

Józef Żmija*, Andrzej Majchrowski*, Henryk Szymczak** i Mieczysław T. Borowiec**

*Instytut Fizyki Technicznej
Wojskowa Akademia Techniczna
ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

**Instytut Fizyki
Polska Akademia Nauk
al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

POSTĘPY W BADANIACH FOTOPRZEWODNICTWA MONOKRYSTAŁÓW SILLENITÓW MIESZANYCH

PROGRESS IN PHOTOCODUCTIVITY INVESTIGATIONS OF MIXED SILLENITES

Streszczenie: Opracowano technologię krystalizacji z roztworów wysokotemperaturowych topiących się niekongruentnie sillenitów i otrzymano mieszane monokryształy $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{20}$ (BTPbO) ($x = 0,08; 0,16; 0,23; 0,36; 0,46; \text{ i } 0,56$), monokryształy $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (BFeO) oraz mieszane monokryształy $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ (BTFEO, $x = 0,3$). Określono górną granicę zawartości jonów ołowiu w mieszanych monokryształach BTPbO. Maksymalne wartości fotoprzewodnictwa uzyskano dla monokryształów o nominalnej wartości $x = 0,2$. Przeprowadzono badania fotoprzewodnictwa w szerokim przedziale spektralnym w funkcji temperatury, częstotliwości (światło modulowane) i składu (wartości x). Zaobserwowano dwa typy zależności fotoprzewodnictwa od temperatury. Do pierwszej grupy należą monokryształy sillenitów z żelazem, dla których fotoprzewodnictwo zanika ze zmniejszeniem temperatury. Do grupy drugiej należą sillenity mieszane BTPbO, dla których zależność temperaturowa jest wieloekstremowa. Wszystkie widma fotoprzewodnictwa zbadanych monokryształów sillenitów prostych i mieszanych składają się z trzech części: niskoenergetycznej odpowiadającej fotoprzewodnictwu „domieszkowemu”; o energii pośredniej związanej z fotojonizacją polaronu; wysokoenergetycznej odpowiadającej przejściu pasmo - pasmo.

Słowa kluczowe: sillenity, monokryształizacja mieszanych sillenitów, fotoprzewodnictwo

Summary: Crystallization from high temperature solutions of incongruently melting sillenites has been developed. Single crystals of $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{20}$ (BTPbO) ($x = 0.08; 0.16; 0.23; 0.36; 0.46; \text{ and } 0.56$), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (BFeO) and $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ (BTFEO, $x = 0.3$) have been obtained. The upper level of Pb concentration in mixed BTPbO single crystals has been found. Maximal photoconductivity has been obtained for BTPbO samples grown from melts containing 20 at.% of lead. Sillenite photoconductivity has been investigated in a broad spectral range in dependence of temperature, frequency (modulated light) and concentration of components. Two modes of photoconductivity-temperature dependences have been found. In sillenites containing iron the photoconductivity vanishes with decreasing temperature. In case of mixed BTPbO sillenites the dependence has multi-peak shape. All spectra of investigated sillenites consist of three parts: low-energy part corresponding to dopants photoconductivity; medium-energy part connected with ionization of polarons; high-energy part connected with band-band transitions.

Keywords: sillenites, single crystal growth of mixed sillenites, photoconductivity

Wstęp

Odkrycie wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa w materiałach tlenkowych [1, 2] fascynuje fizyków, chemików i inżynierów nie tylko możliwością wykorzystania właściwości materiałów nadprzewodzących, ale również innymi niezwykłymi właściwościami tej grupy tlenków. Jakkolwiek mechanizm odpowiedzialny za wysokotemperaturowe nadprzewodnictwo jest wciąż niejasny, zostało dostatecznie dobrze wykazane, że

chemiczne domieszkowanie nieprzewodzących matryc tlenkowych może prowadzić do pojawienia się stanu metalicznego i nadprzewodnictwa. Zamiast chemicznego domieszkowania można stosować inne techniki, którymi wprowadza się dodatkowe nośniki do tlenku matrycy, np. generację nośników przez fotodomieszkowanie [3]. Nośniki indukowane przez fotowzbudzenia mogą prowadzić do tego samego wyniku, co chemiczne domieszkowanie bez

konieczności zmian składu i struktury krystalicznej. Tematyce tej poświęcono już wiele prac, głównie eksperymentalnych [4, 5]. Chociaż dotychczas nie można jednoznacznie określić mechanizmów odpowiedzialnych za nadprzewodnictwo indukowane światłem (np. w tlenkach typu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$), wydaje się jednak, że fotowzbudzenia istnieją w tych materiałach jako polarony (lub bipolarony) sieciowe lub magnetyczne [6]. Metoda fotodomieszkowania jest bardzo interesująca i otwiera możliwość obserwacji fotoindukowanego stanu metalicznego (albo nawet nadprzewodnictwa) w różnych materiałach dielektrycznych.

W dotychczasowych naszych pracach z tego zakresu [7, 8] została wykorzystana idea fotoindukowanego wzmocnienia przewodnictwa w dielektrykach lub półprzewodzących tlenkach. Ponieważ pokazano [9], że fotowzbudzenia są długożyciowymi polaronami (albo bipolaronami), wybraliśmy do naszych badań materiały, w których takie polarony są kreowane przez światło. Celem tych badań było poszukiwanie, badanie i optymalizacja właściwości materiałów, w których istnieje szansa fotogeneracji nadprzewodnictwa. Uznaliśmy, że najbardziej obiecująca, z tego punktu widzenia, grupa materiałów tlenkowych to sillenity. Korzystaliśmy z wcześniejszych, własnych badań fotowzbudzeń w sillenitach germanu, krzemu i tytanu [7, 8, 10-21] oraz z obliczeń energii Madelunga różnych jonów w strukturze sillenitów [11]. Badania sillenitów: germanowego $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), krzemowego $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), tytanowego $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) i sillenitów mieszanych BTMO dotyczyły takich zjawisk, jak fotorefrakcja, fotochromizm czy fotoprzewodnictwo. Fotoprzewodnictwo tych sillenitów zasadniczo składa się z fotoprzewodnictwa obszaru domieszkowego i fotoprzewodnictwa związanego z przejściem pasmo - pasmo. Osiągane dla tych materiałów wartości fotoprzewodnictwa są znaczne w porównaniu z przewodnictwem ciemnym, co stwarzało szansę na dalsze zwiększanie jego wartości aż do przekroczenia wartości krytycznej umożliwiającej metalizację.

