

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 537.226

© 1995

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ CdI_2-Cd

И.М.Болеста, А.В.Гальчинский, И.В.Китык

Львовский государственный университет
(Поступило в Редакцию 14 февраля 1994 г.)

В работе исследована спектральная чувствительность фотоэлектретного состояния (СЧ ФЭС) кристаллов иодистого кадмия с контролируемым отклонением от стехиометрического состава в сторону увеличения металлического кадмия (Cd_i). Для исследований была выращена серия кристаллов с концентрацией Cd_i в интервале от 10^{-4} до 10^{-1} mol.%, а также чистый (преднамеренно нелегированный) кристалл CdI_2 из одной партии предварительно очищенного зонной плавкой сырья. Для проведения измерений из кристаллов по плоскостям спайкости выкальвывались пластинки размером примерно 5×5 mm и толщиной 0.1–0.5 mm. Измерение СЧ ФЭС осуществлялось конденсаторным методом, схема которого показана на вставке на рис. 1.

Физическая сущность СЧ ФЭС тождественна фотоэлектрической чувствительности кристаллов. Однако в отличие от классической фотопроводимости в методе СЧ ФЭС смещение фотоносителей, генерированных светом, осуществляется внутренним электрическим полем фотоэлектрета. В работе СЧ ФЭС определялась спектральной зависимостью тока, возникающего при возбуждении фотоэлектрета слабоинтенсивным монохроматическим светом из области 300–500 nm, нормированным на одинаковое количество квантов. В этом случае спектральная чувствительность S_λ определяется соотношением [1]

$$S_\lambda = \Delta Q / (Q_0 L \Delta t) = i_\lambda \Delta t / (Q_0 L \Delta t) = i_\lambda / (Q_0 L) = k i_\lambda, \quad (1)$$

где $\Delta Q = i_\lambda \Delta t$ — изменение заряда (тока) фотоэлектрета, обусловленное светом с длиной волны λ , за время Δt , Q_0 — заряд фотоэлектрета, L ($cm^{-2} \cdot s^{-1}$) — количество квантов, падающих на поверхность образца.

Из соотношения (1) видно, что спектральная зависимость фотопотенциала i_λ совпадает с S_λ при условии постоянства в эксперименте Q_0 и L .

На рис. 1 приведено СЧ ФЭС кристаллов CdI_2 и CdI_2-Cd с концентрацией 10^{-4} и 10^{-1} mol.% Cd_i при температуре 290 К. На спектральных зависимостях чистых кристаллов CdI_2 наблюдаются максимумы

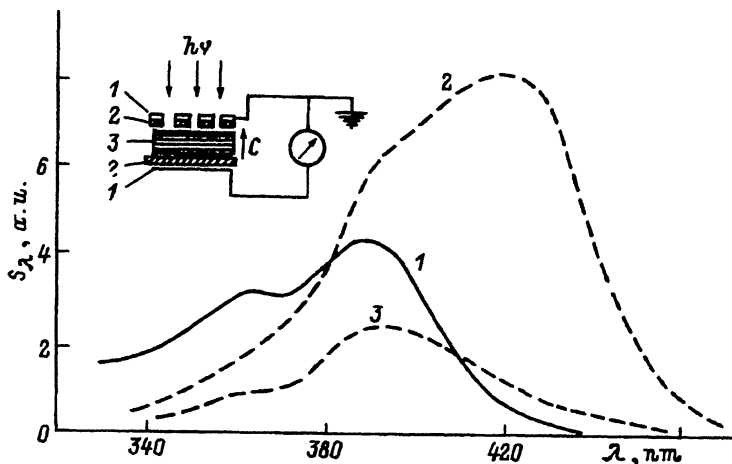


Рис. 1. СЧ ФЭС кристаллов CdI_2 (1) и $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ с концентрацией Cd_i , равной 10^{-4} (2) и 10^{-1} mol.% (3), при $T = 290$ К.

