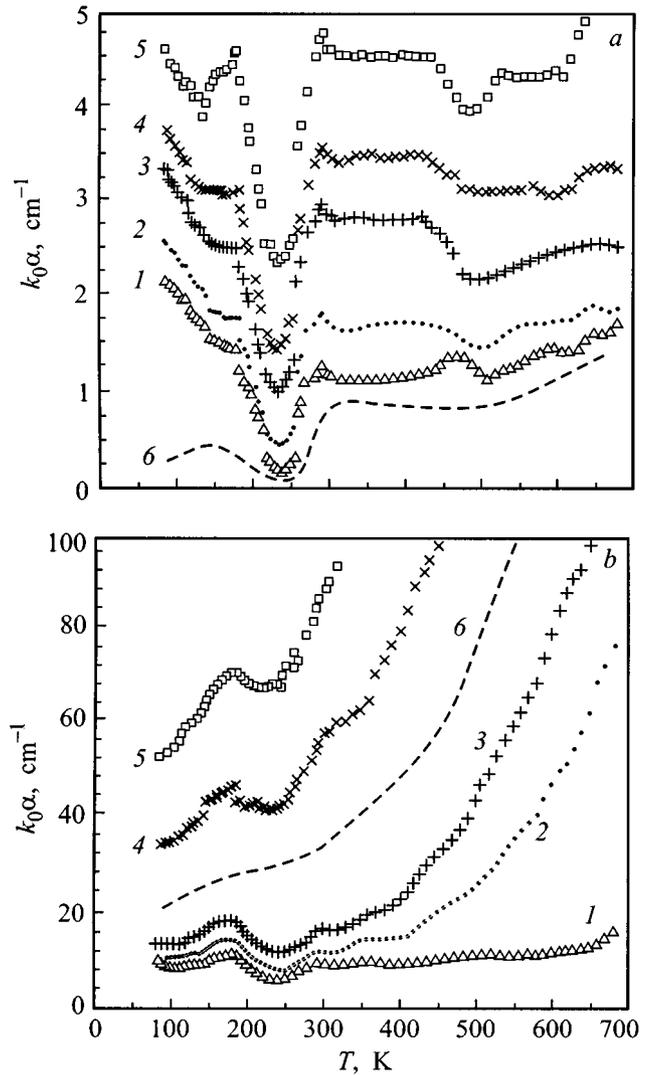


Рис. 3. Температурные зависимости оптического поглощения фотонов с энергией E в кристаллах BSO:Fe (1–5) и BGO:Fe (6) для длинноволновой (а) и коротковолновой (б) областей спектра, смещенные относительно друг друга с помощью множителя k_0 : а — $E = 1.425$ (1, 6, $k_0 = 1$), 1.518 (2, $k_0 = 0.9$), 1.735 (3, $k_0 = 1.5$), 1.86 (4, $k_0 = 1.84$) и 2.08 eV (5, $k_0 = 2.35$); б — $E = 2.788$ (1, $k_0 = 2.11$), 3.06 (2, $k_0 = 1.2$), 3.098 (3, $k_0 = 0.58$), 3.221 (4, 6, $k_0 = 0.26$), 3.252 (5, $k_0 = 0.23$).

проходят через минимум в обеих областях. Затем для А-области наблюдаем плато ($\Delta T_3 = 290\text{--}420 \text{ K}$), ступенчатый спад ($\Delta T_4 = 420\text{--}490 \text{ K}$) и слабо выраженные максимумы α ($\Delta T_5 = 500\text{--}700 \text{ K}$). Эти изменения сопровождаются ступенями на фоне экспоненциального роста поглощения в В-области. В кристаллах BGO:Fe эти особенности $\alpha(T)$ выражены слабо (рис. 3). Следует отметить, что проходящие через минимум зависимости фотоиндуцированного поглощения от температуры в области (220–280) К наблюдались в кристаллах BGO:Mo и BGO:Ce [26].