Odkryliśmy fotochromizm sillenitów (tlenki bizmutowo--germanowe BGO i krzemowe BSO) [10]; od wielu lat uczestniczymy w badaniach wpływu światła na właściwości optyczne i transportowe różnorodnych tlenków złożonych. Prowadzone przez nas badania sillenitów doprowadziły do wyjaśnienia mechanizmu zjawisk fotochromowych, w których zasadniczą rolę spełnia polaron związany o małym promieniu (*small bound - polaron*).

Procesy indukowane światłem w sillenitach prowadzą do kreacji bądź anihilacji małych polaronów związanych, który to mechanizm jest odpowiedzialny za silne fotochromowe zmiany absorpcyjne. Sillenity należą do grupy materiałów o dużej bezwładności dielektrycznej (szacowana stała sprzężenia elektron (swobodny) - fonon leży w przedziale od 2,6 do 5,0 [14]). Należy się zatem spodziewać występowania dielektrycznych polaronów swobodnych. Zaobserwowane dla $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{20}$ wspomniane korelacje pomiędzy fotoprzewodnictwem

a fotochromizmem również sugerują polaronowy charakter transportu elektronowego.

Koncepcję polaronu wykorzystano do wyjaśnienia właściwości nadprzewodników tlenkowych [15]. Wykazano, że małe polarony w tlenkach nadprzewodzących powstają w wyniku lokalizacji wakansów tlenowych zlokalizowanych na jednym z jonów O(2) - otaczających jon miedzi w płaszczyźnie Cu-O(2). Przypadek ten wydaje się być bardzo podobny do sytuacji dla małych polaronów związanych, obserwowanych w fotochromowych sillenitach BGO(BSO): Cu^{2+} [16].

W celu wyjaśnienia roli polaronów w fotoprzewodnictwie oraz fotonadprzewodnictwie, a także w fotochromizmie wykonano badania następujących czystych i domieszkowanych monokryształów sillenitów: $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{20}$ (BTPbO) i $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ (BTFeO). Warunkiem przeprowadzenia tych badań było opanowanie technologii wzrostu monokryształów sillenitów mieszanych BTMO, gdzie M = Pb, Fe, i sillenitu żelazowego $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Wszystkie te monokryształy topią się niekongruentnie, co narzucało konieczność stosowania wzrostu z roztworów soli stopionych (wzrost z topników).

Monokryształizacja sillenitów mieszanych $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{20}$ z roztworów wysokotemperaturowych

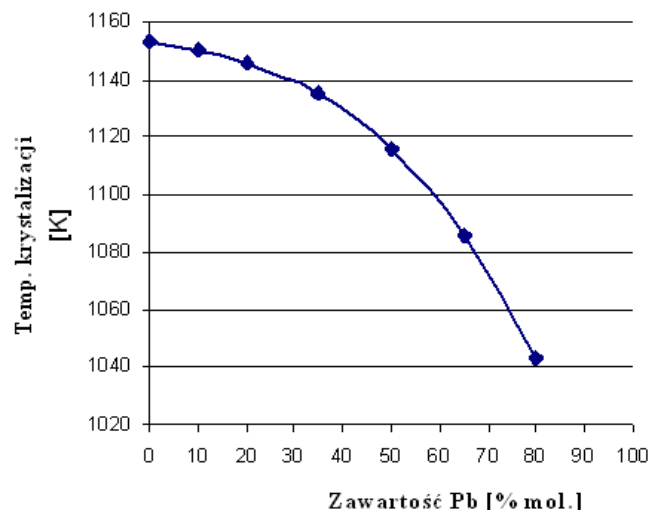
Ponieważ monokryształów sillenitu ołowiowego nie można uzyskać w czystej postaci, bardzo ważne, ze względu na możliwość modyfikacji właściwości optycznych monokryształów BTO w pożądanym kierunku, było otrzymanie monokryształów mieszanego sillenitu BTPbP o możliwie jak największej zawartości ołowiu. Wymagało to przeprowadzenia szeregu procesów monokryształizacji ze stopów o zmienianym stopniowo składzie w kierunku coraz większej koncentracji ołowiu, połączonych z analizą dyfraktometryczną tych materiałów. Umożliwiło to określenie granic występowania fazy sillenitowej w mieszanych monokryształach BTPbO. Badania uzyskanych w początkowej fazie badań monokryształów BTPO ze stopów o wyjściowej koncentracji ołowiu nieprzekraczającej 20% wskazywało na poprawę poświadczonych właściwości wraz ze wzrostem zawartości ołowiu w monokryształach BTPO. Krystalizacja w pobliżu granicy obszaru występowania sillenitu tytanowo-ołowiowego wymagała szczególnie precyzyjnej kontroli warunków monokryształizacji ze względu na skłonność do zaburzeń gładkości frontu krystalizacji w warunkach, gdy istnieje możliwość zarodkowania drugiej fazy. Ponadto należało się spodziewać konieczności stosowania ekstremalnie małych prędkości wyciągania. Opanowanie technologii monokryształów mieszanych sillenitów BTPbP ($x > 0,2$) o jak największej zawartości ołowiu oraz określenie górnej granicy zawartości ołowiu w mieszaninie krystalizacyjnej było głównym celem technologicznej części prowadzonych badań.

