

# 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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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 ( $\text{Fe}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ) изменения зарядового состояния  $\text{Fe}^{3+}$ . 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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  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  $^{57}\text{Fe}$ . Кристаллы были выращены по методу Чохральского вдоль направления [001] и содержали (по данным эмиссионного спектрального анализа)  $\leq 0.01$  (BSO:Fe) и  $\sim 0.015$  (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,  $\lambda$  — 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].

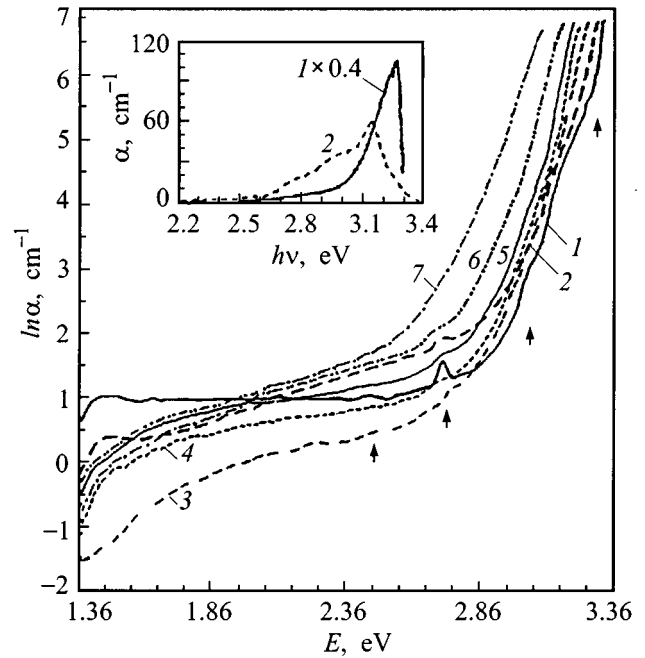
Для измерений термостимулированных токов образцы приготавливались в виде полированных брусков размерами  $0.8 \times 3 \times 5$  mm. Pt-электроны наносились катодным напылением в вакууме на поверхности  $3 \times 5$  mm, вырезанные в плоскости (001). Образцы помещались в кристаллодержатель с сапфировой 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  $\text{Fe}^{3+}$  (электронная конфигурация  $3d^5$ ) из основного состояния ( ${}^6A_1$ ) в возбужденные ( ${}^4T_1(t_2^2e^2)$ ,  ${}^4T_2(t_2^2e^2)$ ,  ${}^4A_1$ ,  ${}^4E(t_2^3e)$ ,  ${}^4E(t_2^3H_2)$ ,  ${}^4T_2(t_2^3e^2)$ ,  ${}^4E({}^4D)$ ) [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 немономонном 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  $\sigma$  — 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

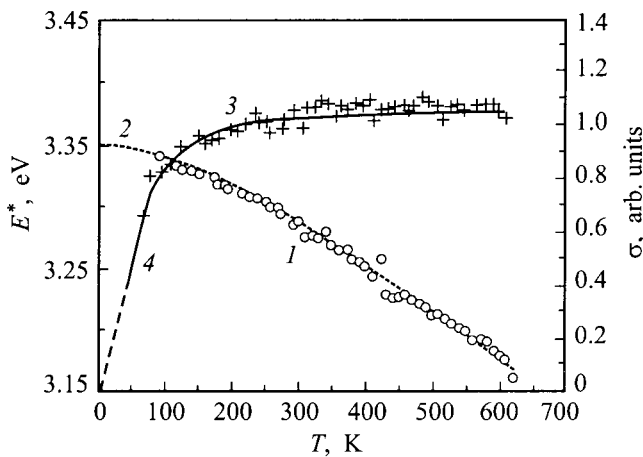
$$E_g^*(T) = E_{gi}^*(0) - CT^2/(\theta - T), \quad (5)$$

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).