На вставке — схема измерения СЧ ФЭС: 1 — металлические электроды, 2 — диэлектрические прокладки, 3 — кристалл.

при 360 и 390 nm, обусловленные соответственно прямыми и непрямыми зона-зонными переходами [2] (кривая 1 на рис. 1). Сравнения спектров чистых кристаллов и кристаллов с отклонением от стехиометрического состава показывают, что атомы Cd_i приводят к существенному расширению СЧ ФЭС до ~ 460 nm, на фоне которого выделяется максимум в области 420–430 nm (кривая 2 на рис. 1). Фоточувствительность в примесной области увеличивается с ростом Cd_i до $\sim 10^{-2}$ mol.%, а при концентрации $\text{Cd}_i \sim 10^{-1}$ mol.% и больше СЧ в этой области практически совпадает с соответствующей зависимостью чистых кристаллов (кривая 3 на рис. 1). Такой характер спектров фоточувствительно-

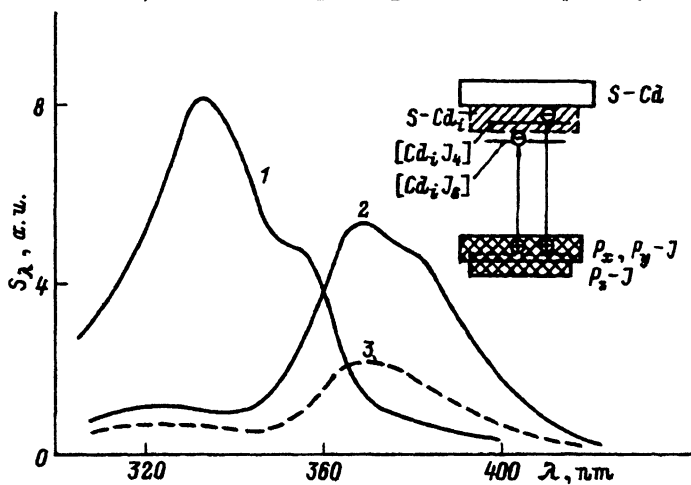


Рис. 2. СЧ ФЭС кристаллов CdI_2 (1) и $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ с концентрацией Cd_i , равной 10^{-4} (2) и 10^{-1} mol.% (3), при $T = 85$ К.

На вставке схематически изображены уровни $[\text{Cd}_i J_n]$ -комплексов ($n = 4, 6$), а также квазизонные состояния, образованные s -состояниями Cd_i ниже дна зоны проводимости.

сти фиксируется в области высоких температур. При температурах, не превышающих 240–260 К, изменение Cd_i в пределах 10^{-4} – 10^{-1} mol.% не меняет спектрального состава примесной фоточувствительности, а влияет лишь на величину тока фотодеполяризации. При этом величина тока примесной фотодеполяризации увеличивается при росте концентрации Cd_i до 10^{-2} mol.%, а при больших концентрациях Cd_i ток фотодеполяризации в примесной области спектра уменьшается (кривые 2, 3 на рис. 2).

