

ПРИКРАЙОВА ФОТОПРОВІДНІСТЬ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ
ЙОДИСТОГО КАДМІЮ

М. Рудка

*Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна**(Отримано 15 грудня 2008 р.)*

Показано, що в шаруватих монокристалах CdJ_2 в області краю їх фундаментального поглинання вирішальну роль в фотопровідності та люмінесценції відіграють дефекти структури, нерівноважні генетичні електронно-діркові пари та фонони. Фотопровідність йодистого кадмію за цих умов контролюється рівнями захоплення різної глибини для носіїв заряду за умов екситон-фононного збудження. Нижче температури за 130 К у фотопровідності йодистого кадмію домінують нерівноважні електрони, а вище за 150 К – нерівноважні дірки. У провідності CdJ_2 вище за 200 К присутня також прогресуюча з температурою іонна складова.

Ключові слова: шаруваті кристали, фотопровідність, генетична електрон-діркова пара, дефекти.

PACS: 72.40.+w

УДК: 537.311.322; 535.37

Вступ

Шаруваті кристали класу $A^IVB_2^{VII}$, до яких належать і CdJ_2 , є речовинами, що за своєю будовою займають проміжне місце між іонними і молекулярними кристалами, між двовимірними і тривимірними сполуками. Сильна анізотропія механічних, оптичних, електричних їх властивостей дозволяє в деяких випадках використовувати ці матеріали як двовимірні кристали. Основна особливість шаруватих кристалів полягає в тому, що вільні поверхні таких кристалів не мають обірваних зв'язків, що робить їх привабливими, наприклад, під час виготовлення фотоприймачів.

Чисті кристали CdJ_2 є непрямоzonними матеріалами і край їх фундаментального поглинання за кімнатної температури (КТ) розміщений при 3,2 еВ. Із зниженням температури зразків до температури кипіння рідкого азоту (АТ) непрямий край фундаментального поглинання зсувається до 3,5 еВ, а прямі зона-зонні переходи відбуваються при енергії збудження близько 3,8 еВ [1]. За кімнатних температур йодистий кадмій має мале післясвічення при високо енергетичному імпульсному збудженні, що робить його перспективним сцинтиляційним матеріалом. До того ж легування CdJ_2 різними домішками дає змогу отримувати люмінофори на видимий спектральний діапазон, фоточутливі елементи, детектори ультрафіолетового та рентгенівського випромінювання тощо [наприклад, 1, 2–4]. Шарувата структура йодистого кадмію ро-

бить його одним із перспективних як у фундаментальному, так і в практичному плані матеріалом сьогодення в галузі нанofізики й нанотехнологій.

Варто відмітити, що на відміну від оптичних і люмінесцентних, електричні і, зокрема, фотоелектричні властивості CdJ_2 , вивчені слабо. Перші дані з фотопровідності (ФП) монокристалів йодистого кадмію наведені в роботах [5,6]. У них, зокрема, відзначалося, що при кімнатній температурі в спектрі фотопровідності йодистого кадмію виявлено максимум при 3,2 еВ, який був приписаний непрямим зона-зонним переходам, та плато в області 3,35–3,44 еВ. У спектрах ФП кристалів CdJ_2 , вирощених із розплаву, автори [7] зафіксували при 290 К максимум при 3,31 еВ, котрий вони пов'язали із переходом від поверхневого до об'ємного фотозбудження зразка. Відомо із [8], що при температурах, близьких до 10 К і 80 К, йодистий кадмій має *n*-тип провідності, а при 300 К автори допускають можливість його переходу до *p*-типу провідності. Крім того, за температур, близьких до кімнатних і вище, в електропровідності шаруватих кристалів галогенідів кадмію, як і галогенідів свинцю домінує іонна складова над електронною [1, 9].