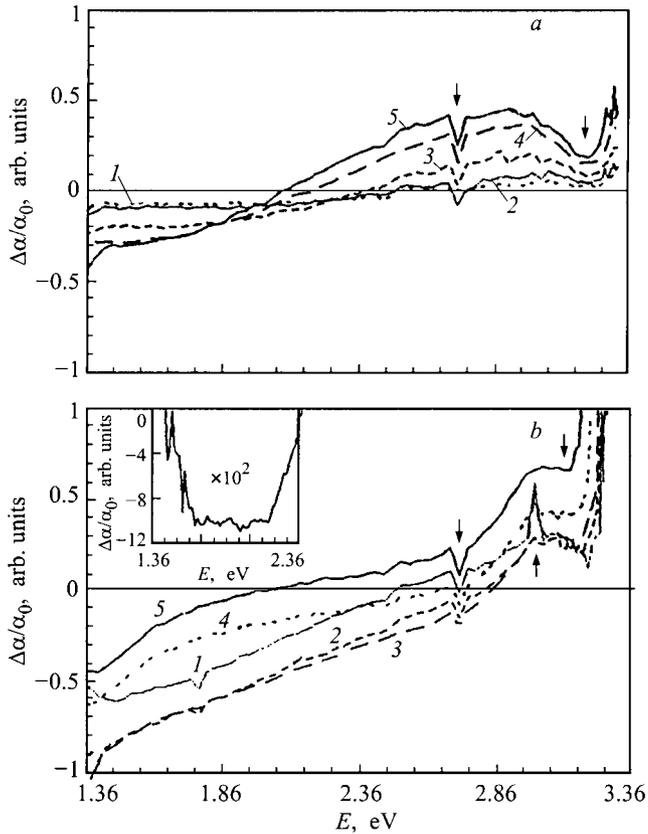


Рис. 4. Спектры термоиндуцированного оптического поглощения $\Delta\alpha/\alpha_0 = [\alpha(E, T_i) - \alpha(E, T_0)]/\alpha(E, T_0)$ кристаллов BSO:Fe, где $T_0 = 86$ К; *a* — $T_i = 105$ (1), 115 (2), 135 (3), 155 (4) и 175 К (5); *b* — $T_i = 205$ (1), 225 (2), 245 (3), 265 (4) и 290 К (5); на вставке — спектр $\Delta\alpha/\alpha_0(E)$ кристаллов BSO:Fe для $T_i = 430$ К, $T_0 = 300$ К.

Термоиндуцированные изменения зависимостей $\alpha(E, T)$ кристаллов BSO:Fe характеризуют спектры $\Delta\alpha/\alpha_0 = [\alpha(E, T_i) - \alpha(E, T_0)]/\alpha(E, T_0)$, где $T_0 = 86$ К, $T_i > T_0$ (рис. 4). Интересно, что на первом этапе нагрева (ΔT_1) эти спектры в *B*-области полностью аналогичны фотоиндуцированным (светом с $E \cong 2.9$ eV) спектрам поглощения [13]. В обоих случаях наблюдаются характерные "провалы", спектральное положение которых ($E_1 = 2.7-2.8$ eV, $E_2 = 3-3.3$ eV) соответствует *d-d*-переходам в ионах Fe^{3+} , а факт их появления указывает на уменьшение концентрации ионов Fe^{3+} .

Уменьшению поглощения в интервале ΔT_2 соответствует "просветление" в широкой спектральной области (до $E \leq 3.1$ eV). При этом глубина провалов, связанных с ионами Fe^{3+} , уменьшается, свидетельствуя о росте концентрации этих ионов, кроме того, появляется и исчезает полоса поглощения с $E \approx 2.9$ eV, обусловленная ионами Fe^{2+} [13] (рис. 5). Последующий рост поглощения в *B*-области характеризуется постепенной трансформацией спектра $\Delta\alpha(E, T)/\alpha_0$ таким образом, что полоса дополнительного термоиндуцированного по-

глощения смещается к краю поглощения, а для полосы просветления в *A*-области наблюдается длинноволновое смещение. И наконец, за ступенчатый спад поглощения в интервале ΔT_4 отвечает узкая полоса просветления $\Delta E = 1.46 - 2.36$ eV (вставка на рис. 4).

