

# Фотодиэлектрический эффект в кристаллах силленита $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

© В.Т. Аванесян, И.В. Писковатскова

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
191186 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: avanesyana@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 июня 2019 г.

В окончательной редакции 8 июля 2019 г.

Принята к публикации 8 июля 2019 г.

Представлены результаты исследования влияния освещения на характер частотной зависимости электрических параметров монокристаллов силиката висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO). Излучение видимой области спектра приводит к изменению значений диэлектрических параметров (к фотодиэлектрическому эффекту) и проявлению фотопроводимости в низкочастотном диапазоне измерения. Установлен прыжковый характер проводимости в темновом режиме и при световом возбуждении. Обсуждаются возможные механизмы фотодиэлектрического эффекта и переноса заряда в исследуемых кристаллах.

**Ключевые слова:** силикат висмута, силленит, фотодиэлектрический эффект, фотопроводимость, диэлектрическая проницаемость.

DOI: 10.21883/FTP.2020.01.48763.9192

## 1. Введение

Повышенный интерес к изучению полупроводниковых соединений силленитной структуры, обладающих электрооптической активностью, связан с использованием этих материалов в современной оптоэлектронике [1,2]. В частности, силленит силикат висмута  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) отличается фотохромными свойствами, значительной фоточувствительностью, а также высокой скоростью фоторефрактивного отклика, что позволяет применять этот материал в качестве активного компонента в устройствах пространственно-временной модуляции света [3].

Высокое удельное сопротивление силленитов, малая подвижность носителей заряда и наличие широкого спектра локальных состояний в запрещенной зоне обуславливают необходимость применения методов исследования их физических свойств, являющихся традиционными для широкозонных полупроводников и диэлектриков. К эффективным методам изучения динамики зарядовых состояний в кристаллической структуре можно отнести анализ характера поведения диэлектрических параметров [4,5] в различных условиях воздействия внешних факторов. Следует также отметить, что диэлектрическим свойствам кристаллов BSO до настоящего времени не было уделено достаточно внимания.

Высокая фотопроводимость, присущая кристаллам силленитной группы, предполагает вероятность влияния светового возбуждения на их поляризационные свойства. Под действием ряда внешних воздействий, например освещения поверхности, в фоторефрактивном кристалле может происходить накопление пространственного заряда, который вносит определенный вклад в формирование оптической памяти материала.

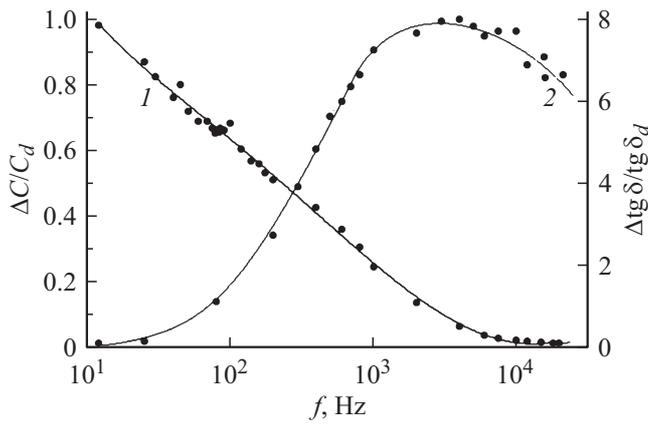
В настоящей работе приведены результаты исследования влияния излучения видимого диапазона спектра на диэлектрические свойства кристаллов BSO.

## 2. Методика эксперимента

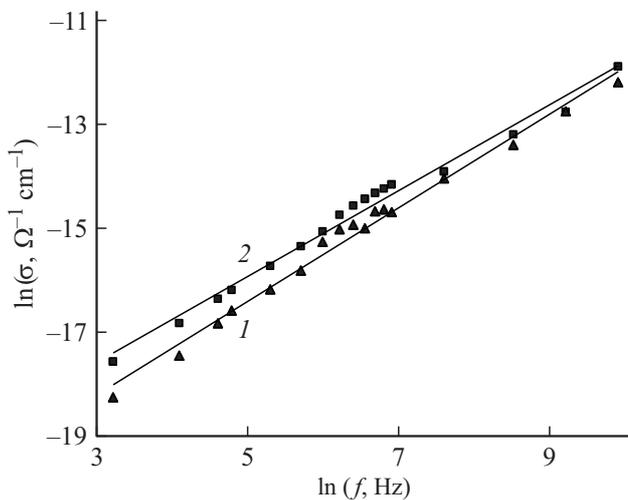
Исследования были выполнены на оптически прозрачных кристаллах BSO, выращенных низкоградиентным методом Чохральского [6]. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной 1–2 мм. В качестве электродов служили слой аквадага (тип AquaDag E) и прозрачная проводящая пленка оксида индия, легированного оловом (ITO). С применением прецизионного измерителя иммитанса E7-20 определялись емкость ( $C$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) исследуемых образцов кристаллов в слабом переменном поле амплитудой 1 В в диапазоне частот  $f = 25 - 2 \cdot 10^4$  Гц. Освещение образцов интенсивностью  $25 \text{ мкВт/см}^2$  проводилось через верхний электрод, использовался светодиод белого свечения.