Приведенные экспериментальные данные показывают, что введение сверхстехиометрического кадмия в решетку слоистых кристаллов CdI_2 обуславливает их фоточувствительность в примесной области (т.е. в области прозрачности CdI_2), спектральный состав и величина которой обладают аномальной концентрационной зависимостью. Очевидно, что СЧ в области прозрачности связана с переходами с участием примесных состояний, формируемых атомами Cd_i в решетке иодистого кадмия. Исходя из структуры CdI_2 , можно полагать, что атомы Cd_i встраиваются преимущественно в октаэдрические и/или тетраэдрические пустоты, существующие в ван-дер-ваальсовых щелях слоистых кристаллов. Одновременно вступая в химическую связь с решеточными атомами иода, атомы Cd_i формируют $[Cd_iI_n]$ -комплексы ($n = 4, 6$), возбужденные состояния которых попадают в запрещенную зону CdI_2 . Выказанное предположение подтверждено полупериодическими расчетами энергетических уровней таких комплексов методом ЛКАО по методике работы [3]. При этом показано, что $[Cd_iI_n]$ -комплексы ($n = 4, 6$) обуславливают появление локальных состояний на расстояниях 3.42 и 3.28 eV соответственно выше вершины валентной зоны. С учетом зонной структуры CdI_2 [4,5] примесная СЧ ФЭС может быть обусловлена переходами электронов из валентной зоны на локальные уровни $[Cd_iI_n]$ -комплексов ($n = 4, 6$) (вставка на рис. 2). Энергетическое положение комплексов попадает в область существования других дефектных состояний решетки CdI_2 [2], поэтому непрерывный спектр СЧ ФЭС в области прозрачности CdI_2 может быть связан с вкладом в фотопроводимость других дефектных состояний, а также с неоднородным уширением энергетических состояний комплексов вследствие наиболее вероятной локализации Cd_i вблизи структурных дефектов.

В предложенной модели концентрационные зависимости СЧ ФЭС объясняются уменьшением взаимодействия атомов Cd_i с атомами иода (Cd_i -I-взаимодействие) при одновременном росте взаимодействия между атомами сверхстехиометрического кадмия (Cd_i - Cd_i -взаимодействие) при увеличении концентрации Cd_i , т.е. при уменьшении расстояния r между ними ($r = (N_{Cd_i})^{-1/3}$). Это предположение подтверждено расчетами интегралов $V_{sp\sigma}$ и $V_{ss\sigma}$, характеризующих Cd_i -I- и Cd_i - Cd_i -взаимодействия, в зависимости от концентрации Cd_i . Расчет соответствующих интегралов проводился с учетом интегралов перекрытия и переноса по формулам

$$V_{ss\sigma} = \int \Psi_{sCd_i}^*(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \Psi_{sCd_j}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int \Psi_{sCd_i}^*(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) V_{Cd_i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \Psi_{sCd_j}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2)$$

$$V_{sp\sigma} = \int \Psi_{sCd_i}^*(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \Psi_{pI}(\mathbf{r}_I - \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int \Psi_{sCd_i}^*(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) V_{Cd_i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \Psi_{pI}(\mathbf{r}_I - \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (3)$$

где

$$V_{Cd_i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = V_{e-i}^{Cd}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + V_{e-e}^{Cd}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) + V_{o-k}^{Cd}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}). \quad (4)$$

В выражении (4) члены $V_{e-e}^{Cd}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = 4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$, $V_{o-k}^{Cd}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) = [3/(8\pi)][\rho(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})]^{1/3}$ описывают соответственно пуассоновский и слэтеровский экранировочные члены, а V_{e-i} — электрон-ионный вклад в потенциал перекрытия.

При расчетах $V_{ss\sigma}$ и $V_{sp\sigma}$ суммирование проводилось до пятой координационной сферы включительно, что соответствовало сходимости собственных значений не хуже 0.01 Ry. Полученные таким образом концентрационные зависимости $V_{ss\sigma}$ и $V_{sp\sigma}$ приведены на рис. 3, из которого видно их противоположную зависимость. При малых концентрациях (меньше 10^{-2} mol.%) $V_{ss\sigma} < V_{sp\sigma}$, в области концентраций $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ mol.% эти величины примерно равны, а при концентрации $Cd_i \geq 10^{-1}$ mol.% $V_{ss\sigma} > V_{sp\sigma}$.

Результаты расчетов подтверждают модель, описывающую концентрационные зависимости СЧ ФЭС CdI_2-Cd , а значение концентрации Cd_i , равное $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ mol.%, при котором $V_{ss\sigma} \approx V_{sp\sigma}$, хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Изменения $V_{ss\sigma}$ и $V_{sp\sigma}$ при концентрациях $Cd_i \sim 10^{-2}$ mol.% сопровождаются также качественным изменением вида энергетического спектра примесных состояний CdI_2-Cd . Очевидно, что в случае преимущественного Cd_i-Cd_i -взаимодействия локальные уровни $[Cd_i I_n]$ -комплексов ($n = 4, 6$) исчезают, одновременно появляются квазизонные состояния, образованные $5s$ -состояниями атомов Cd_i , которые расположены ниже дна зоны проводимости CdI_2 [6] (вставка на рис. 2).