2.2. Токи и ТСД. Температурные спектры токов ТСД $I(T)$ кристаллов BSO:Fe и BGO:Fe имеют вид структурированных куполообразных кривых (рис. 5). При невысокой температуре поляризации ($T_p < 400$ К) в кристаллах BSO:Fe на низкотемпературных склонах этих кривых прописывается характерная группа узких пиков, интенсивности которых растут, а сами они смещаются в сторону более высоких температур с ростом напряженности поляризующего поля. Эта группа пиков исчезает, если $T_p \geq 400$ К. Исчезновению пиков из спектра токов ТСД соответствует отжиг оптически активных дефектов в интервале температур ΔT_4 , ответственных за полосу просветления $\Delta E = 1.46 - 2.36$ eV в спектрах поглощения. Смещение пиков было использовано для оценки энергии термической активации электрически активных дефектов ${}^T E_a$ из соотношения, справедливого для высоких температур [27]

$${}^T E_a = \left\{ kT_{m1}T_{m2}/(T_{m2} - T_{m1}) \right\} \times \left\{ \ln[(I_{m2}/I_{m1})(T_{m1}/T_{m2})^2] \right\}, \quad (6)$$

где T_{m1} , T_{m2} , I_{m1} , I_{m2} — температурные положения и интенсивности пиков соответственно. Полученные значения ${}^T E_a = 0.33, 0.4, 0.48, 0.52$ и 0.56 eV коррелируют с аналогичными, но найденными в [7,8] с использованием других экспериментальных методов. Рост поляризующего поля при $T_p \geq 400$ К обуславливает также увеличение интенсивности более высокотемпературных пиков, их температурное положение в спектре $I(T)$ не изменяется (рис. 5).

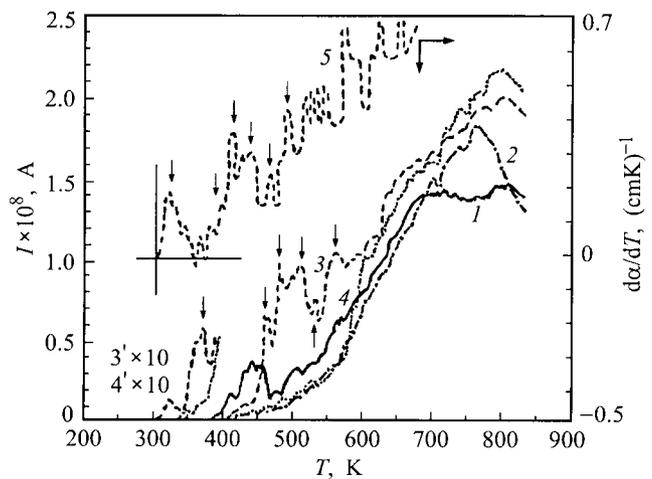


Рис. 5. Спектры токов ТСД $I(T)$ кристаллов BSO:Fe для различных условий предварительной поляризации: $T_p = 340$ (1, 3, 3'), 450 К (2, 4, 4'), $E_p = 4.8 \cdot 10^2$ (1, 2), $7 \cdot 10^3$ В см $^{-1}$ (3, 3', 4, 4') и дифференциальный спектр $d\alpha/dT(T)$ кристаллов BSO:Fe (5).

3. Обсуждение

Результаты можно объяснить, рассматривая кристаллы BSO:Fe и BGO:Fe как компенсированные полупроводники p -типа с высокой плотностью акцепторных состояний вблизи потолка валентной зоны и "шлейфом" акцепторных уровней, заходящим глубоко в запрещенную зону. Быстрое охлаждение переводит кристаллы в метастабильное состояние, когда электроны "заморожены" на донорных уровнях с ${}^0E_{dc} \leq 2.2$ eV. По мере нагревания замороженные электроны "перекачиваются" на акцепторные уровни нижней половины запрещенной зоны. Особенностью данной ситуации является большая разница между энергиями термической активации (${}^TE_{dc} \leq 30kT_1^* \approx 0.5$ eV, где $T_1^* = 180$ K — верхняя граница интервала ΔT_1) и оптической активации (1.36 eV $\leq {}^0E_{dc} \leq 2$ eV) для примесных уровней, ответственных за поглощение в A -области. Эту разницу можно объяснить в рамках модели конфигурационных координат многофононным механизмом электронных переходов с глубоких уровней [28] для метастабильного и равновесного состояний кристаллов BSO:Fe (рис. 6). В метастабильном состоянии энергия оптической активации для электронов на донорном уровне (${}^{0*}E_{dc}$) выше, чем в основном (${}^0E_{dc}$), это объясняет длинноволновое смещение полосы просветления в A -области. Переход в основное состояние является термоактивируемым процессом с малой энергией активации ${}^TE_s = 0.015$ eV (определена по наклону зависимости $\alpha(E)$ в координатах Аррениуса в интервале ΔT_1). С ростом температуры электроны переходят с донорных уровней (основного состояния) на акцепторные, энергия оптической ионизации (${}^0E_{ac}$) которых возрастает по мере заполнения (${}^0E_{ac1} > {}^0E_{ac2}$). Этим объясняется коротковолновый сдвиг полосы термоиндуцированного поглощения в B -области.