BTO, jak większość kryształów sillenitów, topi się niekongruentnie. W jego wyniku nie można otrzymać

monokryształów tego związku ze stopu o składzie stechiometrycznym, co wynika z wykresu równowagi faz układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ omawianego w pracach [7, 8]. Aby otrzymać monokryształy BTO, należy wzbogacić wyjściowy stop w tlenek bizmutu. Obszar takiej monokrysztalizacji jest bardzo szeroki (aż do punktu eutektyki), co umożliwia prowadzenie procesów wzrostu monokryształów BTO w szerokim zakresie temperatur. W wyniku prowadzonych badań krystalizacji mieszanych monokryształów sillenitów określono: wyjściowy skład stopu do krystalizacji, obszar monokrysztalizacji i warunki zapewniające wzrost jednorodnych monokryształów BTPbO oraz otrzymano monokryształy BTPbO [17, 19], BTFeO i BFeO [20] o jakości umożliwiającej przeprowadzenie badań właściwości fizycznych tych związków. Piec krystalizacyjny, w którym prowadzono te procesy, opisano w naszych pracach [7, 8]. Monokrysztalizacja BTPbO i BFeO prowadzona była na zorientowanych zarodkach wyciętych z monokryształów BSO w kierunku [110] [17]. Układ był rozgrzewany z szybkością 40 K/h, po zakończeniu procesu wzrostu szybkość chłodzenia stopniowo zwiększano od 2 do 20 K/h. W wyniku przeprowadzenia szeregu doświadczeń określono następujące warunki krystalizacji zapewniające wzrost jednorodnych monokryształów BTMO ($M = \text{Pb}, \text{Fe}$) o dobrej jakości optycznej (brak wtrąceń, pęcherzyków gazu, pęknięć i granic niskokątowych): szybkość chłodzenia w trakcie wzrostu $0,1 \pm 0,3$ K/h, szybkość wyciągania $0,05 \pm 0,1$ mm/h i obroty rosnącego monokryształu - 35 obr/min. Typowe szybkości chłodzenia i wyciągania w przypadku monokrysztalizacji sillenitów topiących się kongruentnie (BGO i BSO) są o rząd wielkości większe. Tak znaczne spowolnienie krystalizacji BTMO wynikało z konieczności zapewnienia odpowiednich warunków do segregacji nadmiarowych składników na froncie krystalizacji. Próby zwiększenia szybkości krystalizacji prowadziły do otrzymywania monokryształów zawierających wtrącenia i pęknięcia. Stąd też procesy krystalizacji BTPbO, BTFeO i BFeO były bardzo długie, a cykl synteza - rozgrzewanie - wzrost kryształu - chłodzenie trwał od 2 do 3 tygodni.

Gradient temperatury podczas monokrysztalizacji tych sillenitów z topnika w pobliżu powierzchni wynosił 30 K/cm, natomiast przy oddalaniu się od tej powierzchni wzrostowej malał do 15 K/cm. Tak małe gradienty temperatury uzyskano dzięki dogrzewającemu działaniu górnej strefy pieca, której temperatura różniła się od temperatury dolnej strefy o 50 do 80 K. Różnica ta zależała od monokrysztalizowanego materiału i kształtu frontu krystalizacji, który chciano otrzymać. Stwierdzono, że przy wzroście monokryształów BTPbO rosnąca zawartość ołowiu w początkowej mieszaninie krystalizacyjnej wyraźnie obniżała temperaturę, przy której rozpoczynała się krystalizacja. Na rysunku 1 przedstawiono wykres ilustrujący wpływ zawartości molowej ołowiu w stopie na temperaturę krystalizacji BTPbO. Wykres wyskalowano, korzystając z temperatury monokrysztalizacji czystego BTO z mieszaniny krystalizacyjnej $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ o stosunku molowym 9:1. W ramach prowadzonych badań określono warunki

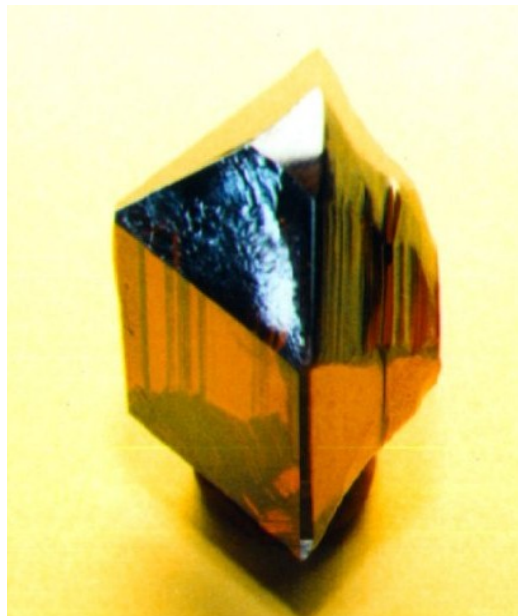
monokrysztalizacji dla mieszanin wyjściowych zawierających 35, 50, 65 i 80% molowych ołowiu względem tytanu. Jak widać z wykresu pokazanego na rysunku 1, warunki termiczne krystalizacji zmieniały się znacznie ze zmianą składu i za każdym razem musiały być optymalizowane. Różnica temperatur monokrysztalizacji przekraczała 110 K. Opracowano także skład mieszaniny o zmniejszonej zawartości molowej tlenku bizmutu, która umożliwiła otrzymanie fazy sillenitowej z mieszaniny zawierającej 80% Pb.



