

О МЕХАНИЗМЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА CdCr_2Se_4

Голик Л. Л., Кунькова З. Э.

Представлены расчеты температурных зависимостей фотопроводимости кристаллов магнитного полупроводника CdCr_2Se_4 , выполненные на основе трехцентровой модели компенсированного полупроводника с учетом зависимости глубины залегающей одной из зон, расположенной в верхней части запрещенной зоны, от степени магнитного упорядочения материала. Модель хорошо описывает основные особенности экспериментальных зависимостей фотопроводимости кристаллов $\text{CdCr}_2\text{Se}_4\langle\text{Ga}\rangle$.

Исследованиям фотоэлектрических свойств ферромагнитного полупроводника CdCr_2Se_4 посвящено большое количество работ (см., например, [1-4] и библиографию к ним). Изучены спектральные и температурные зависимости фотопроводимости (ФП) как «чистых», так и легированных (Ga, In, Ag) кристаллов, а также влияние на ФП внешнего магнитного поля. Несмотря на некоторые различия результатов разных авторов, которое, вероятно, связано с неконтролируемой нестехиометрией исследованных кристаллов, анализ экспериментальных данных выявляет следующие закономерности.

1. Сдвиг низкоэнергетического края ФП в сторону меньших энергий при понижении температуры ($T < 160$ К).
2. Уменьшение величины ФП на 2—3 порядка при понижении температуры в интервале 250—77 К для чистых, легированных Ag и слабо легированных Ga, In (концентрация примеси $x < 0.03$ вес %) кристаллов (кристаллы А-типа).
3. Наличие минимума ФП для кристаллов, легированных Ga, In ($x = 0.03—0.4$ вес %), причем глубина минимума и его температурное положение ($T_{\min} = 150—110$ К) зависят от степени легирования и спектрального состава падающего на кристалл света (кристаллы В-типа); сильное различие формы спектров ФП при 300 и 77 К для этих кристаллов.
4. Наличие инфракрасного (ИК) гашения и индуцированной примесью ФП при температурах, близких к 77 К, в кристаллах В-типа.
5. Наличие сильного эффекта отрицательного фотомангнитосопротивления (ФМС) в кристаллах В-типа с максимумом эффекта при температурах, близких к температуре Кюри ($T_K = 130$ К); в кристаллах А-типа при $T = T_K$ имеет место максимум положительного ФМС.
6. Наличие уровней прилипания и влияние магнитного упорядочения на прилипание носителей.
7. В кристаллах А-типа основные фотоносители — дырки; в кристаллах В-типа наблюдаются биполярная ФП в области минимума ФП, ФП р-типа при высоких и n-типа при низких температурах.

Для объяснения наблюдаемых фактов, в первую очередь температурного поведения ФП в CdCr_2Se_4 , был высказан ряд предположений, однако каких-либо расчетов ФП не проводилось. В [5] наличие глубокого минимума ФП и отрицательное ФМС в кристаллах В-типа связывалось с образованием ферронных состояний и локализацией фотоэлектронов на этих состояниях, но данное предположение не объясняет результаты, отмеченные в п. 7. В [2] результаты исследований ФП в кристаллах В-типа качественно интерпретированы на ос-

нове двухцентральной модели с очувствляющим рекомбинационным r -центром [6] при наличии ловушек для электронов с глубиной залегания, зависящей от степени магнитного упорядочения вещества. В данной работе проведен расчет температурных зависимостей ФП в CdCr_2Se_4 с использованием модели, содержащей три типа рекомбинационных центров: s -центров, расположенных вблизи середины запрещенной зоны, очувствляющих r -центров для n -ФП и очувствляющих t -центров для p -ФП. В кристаллах CdCr_2Se_4 r -центрами являются, по-видимому, вакансии Cd , в то время как за t -центры могут быть ответственны Ga , In , вакансии Se или их комплексы [2]. Схема рассматриваемых уровней и электронных переходов представлена на вставке к рис. 1. ФП в данной модели описывается стандартными уравнениями кинетики для электронов и дырок в зонах и на центрах рекомбинации совместно с уравнением электронейтральности [6].

