

УДК 621.316.82

Т. М. Бочкова, С. М. Пляка

*Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара***ФОРМУВАННЯ ПРОСТОРОВИХ ЗАРЯДІВ У КРИСТАЛАХ  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$** 

Процеси формування просторових зарядів різного типу: збагачених та збіднених основними носіями заряду досліджено в кристалах  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , номінально чистих та легованих Mn, шляхом вимірювання вольт-амперних характеристик та оптично-поляризаційним методом. Електричні властивості ортогерманату вісмуту обговорюються в рамках релаксаційної моделі електропровідності. Наявність областей з негативним диференціальним опором або сублінійним зростанням електричного струму на вольт-амперних характеристиках пов'язується з інжекцією неосновних носіїв заряду та процесами рекомбінації в шарі просторового заряду. Встановлено, що легування Mn кристалів  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  приводить до утворення уловлювачів носіїв заряду та впливає на процеси рекомбінації. Існує кореляція між вольт-амперними характеристиками та розподілом напруженості електричного поля, що спостерігається в поляризаційно-оптичний мікроскоп.

**Ключові слова:** ортогерманат вісмуту, релаксаційний напівпровідник, просторовий заряд, подвійна інжекція носіїв заряду.

Процессы формирования пространственных зарядов различного типа: обогащенных и обедненных основными носителями заряда, исследованы в кристаллах  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , номинально чистых и легированных Mn, путем измерения вольт-амперных характеристик и поляризационно-оптическим методом. Электрические свойства ортогерманата висмута обсуждаются в рамках релаксационной модели проводимости. Присутствие областей с отрицательным дифференциальным сопротивлением или сублинейным возрастанием тока на вольт-амперных характеристиках связывается с инжекцией неосновных носителей заряда и процессами рекомбинации в слое пространственного заряда. Установлено, что легирование Mn кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  приводит к образованию ловушек носителей заряда и влияет на процессы рекомбинации. Существует корреляция между вольт-амперными характеристиками и распределением напряженности электрического поля в образцах, наблюдаемое в поляризационно-оптический микроскоп.

**Ключевые слова:** ортогерманат висмута, релаксационный полупроводник, пространственный заряд, двойная инжекция носителей заряда.

Processes of the formation of different type space charges: enriched and depleted with the majority carriers of charge have been studied in nominally pure and doped with Mn crystals of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  by means measurements of I-V characteristics and polarization-optical method. The electrical properties of bismuth orthogermanate are discussed in terms of relaxation model of the conductivity. The presence of the regions with negative differential resistance or sublinear rise of the current in I-V characteristics is connected with the injection of minority charge carriers and the recombination processes in the space charge layer. It is established that doping of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystals with Mn leads to the creation of the charge carrier traps and influences on the recombination processes. There is the correlation between I-V characteristics and the distribution of the electric field strength in the samples observed in polarization-optical microscope.

**Key words:** bismuth orthogermanate, relaxation semiconductor, space charge, double injection of charge carriers.

## Вступ

Кристалічний германоевлітин (ортогерманат вісмуту,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) є одним з найбільш ефективних скінтіляторів для детектування іонізуючих випромінювань і широко застосовується у фізиці високих енергій та комп'ютерній томографії. Його структура й методи вирощування, оптичні й скінтіляційні характеристики добре вивчені [1; 2]. Разом з тим  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  належить до фоторефрактивних матеріалів. Темнова провідність германоевлітину становить  $\sim 10^{-13} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при кімнатній температурі. Ширина забороненої зони за оптичними вимірами перевищує 4,2 еВ. Кристали мають кубічну симетрію. Просторова група  $I43d$  ( $T_d^6$ ). Тензор лінійного електрооптичного ефекту характеризується відмінним від нуля коефіцієнтом  $r_{41} = r_{52} = r_{63}$ . За своїми характеристиками  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  займає середнє місце серед електрооптичних матеріалів. Для довжини хвилі 0,63 мкм показник заломлення  $n=2,09$  й  $n^3 \times r_{41} = 8,8 \times 10^{-12}$  м/В, напівхвильова напруга  $V_{\lambda/2} = 48,5 \text{ кВ}$  [2]. Однак можливість вирощування великих кристалів високої якості, прозорість, негіроскопічність і механічна міцність сприяють застосуванню ортогерманату вісмуту в пристроях оптичної обробки інформації, зокрема, для запису голографічних ґраток на різних довжинах хвиль, починаючи від ультрафіолету (для номінально чистих кристалів), 442 нм (для кристалів  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , легованих Cr), 488 нм (для кристалів, легованих Co), 514 і 633 нм (для кристалів з добавкою Ru) [3]. Домішки перехідних металів збільшують ефективність голографічного запису, оскільки в легованих цими добавками кристалах спостерігається фотохромний ефект. Однак відомостей про те, як впливають домішки групи заліза на провідність кристалів надзвичайно мало, так само як і відомостей про енергетичний і просторовий розподіл домішкових центрів, а також про механізми переносу заряду в кристалах.

