

от нуля. Однако линейность $\alpha \sim T$ для $\text{PbTe}\langle\text{Cr}\rangle$ в области низких температур свидетельствует об отсутствии $\alpha_{\text{обм}}$ в отличие от того, что наблюдалось для $\text{Pb}_{0.82}\text{Sn}_{0.18}\text{Te}\langle\text{Mn}\rangle$ в работе [5].

В результате выполненной работы можно сделать вывод, что хром в PbTe находится в виде одиночных атомов, обменное взаимодействие между центрами отсутствует.

Как видно из таблицы, концентрация хрома, определенная из МВ и ЭПР, примерно на порядок меньше, чем найденная путем химического анализа. Это свидетельствует о том, что почти весь хром находится в немагнитном состоянии. Диаграмма состояния PbTe допускает кристаллизацию при наличии вакансий в катионной подрешетке. Атом хрома, занимая такую вакансию, образует связи с теллуром, что приводит к конфигурации $\text{Cr}^{2+}(\bar{d}^4)$ [6].

Содержание хрома [$N_{\text{Cr}} \cdot 10^{-18}$, см⁻³]
в исследованных образцах $\text{PbTe}\langle\text{Cr}\rangle$

№ образца	В шихте, %	Химический анализ	МВ	ЭПР
1	9	29	1.3	2
2	5.5	48	3.0	4
3	0.75	60	2.0	2

В октаэдрическом окружении в решетке PbTe основным состоянием иона Cr^{2+} в чисто кубическом поле является дублет Γ_2 , который вследствие существования эффекта Яна—Теллера и решеточных напряжений расщепляется на два орбитальных синглета. В этом случае основное состояние не магнитное, что затрудняет регистрацию спектров ЭПР ионов Cr^{2+} . Одним из немногих соединений этого иона, в которых наблюдался электронный парамагнитный резонанс, является соль $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [7].

Список литературы

- [1] Андриющенко Е. Д., Варламова Л. М., Зломанов В. П., Новоселова А. В., Танаева О. И. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1979. Т. 15. В. 9. С. 1569—1572.
- [2] Lashkarev G. V., Migley A. D., Shevchenko A. D., Tovstyk K. D. // Phys. St. Sol. 1974. V. 161. N 63. P. 663—668.
- [3] Фальковский Л. А., Бродовой А. В., Лашкарев Г. В. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. В. 1. С. 334—348.
- [4] Kondo J. // Sol. St. Phys. 1969. V. 23. N 1. P. 183—189.
- [5] Лашкарев Г. В., Кикодзе Р. О., Радченко М. В., Слынько Е. И. // ФТП. 1979. Т. 13. В. 8. С. 1548—1555.
- [6] Бокий Г. В. Кристаллохимия. М., 1971. 367 с.
- [7] Абрагам А., Блippi Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М., 1972. 651 с.

Институт проблем
материаловедения АН УССР
Киев

Получено 7.06.1988
Принято к печати 7.12.1988

ФТП, том 23, вып. 5, 1989

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CdCr_2Se_4

Абдуллаев А. А., Гаджиев А. З.

В работах [1-7] изучены фотоэлектрические свойства халькогенидных шпинелей типа CdCr_2Se_4 . Однако в литературе еще мало сведений, посвященных анализу влияния поверхности на фотоэлектрические свойства CdCr_2Se_4 .

Настоящая работа посвящена анализу трансформаций спектральных, полевых и температурных зависимостей (ТЗ) фотопроводимости (ФП) и темновой проводимости (ТП) магнитного полупроводника CdCr_2Se_4 , связанных с той или иной степенью активности поверхности. Пластины вырезались параллельно

плоскости (101), что максимальное сохранило полированные естественные грани. Образцы представляли собой монокристаллы, полученные методом кристаллизации из растворов-расплавов.

