

ФОТОПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИНТЕРКАЛАТАХ Li_xGaSe и Li_xInSe

И. И. Григорчак, Э. Д. Ковалюк, И. В. Минтянский

Интеркалирование — введение инородных ионов, атомов или молекул в области ван-дер-ваальсовых связей слоистых кристаллов как своего рода кристаллоинженерия — привело в последнее время к привнесению кристаллам-хозяевам принципиально новых физических свойств и открыло новые возможности их широкого практического применения [1, 2]. В [3] нами впервые сообщено о получении интеркалатных электретов: электретное состояние обнаружено в полупроводниковых высокоомных монокристаллах GaSe, интеркалированных ионами щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+). В настоящей работе изучается влияние

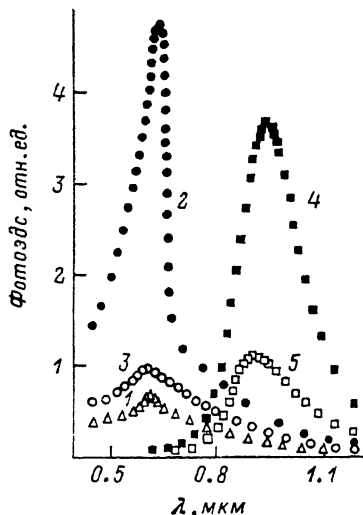


Рис. 1. Спектры фотоздс Li_xGaSe ($d=0.6$ мм), полученные при $T=300$ (1—3) и 85 К (4, 5) для степеней интеркаляции $x_1=x_4=0.0026$, $x_2=x_5=0.0040$, $x_3=0.0086$.

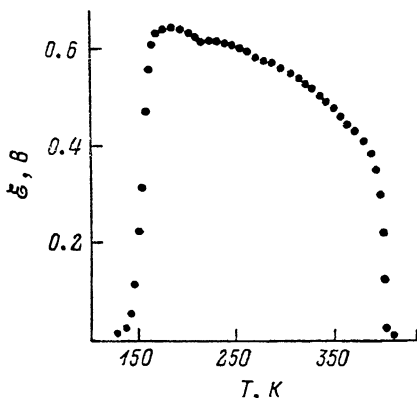


Рис. 2. Типичная температурная зависимость электретной разности потенциалов для Li_xGaSe .

облучения светом из области собственной и примесной фоточувствительности на свойства Li_xGaSe и Li_xInSe , где x — количество введенных ионов на одну формульную единицу исходной матрицы.

Полученные по описанному в [3] методу интеркалаты-электреты освещались перпендикулярно слоям монохроматическим светом при температурах 85 и 300 К, а фототклик регистрировали в фотовольтаическом режиме в направлении освещения. Установлены следующие основные закономерности: а) при освещении электретная разность потенциалов для Li_xGaSe увеличивается, а для Li_xInSe уменьшается независимо от выбора освещаемой поверхности; б) нарастание и релаксация фотонапряжения носят длинновременной характер; в) в Li_xGaSe при $T=300$ К фототклик заметен только для области фундаментального поглощения, а при $T=85$ К — для примесной (рис. 1).

Как установлено, при комнатной температуре образцы Li_xGaSe и Li_xInSe находятся в состоянии термостимулированного разряда (рис. 2) и характер изгиба зон идентичен для указанных материалов. Различие между ними состоит в степени компенсации примесной проводимости. Учитывая электрические свойства исследуемых материалов [4, 5], изгиб зон и положение квазиуровней Ферми качественно можно представить рис. 3. Тогда можно предположить, что в Li_xGaSe возбуждаемые светом неравновесные электроны и дырки будут находиться в асимметричной

потенциальной яме, выход из которой приводит к увеличению электретоной разности потенциалов. Для Li_xInSe ввиду незначительного энергетического зазора между квазиуровнями Ферми и соответствующими зонами электроны будут перемещаться к аноду, а дырки — к катоду, уменьшая тем самым измеряемое напряжение. При выключении освещения время релаксации фотонапряжения определяется десятками суток, что свидетельствует о создании фотоэлектретного состояния за счет миграции неравновесных носителей по кристаллу и их захвата уровнями прилипания. При этом для Li_xGaSe имеем малоизученный процесс образования фотоэлектрета не за счет экранирования электретоной поляризации, как в случае Li_xInSe , а в результате асимметричного выброса электронов [6].

Междуслоевая локализация интеркалянта в слоистых кристаллах приводит к ситуации, аналогичной структурам с чередованием прослоек [7],

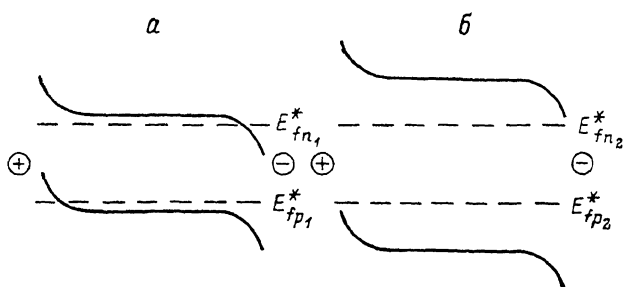


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая изгиб зон и положения квазиуровней Ферми в Li_xInSe (а) и Li_xGaSe (б).