У даній роботі представлено результати дослідження процесів формування просторових зарядів у кристалах  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , як номінально чистих, так і легованих іонами марганцю шляхом виміру вольт-амперних характеристик (ВАХ), а також поляризаційно-оптичним методом.

## Методика експерименту

Кристали були вирощені з розплаву за методом Чохральського з використанням технології подвійної перекристалізації. Як сировина використовувалися оксиди марки «особливо чисті». Отримані кристали  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  були безбарвні, прозорі й містили сторонні домішки за даними спектрального аналізу в кількості не більше 0,003 ваг.%. Марганець вводився в шихту у вигляді оксиду. Вміст Mn після перекристалізації становив 0,01–0,03 ваг.%. Кристали мали зеленуватий відтінок. Застосовувалися нанесені катодним розпиленням у вакуумі електроди з платини.

Дослідження ВАХ було проведене в інтервалі полів  $10^2$ – $10^4$  В/см при температурах 25–400 °С. Виміри струму проводилися в стаціонарному режимі по закінченні п'яти хвилин прикладення поля. Для виміру слабких постійних струмів використовувався електрометр ВК 2-16. Перед виміром кожної залежності зразок прогрівався з короткозамкненими електродами при температурі 400 °С.

Для спостережень за формуванням просторових зарядів у кристалах германоевлітину поляризаційно-оптичним методом відповідно до роботи [4], установка була зібрана на базі поляризаційного мікроскопа. У роботі використовувалися орієнтовані зразки кристалів у вигляді прямокутних паралелепіпедів. Їхні грані були відшліфовані й відполіровані. Напрямок поширення світла – [110], напрям прикладення поля – [110]. Товщина зразків становила 0,4–0,6 мм. Зразки містили-ся в піч опорю, яка забезпечує нагрівання до 400 °С.

## Результати й обговорення

Кристали ортогерманату вісмуту належать до широкозонних напівпровідників. У [5; 6], присвячених вивченню термоедс та екзоелектронної емісії в кристалах  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , було встановлено, що основним типом носіїв заряду при кімнатній температурі є електрони. Наші попередні дослідження провідності на постійному й змінному струмі [7–9] показали, що провідність у кристалах германоевлітину в досліджуваному інтервалі температур здійснюється за допомогою перескоків по локалізованих домішкових станах. Електроди зі срібла, платини, індій-галію приводять до подвійної інжекції носіїв заряду. Вивчення струмів монополярної інжекції в кристалах ортогерманату вісмуту показало, що електрони є основними носіями заряду до температур  $\sim 150\text{--}175^\circ\text{C}$ , а вище – переважно діркова провідність. У цілому, ортогерманат вісмуту по своїх електричних властивостях (високий опір, стрибковий механізм провідності, ступеневий характер зростання електропровідності в змінному полі, сублінійні ВАХ, низька рухливість носіїв заряду і її активаційне зростання, низька концентрація рухливих носіїв заряду, значний час діелектричної релаксації) ближче до високоомних кристалів органічних напівпровідників (антрацен), ніж до класичних неорганічних напівпровідників. Це дозволяє нам віднести ортогерманат вісмуту до того типу напівпровідників, у яких провідність здійснюється в релаксаційному режимі [11]. Це означає, що час діелектричної релаксації  $\tau_d$  (а він становить в  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  60–100 с при температурах 100–300 °С) перевищує час життя носіїв  $\tau_0$ . Тоді, у випадку інжекції неосновних носіїв заряду в кристал, повернення до вихідного рівноважного стану відбувається спочатку за рахунок рекомбінації носіїв заряду й далі за рахунок відновлення електронейтральності зразка. Кількість основних носіїв різко збуває внаслідок рекомбінації й у такий спосіб формується область просторового заряду, збіднена основними носіями. Питомий опір такої області повинен бути значно вище вихідного об'ємного питомого опору. По суті, у певному інтервалі полів і температур повинні співіснувати область, збіднена основними носіями, струм у якій визначають неосновні носії заряду, фронт рекомбінації й область “низького” (вихідного) опору, струм у якій визначають основні носії. Дуже великий вплив на ці процеси може мати наявність уловлювачів. Щоб підтвердити ці припущення, розглянемо ВАХ кристалів  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , номінально чистих і легованих марганцем (рис. 1, 2).