Согласно [2], в кристаллах CdCr_2Se_4 (Ga , In), выращенных методом из раствора в расплаве, имеет место почти полная самокомпенсация материала, причем с ростом уровня легирования растет концентрация r - и t -центров. В связи с этим считалось, что в темноте t -центры не заполнены электронами, r -центры полностью заполнены, а заполнение s -центров зависит от легирования. В компенсированных высокоомных материалах, к числу которых относится CdCr_2Se_4 , суммарная концентрация темновых электронов на уровнях рекомбинации ($\sum n_{i0}$, $i=r, s, t$) значительно превосходит концентрацию

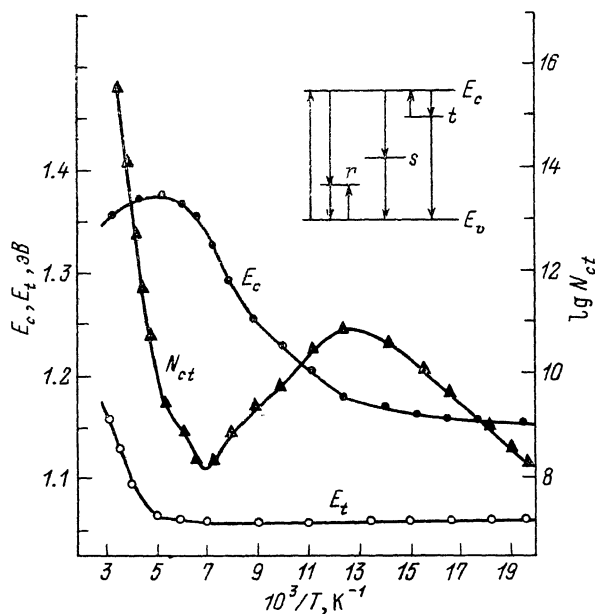


Рис. 1. Температурные зависимости энергии дна зоны проводимости E_c , донорного t -уровня E_t и величины N_{ct} , вычисленной для $m_e=0.4 m_0$.

фотоносителей в зонах, поэтому ФП в рамках рассматриваемой модели определяется перезарядкой в результате освещения рекомбинационных центров, а температурная зависимость ФП — термической перелокализацией этих носителей

Специфика магнитного полупроводника учтена в зависимости энергии ионизации t -уровней (ΔE_t) от степени магнитного упорядочения материала и, следовательно, от температуры и внешнего магнитного поля. В отличие от немагнитных полупроводников в CdCr_2Se_4 имеет место сильное уменьшение энергии дна зоны проводимости (E_c) и уровня донорной примеси (E_t) при понижении температуры, связанное с магнитным упорядочением вещества, причем температурные зависимости этих энергий могут быть различными [7]. Температурная зависимость E_c относительно потолка валентной зоны, определенная на основании данных о положении края собственного поглощения [8], представлена на рис. 1. Здесь же изображена температурная зависимость $E_t(T)$, используемая при вычислениях. Зависимость $E_t(T)$ в диапазоне температур 77—130 и 250—300 К определена соответственно из данных по индуцированной примесью ФП в высокоомных фотопроводящих кристаллах CdCr_2Se_4 [2] и энергии активации темновой проводимости отожженных кристаллов $\text{CdCr}_2\text{Se}_4(\text{Ga})$ n -типа [9]. В промежуточной области температур зависимость $E_t(T)$ выбиралась из условия лучшего соответствия эксперименту. Весь ход зависимости $E_t(T)$ соответствует случаю образования вблизи донорного центра локализованного феррона [10].

Так как энергия ионизации r -центров, ответственных за ИК гашение в CdCr_2Se_4 , равна ~ 0.3 эВ [2], температурные зависимости неравновесных концентраций электронов в зоне проводимости (n) и дырок в валентной зоне (p) в области низких температур ($T \leq 180$ К) определяются термическим выбросом электронов с t -уровней, который пропорционален члену $N_{ct} = N_c \exp(-\Delta E_t/kT)$, где N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости. В отличие от немагнитных полупроводников зависимость $N_{ct}(T)$ в CdCr_2Se_4 имеет N -образный вид (рис. 1), что и является причиной аномалий ФП в этом материале.

