

03,08

## Изотермическая релаксация тока в легированных монокристаллах силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Ge}$

© В.Т. Аванесян, Н.М. Абрамова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 апреля 2015 г.)

Приведены результаты изучения переходных изотермических токов в образцах монокристалла силиката висмута с примесью германия  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} : \text{Ge}$  при различных напряжениях и температурах. Установлено, что в исследуемых образцах в постоянном электрическом поле протекают электронные процессы, обусловленные накоплением в них значительных зарядов. Релаксация тока при различных температурах отвечает механизму переноса заряда, сформированного на энергетическом уровне в запрещенной зоне. В изученных кристаллах определены микропараметры, в частности, энергия активации локального уровня и частотный фактор, характеризующие релаксационные процессы, протекающие в исследуемом материале.

### 1. Введение

Монокристаллы со структурой силленита типа  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$  (здесь  $M$  — Si, Ge, Ti, и др.) характеризуются наличием такого набора физических свойств, как проявление пьезоэлектрических, электро- и магнитооптических эффектов, фоторефракция и фотопроводимость в широком спектральном диапазоне. Указанное позволяет считать данные материалы перспективными средами для создания пьезо- и оптических датчиков, модуляторов лазерного излучения, а также ряда других устройств оптоэлектроники [1,2]. Несмотря на столь широкую область применения, представление о вероятной дефектной структуре, определяющей распределение энергетических уровней в запрещенной зоне и механизмах переноса заряда в соединениях системы  $\text{Bi}-M-\text{O}$ , является неполным. Появлению локальных состояний в запрещенной зоне, оказывающих влияние на электрофизические свойства, способствует наличие примесей и нарушение стехиометрии структуры, связанное со сложным составом силленитов и присутствием активной неподеленной электронной пары, принадлежащей ионам висмута  $\text{Bi}^{3+}$  [3,4].

Инерционность и электрические характеристики приборов на основе широкозонных полупроводников, к которым относятся кристаллы со структурой силленита, в значительной степени определяются темпом генерации носителей заряда с энергетических уровней в запрещенной зоне, а также захватом на них. Таким образом, наличие дефектных и примесных центров в кристалле может приводить к различным временным изменениям тока, протекающего через него. Исследование релаксационных электронных процессов является одним из основных методов получения информации о механизмах накопления и переноса заряда, установления природы деградации полупроводниковых структур и элементов электроники на их основе под действием электрического поля [5].

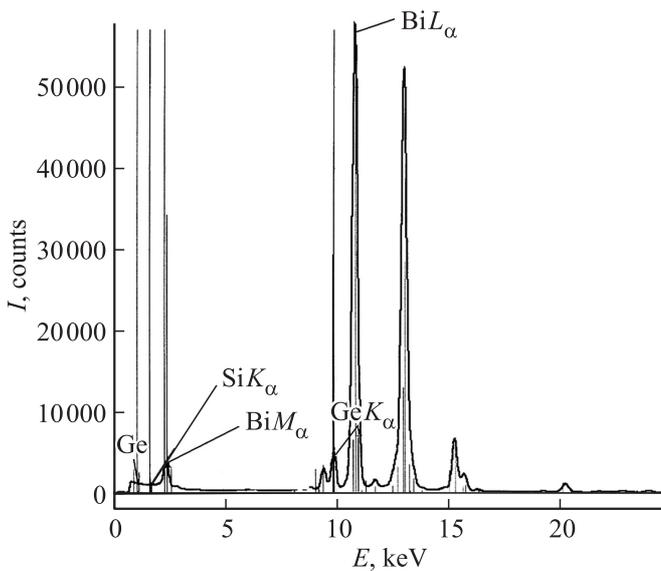
В последнее время активно исследуется кислородосодержащее соединение силленитной системы  $\text{Bi}-\text{Si}-\text{O}$  ( $\text{BSO}$ )— $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , интерес к которому связан, в первую очередь, с использованием в качестве оптически активных сред для записи 3D-голограмм и возможностью построения систем оптической памяти [6,7]. Однако, расширению области практического применения кристаллов силиката висмута препятствует отсутствие детального представления о механизмах переноса носителей заряда для полупроводниковой структуры  $\text{BSO}$  в постоянном электрическом поле.