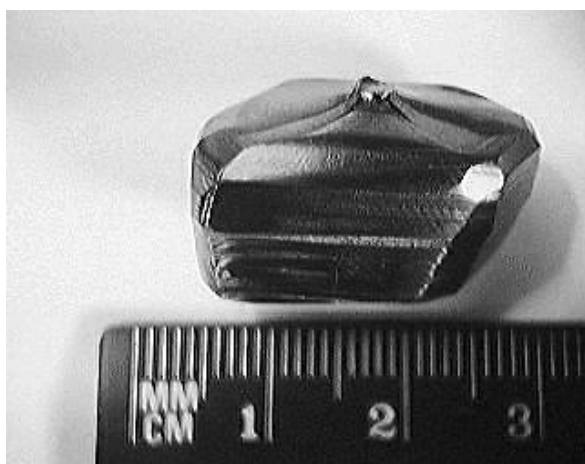
Rys. 1. Wpływ zawartości molowej ołowiu na temperaturę krystalizacji BTPbO

Stwierdzono wyraźny wpływ gradientu temperatury na kształt granicy międzyfazowej. W warunkach małych gradientów temperatury granica międzyfazowa składała się z płaskich ścian, które były płaszczyznami krystalograficznymi $\{100\}$ i $\{110\}$. Im mniejszy gradient temperatury był stosowany w trakcie wzrostu monokryształów, tym więcej płaszczyzn tworzyło front krystalizacji. Zwiększanie gradientu temperatury poprzez obniżanie temperatury górnej strefy (różnica temperatur do 80 K) powodowało rozbudowę płaszczyzny (110) prostopadłej do kierunku wzrostu monokryształów, kosztem pozostałych płaszczyzn. W przypadku monokrysztalizacji BTPbO ze stopów o zawartości ołowiu nieprzekraczającej 20% molowych w optymalnie dobranych warunkach płaszczyzna (110) stanowiła ponad 95% powierzchni rozdziału faz i wzrost monokryształów zachodził praktycznie na płaskiej ścianie. Było to bardzo korzystne ze względu na jednorodność uzyskiwanych próbek. W przypadku wzrostu monokryształów BTPbO z mieszanin zawierających ponad 20% ołowiu nie udało się osiągnąć takiego kształtu granicy międzyfazowej. Zwiększanie gradientu temperatury w celu uzyskania wzrostu na jednej dominującej płaszczyźnie krystalograficznej powodowało generację naprężeń, czego wynikiem było pękanie rosnących kryształów. W rezultacie monokrysztalizację trzeba było prowadzić w warunkach relatywnie mniejszego gradientu temperatury, co powodowało wzrost kryształów BTPbO z granicą frontu

krystalizacji złożoną z kilku ścian. Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcie monokryształu BTPbO z wyraźnie rozwiniętymi ścianami krystalograficznymi tworzącymi granicę międzyfazową, natomiast na rysunku 3 monokryształu sillenitu żelazowego $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.



Rys. 2. Monokryształ BTPbO otrzymany na zarodki BSO [110]



Rys. 3. Monokryształ [110] $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$

Wykonano dyfrakcyjne analizy fazowe i pomiary parametrów komórki elementarnej kryształów PTPbO [21]. Wykazały one, że kryształy te mają strukturę sillenitu. Otrzymane monokryształy zorientowano metodą Lauego i dyfraktometryczną. Przy ich orientowaniu korzystano ze zbioru wzorów pozwalających na analityczne posługiwanie się stereograficzną siatką Wulfa, wyprowadzonych w pracy [22], oraz metodą dyfraktometrycznego udokładniania orientacji, opisaną w pracy [23]. Zbadano rzeczywisty skład otrzymanych monokryształów BTPbO (EDXRF). W tabeli 1 zebrano zawartości ołowiu w stopie i otrzymanych kryształach.

Należy podkreślić, że wyniki uzyskane dla wyjściowego składu stopu 35% (procesy 54 i 56) różnią się znacznie (23 i 33% mol. ołowiu w kryształach BTPbO) z powodu współczynnika podziału ołowiu pomiędzy stop i kryształ mniejszego od 1. Badane kryształy były uzyskane z tego samego stopu bez uzupełniania składników. W wyniku prowadzonych procesów stop wzbogacał się w ołów, co powodowało także wzrost zawartości ołowiu w otrzymanych kolejno kryształach.

Tabela 1. Zawartość ołowiu w stopie i otrzymanych kryształach BTPbO

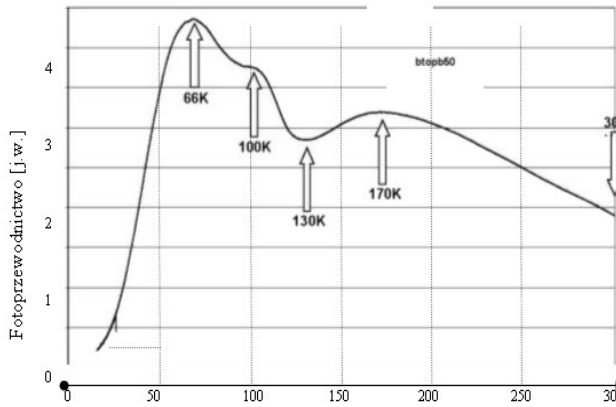
Zawartość ołowiu w stopie [% mol.]	10	20	35 (54)	35 (56)	50	65	80
Zawartość ołowiu w kryształach [% mol.]	8	16	23	33	36	46	56

Fotoprzewodnictwo

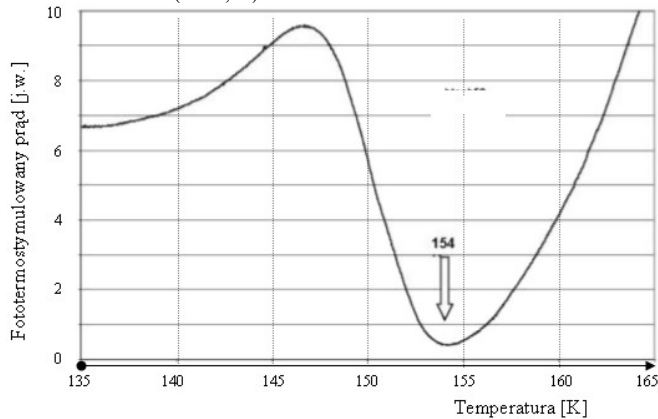
Fotoprzewodnictwo sillenitów mieszanych badano za pomocą szeregu metod z wykorzystaniem kilku bardzo wyspecjalizowanych zestawów eksperymentalnych opisanych w naszych pracach [7, 8, 21]. Pomiary fotoprzewodnictwa wykonywano w przedziale temperatur od 3,5 do 500 K. Do tych pomiarów używano zasadniczo dwóch kriostatów o różnej konstrukcji. Przeprowadzono badania fotoprzewodnictwa w szerokim przedziale spektralnym UV-VIS-NIR w zależności od temperatury, częstotliwości (światło modulowane) i koncentracji (w przypadku monokryształów sillenitów mieszanych). Zależności te zostały otrzymane dla światła białego. Dla wszystkich charakterystycznych punktów zależności fotoprądu od temperatury zbadano widma fotoprzewodnictwa.

