

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

© Т.В.Панченко, З.З.Янчук*

Днепропетровский государственный университет,
320625 Днепропетровск, Украина

*Киевский государственный университет,
252000 Киев, Украина

(Поступила в Редакцию 16 января 1996 г.)

В окончательной редакции 3 июня 1996 г.)

Исследованы характеристики фотопроевдимости кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, леги-
рованных ионами Ga, Cr, Mn, Zn, Cd.

Фотопроевдимость легированных кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (ВМО), где $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$, мало изучена. В общих чертах влияние ряда примес-
ных ионов (Ga, Al, Ca, Mn, Cr и Ni) на ее спектральное распределе-
ние сводится к уменьшению фотоотклика в диапазоне энергий фотона
 $h\nu = 1-2.9 \text{ eV}$ [$1-10$], и только для ионов Sn наблюдался рост фоточув-
ствительности в сине-зеленой области спектра [$11,12$].

При исследовании кинетики фотопроевдимости наблюдалось умень-
шение времени релаксации в кристаллах ВМО с Al [1]. Рост фоточув-
ствительности при легировании Sn связывается с изменением темпа
рекомбинации [$11,12$]. В [$8,13$] наблюдались эффекты термической акти-
вации (ТАФ) и гашения (ТГФ) фотопроевдимости в кристаллах ВМО,
содержащих Ga, Ca, Al, Zn и Cd. Это указывает на сложный механизм
транспорта фотоносителей с участием центров быстрой и медленной
рекомбинации.

В данной работе приведены результаты дальнейшего исследова-
ния спектральных и температурных зависимостей фотопроевдимости
кристаллов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), выращенных методом Чохральского и ле-
гированных ионами Ga, Cr, Mn, Cu и V. Образцы приготавливались
в виде полированных пластин, на поверхности (001) которых наноси-
лись Ag-электроды, вожженные в вакууме при $T = 780 \text{ K}$. Зазор ме-
жду электродами составлял 0.7-1.0 mm. Использовался монохроматор
SDM-2 с разрешающей способностью не менее 0.02 eV. Свет модули-
ровался с частотой 12 Hz. Зависимости фотопроевдимости $\Delta\sigma^{\text{ph}}(h\nu)$
нормировались относительно аппаратной функции спектрального рас-
пределения потока фотонов $N(h\nu)$. Температурные зависимости $I^{\text{ph}}(T)$
получены в области возбуждения собственной фотопроевдимости при
нагревании образцов в интервале температур $T = 84-400 \text{ K}$ со скоро-
стью $0.02 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Измерения проводились в режиме постоянного элект-
рического поля с использованием синхронного детектирования [14].

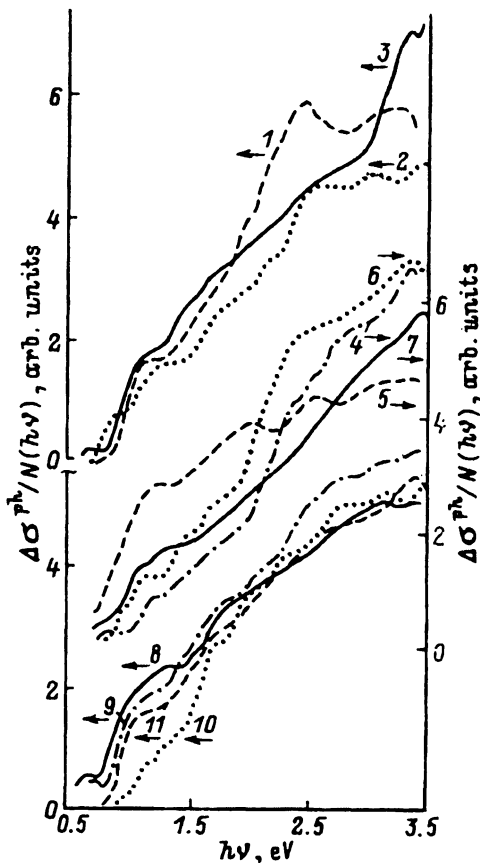


Рис. 1. Спектральные зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma^{\text{ph}}/N(h\nu)$ кристаллов BSO (1, 2), BSO:Ga (3), BSO:Mn (4, 7), BSO:V (5, 6), BSO:Cr (8, 9), BSO:Cu (10, 11) при $T_1 = 290$ К (1, 3, 4, 6, 9, 11) и $T_2 = 84$ К (2, 5, 7, 8, 10).