Активность поверхности варьировалась отжигом, легированием, травлением и изменением температуры. Отжиг проводился в запаянных кварцевых ампулах при 550°C и 10^{-5} мм рт. ст. Время отжига менялось от 2 ч до 5 суток. Легирование проводилось в процессе роста. Травителем [5-7] удалялся структурно измененный поверхностный слой, который, как правило, шунтирует объемное сопротивление образца и имеет коэффициент поглощения на порядок больше, чем в объеме. Омические контакты наносились сплавлением индия (In) в атмосфере аргона. ФП измерялась на частоте 39 Гц методом постоянного напряжения. Спектрофотометр ИКС-21 с разрешающей способностью 5 см^{-1} позволял проводить измерения ФП при одинаковой интенсивности света по всему спектру или при нормировании его на единичный квантовый поток. В последнем случае интенсивность оставалась в пределах прямолинейного участка люксамперной характеристики.

Как видно из рис. 1, во всех случаях, кроме спектра образца с 25%-м содержанием In (по загрузке), и при 77 К величина ФП больше в глубине фундаментального поглощения ($h\nu > E_g = 1.3\text{ эВ}$). Вероятно, это легче всего объяснить при-

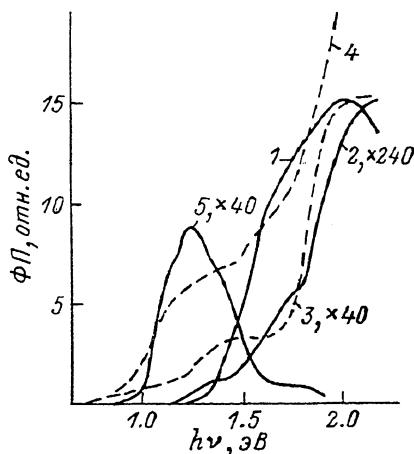


Рис. 1. Спектры ФП кристаллов p -типа CdCr_2Se_4 .

1 — неотожженный, нелегированный и нетравленный кристалл при $T=300\text{ К}$; 2, 3 — отожженный в вакууме (в течение 4 ч при $T=500\text{ К}$) образец при 300 и 77 К соответственно; 4, 5 — спектры CdCr_2Se_4 с 25%-м содержанием In (по загрузке) при 300 и 77 К соответственно.

поверхностным изгибом зон. Приповерхностный потенциальный барьер, разделяя в пространстве возбужденные светом с $h\nu > E_g$ электронно-дырочные пары, может увеличивать их времена жизни по сравнению с объемными временами на много порядков. Такое предположение подтверждается результатами исследований по влиянию подсветки из области сильного поглощения на спектры ФП [3-4]. Спад ФП из области сильного поглощения при подсветке кристалла светом тоже из области сильного поглощения объясняется, по-видимому, увеличением темпа поверхностной рекомбинации.

Авторы [8] опровергают установившееся мнение о связи спада фоточувствительности (ФЧ) кристаллов в глубине фундаментального поглощения с увеличением темпа поверхностной рекомбинации. В подтверждение этого они приводят случай активаций ФЧ в коротком П-импульсе при действии подсветки из области $h\nu > E_g$. Детальное исследование [2-4] показало, что при малых интенсивностях П-импульса и подсветки действительно происходит очувствление кристалла CdCr_2Se_4 . Однако дальнейшее увеличение интенсивности П-импульса или подсветки приводит к переходу от очувствления к спаду. Этот переход в различных кристаллах происходит при различных значениях интенсивностей, длин волн и существенно зависит от состояния поверхности. На наш взгляд, при слабых интенсивностях П-импульса и подсветки разделяемые поверхностным барьером носители обоих знаков участвуют в проводимости (в данном случае дырки в приповерхностном слое, а электроны, углубившись в объем), а возбужденные подсветкой электроны заполняют уровни прилипания в объеме, тем самым увеличивая диффузионную фоточувствительность (электронную часть) к П-импульсу. При больших интенсивностях, существенно изменяющих количество рекомбинирующих центров на поверхности, фоточувствительность в П-импульсе падает. В силу малочисленности уровней прилипания для электронов в нелегированных p -типа кристаллах CdCr_2Se_4 активирующее действие подсветки прекращается при меньших интенсивностях.