Fotoprzewodnictwo monokryształów BTPbO

Na rysunku 4 przedstawiono typową zależność fotoprzewodnictwa od temperatury dla sillenitu tytanowo--ołowiowego $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{20}$ dla nominalnej koncentracji ołowiu 0,50. Krzywe zależności temperaturowych składają się z szeregu minimów i maksimów. Na ogół obserwuje się trzy ekstrema lub więcej. Za wieloekstremowy kształt charakterystyk temperaturowych odpowiadają płytkie stany „domieszkowe”. Poszczególne minima i maksima fotoprzewodnictwa dla różnych koncentracji ołowiu w BTPbO przedstawiono zbiorczo w tabeli 2.



Rys. 4. Zależność temperaturowa fotoprzewodnictwa monokryształu BTPbO ($x = 0,50$)



Rys. 5. Zależność temperaturowa prądu fototermotymulowanego monokryształu BTPbO ($x = 0,5$)

Tabela 2. Zestawienie temperatur, w których występują minima i maksima fotoprzewodnictwa w monokryształach sillenitu BTPbO

Próbka	Temperatura [K]				
	Maks.	Min.	Maks.	Min.	
BTPbO ($x = 0,35$)	85	170	225	295	
BTPbO ($x = 0,50$)	66	100	130	170	300
BTPbO ($x = 0,65$)	90	140	175	300	
BTPbO ($x = 0,80$)	90	115	135	220	300

Zaobserwowano indukowane światłem silnie nierównowagowe efekty w transporcie elektronowym (rys. 5). Efekt ten, ujawniający się w trakcie szybkiego wzrostu temperatury, nazywany jest prądem fototermotymulowanym (*thermostimulated current*, TSC). Efekty takie występują we wszystkich otrzymanych przez nas monokryształach mieszanych sillenitów tytanowo-ołowiowych. Temperatura, w której obserwuje się TSC, zależy od koncentracji ołowiu. Temperatura ta odpowiada „głębokości” energetycznej pułapki elektronowej lub dziurowej odpowiadającej za efekt. W tabeli 3 zestawiono temperatury TSC dla poszczególnych próbek.

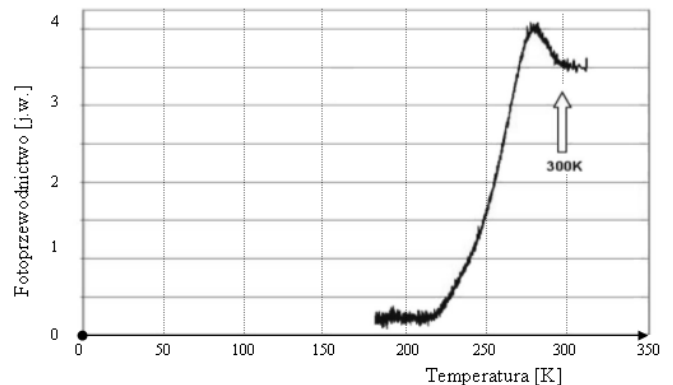
Tabela 3. Zestawienie temperatur, w których obserwuje się prąd termotymulowany w monokryształach sillenitu BTPbO

Próbka	Temperatura [K]			
BTPbO ($x = 0,35$)	185			
BTPbO ($x = 0,50$)	154			
BTPbO ($x = 0,65$)	161	164	173	
BTPbO ($x = 0,80$)	159/165			

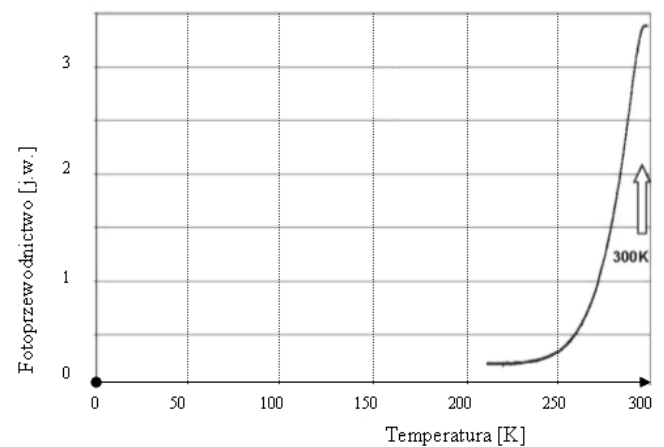
BTFeO ($x = 0,30$)	110	145	180	217	252
----------------------	-----	-----	-----	-----	-----

Widma fotoprzewodnictwa monokryształów sillenitów BTPbO składają się z trzech wyraźnie wydzielonych części. Niskoenergetyczna część widm jest najbardziej zróżnicowana i odpowiada fotoprzewodnictwu domieszkowemu. Część o energii pośredniej reprezentowana przez bezstrukturalną krzywą silnego wzrostu fotoprzewodnictwa jest związana z fotojonizacją polaronu w położeniu tetraedycznym (centrum $\text{Bi}^{3+} + h$ lub polaron związany z jonami ołowiu). Za skrajnie wysokoenergetyczną część widma fotoprzewodnictwa odpowiadają przejścia pasmo - pasmo. Widma fotoprzewodnictwa zależą zarówno od koncentracji, jak i temperatury. Zależność części wysokoenergetycznej widm fotoprzewodnictwa od koncentracji odpowiada zmianom przerwy energetycznej. Najsilniej zmienia się z temperaturą część niskoenergetyczna, co odpowiada zmianom w obsadzeniu płytkich stanów domieszkowych czy defektowych.