Полученные результаты показывают, что легирование не приводит к появлению новых полос фоточувствительности, однако обуславливает модуляцию спектров $\Delta\sigma^{\text{ph}}(h\nu)$ номинально чистых кристаллов BSO, которая зависит от вида и концентрации примеси. Можно выделить пять полос примесного фотоотклика в диапазонах $h\nu < 0.9$ (A), $0.9-1.4$ (B), $1.4-2.0$ (C), $2.0-2.6$ (D) и $2.7-3.5$ eV (E). E-полоса примыкает к полосе возбуждения собственной фотопроводимости BSO. Легирование всеми рассмотренными ионами приводит к смещению максимума E-полосы в область больших значений $h\nu$ (рис. 1).

При $T = 290$ К фотопроводимость легированных кристаллов в B-, C- и D-полосах ниже, чем в нелегированных, в A-полосе интенсивность фотоотклика возрастает за счет ионов Cr, Mn и Ga, в E-полосе рост фоточувствительности обуславливают ионы Ga, Mn и V. Понижение температуры до 84 К приводит к значительной трансформации зависимостей $\Delta\sigma^{\text{ph}}(h\nu)$. Для кристаллов BSO, легированных Cr, Mn и V, фотоотклик увеличивается в области $h\nu < h\nu' = 1.4-2.1$ eV и растет в области $h\nu > h\nu'$. Для кристаллов BSO:Cu в области $h\nu < h\nu'$ он уменьшается, а для $h\nu > h\nu'$ он больше, чем при $T = 290$ К (рис. 1).

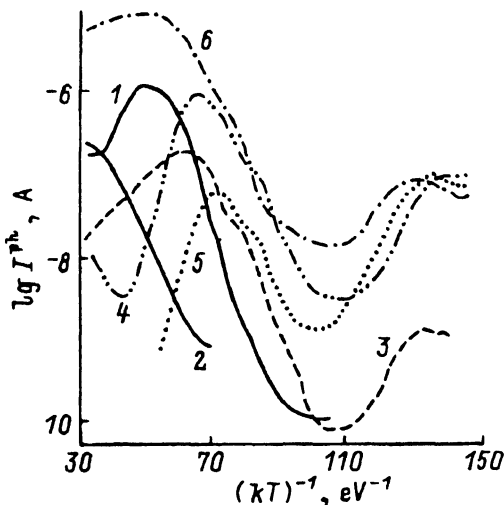


Рис. 2. Температурные зависимости фототока $I^{\text{ph}}(T)$ в области возбуждения собственной фотопроводимости ($h\nu = 3.4 \text{ eV}$) кристаллов BSO (1), BSO:Ga (2), BSO:Mn (3), BSO:Cr (4), BSO:Cu (5) и BSO:V (6) при относительном уровне освещенности $L/L_0 = 0.5$ (1), 0.4 (3, 4) и 0.6 (2, 5, 6), где L_0 — максимальный уровень освещенности.

Зависимости $I^{\text{ph}}(T)$ демонстрируют наличие эффектов ТАФ и ТГФ (рис. 2). В номинально чистых кристаллах BSO эти эффекты в отличие от данных [8,13] наблюдаются при более высоких температурах $T_1 = 140\text{--}400 \text{ K}$ с $T_{\text{max}} = 260\text{--}265 \text{ K}$. Легирование ионами Cr, Mn и Cu приводит к смещению T_{max} в область низких, а ионами V — в область более высоких температур. Аналогичное влияние ионов V отмечено в [8]. Кроме того, эффект ТГФ и, вероятно, ТАФ наблюдается в отличие от [8] еще в одном низкотемпературном интервале с $T_2 < 150 \text{ K}$. В кристаллах BSO:Ga мы наблюдали только ТАФ при $T_3 > 230 \text{ K}$, ТАФ при $T > T_3$ наблюдается также в кристаллах BSO:Cr (рис. 2). Кратности активации $K_1 = I_{\text{max}}/I_0$ и гашения $K_2 = I_0/I_{\text{max}}$ (где I_0, I_{max} — значения фототока, соответствующие началу и окончанию процесса ТАФ и ТГФ) зависят от вида примеси и температурного интервала (табл. 1).

