

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

КИНЕТИКА ФОТОПРОВОДИМОСТИ
ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ CdCr_2Se_4
И HgCr_2Se_4 В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ
ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТАВ. С. Викторавичюс, А. П. Галдикас, С. И. Гребинский,
С. Я. Захаров, Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина

УДК 621.315.592

В [1] обнаружено, что ферромагнитные полупроводники CdCr_2Se_4 , HgCr_2Se_4 и EuO при их освещении светом интенсивностью $I > 10^6$ Вт/см² отличаются очень короткими временами релаксации фотопроводимости ($\tau = 10^{-9} \div 10^{-11}$ с). Эти результаты согласуются с данными о сверхбыстром спаде люминесценции CdCr_2Se_4 при сильном возбуждении [2]. В то же время известно, что релаксация фотопроводимости CdCr_2Se_4 при слабой интенсивности света является сравнительно медленной, $\tau = 10^{-4} \div 10^{-1}$ с [3]. Очевидно, что для выяснения механизмов релаксации и оценки числа фотоактивных центров в упомянутых полупроводниках необходимы исследования кинетики фотопроводимости в широком диапазоне интенсивности света. В настоящей работе такие исследования проведены для CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 .

Изучались специально нелегированные монокристаллы HgCr_2Se_4 и CdCr_2Se_4 с проводимостью p -типа с удельными сопротивлениями соответственно $\rho \approx 10^3$ (при 78 К) и $\rho \approx 10^7$ Ом·см (при 300 К). Источником света являлся лазер на АИГ: Nd, излучающий свет с длиной волны 1.06 мкм. Методика эксперимента описана в [4]. Измерения проводились при указанных температурах, что связано с экспериментальными требованиями к сопротивлению образцов. В пикосекундной области времен кинетика фотопроводимости изучалась корреляционным методом [5].

Измерения показали, что при слабой интенсивности света $I \leq 1$ Вт/см² «мгновенное» время релаксации $\tau \approx 10^{-4}$ с для CdCr_2Se_4 , что согласуется с [3], и $\tau \approx 3 \cdot 10^{-5}$ с для HgCr_2Se_4 . Использование «мгновенного» времени [6] обусловлено неэкспоненциальностью спада фотопроводимости. Увеличение I приводит к быстрому уменьшению τ (см. рисунок). Когда I достигает 10^6 Вт/см², для CdCr_2Se_4 $\tau < 2.5 \cdot 10^{-11}$ с. Для HgCr_2Se_4 при $I > 10^6$ Вт/см² в спаде фотопроводимости наблюдается «быстрая» ($\tau_1 \approx 5 \times 10^{-11}$ с) и «медленная» ($\tau_2 \approx 5 \cdot 10^{-10}$ с) составляющие релаксации; τ_1 и τ_2 не зависят от I . Люкс-амперные характеристики образцов являются прямыми до $I = 10^8$ Вт/см².

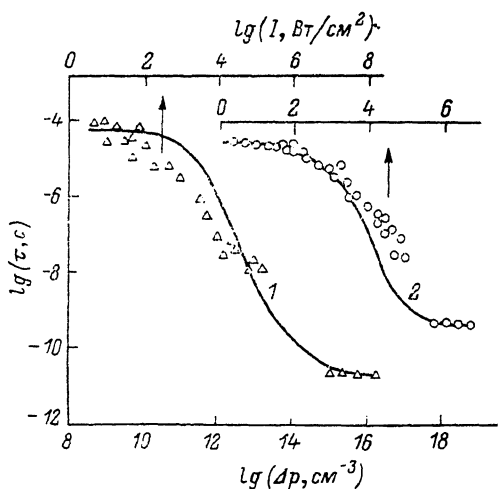
Полученные результаты могут быть объяснены, если предположить, что дефекты решетки образуют центры рекомбинации и прилипания. Тогда время релаксации фотопроводимости τ для безызлучательной рекомбинации будет связано с временем жизни носителей заряда τ_0 соотношением [6]

$$\tau = \tau_0 [1 + MN_V^M / (p_0 + \Delta p + N_V^M)^2], \quad (1)$$

где M — концентрация уровней прилипания; p_0 , Δp — концентрации равновесных и неравновесных носителей заряда, которые для p - CdCr_2Se_4 и p - HgCr_2Se_4 являются дырками [3, 4]; $N_V^M = N_V \exp(-\Delta E_M/kT)$, N_V —