В них основную роль в ФП играют поверхностные дырочные состояния. Это подтверждается большим увеличением ФП при $h\nu > 1.3$ эВ, чем в случае подсветки из области края поглощения.

Отжиг нелегированных образцов в вакууме ($T=500$ °С), при котором возникает дефицит селена [9], а также легирование их индием приводят к существенному относительному росту пика ФП при $h\nu=1.3$ эВ (рис. 1) и большому затягиванию по интенсивности процесса активации ФП с подсветкой. Это объясняется увеличением компенсации p -типа кристаллов, которое приводит к захватам на уровне прилипания неосновных носителей, что, в свою очередь, увеличивает времена жизни неравновесных основных носителей в валентной зоне. Понижение температуры приводит также к росту ФП в области 1.3 эВ, что можно связать с уменьшением градиента искривления зон у поверхности (увеличение длины экранирования с уменьшением концентрации носителей), при котором замедляется скорость разделения носителей.

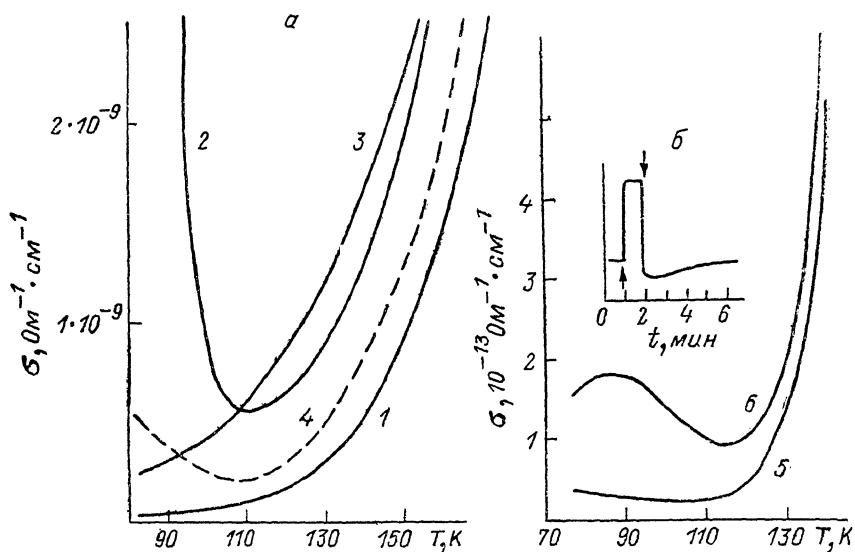


Рис. 2. Температурные зависимости ТП (1, 5), ФП (2—4) и ТСП (6) CdCr_2Se_4 с 5%-м содержанием In.

a — нетравленный, б — травленный.

В травленных легированных индием образцах CdCr_2Se_4 и при $T < 130$ К (при условиях максимального подавления действия градиента поверхностного искривления) подсветка при всех значениях интенсивностей, доводящих кристалл до нагрева, приводит к оживлению кристалла во всем спектральном диапазоне. В этом случае, вероятно, ФП при $h\nu > E_g$ соответствует амбиполярной диффузии возбужденных на поверхности электронов и дырок в глубь кристалла. Происходит заполнение мелких уровней прилипания с большими сечениями захвата, а также в какой-то степени «забивание» быстрого канала рекомбинации. При этом особого внимания заслуживает кажущееся оживление к П-импульсам из области $0.4 \div 0.8$ эВ. В действительности здесь мы наблюдаем оптическое гашение фототока, которое при измерениях на модулированном свете и селективном усилении можно легко спутать с оживлением. Ввиду того что гашение в области $0.4 \div 0.8$ эВ возникает только в тщательно травленных кристаллах, оно никак не связано с увеличением поверхностной рекомбинации и, видимо, носит классический характер, отвечающий перераспределению неосновных носителей между центрами быстрой и медленной рекомбинации [10].