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены частотные зависимости нормированных значений изменений емкости  $\Delta C/C_d$  (кривая 1) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\Delta \text{tg } \delta / \text{tg } \delta_d$  (кривая 2) при освещении исследуемых кристаллов, где  $C_d$  и  $\text{tg } \delta_d$  — значения диэлектрических параметров, полученных в темновом режиме измерений. Возбуждение образцов белым светом привело к значительному возрастанию емкости (соответственно диэлектрической проницаемости) в диапазоне низких частот переменного электрического поля, достигавшее значения  $\sim 90\%$  от темнового. Указанное явление обычно классифицируют как фотодиэлектрический эффект (ФДЭ) [7]. С увеличением частоты проявление эффекта уменьшалось таким образом, что на высоких частотах предельным значением емкости в световом режиме измерений была величина  $C_d$ , независимо от уровня



**Рис. 1.** Частотные зависимости нормированных значений изменений емкости (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) при освещении образцов BSO.



**Рис. 2.** Частотная зависимость проводимости  $\sigma$  в темновом (1) и световом (2) режимах измерения.

освещенности. При этом наблюдался рост диэлектрических потерь (кривая 2) в большей части интервала частот измерительного поля.

При поперечном и боковом освещении стороны, перпендикулярной электродам, имело место качественное совпадение экспериментальных данных, что может являться косвенным аргументом в пользу действительного изменения диэлектрической проницаемости. При интерпретации низкочастотного диэлектрического отклика следует учитывать как примесный фактор, так и участие релаксаторов, связанных с собственными дефектами кристаллической решетки. Формирование последних в структуре BSO обусловлено замещением ионов кремния  $Si^{4+}$  в тетраэдрах  $SiO_4$  катионами  $Bi^{3+}$ , включающими неподеленную электронную пару с асимметричной конфигурацией электронного облака [8]. Световое возбуждение релаксаторов с содержанием указанной пары приводит к высокой поля-

ризационной активности кристаллической структуры в области низких частот и соответственно реализации квазидипольной поляризации. В состав квазидиполей, ориентирующихся по направлению приложенного поля, по-видимому, входят также кислородные вакансии, захватившие электроны, способные перемещаться по кристаллу.

Наблюдаемую частотную дисперсию  $\text{tg } \delta$  (рис. 1, кривая 2) при освещении образца можно связать с процессами фотопроводимости на переменном токе. На рис. 2 представлены частотные зависимости удельной проводимости кристаллов BSO, полученные в темновом и световом режимах, рассчитанные по измеренным значениям  $C$  и  $\text{tg } \delta$ .

Как показывает анализ полученных результатов, во всей области частот измерения приведенные данные удовлетворяют выражению

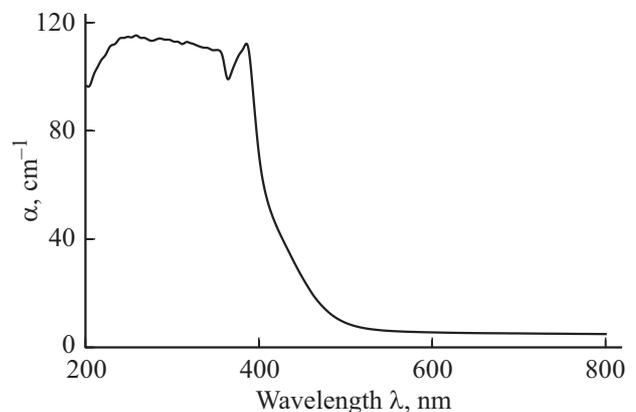
$$\sigma = Af^s. \tag{1}$$

Здесь  $A$  — постоянный коэффициент, характеризующий свойства полупроводника. Значения показателя  $s$  при отсутствии и наличии светового возбуждения составляли 0.9 и 0.8 соответственно. Согласно выводам [9], величина  $s$ , близкая к единице, отвечает процессу прыжковой проводимости по локальным состояниям со случайным разбросом как по объему кристалла, так и по энергиям.