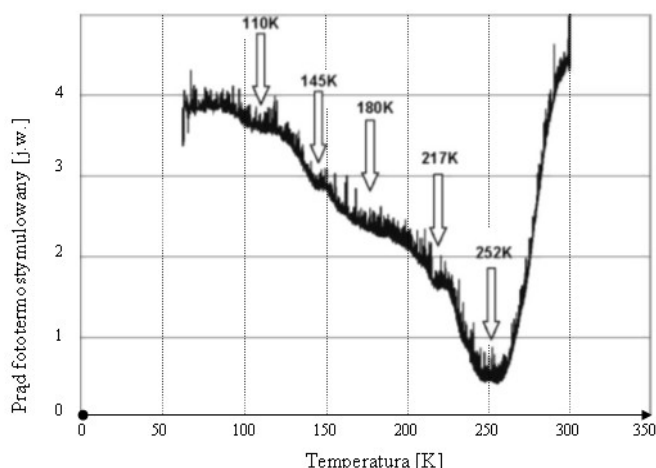
Fotoprzewodnictwo monokryształów mieszanych sillenitów BTFeO i monokryształów sillenitu żelazowego $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}(\text{BFeO})$



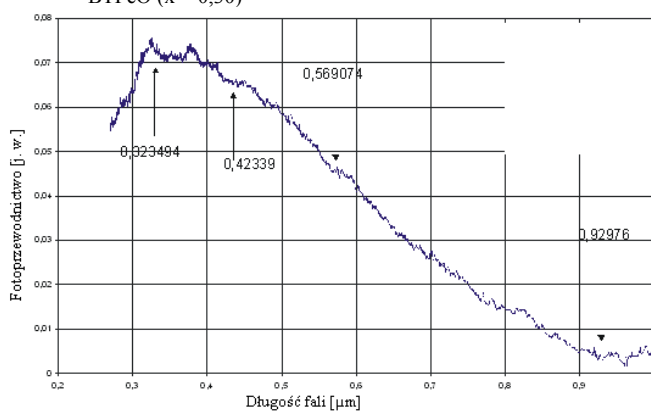
Rys. 6. Zależność temperaturowa fotoprzewodnictwa monokryształów BTFeO ($x = 0,30$)



Rys. 7. Zależność temperaturowa fotoprzewodnictwa monokryształu BFeO



Rys. 8. Zależność fototermostymulowanego prądu dla monokryształów BTFeO ($x = 0,30$)

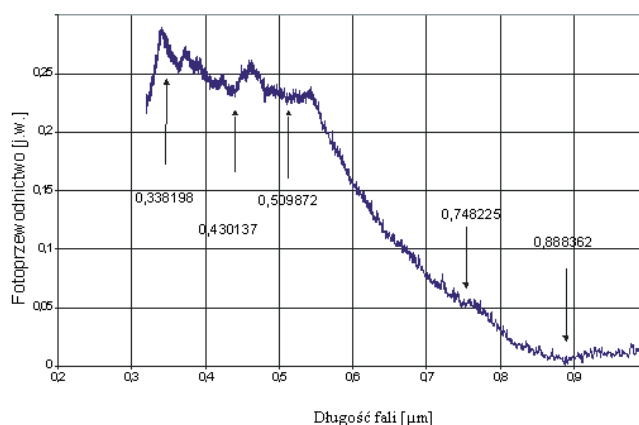


Rys. 9. Zależność fotoprzewodnictwa monokryształu BFeO od długości fali w temperaturze 300 K

Z punktu widzenia typu zależności fotoprzewodnictwa monokryształów BTFeO i BFeO od temperatury stwierdzono występowanie dwóch rodzajów zachowania. Do pierwszej grupy należą sillenity z żelazem, dla których

obserwuje się zasadniczo zanik fotoprzewodnictwa z malejącą temperaturą. Do grupy drugiej należą omówione wyżej sillenity mieszane z ołowiem, dla których zależność temperaturowa jest wieloekstremowa. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono zależności temperaturowe fotoprzewodnictwa odpowiednio dla sillenitu mieszanego żelazowo-tytanowego dla $x = 0,3$ i dla czystego sillenitu żelazowego. Jak widać, dla sillenitu mieszanego (rys. 6) obserwuje się maksimum w temperaturze około 270 K. Nie występuje ono w przypadku sillenitu żelazowego (rys. 7).

Dla monokryształów sillenitów BTFeO zaobserwowano silne efekty nierównowagowe (TSC) o wyjątkowo skomplikowanym charakterze. Jak widać na rysunku 8, można w tym przypadku wydzielić pięć poziomów energetycznych. Widma fotoprzewodnictwa sillenitu żelazowego (rys. 9) i sillenitu żelazowo-tytanowego (rys. 10) różnią się zasadniczo w części środkowej, odpowiadającej fotonizacji polaronów. Pełny wykaz poziomów widocznych w fotoprzewodnictwie dla badanych sillenitów zamieszczono w tabeli 4.



Rys. 10. Zależność fotoprzewodnictwa monokryształu BTFeO ($x = 0,3$) od długości fali w temperaturze 300 K

Tabela 4. Położenie (λ [μm]) poziomów energetycznych w widmie fotoprzewodnictwa badanych sillenitów

T [K]	BTPbO ($x = 0,35$)							
295	0,360044	0,417102	0,438054	0,458863	0,526342	0,600245	0,708439	0,853191
225	0,377271	0,400015	0,409965					0,931455
170	0,397497	0,68004	0,938781					
85	0,350635	0,721069	0,916148					
T [K]	BTPbO ($x = 0,50$)							
300	0,814084	0,919222						
170	0,387198	0,491159	0,762656	0,914500				
130								
100	0,402020	0,834219						
66	0,380473	0,957273						
T [K]	BTPbO ($x = 0,65$)							
300	0,538548	0,640108	0,829051	0,974024				
175	0,366162	0,607025	0,846371	0,981920				
140	0,491457	0,613346	0,711665	0,902694				
90	0,457993	0,557622	0,802018					
T [K]	BTPbO ($x = 0,80$)							
300	0,371296	0,470299	0,639873	0,882140				
220	0,399079	0,524547	0,656546	0,776235	0,991535			