Целью настоящей работы явилось изучение релаксационных явлений в монокристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , легированных германием, методом временной токовой спектроскопии.

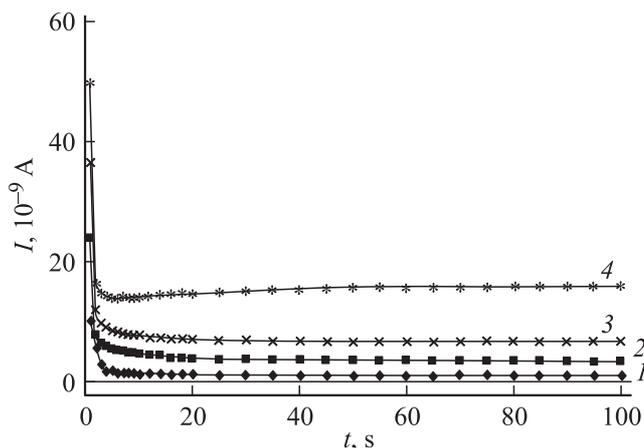
### 2. Эксперимент

Исследование проводилось на монокристаллах  $\text{BSO} : \text{Ge}$ , выращенных методом Чохральского вдоль кристаллографического направления  $[001]$  на воздухе в платиновом тигле. Образцы были изготовлены в виде полированных брусков размером  $1 \times 3 \times 5 \text{ mm}$ , в качестве электродов использовалась проводящая паста аквадаг (AquaDag E, Henkel).

Измерения выполнялись с применением электрометрического усилителя Keithley-6517A, при этом значения приложенного к образцам напряжения варьировались. В ходе эксперимента образцы нагревались в воздушной атмосфере в муфельной печи Nabertherm с контроллером до заданных значений температуры в интервале 293–340 К со скоростью  $\sim 0.5 \text{ K/min}$ . Выявление состава и присутствия примеси (Ge) проводилось методом рентгенофлуоресцентного анализа (установка X-ART M), результаты которого приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Рентгенофлуоресцентный спектр образца  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ge}$ .



**Рис. 2.** Временная зависимость тока, протекающего через образец  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ge}$  при различных значениях напряжения  $U$ ,  $V$ : 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80.  $T = 296 \text{ K}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

Поскольку кристаллическая решетка BSO из-за присутствия ионов  $\text{Bi}^{3+}$ , содержащих неподеленную пару электронов, является высокополяризуемой, можно предположить вероятность протекания в объеме исследуемых образцов активных релаксационных процессов. На рис. 2 представлены результаты экспериментальных измерений временных зависимостей изотермического тока  $I(t)$ , протекающего через образец монокристалла BSO:Ge для различных значений напряжения. При приложении к исследуемым образцам постоянного напряжения ток во внешней цепи сначала резко возрастал, а затем наблюдался его спад и по истечении некоторого времени устанавливалось его стационарное значение.

Спадающая релаксация тока, позволяющая выделить быструю и медленную фазы релаксационного процесса в исследуемых образцах, приводила к меньшей степени зависимости тока от напряжения. При увеличении значения последнего имело место возрастание величины переходного тока и изменение характера кинетики в рассматриваемой временной области, а именно, интервал начального участка кинетики тока поляризации уменьшался, а скорость спада функции  $I(t)$  увеличивалась.

Форма приведенных зависимостей позволяет предположить существование в исследуемом соединении набора времен диэлектрической релаксации, соответствующей недебаевской модели, что, по-видимому, связано с присутствием носителей, высвобожденных из ловушек, которые характеризуются высоким уровнем эмиссии при данной температуре. Быстрая компонента кинетики тока отвечала экспоненциальной зависимости, а затем изменение тока происходило по гиперболическому закону.