Сравнение кривых 3 на рис. 1 и 2 указывает также на качественное изменение СЧ ФЭС кристаллов CdI_2-Cd (10^{-1} mol.%) с температурой. Если в области комнатных температур СЧ формируется преимущественно межзонными переходами, то при низких температурах — переходами с участием состояний, обусловленных атомами Cd_i . Эти результаты можно интерпретировать в рамках модели перекачки силы

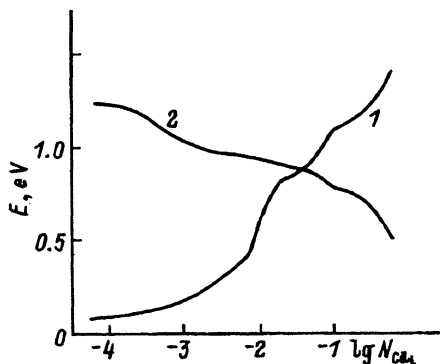


Рис. 3. Зависимость $V_{ss\sigma}$ (1) и $V_{sp\sigma}$ (2) от концентрации атомов Cd_i .

осцилляторов от примесных к зонным состояниям в области высоких температур, происходящих вследствие взаимодействия между ними и проявляющихся в спектрах оптического поглощения [6,7].

Таким образом, в системе $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ обнаружены аномальные концентрационные и температурные зависимости примесной СЧ ФЭС. Они объясняются в рамках модели, учитывающей изменения характера взаимодействия сверхстехиометрических атомов Cd; с решеточными атомами иода и между собой при увеличении их концентрации.

Авторы выражают глубокую признательность Р.М. Турчаку за предоставленные для исследований образцы кристаллов.

Список литературы

- [1] Матковский А.О., Гальчинский А.В., Болеста И.М., Сугак Д.Ю., Савицкий И.В., Кушнир Н.О. УФЖ **32**, 6, 922 (1987).
- [2] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б. Лысковича. Львов (1982). 148 с.
- [3] Китык И.В. ФТТ **33**, 6, 1826 (1991).
- [4] Coehoorn R., Sawatzky G.A., Haas C. de Groot R.A. Phys. Rev. **B11**, 6739 (1975).
- [5] Довгий Я.О., Китык И.В., Александров Ю.М., Колобанов В.Н., Махов В.Н., Михайлин В.В. ЖПС **43**, 4, 650 (1985).
- [6] Болеста И.М., Китык И.В., Турчак Р.М. УФЖ **39**, 5, в печати (1994).
- [7] Довгий Я.С., Вилый Я.М., Козак А.М. Письма в ЖЭТФ **36**, 4, 474 (1976).

© Физика твердого тела, том 37, № 5, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 5, 1995

ОБ ОДНОЙ НЕТОЧНОСТИ В МОНОГРАФИИ М.БОРНА И Х.КУНЯ «ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК»

С.С.Секоян

Москва

(Поступило в Редакцию 27 октября 1994 г.)

Борновская теория кристаллических решеток в настоящее время широко используется для расчета упругих, тепловых, оптических и других свойств твердых тел. Вместе с тем одна из приведенных в монографии [1] формул, связывающая сжимаемость с другими характеристиками кристалла, ошибочна и ее использование может привести к неверным результатам. Речь идет о формуле (9.29), которая в [1], как и в оригинале [2] имеет следующий вид

$$\frac{1}{\beta} = \frac{M\tau_0^2}{3v_a}k,$$

где β — сжимаемость, M — координационное число, τ_0 — расстояние между ближайшими соседями в кристаллической решетке, v_a — объем