Зависимости $I^{\text{ph}}(T)$ можно объяснить в рамках многоуровневой модели рекомбинации для широкозонного полупроводника n -типа [15], где фотопроводимость контролируется s -центрами быстрой и r -центрами медленной рекомбинации, отличающимися сечениями захвата электронов ($C_{nr}/C_{ns} \ll 10^{-3}$) и энергетическим положением в запрещенной зоне (r -центры ближе, чем s -центры, к потолку валентной зоны E_v). Учитывается также прилипание неравновесных носителей на t -уровни вблизи дна зоны проводимости E_c . Наличие двух температурных интервалов ТАФ и ТГФ указывает на существование r - и t -уровней с различной фотоэлектрической активностью. По мере повышения температуры вероятность выброса электронов с t -уровней может превысить вероятность их захвата, это ведет к переходу электронов на r -уровни, т.е. к уменьшению их заполнения дырками, а следовательно, к увеличению времени жизни фотоносителей τ_n и к активации фототока. Характерным признаком активации является наблюдаемый нами экс-

Таблица 1

Влияние легирования на кратность процессов термической активации и гашения собственной фотопроводимости в кристаллах BSO

Кристалл	ΔT_1		ΔT_2	ΔT_3
	K_1	K_2	K_2	K_1
BSO	$4.3 \cdot 10^3$	12	—	—
BSO: Mn	$3.5 \cdot 10^2$	13	12	—
BSO: Cr	$2.6 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^2$	16	—
BSO: Cu	$2.1 \cdot 10^2$	17	$2 \cdot 10^2$	—
BSO: V	—	$9 \cdot 10^2$	9	—
BSO: Ga	—	—	—	$7 \cdot 10^2$

Таблица 2

Параметры t -уровней прилипания и r -уровней медленной рекомбинации в чистых и легированных кристаллах BSO

Кристалл	ΔT_1				ΔT_2				ΔT_3	
	E_{tc1}^T , eV	N_{tc1} , cm^{-3}	E_{tc2}^T , eV	N_{tc2} , cm^{-3}	E_{rv1}^T , eV	E_{rv1}^O , eV	E_{rv2}^T , eV	E_{rv2}^O , eV	E_{rv2}^T , eV	N_{tc2} , cm^{-3}
BSO	0.32	$3.9 \cdot 10^{14}$	0.17	$2.7 \cdot 10^{17}$	0.47	2.86	—	—	—	—
BSO: Mn	0.21	$2.9 \cdot 10^{16}$	0.15	$4.5 \cdot 10^{16}$	0.08	3.25	0.15	3.18	—	—
BSO: Cr	0.18	$4.4 \cdot 10^{16}$	0.12	$8.9 \cdot 10^{17}$	0.34	2.99	0.12	3.21	0.13	$1.5 \cdot 10^{18}$
BSO: Cu	0.22	$3.2 \cdot 10^{15}$	0.09	$3 \cdot 10^{18}$	0.41	2.92	0.14	3.19	—	—
BSO: V	0.21	$5 \cdot 10^{16}$	—	—	—	—	0.1	3.23	—	—
BSO: Ga	—	—	—	—	—	—	—	—	0.17	$4.1 \cdot 10^{18}$

поэкспоненциальный рост фототока с температурой: $I_i^{\text{ph}} = A \exp(-E_{tci}^T/2kT)$, где E_{tci}^T — энергия термической активации электронов с t -уровней относительно E_c , $A = \text{const}$. Концентрация t -уровней для i -го вида примесей определялась из соотношения $N_{tci} = N_c \exp(-E_{tci}^T/kT_{i\text{max}})$, где $N_c = 10^{17} T^{3/2}$ — эффективная плотность состояний в зоне проводимости BSO согласно [16] (табл. 2).