Наявні літературні дані з фотопровідності йодистого кадмію різняться як за значеннями величини фотострумів, так і за положеннями максимумів ФП навіть за кімнатної температури. А тому встановлення механізму переносу носіїв заряду в цих перспективних матеріалах під впливом зовнішнього електричного поля є актуальним завданням.

I. Методика експерименту

Досліджували монокристали CdJ_2 , вирощені з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера з очищеної зонною плавкою солі, а також монокристали йодистого кадмію, вирощені із водного розчину. Всі досліджувані матеріали мали базову 4H-політипну модифікацію.

В інтервалі температур 77–400 К виконано комплекс досліджень спектрів поглинання, спектрів збудження люмінесценції та фотопровідності (ФП) йодистого кадмію, а також термоактиваційну спектроскопію [10] забороненої зони монокристалів CdJ_2 . Дослідні плоскопаралельні зразки вирізали розміром порядку $(10 \times 6 \times 1)$ мм³. Для виконання електричних вимірювань на кристали наносили омичні контакти для двох орієнтацій напруженості зовнішнього електричного поля щодо головної кристалографічної осі: паралельно (орієнтація 1) та перпендикулярно (орієнтація 2) до осі C_6 . Вимірювали спектри фотопровідності кристалів за різних температур у різних кристалографічних орієнтаціях. Через особливості шаруватої структури йодистого кадмію, легкість в отриманні ідеально плоскопаралельних зразків для досліджень найчастіше застосовувалося і було абсолютно переважаючим збудження світловим чи рентгенівським опроміненням в напрямку вздовж або близько до напрямку головної кристалографічної осі C_6 .

Для з'ясування механізму ФП монокристалів CdJ_2 в області краю власного поглинання було використано той факт, що, як показано в [11], для тонких шарів фотопровідників форма спектральної залежності фотоструму добре узгоджується із спектром оптичного поглинання, а для товстих шарів у максимумі поглинання на спектральній залежності фоточутливості існує провал. Теорію цього явища розкрито в [11]. У ній відзначено, що описану поведінку товстих фотопровідників можна пояснити на основі врахування поряд із об'ємною рекомбінацією носіїв заряду і поверхневу. Оскільки зменшення генерованих світлом нерівноважних носіїв заряду в цьому місці напівпровідника відбувається за рахунок як процесів їх дифузії, так і через рекомбінацію в об'ємі та на поверхні, то для величини фотоструму P , котрий виникає в зразку напівпровідника товщиною d під час опромінення його монохроматичним світлом, автори [11] отримали формулу

$$P = \frac{(1 - e^{-z})}{1 + \xi \cdot \text{cth} \frac{\gamma}{2}} \cdot \left(1 + \frac{\xi \cdot \gamma (\gamma \cdot \text{cth} \frac{\gamma}{2} - z \cdot \text{cth} \frac{\xi}{2})}{\gamma^2 - z^2} \right). \quad (1)$$

Тут: P – фотострум на одиницю падаючої світлової енергії; коефіцієнт $z = k_\lambda \cdot d$ характеризує поглинання світла шаром напівпровідника; коефіцієнт $\gamma = \frac{d}{\sqrt{D \cdot \tau}}$ – відносна товщина шару; коефіцієнт $\xi = S \cdot \sqrt{\frac{\tau}{D}}$ – відношення поверхневої рекомбінації до об'ємної; k_λ – коефіцієнт поглинання світла шаром напівпровідника; D – коефіцієнт дифузії носіїв заряду в

напівпровіднику; τ – час життя носіїв під час освітлення в стаціонарному стані; S – швидкість поверхневої рекомбінації; $\sqrt{D \cdot \tau} = l_D$ – довжина дифузійного зміщення носіїв заряду.