эффективная плотность состояний в валентной зоне, ΔE_M — энергия активации уровней прилипания, k — константа Больцмана, T — температура. Согласно (1), увеличение I и тем самым Δp приводит к уменьшению τ , что и наблюдается в эксперименте. Из (1) также следует зависимость τ от мгновенного значения Δp , т. е. неэкспоненциальность релаксации фотопроводимости.

Измеренные экспериментально и рассчитанные по (1) зависимости τ от Δp приведены на рисунке. В случае HgCr_2Se_4 при $I > 10^6$ Вт/см² для сравнения теории и эксперимента использовано значение $\tau = 5 \cdot 10^{-10}$ с, так как скорее всего «медленная» составляющая релаксации обусловлена дырками [1, 4]. Предполагалось, что для CdCr_2Se_4 при $I > 10^6$ Вт/см²



$\tau = 2.5 \cdot 10^{-11}$ с и не зависит от I , что оправдано линейностью люкс-амперных характеристик. Концентрацию неравновесных дырок определяли из измерений фотопроводимости [6], считая, что $\Delta p = \text{const} \neq 0$ в слое образца, толщина которого $1/\alpha$ гораздо меньше размеров образца. Значение

Зависимость «мгновенного» времени релаксации от интенсивности света и концентрации неравновесных дырок.

Точки — эксперимент, кривые — расчет.
1 — CdCr_2Se_4 , 300 К; 2 — HgCr_2Se_4 , 78 К.

коэффициента поглощения света были взяты из [7, 8]: $\alpha = 10^4$ см⁻¹ для HgCr_2Se_4 и $5 \cdot 10^2$ см⁻¹ для CdCr_2Se_4 . Равновесная концентрация дырок и их подвижность, необходимая для определения Δp , находились из холловских измерений. N_V^M определяли из (1), используя данные о τ при разных I в области слабых интенсивностей света, когда в (1) можно пренебречь единицей по сравнению со вторым множителем. Получено, что $N_V^M \approx 10^{11}$ см⁻³ для CdCr_2Se_4 и $\approx 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ для HgCr_2Se_4 . При таких параметрах рассчитанная зависимость τ (Δp) описывает эксперимент при $M = 10^{18}$ и $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ для CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 соответственно.

Концентрацию центров рекомбинации N можно оценить из соотношения $N \approx (\sigma v \tau_0)^{-1}$, где τ_0 при $I > 10^6$ Вт/см² совпадает с измеряемым временем релаксации; $v = 10^7$ см/с — тепловая скорость дырок; $\sigma = 10^{-15}$ см⁻² — типичное значение сечения захвата [9]: $N \approx 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ для HgCr_2Se_4 и $\sim 4 \cdot 10^{19}$ см⁻³ для CdCr_2Se_4 . Полученные большие значения концентрации уровней прилипания и рекомбинации не противоречат данным о числе дефектов решетки в хромовых шпинелях.

Таким образом, уменьшение времени релаксации фотопроводимости CdCr_2Se_4 и HgCr_2Se_4 p -типа при увеличении I можно объяснить, учитывая прилипание носителей заряда. Отметим, что из (1) также следует наблюдавшееся в [3] уменьшение τ при слабой I с увеличением концентрации серебра в CdCr_2Se_4 : Ag, если уровнями прилипания являются заполненные акцепторные уровни. На правоту последнего предположения указывает совпадение энергий активации электропроводности и времени релаксации фотопроводимости в CdCr_2Se_4 [3] и HgCr_2Se_4 [4]. Активационный характер зависимости τ от температуры следует из (1) при $\Delta p, p_0 \ll N_V^M$ и $\Delta p^2, p_0^2 \ll MN_V^M$.