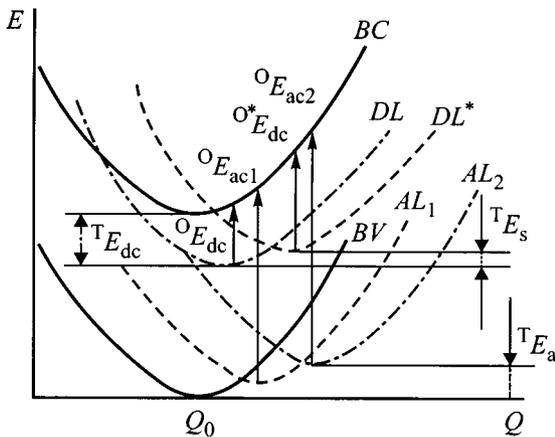


Рис. 6. Зависимость общей энергии E кристалла BSO:Fe от конфигурационной координаты Q с основными энергетическими характеристиками: кривые, обозначенные BC и BV , соответствуют общей энергии системы в случае, когда уровни пусты, а электроны находятся в зоне проводимости или валентной, кривые DL, DL^* соответствуют основному и метастабильному состояниям с электронами на донорных уровнях, кривые AL_1, AL_2 — электронам на акцепторных уровнях.

Прохождение температурных зависимостей поглощения через минимум в обеих A - и B -областях спектра может быть обусловлено процессами ассоциации-диссоциации примесных центров. В кристаллах ВМО есть все предпосылки для таких процессов: особенности кристаллохимической структуры допускают сосуществование нескольких типов элементарных точечных дефектов, между которыми могут возникать взаимодействия, приводящие к образованию комплексных дефектов. В частности, термодеполяриционный анализ механизмов поляризации в нелегированных кристаллах BSO свидетельствует о существенном вкладе дипольной поляризации [29]. Рассмотрим образование комплексов-димеров из квазидиполей типа примесь-вакансия [27]

$$dN_{\text{dip}}/dt = -\gamma N_{\text{dip}}^2 \exp(-E_{\text{ass}}/kT) + C(T)N_{\text{com}}, \quad (7)$$

где $N_{\text{dip}}, N_{\text{com}}$ — концентрации диполей и комплексов соответственно, γ — частотный фактор, E_{ass} — энергия термической ассоциации комплексов, $C(T)$ — вероятность диссоциации. Решение этого уравнения дает проходящую через минимум зависимость $N_{\text{dip}}(T)$ с экспоненциальными низко- и высокотемпературными начальными участками склонов, подобную наблюдавшейся в эксперименте зависимости $\alpha(T)$. Полагая, что величина поглощения определяется концентрацией примесных состояний, обусловленных квазидиполями и их ассоциатами, т.е.

$$\alpha(T) = \sigma(E) N_{\text{dip}}(T), \quad (8)$$

где $\sigma(E)$ — сечение поглощения фотона, получаем $E_{\text{ass}} = (0.04 - 0.06)$ eV и $E_{\text{dis}} = (0.07 - 0.1)$ eV соответственно для низко- и высокотемпературных склонов. Разброс значений E_{ass} и E_{dis} дает зависимости $\alpha(T)$ для энергии фотонов $E = (1.4 - 2)$ eV.

Корреляцию ступенчатого спада поглощения для A -области спектра со ступенчатым его увеличением для B -области в интервале температур ΔT_4 можно объяснить, полагая, что поглощение в A -области определяется концентрацией нейтральных доноров N_d , а в B -области — концентрацией ионизированных акцепторов N_a^i

$$\alpha_A(T) = \sigma_A(E) N_d(T) + \alpha_{01}$$

и

$$\alpha_B(T) = \sigma_B(E) N_a^i(T) + \alpha_{02}, \quad (9)$$

где $\sigma_A(E), \sigma_B(E)$ — сечения поглощения фотонов, α_{01}, α_{02} — константы.