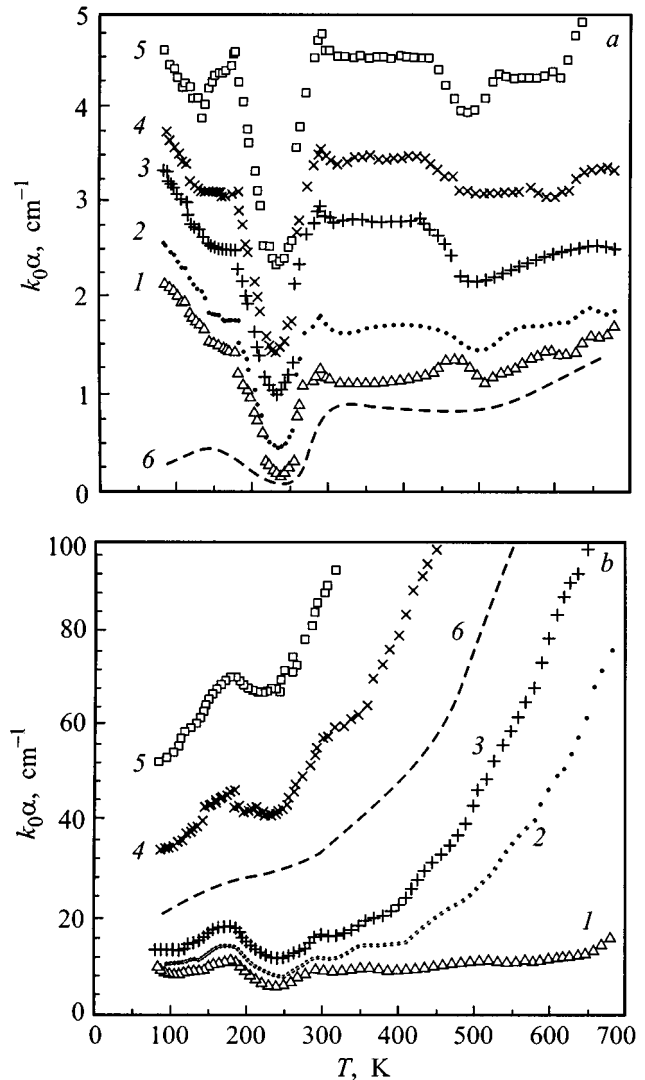
Излом зависимостей  $\ln \alpha = f(E)$  указывает на наличие прикраевой полосы поглощения. Мы выделили ее путем экстраполяции верхнего участка края поглощения в область меньших значений  $\alpha$  и вычета полученных значений из общего спектра. Полоса смещена к краю поглощения по сравнению с аналогичной 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  $\text{Fe}^{3+}$  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  $\alpha(T)$

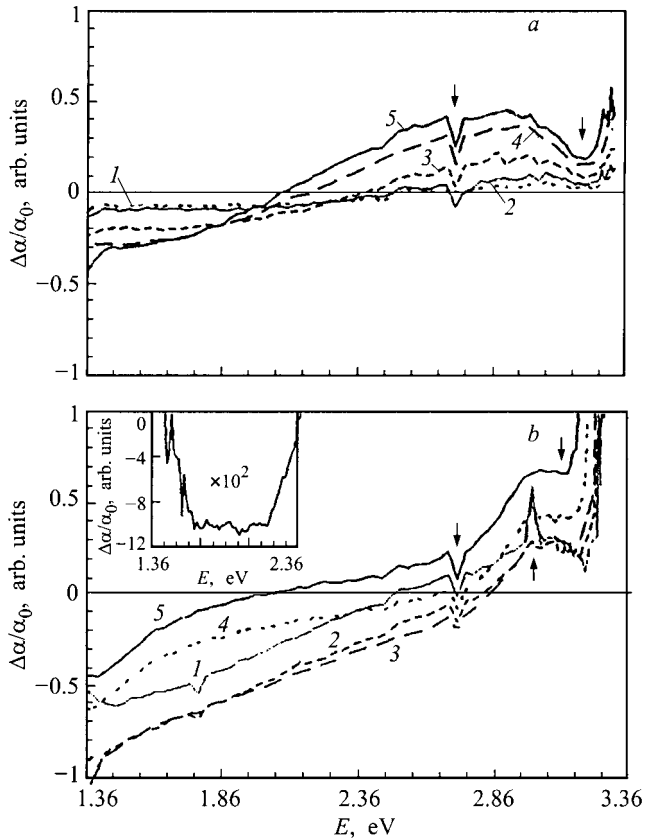


**Рис. 2.** Экспериментальные (1,3 — точки) и аппроксимирующие (2,4 — линии) температурные зависимости параметра  $\sigma$  и изобсорбционной энергии  $E_g^*$  (для  $\alpha = 1090 \text{ cm}^{-1}$ ) кристаллов BSO:Fe.



**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  $2.08 \text{ eV}$  (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  $\alpha$  ( $\Delta T_5 = 500\text{--}700 \text{ K}$ ). 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  $T_0 = 86$  K; *a* —  $T_i = 105$  (1), 115 (2), 135 (3), 155 (4) и 175 K (5); *b* —  $T_i = 205$  (1), 225 (2), 245 (3), 265 (4) и 290 K (5); на вставке — спектр  $\Delta\alpha/\alpha_0(E)$  кристаллов BSO:Fe для  $T_i = 430$  K,  $T_0 = 300$  K.