Для нахождения зависимостей $n(T)$ и $p(T)$ применялась методика с использованием параметров g_i ($g_i L$ — часть рекомбинационного потока носителей через i -е центры, L — количество генерируемых светом пар носителей в единице объема в единицу времени) [6]. Кроме того, использовались различные формы записи уравнения электронной термичности и разные приближения при вычислении параметров g_i , справедливые для определенных областей температур.

Расчеты проводились для случая, когда концентрация t -центров (N_t) превышала $\sum n_{i0}$. В этом случае при $T=0$ К темновые электроны с r - и s -центров при освещении перелокализуются на t -центры, через которые идет основной поток рекомбинации; выполняется соотношение $p \gg n$, а параметры g_i и величины концентраций фотоносителей определяются выражениями

$$g_i = \frac{C_{ni} p_i}{\sum C_{ni} p_i}, \quad n = \frac{g_i L}{C_{ni} p_i}, \quad p = \frac{g_i L}{C_{pi} n_i}. \quad (1)$$

Для $T \neq 0$ в пренебрежении термическим выбросом дырок с r -центров ($\Delta E_r > \Delta E_t$) уравнения, описывающие концентрации электронов на рекомбинационных центрах в стационарном случае, могут быть записаны в следующем виде [6]:

$$dn_t/dt = 0 = g_t L - (1 - g_t) C_{nt} N_{ct} n_t - C_{pt} p n_t, \quad (2.1)$$

$$dn_s/dt = 0 = g_s L + g_s C_{nt} N_{ct} n_t - C_{ps} p n_s, \quad (2.2)$$

$$dn_r/dt = 0 = g_r L + g_r C_{nt} N_{ct} n_t - C_{pr} p n_r, \quad (2.3)$$

где n_i, p_i ($i=t, s, r$) — концентрации электронов и дырок на центрах; p — концентрация дырок в валентной зоне; C_{ni}, C_{pi} — коэффициенты захвата электронов и дырок центрами; остальные параметры определены выше.

При возрастании температуры начинается перелокализация электронов с t -центров на s - и далее на r -центры. Величины концентраций электронов и дырок и отвечающие им температуры вычислялись по формулам, полученным для трех уровневой модели аналогично [6]:

$$n = \frac{(1 - G_t)}{C_{ns} p_s + C_{nr} p_r}, \quad p = \frac{(1 - G_t) L C_{nr} p_r}{C_{pr} n_r (C_{ns} p_s + C_{nr} p_r)}, \quad G_t = \frac{g_t}{1 + X_t}; \quad (3)$$

$$T = \frac{E_t}{k \ln \left(\frac{C_{nt} (1 - g_t) N_c}{C_{pi} p X_t} \right)}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, а x_i — параметр, характеризующий термический выброс электронов с t -уровней, который выражается через параметры модели и концентрацию носителей на t -центрах:

$$X_t = (1 - g_t) \left[\frac{g_t (\sum n_i - n_t)}{n_t C_{pi} \left(\frac{g_s}{C_{ps}} + \frac{g_r}{C_{pr}} \right)} \right]. \quad (5)$$

Ввиду отсутствия экспериментальных данных о величинах сечений захвата носителей центрами в CdCr_2Se_4 при вычислениях использовались типичные значения этих величин для высокоомных фотопроводников типа $\text{A}^{\text{II}}\text{V}^{\text{VI}}$ [6]. Величины концентраций уровней t - и r -типов (N_t и N_r соответственно) выбирались близкими к значениям концентраций примеси для экспериментально исследо-

ванных кристаллов [2]. На рис. 2 (кривые 1, 2) приведены результаты расчета зависимостей $n(T)$ и $p(T)$, выполненного без учета зависимостей величин сечений захвата от температуры, значения которых указаны в подписи к рисунку. Полученные результаты характерны для кристаллов *B*-типа. Вычисления проводились следующим образом.

Низкие температуры (область I). Уравнение электронейтральности записывалось в виде $\Delta n_i = -n_s$, а при вычислении параметров g_i считалось, что $p_s = N_r$. Для заданного значения Δn_i последовательно вычисляли значения g_i , X_i , G_i , n , p и T , используя выражения (1)–(5) и соотношение

$$n_r = \frac{n_s g_r C_{ps}}{g_s C_{pr}}. \quad (6)$$

С ростом температуры концентрация электронов растет, концентрация дырок падает, основной поток рекомбинации переходит на *s*-центры и происходит переход с *p*- на *n*-тип ФП.