В області температур до 150–175 °С спостерігаються омічні й квадратичні ділянки зростання струму, що відповідає режиму струмів, обмежених об'ємним зарядом (СООЗ) для електронів. В області більш високих температур характер ВАХ для чистого й легованого кристалів відрізняється. У чистих кристалах омічні ділянки ВАХ змінюються ділянками негативного диференціального опору (НДО) і наступного росту, що говорить про досить слабкий рівень інжекції неосновних носіїв - дірок, концентрація яких тільки в досить високих полях призводить до формування зворотного градієнта концентрації електронів.

У легованих кристалах крім НДО при температурах вище 175 °С ми спостерігаємо протяжні ділянки сублінійних залежностей на кривих ВАХ, починаючи вже з невеликих полів. Апроксимація цих залежностей показує, що  $I \sim U^n$ , де  $n=1/2$  або  $0 < n < 1$ , що свідчить про інжекцію неосновних носіїв (дірок) і повільне просування з ростом поля фронту рекомбінації.

Розрахунок провідності, виконаний по низькопольових лінійних ділянках ВАХ показав, що провідність для обох кристалів практично збігається по величині й енергії активації: до 150–175 °С  $E_a \sim 0,5$  еВ, а вище – 0,95 еВ. Таким чином, наявність домішки марганцю не змінює характер електропровідності, але впливає на процеси рекомбінації й формування об'ємного заряду.

Цікавим для дослідження процесів формування просторових зарядів є запропонований у роботі [4] метод спостереження розподілу напруженості електрич-

ного поля у високоомних кристалах за допомогою поперечного електрооптичного ефекту. Цей метод показав свою ефективність для дослідження утворення та еволюції фотоіндукованого об'ємного заряду в кристалах силенитів ( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ) і може бути застосований для дослідження процесів інжекції носіїв заряду в кристалах  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