Для температурной зависимости N_d было получено выражение [30]

$$N_d(T) = N_d^0 \left\{ 1 - \beta \exp[\tau_0^* kT^2 / ({}^TE_{dc} + 1.85kT)] \times \exp(-{}^TE_{dc}/kT) \right\}, \quad (10)$$

где N_d^0 — исходная концентрация нейтральных доноров (при $T = 350$ K), β — степень компенсации донорных уровней акцепторными, $\tau_0^* = \text{const}$, ${}^TE_{dc}$ — эффективная энергия термической активации донорных уровней, а $N_a^i(T) = N_a^0 - N_d(T)$ — соотношение между concentra-

циями нейтральных и ионизированных доноров. Сопла-
ющийся с экспериментом спад поглощения получаем,
например, для энергии фотона $E = 1.735$ eV (кривая 3
на рис. 3, а) при $N_d^0 = 1.5 \cdot 10^{18}$ cm $^{-3}$, $\tau_0^* = 2 \cdot 10^5$ K $^{-1}$,
 $\beta = 0.7$, $E_{dc} = 0.65$ eV, $\sigma_A = 1.5 \cdot 10^{-18}$ cm 2 ,
 $\alpha_{01} = 0.5$ cm $^{-1}$.

Полагаем далее, что степень ионизации акцепторов ра-
стет за счет "перекачки" электронов с донорных уровней
на акцепторные через зону проводимости (при условии,
что перезахват на донорные центры несуществен). Кине-
тику этих процессов опишем уравнениями

$$dN_d/dt = -N_d\omega_d \exp(-E_{dc}/kT),$$

$$dn/dt = N_d\omega_d \exp(-E_{dc}/kT) - n/\tau,$$

$$N_a^i = N_d^0 - N_d - n, \quad (11)$$

где n — концентрация электронов в зоне проводимости,
 τ — время рекомбинации, ω_d — частотный фактор,
температурной зависимостью которого пренебрегаем.
В условиях квазистационарности, т.е. при $n \ll N_d$,
 $dn/dt \ll dN_d/dt$ второе уравнение из системы упрощает-
ся: $n = \tau\omega_d \exp(-E_{dc}/kT)$. Граничное условие $N_d = N_d^0$
при $T \rightarrow 0$ приводит решение (11) к виду

$$N_a^i = N_d^0 \left\{ 1 - [1 + \tau\omega_d \exp(-E_{dc}/kT)] \times \exp[(-\omega_d kT^2/bE_{dc}) \exp(-E_{dc}/kT)] \right\}. \quad (12)$$

Это выражение позволяет получить ступенчатый
рост $\alpha(T)$ в B -области, коррелирующий со спадом в
 A -области, например, для энергии фотона $E = 3.06$ eV
(кривая 2 на рис. 3, б) при $\tau = 1$ s, $\omega_d = 4 \cdot 10^4$ s $^{-1}$,
 $\sigma_B = 2 \cdot 10^{17}$ cm 2 , $\alpha_{02} = 10$ cm $^{-1}$.

Отметим, что температурной зависимостью сечения
поглощения фотона в (8,9) можно пренебречь как бо-
лее слабой по сравнению с экспоненциальной [31], а
значения σ_A , $\sigma_B \sim (10^{-17} - 10^{-18})$ cm 2 характерны для
глубоких уровней, взаимодействующих с фононами [28].

Близкий к экспоненциальному общий рост поглоще-
ния с температурой в B -области наблюдается за счет
переходов типа межзонных с участием фононов и "хво-
ста" энергетических состояний, примыкающих к потолку
валентной зоны.

Если температурная зависимость оптического погло-
щения определяется изменением концентрации ионизи-
рованных акцепторов (или нейтральных доноров), то
температурная зависимость скорости этого изменения
есть аналог спектра тока ТСД $I(T)$. Полученные зависи-
мости $d\alpha/dT(T)$ для B -области спектра хорошо подтве-
рждают это предположение, воспроизводя характерную
для токов ТСД группу пиков, которые отжигаются в
интервале ΔT_4 (помечены стрелками на рис. 5). Низ-
котемпературные ($T < 300$ K) пики спектров $d\alpha/dT(T)$
соответствуют (по положению на оси температур) пикам
термостимулированной люминесценции, наблюдавшим-
ся в кристаллах BSO:Fe и BSO:Ge [6].

Автор признателен Ю.Г. Осецкому за помощь в экспе-
риментах.