Анализ полученных данных показывает, что экспериментальные данные для начального участка временной зависимости тока находятся в согласии с выражением [8]

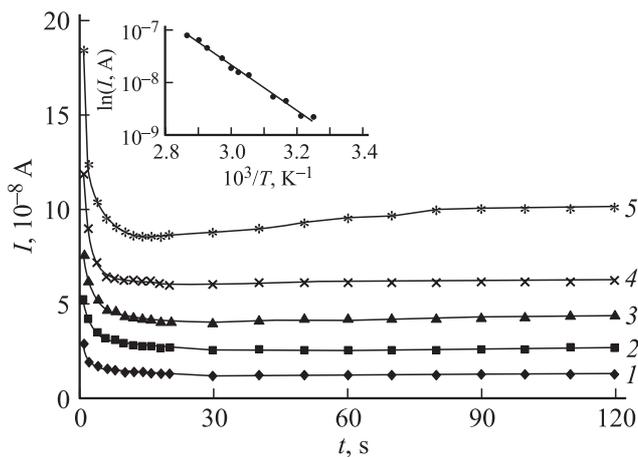
$$I(t) = (e\mu\tau_e nSE/\tau) \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где  $q$  — заряд электрона;  $\mu$  — дрейфовая подвижность носителей заряда;  $\tau$  — постоянная времени процесса релаксации,  $\tau_e$  — время жизни носителей заряда;  $n$  — плотность носителей на ловушках;  $S$  — подконтактная площадь;  $E$  — напряженность приложенного электрического поля.

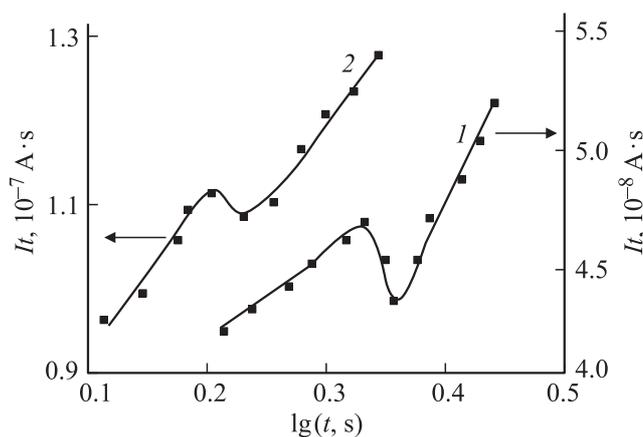
Наличие двух составляющих временной зависимости релаксационного тока отмечается во многих полупроводниках с различной степенью структурной упорядоченности [9], а проявление длинновременной релаксации тока интерпретируется, как правило, формированием пространственного заряда за счет захвата носителей на локальные уровни и последующим термическим опустошением все более глубоких ловушек, приводящих к замедлению процесса. При этом, в образце формируется заряд, электрическое поле которого действует в направлении, встречном к приложенному напряжению.

Повышение температуры ведет к увеличению значения тока релаксации во всей временной области (рис. 3). Анализ данных кинетики тока для разных значений температуры позволяет определить глубину залегания локальных уровней. Указанный параметр рассчитывался по наклону линейной зависимости  $\ln I (10^3/T)$  (вставка рис. 3) и при данном значении приложенного напряжения (20 В) составил значение 0.60 eV.

Согласно представлениям теории изотермических токов, описывающей переход образца из неравновесного состояния в равновесное [10], анализ зависимости  $I(t)$ , т.е. величины накопленного заряда от времени, позволяет найти энергетическое распределение уровней в запрещенной зоне. На рис. 4 приведены зависимости указанного типа для образцов исследуемого кристалла



**Рис. 3.** Временная зависимость тока при напряжении  $U = 20$  В, протекающего через образец  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ge}$  и различных значениях температуры  $T$ : 1 — 300 К, 2 — 308 К, 3 — 318 К, 4 — 328 К, 5 — 340 К. Вставка: температурная зависимость стационарных значений токов.