135	0,369721	0,486335	0,592362	0,882423	0,984575			
115	0,434520	0,575026	0,693030	0,809331	0,970375			
90	0,449531	0,611539	0,968300					
T [K]	BFeO							
300	0,323494	0,423390	0,569074	0,929760				
T [K]	BTFeO (x = 0,30)							
300	0,338198	0,430137	0,509872	0,748225	0,888362			

Omówienie uzyskanych wyników i wnioski

W ramach prowadzonych badań opanowano technologię krystalizacji topiących się niekongruentnie sillenitów z roztworów wysokotemperaturowych i otrzymano mieszane monokryształy $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{20}$ (BTPbO) ($x = 0,08; 0,16; 0,23; 0,36; 0,46; i 0,56$), monokryształy $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (BFeO) oraz mieszane monokryształy $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ (BTFeO, $x = 0,3$). Określono górną granicę zawartości jonów ołowiu w mieszanych monokryształach BTPbO. W wyniku przeprowadzonych badań strukturalnych (dyfrakcyjnych analiz fazowych) potwierdzono, że uzyskano pożądane fazy sillenitowe. Wykonano pomiary parametrów komórki elementarnej uzyskanych monokryształów.

Monokryształy sillenitów to związki bazujące na prostych i złożonych systemach krystalograficznych, dla których jednostką podstawową jest molekula $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$. W przypadku jonów X^{4+} ogólny wzór chemiczny jest prosty: $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$, czyli mamy przykładowo sillenit germanowy $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, sillenit krzemowy $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ czy sillenit tytanowy $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Jony o innym stanie ładunkowym wymagają dodatkowej kompensacji. Do niedawna rozważano kompensację realizowaną poprzez brak jonów tlenu O^{2-} lub poprzez tworzenie w odpowiedniej ilości molekuł $\text{Bi}_{12}\text{Bi}^{5+}\text{O}_{20}$ (dla jonów bazowych w stanie ładunkowym niższym od $4+$). Z naszych wcześniejszych rozważań wynikało duże prawdopodobieństwo tego drugiego rozwiązania. Badania EPR dla sillenitu żelazowego [21] jednoznacznie potwierdziły taką możliwość. I tak wzór sillenitu żelazowego to $(\text{Bi}_{12}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{20})(\text{Bi}_{12}\text{Bi}^{5+}\text{O}_{20}) = \text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, przy czym rozłożenie jonów żelaza w przestrzeni jest statystyczne.

Podobnej sytuacji spodziewano się dla sillenitu ołowiowego, choć znane są doniesienia o tworzeniu warstw elektrolitycznych $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$. Taki wzór chemiczny sugeruje kompensację ładunkową poprzez wakanse tlenowe. Otrzymywanie monokryształów objętościowych tego związku okazało się niemożliwe. Analiza wyników EXRDF dla sillenitów mieszanych BTPbO sugeruje bardzo złożony obraz tworzenia tych monokryształów. I tak dla niskich koncentracji ołowiu do (nominalnie) 35% realizowana jest głównie kompensacja poprzez obsadzenie miejsc tetraedrycznych jonami Bi^{5+} . Dla koncentracji (nominalnej) 50% generowane są nowe centra barwne (pojawienie się niezwyklej jak na sillenity luminescencji), co wiążemy z generowaniem znacznej ilości wakansów tlenowych. Dla koncentracji jeszcze większych spada koncentracja wakansów tlenowych, a jony ołowiu Pb^{2+} podstawiają również miejsca po bizmucie Bi^{3+} . Przekroczenie

określonego progu koncentracji podstawień Pb^{2+} za Bi^{3+} w położeniach C_1 niszczy strukturę krystalograficzną $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (EDXRF wykazuje zmniejszanie koncentracji bizmutu). Eksperymentalnie oznacza to brak możliwości otrzymania monokryształów objętościowych sillenitu ołowiowego. I rzeczywiście dalszy wzrost nominalnej koncentracji ołowiu w roztopie uniemożliwia wzrost monokryształiczny. Takiego podstawiania (jon Pb^{2+} za Bi^{3+} w położeniu C_1) nie zaobserwowano dla sillenitów mieszanych z żelazem $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$. Zwiększanie koncentracji żelaza najpierw prowadzi do podstawień tetraedrycznych. Następnie dla koncentracji nominalnej 30% obserwuje się pojawienie znacznej koncentracji wakansów tlenowych (co dla sillenitu z ołowiem było obserwowane dla koncentracji nominalnej 50%). Dalszy wzrost koncentracji nominalnej żelaza eliminuje wakanse tlenowe, wypełniając do końca możliwe do zajęcia położenia tetraedryczne. W konsekwencji czysty sillenit żelazowy jest możliwy do otrzymania.

Badania transportu elektronowego pozwoliły zoptymalizować skład mieszanych sillenitów BTPbO z punktu widzenia ich zdolności fotoprzewodzących. Maksymalne wartości fotoprzewodnictwa uzyskano dla próbek o nominalnej wartości $x = 0,2$. Jak wykazano eksperymentalnie, w próbkach tych można wygenerować ziarna metaliczne [18]. Dla małych wartości x wraz ze wzrostem wartości x fotoprzewodnictwo początkowo rośnie, osiągając wartość maksymalną dla $x = 0,2$. Dalszy wzrost tej wartości wywołuje silny spadek zdolności fotoprzewodzących. Wiążemy go ze wzrostem koncentracji wakansów tlenowych niezbędnych do kompensacji ładunkowej tetraedrycznego ołowiu Pb^{2+} , a dla jeszcze większych wartości x z podstawianiem położeń bizmutowych Bi^{3+} o symetrii C_1 . To ostatnie w ostatecznym rachunku wywołuje unicestwienie struktury atomowej sillenitu ołowiowego.