Эффективным методом изучения структуры локальных уровней является исследование спектров оптического поглощения полупроводниковых материалов. Одно из условий высокой фотопроводимости — это наличие большого значения коэффициента поглощения света  $\alpha$ , что характерно для прямозонных полупроводников. На рис. 3 приведена спектральная зависимость коэффициента  $\alpha$  образца BSO, на экспоненциальном участке которой функция  $\alpha = F(h\nu)$  подчиняется правилу Урбаха [10]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp[(h\nu - E_g/E_U], \tag{2}$$

где  $E_g$  — оптическая ширина запрещенной зоны,  $\alpha_0$  — медленно меняющаяся функция частоты  $\nu$ ,  $E_U$  — ха-



**Рис. 3.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения образца кристалла BSO.

рактическая энергия (энергия Урбаха), которая определяет крутизну края поглощения и обусловлена наличием локальных центров вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Найденное значение параметра составило  $E_U = 2.2$  эВ.

Применение модели случайного кулоновского поля, созданного хаотически распределенными в пространстве зарядовыми состояниями, позволило для энергии Урбаха получить выражение [11]

$$E_U = 2.2W(n_i a_B^3)^{2/5}, \quad (3)$$

где  $W = e^2/2\epsilon_0\epsilon a_B$  ( $e$  — заряд электрона),  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $a_B = \hbar^2/m_n e^2$  — боровский радиус локализации носителей,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m_n$  — эффективная масса электрона,  $n_i$  — эффективная концентрация заряженных центров.

Расчет параметра  $n_i$  с учетом значений  $\epsilon = 14$  (экспериментальное значение) и  $m_n = 0.5m_0$  [12] ( $m_0$  — масса покоя электрона) приводит к величине  $2.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Прыжковый перенос носителей заряда по состояниям локализованных центров, по-видимому, может вносить вклад и в поляризационный процесс в темновом и световом режимах измерения, при условии, что освещение не стимулирует образование новых дефектов в кристаллической решетке.

#### 4. Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- в кристаллах BSO обнаружено изменение значений диэлектрических параметров при световом возбуждении;
- установлена фотопроводимость, отвечающая прыжковому механизму переноса заряда по локальным состояниям, которая вносит дополнительный вклад в наблюдаемый ФДЭ;
- интерпретация низкочастотного фотодиэлектрического отклика должна учитывать роль релаксаторов, включающих как собственные дефекты кристаллической решетки, возникающие при замещении катионов металла в структуре BSO, так и образования, содержащие ионы  $\text{Bi}^{3+}$  с неподеленной электронной парой.

Проведенные исследования указывают на определяющую роль дефектных центров в процессах диэлектрической поляризации и переноса заряда в условиях светового возбуждения.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] E.S. Khudyakova, M.G. Kisteneva, S.M. Shandarov, T.A. Kornienko, A.L. Tolstik, Y.F. Kargin. Radiophys. Quant. Electron., **57** (8–9), 589 (2015).
- [2] В.В. Шепелевич, А.В. Макаревич, С.М. Шандаров, П.И. Ропот, А.Е. Загорский. Изв. вузов. Физика, **58** (10), 74 (2015).
- [3] Е.С. Худякова, М.Г. Кистенева, С.М. Шандаров, Т.А. Корниенко, А.Л. Толстик, Ю.Ф. Каргин. Изв. вузов. Радиофизика, **57** (8–9), 660 (2014).
- [4] В.Т. Аванесян, К.И. Пайма, В.М. Стожаров. ФТТ, **59** (6), 1056 (2017).
- [5] В.Т. Аванесян, Н.М. Абрамова. ФТТ, **57** (6), 1084 (2015).
- [6] В.Н. Шлегель, Д.С. Панцуркин. Кристаллография, **56** (2), 367 (2011).
- [7] V.T. Avanesyan, G.A. Bordovskii, S.A. Potachov. *Wiley Encyclopedia of electrical and electronics online, photodielectric effect* (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 2001). p. 44.
- [8] L. Wiehl, A. Friedrich, E. Haussühl, W. Morgenroth, A. Grzechnik, K. Friese, B. Winkler, K. Refson, V. Milman. J. Phys.: Condens. Matter, **22**, 1 (2010).
- [9] M. Pollak. Phys. Rev., **122**, 1742 (1961).
- [10] F. Urbach. Phys. Rev., **92**, 1324 (1953).
- [11] В.Л. Бонч-Бруевич. УФН, **140**, 583 (1983).
- [12] В.Ф. Агемян, Н.Р. Григорьева. *Люминесценция полупроводниковых кристаллов* (СПб., СПбГУ, 2016) с. 15.

Редактор Л.В. Шаронова

#### Photodielectric effect in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ sillenite crystals

V.T. Avanesyan, I.V. Piskovatskova

The Herzen State Pedagogical University of Russia,  
191186 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The results of the study are presented with respect to influence of illumination on the frequency dependence of bismuth silicate single crystals  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO) the electrical parameters. Radiation of the visible region leads to a change in the values of the dielectric parameters, the photodielectric effect, and manifestation of photoconductivity in the low-frequency measurement range. The hopping nature of conduction in the dark mode and with light excitation is established. Possible mechanisms of photodielectric effect and charge transfer in the crystals studied are discussed.