Формулу (1) можна розглядати як вираз для спектральної залежності фотоструму, тобто P розглядається як функція лише одного аргументу z , в якому змінним є тільки коефіцієнт поглинання k_λ , а товщина шару припускається сталою величиною. На основі цієї залежності, авторами [12] отримано для нерівноважних носіїв заряду, генерованих зовнішньою радіацією, вираз

$$l_D = (D \cdot \tau)^{1/2} = \frac{d}{\exp(k_m \cdot d) - k_m \cdot d - 1}, \quad (2)$$

де k_m – значення коефіцієнта поглинання в максимумі спектра фотопровідності. Формулу (2) можна отримати для випадку, коли швидкість поверхневої рекомбінації значно більша за швидкість об'ємної, і коли $d > 3l_D$ та $k_m \cdot d > 3$ [12].

За спектрами поглинання, спектрами ФП та параметрами досліджуваних кристалів йодистого кадмію оцінювалася довжина l_D дифузійного зміщення нерівноважних носіїв заряду за різних температур. Результати досліджень зіставляли із даними люмінесцентних вимірювань, котрі часто виконувалися паралельно і одночасно із вимірюваннями фотопровідності конкретного класу речовин.

II. Результати та їх обговорення

Як видно із рис. 1 та 2 за кімнатної температури на спектрах фотопровідності, виміряних для двох взаємно перпендикулярних орієнтацій електричного поля щодо напрямку опромінення положення максимумів практично збігається і перебуває в області близько 385 нм.

Виконані дослідження вказують на те, що чисті кристали йодистого кадмію характеризуються незначною фотопровідністю. До того ж встановлено, що значення величини інтенсивності цієї ФП істотно залежить від структурної досконалості кристалічної матриці. Тобто концентрацією і типом дефектного складу можна, в принципі, контролювати і змінювати фотоелектричні властивості вказаних матеріалів за відповідних температурних умов.

Оохолоджуючи зразок, спостерігається зменшення інтенсивності фотоструму до трьох порядків величини, а також зсув положення максимуму ФП в орієнтації 1 до 360 нм при 80 К (рис. 1). Крім цього домінуючого, спостерігаються ще й інші максимуми як в короткохвильовій області (близько 325 нм), так і в довгохвильовій (близько 390 нм) ділянці спектра. Максимум при 325 нм пов'язується з прямими зоназонаними переходами фотогенерованих електронів [1], а пік при 390 нм автори [13] пояснюють ожезбудженням донорно-акцепторних пар в йодистому кадмію.

В орієнтації напруженості зовнішнього електричного поля вздовж структурних шарів (перпендикулярно до головної кристалографічної осі, вздовж якої здійснюється фотозбудження зразка) і, особливо, під час розміщення контактів на освітлювальній поверхні кристала спектральне положення максимуму ФП йодистого кадмію (рис. 2) за температур, близьких до 77 К відповідає прямим міжзонним переходам і лежить в області 322 нм. До того ж за температур нижче 120 К практично не спостерігається фотопровідності в орієнтації 2 в спектральній області довжин хвиль, більших за 355 нм (рис. 2). Потрібно також відзначити, що в

монокристалах йодистого кадмію за температур 80–120 К найефективніше збуджується фотолюмінісценція саме світлом із області 350–360 нм [наприклад, 1,14], а в спектрах збудження люмінесценції за краєм фундаментального поглинання присуття в об'ємних зразках селективна смуга в області 383 нм. За даними роботи авторів [15], в йодистому кадмію в спектральній області 350–370 нм існує екситон-фононне збудження кристала. Тобто в цьому діапазоні поглинання світла, що поширюється паралельно до головної кристалографічної осі C_6 , зумовлене непрямими переходами в екситонну зону з випромінюванням фононів.