Przeprowadzono badania fotoprzewodnictwa w szerokim przedziale spektralnym UV-VIS-NIR w zależności od temperatury, częstotliwości (światło modulowane) i koncentracji (w przypadku monokryształów sillenitów mieszanych).

Zaobserwowano dwa typy zależności fotoprzewodnictwa od temperatury. Do pierwszej grupy należą monokryształy sillenitów z żelazem, dla których fotoprzewodnictwo zanika ze zmniejszeniem temperatury. Do grupy drugiej należą monokryształy sillenitów mieszanych BTPbO z ołowiem, dla których zależność temperaturowa jest zależnością wieloekstremową. Za nie odpowiadają płytkie stany „domieszkowe”. Zaobserwowano indukowane światłem silnie nierównowagowe efekty w transporcie elektronowym. Temperatura, w której efekt

jest obserwowany, odpowiada „głębokości” energetycznej pałapki elektronowej lub dziurowej.

Wszystkie widma fotoprzewodnictwa zbadanych monokryształów sillenitów prostych i mieszanych składają się z trzech części:

- niskoenergetycznej, odpowiadającej fotoprzewodnictwu domieszkowemu;
- o energii pośredniej, związanej z fotojonizacją polaronu (tetraedrycznego);

i żelazowo-tytanowego różnią się w części odpowiadającej fotojonizacji polaronów.

- wysokoenergetycznej, odpowiadającej przejściu pasmo - pasmo.

Wszystkie obserwowane widma fotoprzewodnictwa badanych materiałów zależą od koncentracji i temperatury. Zależność od koncentracji w części wysokoenergetycznej odpowiada zmianom przerwy energetycznej. Widma fotoprzewodnictwa monokryształów sillenitu żelazowego

Literatura

- [1] Bednorz J.G. i Muller K.A.: *Z. Phys. B - Condens. Matter.*, 1986, **64**, 189-193.
- [2] Dyakonov V.P., Fita I., Doroshenko N., Baran M., Piechota S. i Szymczak H.: *Physica C*, 1997, **276**, 245-250.
- [3] Kudinov V.I., Chaplygin I.L., Kirilyuk A.I., Kreines N.M., Laiko R., Lähderanta E. i Ayache C.: *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 9017-9028.
- [4] Nieva G., Osquiguil E., Guimpel J., Maenhoudt M., Wuyts B., Bruynseraede Y., Maple M.P. i Schuller J.K.: *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 14249-14252.
- [5] Gnatchenko S.L., Ratner A.M., Baran M., Szymczak R. i Szymczak H.: *Phys. Rev. B*, 1997, **55**, 3876-3885.
- [6] Stockinger C., Markowitsch W., Lang W., Kula W. i Sobolewski R.: *Phys. Rev. B*, 1998, **57**, 8702-8708.
- [7] Żmija J., Szymczak H., Borowiec M. i Majchrowski A.: „Fotonadprzewodnictwo w monokryształach sillenitów”, sprawozdanie z projektu KBN 7T08A 009 11 (1999).
- [8] Żmija J., Majchrowski A., Szymczak H. i Borowiec M.: *Chem. Dydak. Ekol. Metrol.*, 2004, **9**(1-2), 9-20.
- [9] Kim Y.H., Foster C.M., Heeger A.J., Cox S., Acedo L. i Stucky G.: *Physica Scripta*, 1989, **T27**, 19-23.
- [10] Wardzyński W., Szymczak H., Borowiec M.T., Pataj K., Łukasiewicz T. i Żmija J.: *J. Phys. Chem. Sol.*, 1985, **46**(10), 1117-1129.
- [11] Wardzyński W. i Szymczak H.: *J. Phys. Chem. Sol.*, 1984, **45**(8/9), 887-896.
- [12] Borowiec M.T.: *Physica B+C*, 1985, **132**, 223-231.
- [13] Wardzyński W., Borowiec M.T., Łukasiewicz T., Pataj K., Szymczak H. i Żmija J.: *Proc. VII School Phys. Appl. Sing. Cryst. Liq. Cryst. Jurata 1985*, 212.
- [14] Borowiec M.T.: *Photochromic effect in absorption and photoconductivity for complex oxides Bi₁₂GeO₂₀ i Bi₁₂SiO₂₀ doped with some TM ions*, Rozprawa doktorska. IF PAN, Warszawa 1986.
- [15] Majchrowski A., Borowiec M.T., Żmija J., Szymczak H., Michalski E. i Załęski M.: *XXth ICCG Jerusalem (1998)*, Abstract book, 238.
- [16] Żmija J., Borowiec M.T., Majchrowski A., Szymczak H. i Załęski M.: *E-MRS Spring Meeting, Symposium J - Materials for Coherent Optics, CD-ROM Proceedings, Strasbourg 1-4 June 1999, J-I.5*
- [17] Majchrowski A., Borowiec M.T., Żmija J., Szymczak H., Michalski E. i Załęski M.: *Cryst. Res. Technol.*, 2002, **37**(8), 797-802.
- [18] Borowiec M.T., Kozankiewicz B., Szymczak H., Żmija J., Majchrowski A., Załęski M. i Zayarnyuk T.: *Acta Phys. Polon.*, 1999, **96**(6), 691-698.
- [19] Żmija J., Borowiec M.T., Majchrowski A., Szymczak H. i Zayarnyuk T.: *Crystal Engin.*, 2002, **5**, 273-282.
- [20] Borowiec M.T., Majchrowski A., Żmija J., Szymczak H., Zayarnyuk T., Michalski E. i Baranski M.: *Proc SPIE*, 2003, **5136**, 26-30.
- [21] Żmija J., Szymczak H., Borowiec M. i Majchrowski A.: *Badania i optymalizacja własności transportowych sillenitów pod kątem rozszerzenia obszaru fotogeneracji nadprzewodnictwa. Sprawozdanie z projektu KBN 7T08A03220 (2003)*.
- [22] Michalski E. i Majchrowski A.: *J. Appl. Cryst.*, 2003, **36**, 255- 259.
- [23] Michalski E.: *J. Appl. Cryst.*, 1994, **27**, 703-709.