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  $T_0 = 86$  K,  $T_i > T_0$  (рис. 4). Интересно, что на первом этапе нагрева ( $\Delta T_1$ ) 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  $Fe^{3+}$ .

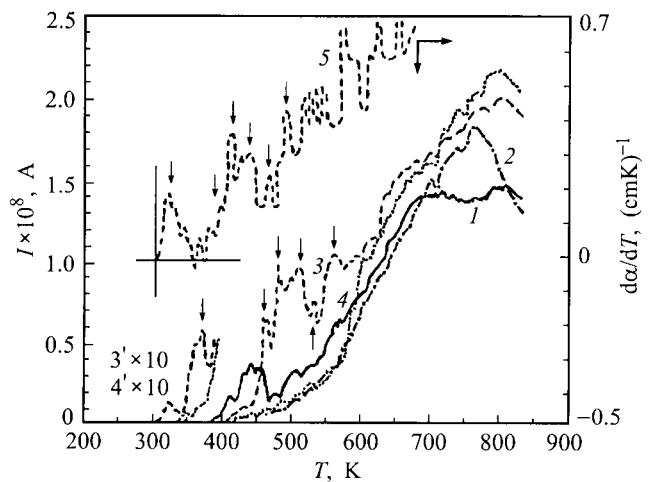
Уменьшению поглощения в интервале  $\Delta T_2$  соответствует "просветление" в широкой спектральной области (до  $E \leq 3.1$  eV). При этом глубина провалов, связанных с ионами  $Fe^{3+}$ , уменьшается, свидетельствуя о росте концентрации этих ионов, кроме того, появляется и исчезает полоса поглощения 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  $\Delta T_4$  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 ( $T_p < 400$  K) 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  $T_p \geq 400$  K. Исчезновению пиков из спектра токов ТСД соответствует отжиг оптически активных дефектов в интервале температур  $\Delta T_4$ , 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]

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

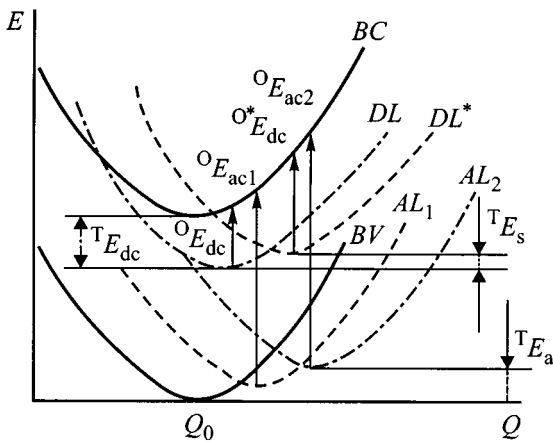
где  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $I_{m1}$ ,  $I_{m2}$  — температурные положения и интенсивности пиков соответственно. Полученные значения  ${}^T E_a = 0.33, 0.4, 0.48, 0.52$  и  $0.56$  eV коррелируют с аналогичными, но найденными в [7,8] с использованием других экспериментальных методов. Рост поляризующего поля при  $T_p \geq 400$  K 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 K (2, 4, 4'),  $E_p = 4.8 \cdot 10^2$  (1, 2),  $7 \cdot 10^3$  V cm<sup>-1</sup> (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  $\Delta T_1$ ) 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  $\Delta T_1$ ). 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 коротковолновой 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,  $\gamma$  — частотный фактор,  $E_{\text{ass}}$  — 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  $E_{\text{ass}}$  и  $E_{\text{dis}}$  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  $\Delta T_4$  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,  $\alpha_{01}, \alpha_{02}$  — 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),  $\beta$  — степень компенсации донорных уровней акцепторными,  $\tau_0^* = \text{const}$ ,  ${}^TE_{dc}$  — эффективная энергия термической активации донорных уровней, а  $N_a^i(T) = N_d^0 - N_d(T)$  — 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 $^{-1}$ ,  
 $\beta = 0.7$ ,  ${}^T E_{dc} = 0.65$  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

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

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

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

где  $n$  — концентрация электронов в зоне проводимости,  
 $\tau$  — время рекомбинации,  $\omega_d$  — 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:  $n = \tau\omega_d \exp(-{}^T E_{dc}/kT)$ . Граничное условие  $N_d = N_d^0$   
при  $T \rightarrow 0$  приводит решение (11) к виду

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

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  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B \sim (10^{-17} - 10^{-18})$  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 подтвер-  
ждают это предположение, воспроизводя характерную  
для токов ТСД группу пиков, которые отжигаются в  
интервале  $\Delta T_4$  (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. *World 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 термодеполяризованного 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).