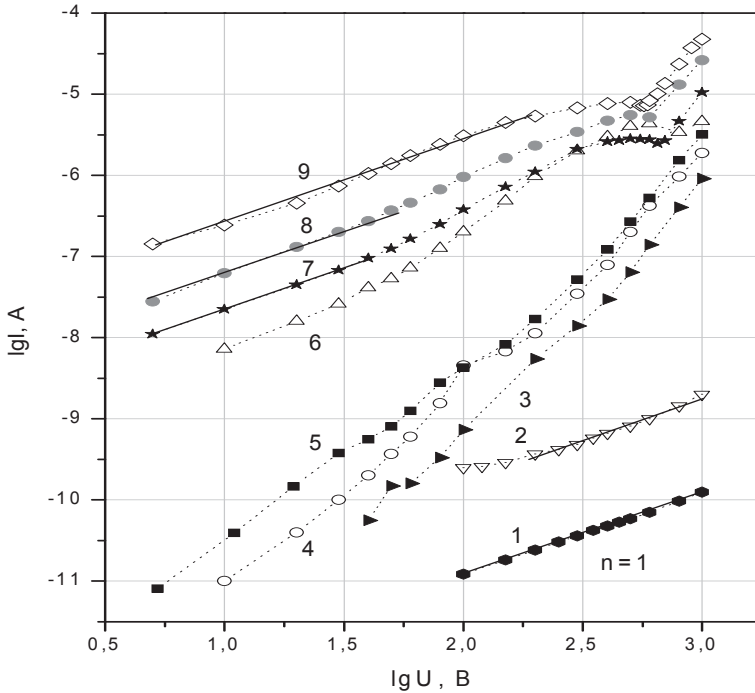


Рис. 1. ВАХ кристалів  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Товщина зразка 0,41 мм.

Температура зразка: 1 – 17 °C; 2 – 50 °C; 3 – 100 °C; 4 – 125 °C; 5 – 150 °C; 6 – 250 °C; 7 – 275 °C; 8 – 300 °C; 9 – 325 °C

Результати спостережень такі: до 150 °C зразок товщиною 700 мкм залишався темним у схрещених ніколях. Вище цієї температури в полях (1,0 – 3,0) кВ/см біля електродів з'являються світлі смуги шириною 10–15 мкм. Це означає появу високоомних областей і перерозподіл електричного поля в зразку. Світлими виглядають області, на яких падає напруга, близька до напівхвильової для ефекту Поккельса в германоевлітині. З підвищенням напруги ширина приелектродних смуг зростає до 120 мкм (у полях, прикладених до зразка, ~10 кВ/см) і поступово збільшується яскравість. Зі збільшенням температури значення напруги, за якої з'являються приелектродні смуги, зменшується. При температурах вище 200 °C в чистому кристалі смуги поступово втрачають яскравість і розмиваються, тоді як в легованому кристалі прианодна смуга поширюється, поступово займаючи весь міжелектродний простір.

Отримані результати корелюють із даними вимірів ВАХ. Підтверджується припущення про подвійну інжекцію носіїв заряду в зразок. Зниження напруги, за якої з'являються приелектродні смуги, з ростом температури, відповідає зсуву квадратичної ділянки ВАХ в область більш низьких напруг. Розширення прианодної смуги на весь зразок відповідає закінченню сублінійної ділянки ВАХ і означає, що весь міжелектродний простір займає область, збіднена електронами. На рис. 2 добре видно, що опір зразка збільшився (продовження високопольових омичних ділянок кривих ВАХ лежать нижче низькопольових). Обчислені значення питомого опору зростають з  $6 \times 10^{10}$  Ом до  $7,1 \times 10^{10}$  Ом при 225 °C та з  $1 \times 10^9$  Ом до  $7,7 \times 10^9$  Ом при 275 °C.