Дальнейшее увеличение температуры способствует перезарядке r - и s -центров, поскольку возрастает вероятность термических переходов электронов из валентной зоны. Это приводит к перераспределению рекомбинационных потоков с r - на s -центры, что сопровождается уменьшением τ_n и гашением фототока.

В области ТГФ для кристаллов BSO с Cr, Mn и Cu зависимости $I^{\text{ph}}(T)$ близки к экспоненциальным, что соответствует бимолекулярному механизму рекомбинации. В этом случае энергия термической ионизации r -центров i -го типа E_{rvi}^T (относительно потолка валентной зоны E_v) определяется из соотношения $I^{\text{ph}} = B \exp(E_{rvi}^T/2kT)$, где $B = \text{const}$. Для нелегированных кристаллов BSO значения E_{rvi}^T были

определены методом «точек перегиба» зависимостей $I^{ph}(T)$ (случай мономолекулярной рекомбинации [15]). Используя значение ширины запрещенной зоны кристаллов BSO $\Delta E_g = 3.33 \text{ eV}$ ($T = 290 \text{ K}$), мы определили энергию оптической ионизации r -центров относительно E_c как $E_{rci}^O = \Delta E_g - E_{rvi}^T$ (табл. 2). Для BSO полученные значения E_{rvi}^T и E_{rci}^O близки к найденным в [8].

Предполагая, что примесная фотопроводимость BSO, возбуждаемая в диапазоне 2–3.3 eV, так же как и собственная, характеризуется эффектами ТАФ и ТГФ, легко связать уменьшение фотоотклика в этом диапазоне при понижении температуры с зависимостями $I^{ph}(T)$, в то время как примесная фотопроводимость, возбуждаемая с более мелких уровней, определяется степенью их заполнения и растет с понижением температуры.

Список литературы

- [1] S.L. Hou, R.V. Lauer, R.E. Aldrich. *J. Appl. Phys.* **44**, 6, 2652 (1973).
- [2] А.Т. Анистратов, А.В. Воробьев, Ю.Н. Грехов, Н.Г. Малышевский. *ФТТ* **22**, 6, 1865 (1980).
- [3] Ю.Л. Копылов, В.В. Кравченко, В.В. Куча. *Микроэлектроника* **11**, 5, 477 (1982).
- [4] М.Г. Ермаков, А.В. Хомич, П.И. Перов, И.А. Горн, В.В. Куча. *Микроэлектроника* **11**, 5, 424 (1982).
- [5] Т.В. Панченко, А.Ю. Кудзин, В.Х. Костюк. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **19**, 7, 1144 (1983).
- [6] V.II. Berezkin, A.I. Grachev. *Phys. Stat. Sol. (a)* **82**, K95 (1984).
- [7] В.А. Гусев, С.И. Деменко, В.А. Детиненко, В.К. Малиновский. *Автометрия*, **1**, 108 (1984).
- [8] И.А. Карпович, Е.Е. Колосов, Е.И. Леонов, В.М. Орлов, М.В. Шилова. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **21**, 6, 965 (1985).
- [9] И.С. Захаров, П.А. Петухов, В.М. Скориков, М.Г. Кистенева, Ю.Ф. Каргин. *Изв. вузов МВ и ССО СССР. Физика*, **6**, 85 (1985).
- [10] М.В. Шилова, В.М. Орлов, Е.И. Леонов, Е.Е. Колосов, И.А. Карпович. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **22**, 1, 103 (1986).
- [11] О.А. Гудаев, В.А. Гусев, Э.Э. Пауль. *ФТТ* **28**, 4, 1110 (1986).
- [12] В.С. Grabmaier, R. Oberschmid. *Phys. Stat. Sol. (a)* **96**, 199 (1986).
- [13] И.С. Захаров. *ФТТ* **27**, 4, 1062 (1985).
- [14] С.М. Рывкин. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*. М. (1963). 494 с.
- [15] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейкман. *Неравновесные процессы в полупроводниках*. Наукова думка. Киев. (1981). 264 с.
- [16] R.V. Lauer. *J. Appl. Phys.* **45**, 4, 1794 (1974).