привнося, в частности, изучаемым материалам пироэлектрические свойства [3, 8]. Это позволяет связать anomальное увеличение фотоэдс после интеркаляции (в неинтеркалированных кристаллах GaSe величина фотоэдс не превышает 0 мВ, а в Li_xGaSe достигает 0.5 В) с суммированием элементарных фотонапряжений, возникающих на границах слоев или зерен [9]. Пик фотоэдс в области примесного поглощения характеризует привнесенные интеркалированием уровни захвата, энергетическое положение которых хорошо согласуется с результатами термостимулированного разряда [3]. Указанный максимум отчетливо наблюдается в области низких температур, в то время как при $T=300$ К значение примесной эдс невелико в силу термической ионизации уровней и большой фоновой концентрации равновесных носителей.

Интерпретация механизма anomального температурного поведения фотоэдс в полосе фундаментального поглощения в настоящее время затруднительна, и окончательное решение может быть получено в ходе дальнейших многоплановых экспериментальных исследований. На наш взгляд, при анализе природы исчезновения основного максимума при $T=85$ К заслуживают внимания и требуют детального рассмотрения следующие возможности: выключение объемной рабочей области интеркалатов вследствие значительного увеличения коэффициента фундаментального поглощения при низких температурах; температурный генезис поверхностного слоя экранирования [9]; значительный вклад поляронов с оптической энергией ионизации большей, чем энергия примесного максимума [10].

Л и т е р а т у р а

- [1] Булаевский Л. Н. УФН, 1975, т. 116, № 3, с. 449—483.
- [2] Whittingham M. S., Ebert L. B. In: Intercalated layered materials. Dordrecht—Holland: Dordrecht Reidel Publishing Company, 1979, p. 533—562.
- [3] Милтянский И. В., Григорчук И. И., Ковалюк З. Д., Гаврилюк С. В. ФТТ, 1986, т. 28, № 4, с. 1263—1265.
- [4] Segura A., Pomer F., Cantarero A. et al. Phys. Rev. B, 1984, vol. 29, N 10, p. 5708—5717.
- [5] Manfredotti C., Rizzo A., Blasi C. et al. J. Appl. Phys., 1975, vol. 46, N 10, p. 4531—4536.

- [6] Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. 264 с.
 [7] Shöllhorn R. J. Pure and Appl. Chem., 1984, vol. 56, N 12, p. 1739—1752.
 [8] Рыбайло В. О., Григорчак И. И., Ковалюк Э. Д. ФТТ, 1987, т. 29, № 5, с. 1508—1509.
 [9] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.
 [10] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.

Институт проблем материаловедения
 АН УССР
 Черновицкое отделение
 Черновцы

Поступило в Редакцию
 22 июля 1988 г.

УДК 537.622.5

Физика твердого тела. том 31, в. 2, 1989
 Solid State Physics. vol. 31, № 2, 1989

СЛАБЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИЗМ α -KMnCl₃

Н. В. Федосеева, Т. А. Великанова

Оптически прозрачный хлорид калия—марганца кристаллизуется из расплава с идеальной перовскитной структурой, при понижении температуры испытывает ряд структурных фазовых переходов с малыми искажениями исходной ячейки и в магнитоупорядоченной фазе принадлежит пространственной группе D_{2h}^{16} [1]. Из магнитных статических и

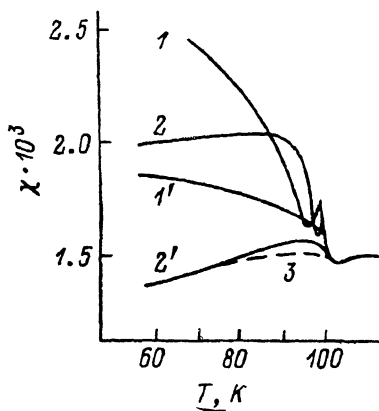


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости α -KMnCl₃ от температуры в окрестности T_N .

1, 1' — [110]; 2, 2' — [001]; 3 — порошок, $H=0$. 1, 2 — $H=0.1$; 1', 2' — 3.3 кЭ.

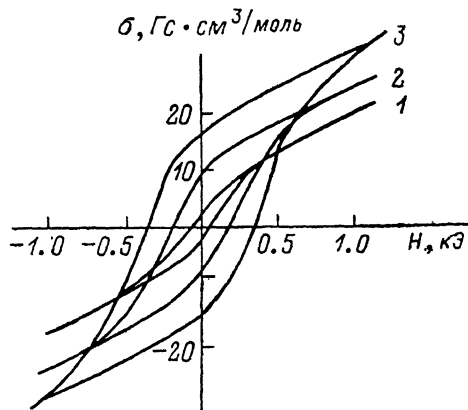


Рис. 2. Петля гистерезиса α -KMnCl₃ при $H \parallel [110]$ и $T=96$ (1), 86 (2), 33.4 К (3).

нейтронографических исследований установлено, что α -KMnCl₃ является антиферромагнетиком G-типа с $T_N=98$ К, параметры обменного взаимодействия в первой и второй координационной сферах соответственно $J_1/k=-4.1$ и $J_2/k=-1.0$ К [2, 3].

Переход в магнитоупорядоченное состояние кристалла α -KMnCl₃ происходит со скачком восприимчивости (рис. 1) и температурным гистерезисом. Величина скачка восприимчивости уменьшается с увеличением поля измерений и зависит от ориентации кристалла ($[110]$, $[001]$ — псевдо-