Область температур II. *S*-центры почти полностью заполнены электронами, и электроны, уходящие с *t*-центров, заполняют *r*-центры. При вычислениях g_i принимается, что

$n_s = N_s$, а уравнение электронейтральности имеет вид $n_i = \sum n_{i0} - (N_s + n_r)$. Для заданного n_r величины g_i и g_r вычислялись согласно (1), а g_s — из (6). Затем вычислялись X_i , G_i , n , p и T с учетом того, что $p_s =$

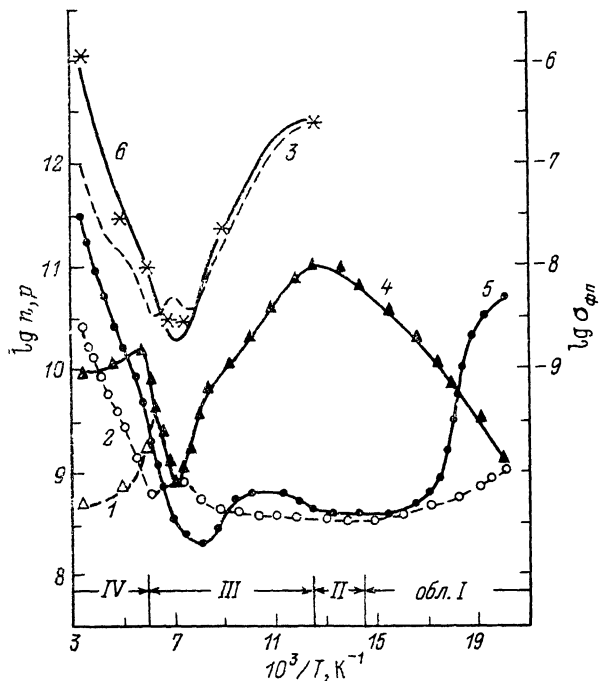


Рис. 2. Температурные зависимости концентраций электронов n (1, 4), дырок p (2, 5) и удельной фотопроводимости $\sigma_{\text{ФП}}$ (3, 6), вычисленные при разных значениях параметров.

1–3 — $C_{nt} = C_{pr} = 10^{-6}$, $C_{ns} = C_{ps} = 10^{-9}$, $C_{nr} = 10^{-13}$, $C_{pt} = 10^{-13}$ см/с⁻¹; $N_t = 10^{19}$, $N_s = 10^{18}$, $N_r = n_{r0} = 9 \cdot 10^{15}$, $n_{t0} = n_{s0} = 0$ см⁻³, $E_r = 0.3$ эВ; $N_0 = 3 \times 10^{18}$ см⁻³; $L = 5 \cdot 10^{17}$ см⁻²·с⁻¹. 4–6 — C_{ns} и C_{ps} согласно формулам (1), $E_r = 0.3 - 3 \cdot 10^{-4}$ (T–200) эВ, остальные параметры, как для 1–3. Звездочки — экспериментальные значения $\sigma_{\text{ФП}}(T)$ для CdCr₂Se₄(Ga), $\alpha = 0.2$ вес %. В диапазоне T (I–III) зависимость I близка к 4 и на рис. 2 не изображена.

$= p_r g_r C_{ns} / g_s C_{nr}$. В этой области происходит переход основного потока рекомбинации с *s*-центров на *r*-центры, очувствляющие *n*-тип ФП. При температурах, близких к максимуму N_{ct} , $n \gg p$ и имеет место ИК гашение ФП. При температурах, соответствующих конечному участку области I, и в области II *t*-центры ведут себя как ловушки.

Температурная область III. Вследствие уменьшения N_{ct} при дальнейшем росте температуры происходит обратный переход электронов первоначально с *r*- и далее частично с *s*-центров на *t*-центры. До тех пор, пока можно пренебречь термической ионизацией *r*-центров, значения n и p для разных температур этой области равны значениям этих параметров областей I и II с теми же величинами N_{ct} .