Интересно проследить ТЗ удельной электропроводности образцов, легированных в темноте и при освещении на различных участках спектра фоточувствительности. На рис. 2 показаны кривые температурных зависимостей темновой удельной электропроводности для легированного 5% In нетравлен-

ного (кривая 1) и травленного (кривая 5) образцов, удельной электропроводности нетравленного кристалла, освещенного светом: $h\nu=1.2$ эВ (кривая 2), $h\nu=1.8$ эВ (кривая 3), а также $h\nu=1.8$ эВ, но при интенсивности, в 300 раз превышающей интенсивность в случаях 2 и 3 (кривая 4). ФП при $h\nu=1.2$ эВ проходит через минимум в районе 130 К. Минимум при этих значениях энергии фотонов наблюдается и при самых слабых интенсивностях. Однако температурная зависимость ФП при $h\nu=1.8$ эВ не испытывает подобного минимума вплоть до интенсивностей, на 2—3 порядка превышающих интенсивности в случаях 3 и 2, а наблюдаемый минимум (кривая 4) выделяется несущественно. Это подтверждает объемный характер явлений, приводящих к «аномалиям» в районе 130 К.

Не наблюдается минимума и в ТЗ темнового тока вплоть до 5 % концентрации In. Только при напряжениях из области значительной нелинейности ВАХ наблюдается низкотемпературный рост ТП в травленных легированных кристаллах, который проявляет черты неравновесного процесса. Темновой ток в последнем случае при $T < 130$ К подвергается оптическому гашению при облучении образца квантами света с энергиями 0.4–0.8 эВ. При этих температурах и энергиях квантов наблюдается положительная ФП (при отсутствии подсветки), однако после выключения света темновая проводимость оказывается существенно меньше исходной и довольно долго (4—5 мин) релаксирует до исходного значения.

Приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что помимо причин, связанных с магнитным упорядочением [11–14], к аномалиям темновой и фотопроводимости в окрестности 130 К могут привести и процессы, связанные с прилипаниями неравновесных носителей. По крайней мере они могут дополнять друг друга. Об активной роли процессов прилипания свидетельствует обнаруженное нами впервые на данных кристаллах явление термостимулированной проводимости (ТСП) (рис. 2, кривая 6), которое возникает как после подсветки образца при низких температурах, так и после кратковременного приложения напряжения из области значительной нелинейности ВАХ. Кривые 5 и 6 (рис. 2) соответствуют одному и тому же кристаллу. Температурный интервал проявления ТСП совпадает с интервалом низкотемпературного роста темновой проводимости и ФП. Подсветка из области оптического гашения (0.4–0.8 эВ) снижает почти до нуля явление ТСП. По-видимому, носители, неравновесно заполняющие мелкие локализованные состояния, в силу большого сечения захвата на них часть времени проводят в разрешенной зоне, а часть — в этих состояниях, т. е. находятся в квазиравновесном состоянии. Гашение ТСП под действием квантов с энергией 0.4–0.8 эВ заключается в постепенной рекомбинации выбрасывающихся с мелких уровней носителей через вновь образующийся канал рекомбинации.