Список литературы

- [1] W. Wardzynski, H. Szymczak, M. Baran. *Physika* **111B**, 47 (1981).
- [2] H.J. von Bardeleben. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **16**, 29 (1983).
- [3] Д.Б. Сенулене, Г.А. Бабонас, Е.И. Леонов, И. Муминов, В.М. Орлов. *ФТТ* **26**, 5, 1281 (1984).
- [4] Л.Б. Кулева, Е.И. Леонов, В.М. Орлов. *ФТТ* **29**, 7, 2156 (1987).
- [5] Л.Б. Кулева, Е.И. Леонов, В.М. Орлов. *ФТТ* **30**, 3, 921 (1988).
- [6] M.G. Jani and L.E. Halliburton. *J. Appl. Phys.* **64**, 4, 2022 (1988).
- [7] N. Benjelloun, M. Tapiero, J.P. Zielinger, J.C. Launay, F. Marsaud. *J. Appl. Phys.* **64**, 8, 4013 (1988).
- [8] В.И. Калинин, Ж.С. Кучук, Н.Г. Горашенко, А.А. Майер. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. **24**, 4, 637 (1988).
- [9] I. Foldvari, L.E. Halliburton, G.J. Edwards. *Solid State Commun.* **77**, 3, 181 (1991).
- [10] J.J. Martin, I. Foldvari, C.A. Hunt. *J. Appl. Phys.* **70**, 12, 7554 (1991).
- [11] B. Briat, J.C. Fabre, V. Topa. In: *Proceeding of the XII Int. Conf. "Defects in Insulating Materials"* / Ed. by O. Ranert and J.M. Spaeth. *Word Scientific, London* (1993). V. 2. P. 1160.
- [12] I. Foldvari, R.I. Reeves, I.I. Martin, R.C. Powell. In: *Topical Meeting on "Photorefractive Materials, Effects and Devices PRM'93"*. Kiev, Ukraine (1993). P. 275.
- [13] T.V. Panchenko, Yu.G. Osetsky, N.A. Truseyeva. *Ferroelectrics* **174**, 61 (1995).
- [14] B. Briat, A. Hamri, F. Ramaz, H. Bou Rjeily. *SPIE Proceeding* **3178**, 160 (1997) [XII Conference on Solid State Crystals. Materials Sciences and Applications. October 7–11, Zakopane, Poland] (1996).
- [15] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников*. М. (1977). С. 366.
- [16] F. Stern. *Phys. Rev.* **133**, 1653 (1979).
- [17] A.T. Futro. *J. Phys. Chem. Sol.* **40**, 1, 201 (1979).
- [18] Т.В. Панченко, Ю.Н. Потапович, Г.В. Снежной. *Измер. техника* **7**, 54, (1992).
- [19] R. Oberschmid. *Phys. Stat. Sol. (a)* **89**, 263 (1985).
- [20] Т.В. Панченко, В.Х. Костюк, С.Ю. Копылова. *ФТТ* **38**, 1, 155 (1996).
- [21] А.Н. Платонов. *Природа окраски минералов*. Наукова думка, Киев (1976). 264 с.
- [22] Y. Marh. *Phys. Rev.* **125**, 1510 (1962).
- [23] Е.И. Леонов, А.Е. Семенов, А.Г. Щербаков. *ФТТ* **28**, 5, 1590 (1986).
- [24] T. Toyoda, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, L259 (1986).
- [25] Т.В. Панченко, С.Ю. Копылова, Ю.Г. Осецкий. *ФТТ* **37**, 9, 2578 (1995).
- [26] M.T. Borovics. *SPIE* **3178** Proceeding, 173 (1997) [XII Conference on Solid State Crystals Materials Science and Applications. October 7–11, Zakopane, Poland (1996)].
- [27] Ю.Н. Гороховатский. *Основы термодеполаризационного анализа*. Наука, М. (1981). 173 с.
- [28] Б. Ридли. *Квантовые процессы в полупроводниках*. Мир, М. (1986). 303 с.
- [29] Т.В. Панченко, Г.В. Снежной. *ФТТ* **35**, 12, 3248 (1993).
- [30] Т.В. Панченко. *ФТТ* **40**, 3, 452 (1998).
- [31] А.А. Копылов, А.Н. Пихтин. *ФТТ* **16**, 7, 1837 (1974).