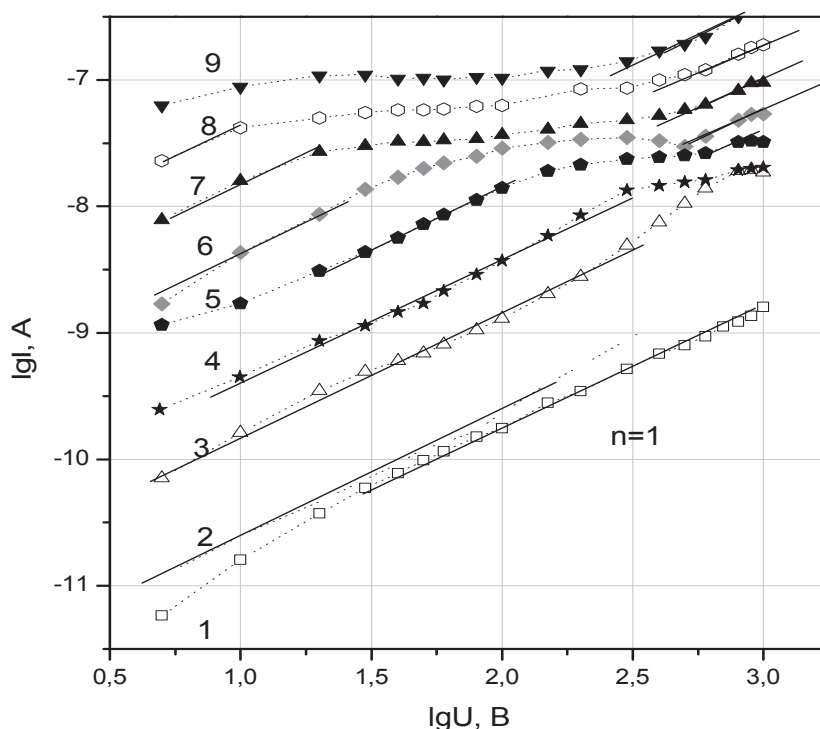


Рис. 2. ВАХ кристалів  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}\text{Mn}$ . Товщина зразка 0,67 мм.  
Температура зразка: 1 – 75 °С; 2 – 100 °С; 3 – 150 °С; 4 – 175 °С; 5 – 200 °С; 6 – 225 °С;  
7 – 250 °С; 8 – 275 °С; 9 – 300 °С. Суцільною лінією показано омичні ділянки ВАХ

### Висновки

Кристали ортогерманату вісмуту належать до релаксаційних напівпровідників. Наявність подвійної інжекції носіїв заряду з платинових електродів в кристал дозволяє спостерігати формування просторових зарядів різного типу: збіднених та збагачених основними носіями заряду. До температур  $\sim 150$  °С відбувається інжекція електронів і спостерігається явище  $\text{COO}_3$ , вище  $\sim 150$  °С відбувається інжекція дірок і процеси рекомбінації, на які впливає наявність домішок.

### Бібліографічні посилання

1. Gevay G. Growth and characterization of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  single crystals: a survey from discovery to application. KFKI-68/E Preprint / G. Gevay. – 1986. – 68 p.
2. Шульгін Б. В. Ортогерманат висмута / Б. В. Шульгін, Т. И. Полупанова, А. В. Кружалов, В. М. Скориков. – Свердловськ, 1992. – 170 с.
3. Marinova V. Light-induced properties of ruthenium-doped  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystals / V. Marinova, S. H. Lin, K. Y. Hsu // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – P. 113527(1-5).
4. Астратов В. Н. Прямое исследование распределения электрического поля в кристаллах  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  с помощью поперечного электрооптического эффекта / В. Н. Астратов, А. В. Ильинский // ФТТ. – 1982. – Т. 24, № 1. – С. 108–115.
5. Atsigin V. D. Determination of dominant charge carriers in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  single crystals / V. D. Atsigin, S. A. Petrov, E. I. Nuriev // Sol. State Com. – 1990. – V. 74, № 6. – P. 529–532.
6. Калентьев В. А. Термически стимулированная экзоелектронная эмиссия монокристаллов германата висмута. / В. А. Калентьев, В. Ф. Каргин, Ю. Ф. Каргин, В. С. Кортов, В. М. Скориков, Б. В. Шульгін // Изв. АН СРСР. Неорган. Матер. – 1987. – Т. 23, № 3. – С. 521–522.

7. **Bochkova T. M.** The conductivity of  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$  single crystals / T. M. Bochkova, G. Ch. Sokolyanskii, V. P. Avramenko // *Ferroelectrics*. – 1998. – V. 214.
8. **Bochkova T. M.** Unipolar injection currents in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  single crystals / T. M. Bochkova, S. N. Plyaka, G. Ch. Sokolyanskii // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2003. – V. 6, № 4. – P. 461–464.
9. **Bochkova T. M.** Charge transport in bismuth orthogermanate crystals / T. M. Bochkova, S. N. Plyaka // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2011. – V. 14, № 2. – С. 170–174.
10. **Као К. С.** Перенос електронів в твердих телах / К. Као, В. Хуанг. – М. , 1984. – Т. 1. – 352 с.

*Надійшла до редколегії 12.06.12.*