Температурная область IV. Имеет место термическая ионизация дырок с *r*-центров в валентную зону; *t*-центры являются ловушками. Первоначально вычислялись значения всех параметров модели без учета термической ионизации дырок с *r*-центров. Для *n*-типа ФП $g_i = C_{pi} n_i / \sum_{r,s} C_{pi} n_i$ ($i = r, s$). При учете

температурных выбросов дырок с r -центров уменьшается концентрация электронов и увеличивается концентрация дырок:

$$n = \frac{(1 - G_r)L}{p_s C_{ns}} = \frac{G_r L}{p_r C_{nr}}, \quad p = \frac{(1 - G_r)L}{n_s C_{ps}}, \quad \frac{G_r L}{n_r C_{pr}}, \quad (7)$$

$$G_r = \frac{g_r}{1 + X_r}, \quad X_r = \frac{g_s C_{pr} N_{vr}}{C_{nr} n}, \quad (8)$$

причем должно выполняться условие

$$p_r = p'_r - (n'_i - n_i) - (p_s - p'_s), \quad (9)$$

где N_{vr} — эффективная плотность дырок в валентной зоне, p'_r , p'_s , n'_i — значения параметров, вычисленные без учета температурных выбросов дырок. Подставляя выражения для p_s и p_r из (7) в (9), можно получить еще одно выражение для G_r :

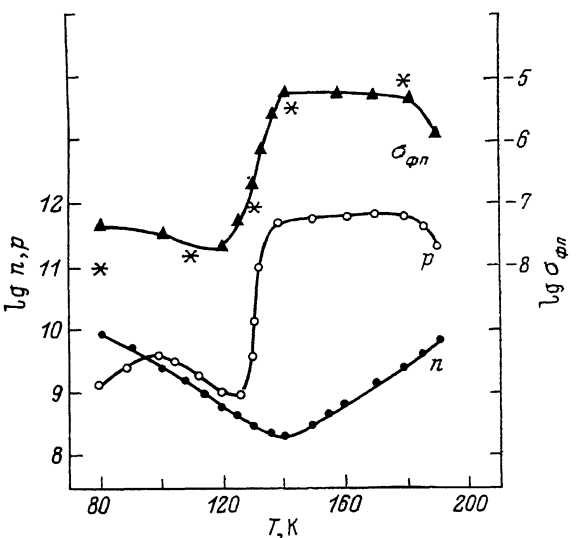
$$G_r = \frac{n C_{nr} \left[\left(N_r + \frac{n N_i}{n + N_{ci}} + p'_s \right) - \left(n_r + n'_i + \frac{L}{C_{ns}} \right) \right]}{L \left(1 - \frac{C_{nr}}{C_{ns}} \right)}. \quad (10)$$

Величина n находилась методом последовательного подбора значений $n < n'$, в процессе которого достигалось совпадение значений G_r , вычисленных согласно (8) и (10). После нахождения n и G_r определялись величины n_i и p .

На основе вычисленных зависимостей $n(T)$ и $p(T)$ (рис. 2, кривые 1, 2) и экспериментальных температурных зависимостей подвижностей электронов (μ_n)

Рис. 3. Температурные зависимости концентраций электронов n , дырок p и удельной фотопроводимости $\sigma_{ФП}$, вычисленные при разных значениях параметров.

$N_i = 10^{18}$, $N_s = 10^{18}$, $N_r = n_{r0} = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; остальные параметры, как для зависимостей 4–6 на рис. 2. Звездочки — экспериментальные значения $\sigma_{ФП}(T)$ для $\text{CdCr}_2\text{Se}_4 \langle \text{Ga} \rangle$, $x = 0.02 \text{ вес } \%$.



[¹¹] и дырок (μ_p) [²] рассчитана температурная зависимость ФП [$\sigma_{ФП}(T)$], которая представлена на рис. 2 (кривая 3). Звездочками на данном рисунке отмечены экспериментальные значения $\sigma_{ФП}(T)$, полученные из измерений ФП при возбуждении светом с длиной волны, соответствующей межзонному поглощению ($h\nu = 1.4 \text{ эВ}$), при учете того, что фотоносители образуются на толщине $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Измерения проводились на образцах и по методике работы [²].