Список литературы

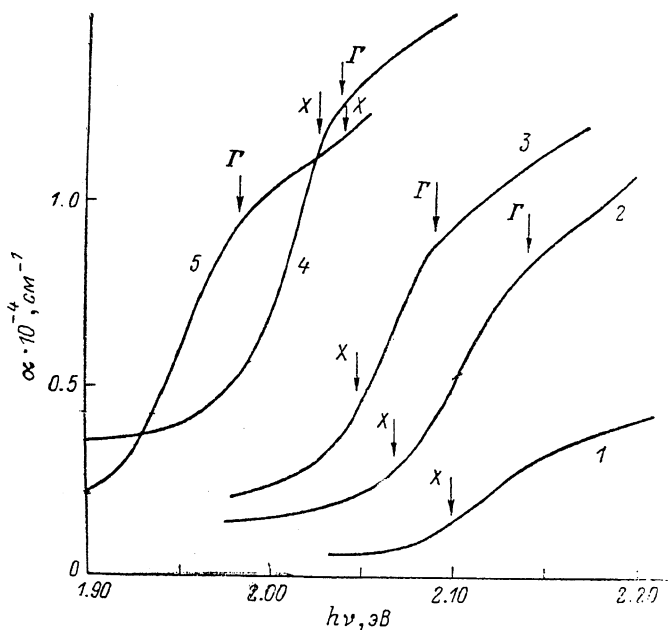
- [1] Виноградов Г. И., Махоткин В. Е. // Тр. ФИ АН СССР. Магнитные полупроводники. М., 1982. Т. 139. С. 37–48.
- [2] Абдуллаев А. А. // Неравновесные носители в полупроводниках. Махачкала, 1982. С. 81–86.
- [3] Абдуллаев А. А., Гаджиев А. З. // Фото- и электрические явления в полупроводниках. Махачкала, 1985. С. 39–46.
- [4] Абдуллаев А. А., Гаджиев А. З. // Оптические и фотоэлектрические свойства полупроводников. Махачкала, 1987. С. 54–64.
- [5] Мощняга В. Т., Анзин В. Б., Голант К. М., Тарасов В. И., Юрин И. М. // Препринт ФИ АН СССР. М., 1982. № 192.
- [6] Мощняга В. Т., Голант К. М., Веселаго В. Г. // Письма ЖТФ. 1983. Т. 9. В. 24. С. 1473–1476.
- [7] Голант К. М., Мощняга В. Т. // Препринт ФИ АН СССР. М., 1983. № 276.
- [8] Лашкарев В. Е., Медведев В. С., Скопенко Н. И., Федорус Г. А., Шейнкман М. К. // ДАН СССР. 1952. Т. 86. В. 5. С. 905–907.
- [9] Калинин В. Т., Аминов Т. Г., Голик Л. Л. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1978. Т. 14. В. 8. С. 1408–1412.
- [10] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 494 с.
- [11] Amith A., Gansalus C. L. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 1020–1022.
- [12] Lehmann H. // Phys. Rev. 1967. V. 163. P. 488–496.

ФТП, том 23, вып. 5, 1989

КРАЙ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$

Кузнецов В. В., Разбегаев В. Н., Саид Эль-Гизри

Многокомпонентные полупроводниковые твердые растворы являются в настоящее время основными материалами оптоэлектроники благодаря возможности управления сразу несколькими параметрами кристалла. Однако широкозонные многокомпонентные системы с непрямой структурой зон практически не исследованы. Например, влияние параметров зонной структуры



Спектры собственного поглощения $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ при 300 К.

x : 1 — 0.44, 2 — 0.14, 3 — 0.26, 4 — 0.185, 5 — 0.21; y : 1 — 0.39, 2 — 0.42, 3 — 0.24, 4 — 0.3, 5 — 0.31.

на непрямые оптические переходы, достаточно полно изученное в трехкомпонентных системах [1, 2], в четырехкомпонентных рассматривалось только в люминесценции для $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ [3]. Сведений об оптическом поглощении $Al_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ нам найти не удалось. Вместе с тем в этом материале имеется неизученная возможность независимого управления как энергетическим положением, так и интенсивностью непрямых межзонных переходов.

Матричный элемент вероятности непрямых оптических переходов обратно пропорционален энергетическому расстоянию Δ между конечным и виртуальным состояниями, в качестве которого для бесфононной и LA-компонент поглощения в соединениях $A^{III}B^V$ выступает ближайший Γ -минимум зоны проводимости [2, 4].