**Рис. 4.**  $It - \lg t$  характеристика для  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ge}$  при различных значениях температуры  $T$ : 1 — 300 К, 2 — 318 К.

BSO для двух значений температуры. Повышение температуры приводит к смещению максимумов  $It$  в сторону меньших значений времени.

Максимум характеристики  $It(\lg t)$ , соответствующий значению  $t = \tau$ , связан с глубиной залегания ловушечного уровня соотношением [11]

$$E_t = kT \ln \nu \tau, \quad (2)$$

где  $\nu$  представляет собой частотный фактор.

Среднее значение частотного фактора, найденное с учетом (2) и расчетной величины  $E_t$  при фиксированной температуре, составило  $\nu = 4.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Структурные изменения в исследуемом соединении  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ge}$  могут быть обусловлены процессом замещения висмута внедренным германием в искаженных кислородных октаэдрах в процессе легирования с образованием кислородных вакансий [12]. Последние, в соот-

ветствии с условием зарядовой компенсации, способны захватывать электроны и приводить к возникновению электрического поля обратного направления, и соответственно релаксации тока.

## 4. Выводы

Таким образом, изучены кинетические закономерности релаксации тока в монокристаллах  $\text{BSO}:\text{Ge}$  на основе теории изотермических токов в зависимости от полевого и температурного факторов влияния. На измеренных временных зависимостях тока проявляются три основных участка: резкое возрастание, участок спада и стационарный участок. Установлено, что долговременная релаксация тока, связанная с накоплением заряда на ловушках с энергией  $E_t = 0.60 \text{ eV}$  ниже дна зоны проводимости при частотном факторе  $\nu = 4.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Полученные данные показывают, что исследование релаксации изотермического тока является перспективным методом для выявления структуры локализованных состояний в запрещенной зоне монокристаллов  $\text{BSO}:\text{Ge}$ . Вместе с тем требуется проведение дальнейших экспериментов для детального изучения механизмов, ответственных за процесс образования объемного заряда и долговременный спад тока в легированных соединениях структуры силленита.

## Список литературы

- [1] P. Gunter, J.P. Huignard. Photorefractive Materials and Their Applications. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, Berlin (1988–1989). V. 61, 62.
- [2] В.К. Малиновский, О.А. Гудаев, В.А. Гусев, С.И. Деменко. Фотоиндуцированные явления в силленитах. Наука, Новосибирск. (1990). 160 с.
- [3] С.Ф. Радаев, В.И. Симонов. Кристаллография **37**, 914 (1992).
- [4] А.В. Егорышева. Неорганические материалы, **45**, 10, 1253 (2009).
- [5] В.Т. Аванесян, М.П. Севрюгина. ФТТ **53**, 5, 881 (2011).
- [6] В.Т. Аванесян, Н.М. Абрамова. ФТТ **57**, 6, 1084 (2015).
- [7] Т.В. Панченко, А.А. Дяченко, О.В. Хмеленко. ФТТ **57**, 4, 753 (2015).
- [8] G. Micocci, A. Rizzo, P. Siciliano, A. Tepore. Phys. Status Solidi. **114**, 1, 253 (1989).
- [9] A.K. Jonscher. Universal relaxation law. Chelsea Dielectric Press, London (1996). 415 p.
- [10] E.V. Zenova, N.D. Karpechenkov, V.A. Chernyshev. Measurement Techniques **51**, 5, 516 (2008).
- [11] G.S. Nadkarni, J.G. Simmons. Phys. Rev. B **7**, 8, 3719 (1973).
- [12] T.I. Milenov, M.N. Veleva, D.P. Petrova, M.M. Gospodinov, V.M. Skorikov, A.V. Egorysheva, Yu.F. Kargin, A.Ya. Vasil'ev. Inorgan.Mater. **41**, 2, 152 (2005).