Видно, что модель описывает основные особенности эксперимента. Лучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов можно получить при учете температурных зависимостей величин сечений захвата s -центров (в большей части температурной области, где имеются экспериментальные результаты, основной канал рекомбинации — s -центры). Согласно используемой модели, электрон захватывается нейтральным s -центром, а последующий захват дырки — заряженным, поэтому учитывалось уменьшение C_{ps} с ростом температуры [¹²]. Кроме того, в $C_{ns}(T)$ и $C_{ps}(T)$ введены члены, учитывающие возможное в магнитном полупроводнике увеличение сечений захвата носителей, связанное с флуктуациями магнитного упорядочения, имеющие максимум

при $T = T_K$. С учетом вышесказанного $C_{ns}(T)$ и $C_{ps}(T)$ записывались следующим образом:

$$C_{ns} = B + D \exp[-(T - T_K)^2/Q^2], \quad C_{ps} = AT^{-2.5} + R \exp[-(T - T_K)^2/Q^2]. \quad (11)$$

Параметры A , B , D , R , равные соответственно $5.75 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-11}$, $1.45 \cdot 10^{-9}$, $2.7 \cdot 10^{-9}$ см³/с, и $Q = 20$ выбирались таким образом, чтобы при $T = 80$ К $C_{ps} = 10^{-9}$ и $C_{ns} = 5 \cdot 10^{-11}$, а влияние флуктуаций магнитного порядка имеет место в диапазоне 80—200 К, так что при $T = T_K = 130$ К $C_{ps} = 3 \cdot 10^{-9}$, а $C_{ns} = 1.5 \times 10^{-9}$ см³/с. Результаты вычислений зависимостей $n(T)$, $p(T)$ и $\sigma_{\text{ФП}}(T)$ для этого случая представлены кривыми 4—6 на рис. 2. Результаты вычислений $p(T)$, $n(T)$ и $\sigma_{\text{ФП}}(T)$ для значений параметров, соответствующих кристаллу А-типа, дающие зависимость $\sigma_{\text{ФП}}(T)$, близкую к экспериментальным зависимостям для слабо легированных и нелегированных кристаллов CdCr₂Se₄, представлены на рис. 3. При выбранном соотношении параметров использовались приближения, соответствующие области II предыдущего рассмотрения.

Внешнее магнитное поле вызывает понижение энергии дна зоны проводимости, причем величина эффекта максимальна при $T \sim T_K$. Это приводит к увеличению концентрации электронов, росту ФП в кристаллах В-типа, уменьшению концентрации дырок и падению ФП в кристаллах А-типа, что соответствует наблюдаемому в эксперименте.

Список литературы

- [1] Treitinger L., Brendecke H. // Mater. Res. Bull. 1977. V. 12. N 9. P. 1021—1025.
- [2] Новиков Л. Н., Голик Л. Л., Аминов Т. Г., Жегалина В. А. // ФТТ. 1980. Т. 22. В. 10. С. 3032—3040.
- [3] Iliev M., Hadjiev V. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. N 33. P. 6387—6394.
- [4] Викторавичус В. С., Галдикас А. П., Гребинский С. И., Захаров С. Я., Аминов Т. Г., Шабунина Г. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 11. С. 3465—3467.
- [5] Белов К. П., Королева Л. И., Баторова С. Д. // ЖЭТФ. 1975. Т. 70. В. 1. С. 141—148.
- [6] Лашкарев В. Е., Любченко А. В., Шейнман М. К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. Киев, 1981. 264 с.
- [7] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М., 1979. 432 с.
- [8] Голик Л. Л., Кунькова Э. Э., Аминов Т. Г., Калинин В. Т. // ФТТ. 1980. Т. 22. В. 3. С. 877—880.
- [9] Голик Л. Л., Новиков Л. Н., Аминов Т. Г., Жегалина В. А. // ФТТ. 1977. Т. 19. В. 9. С. 1823—1826.
- [10] Нагаев Э. Л., Соколова Э. Б. // ФТТ. 1977. Т. 19. В. 3. С. 732—739.
- [11] Amith A., Gunsalus G. L. // JAP. 1969. N 3. P. 1020—1022.
- [12] Абакумов В. Н., Перель В. Н., Ясевич И. Н. // ФТП. 1979. Т. 12. В. 1. С. 1—32.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР
Фрязино

Получена 18.03.1991
Принята к печати 17.06.1991