Авторы выражают благодарность Р. Дагису за плодотворные дискуссии и З. Добровольскому за предоставление возможности изучения кинетики фотопроводимости в пикосекундной области.

- [1] Адомайтис Э., Галдикас А., Шабунина Г. Г. ФТТ, 1987, т. 29, № 1, с. 266—268.
 [2] Ping-Pei Ho, Lam W., Katz A. et al. J. Quant. El., 1986, vol. 22, N 1, p. 205—208.
 [3] Бержанский В. Н., Чернов В. К. ФТТ, 1980, т. 22, № 10, с. 3179—3181.
 [4] Викторавичюс В., Галдикас А., Гребинский С. и др. Лит. физ. сб., 1987, т. 27, № 4, с. 448—454.
 [5] Johnson A. M. In: Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy, v. II. Ed. by R. R. Alfano. Ac. Press, New York, 1984.
 [6] Рыбкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963, с. 484.
 [7] Harbecke G., Lehmann H. W. Sol. St. Commun., 1978, vol. 8, N 16, p. 1281—1285.
 [8] Кунькова З. Э., Голик Л. Л., Паксева В. Е. ФТТ, 1983, т. 25, № 6, с. 1877—1879.
 [9] Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясиевич И. Н. ФТП, 1978, т. 12, № 1, с. 3—32

Институт физики полупроводников АН ЛитССР
Вильнюс

Поступило в Редакцию
20 октября 1987 г.

УДК 539.21

Физика твердого тела, том 30, в. 11, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 11, 1988

ВЛИЯНИЕ ЭНТРОПИЙНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $Pb_xCd_{1-x}F_2$

М. Я. Валах, И. Косацкий, Э. Ю. Кушнур,
А. П. Литвинчук, Г. Г. Тарасов

Кристаллы PbF_2 со структурой флюорита являются представителями одного из типов суперионных соединений с анионной проводимостью. Фазовый переход в высокопроводящее состояние связан с «плавлением» подрешетки фтора. В ряду однотипных соединений BaF_2 , SrF_2 , CaF_2 фторид свинца характеризуется наименьшей температурой перехода в суперионное состояние $T_c \approx 705$ К [1], что связано с особенностями энергетической структуры и межатомных взаимодействий в этом кристалле [2]. В отличие от идеального кристалла разупорядочение структуры примесного кристалла в значительной степени определяется внедренными атомами. Последние в случае неизоэлектронной примеси приводят как к увеличению концентрации вакантных узлов или междоузельных ионов, так и к существенному изменению энергетики дефектов Френкеля. В кристаллах с изоэлектронными катионными примесями происходит замещение в «жесткой» подрешетке. Это на первый взгляд не должно влиять на характер разупорядочения анионной подрешетки фтора. Однако, как показано ниже, для твердых растворов замещения суперионных проводников $Pb_xCd_{1-x}F_2$ наблюдаются аномалии их тепловых свойств, обусловленные изменением межатомных взаимодействий.

Экспериментальные исследования фазовых переходов в кристаллических твердых растворах $Pb_xCd_{1-x}F_2$ компонентного состава $0.42 \leq x \leq 1$ выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии на ДСК-2 («Сетарам», Франция). Образцы массой около 70 мг в запаянных на воздухе кварцевых ампулах нагревали со скоростью 5 К/мин в интервале температур 298—850 К. Измерения с меньшими скоростями сканирования показали, что выбранная скорость гарантировала квазиизотермические условия эксперимента. Приведенные ниже экспериментальные результаты получены по стандартной методике [3]. До и после измерения кривой ДСК образца в тех же условиях осуществлялись базовые сканирования с пустыми чашками и соответствующая базовая линия вычиталась из кривой ДСК. Градуировка калориметра по температуре осуществлялась