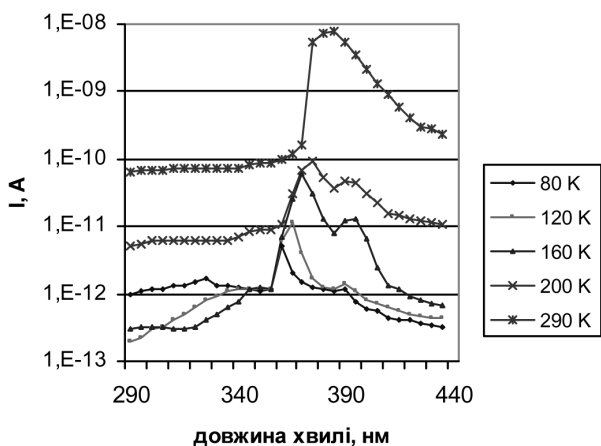


Рис. 1. Спектри фотопровідності кристалів CdJ_2 за різних температур для орієнтації 1.

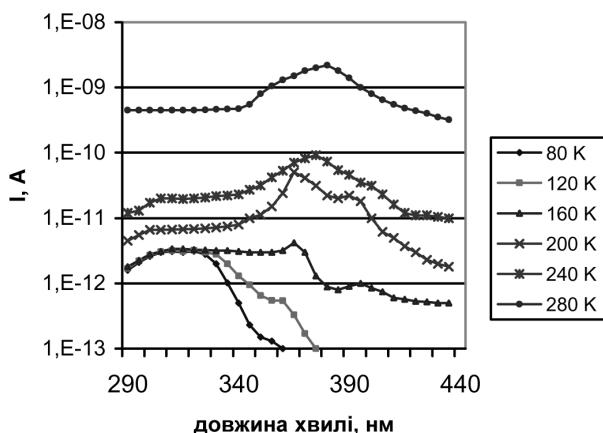


Рис. 2. Спектри фотопровідності кристалів CdJ_2 за різних температур для орієнтації 1.

Встановлено, що за температур 77–130 К в орієнтації напруженості зовнішнього електричного поля вздовж головної кристалографічної осі (орієнтація 1), вздовж якої здійснюється фотозбудження зразка, спектральне положення максимуму фотопровідності змінюється дуже слабо і лежить в області непрямих зона-зонних переходів 3,5 eV (рис. 1), а розрахована за формулою (2) довжина l_D дифузійного зміщення нерівноважних генерованих світлом носіїв заряду є значною і становить близько 10^{-4} м (рис. 3).

Довжина l_D дифузійного зміщення нерівноважних носіїв заряду розрахована за формулою (2) для орієнтації 2 становить за температур 80–120 К значення порядку 10^{-6} м. До того ж в області непрямих зона-зонних переходів, де існує максимальна інтенсивність збудження люмінесценції йодистого кадмію, поверхнева фотопровідність в температурному діапазоні 77...130 К практично відсутня. Це свідчить про екситонний механізм виникнення прикрайової ФП кристалів CdJ_2 у разі збудження їх світлом 350–375 нм.

Як очевидно із рис. 3, прогрівання дослідних

кристалів йодистого кадмію до температур понад 130 К зумовлює різке зменшення (до двох порядків) величини l_D в орієнтації 1 від значення порядку $8,8 \cdot 10^{-5}$ м до значення близько $2 \cdot 10^{-6}$ м при 295 К. Слід відмітити певну особливість на температурному ході як величини l_D , так і коефіцієнту поглинання k_m в області 130...140 К, котра істотно змінює характер подальшої еволюції цих параметрів з ростом температури. За даними дослідження темної електропровідності та кривих термоактиваційної спектроскопії, за температур близько 140 К в йодистому кадмію змінюється знак домінуючих в електропровідності носіїв заряду. Вище від цієї межі домінують в фотопровідності уже нерівноважні дірки.

За температур вище за 200 К на спектрах фотопровідності йодистого кадмію присуття постійна складова, котра зумовлена іонною провідністю шаруватих зразків. Як зрозуміло із поданих рис. 1 та 2, іонна складова електропровідності вздовж шарів (на прикладі поверхневої орієнтації 2) є на порядок вищою за провідність в напрямку головної кристалографічної осі C_6 .

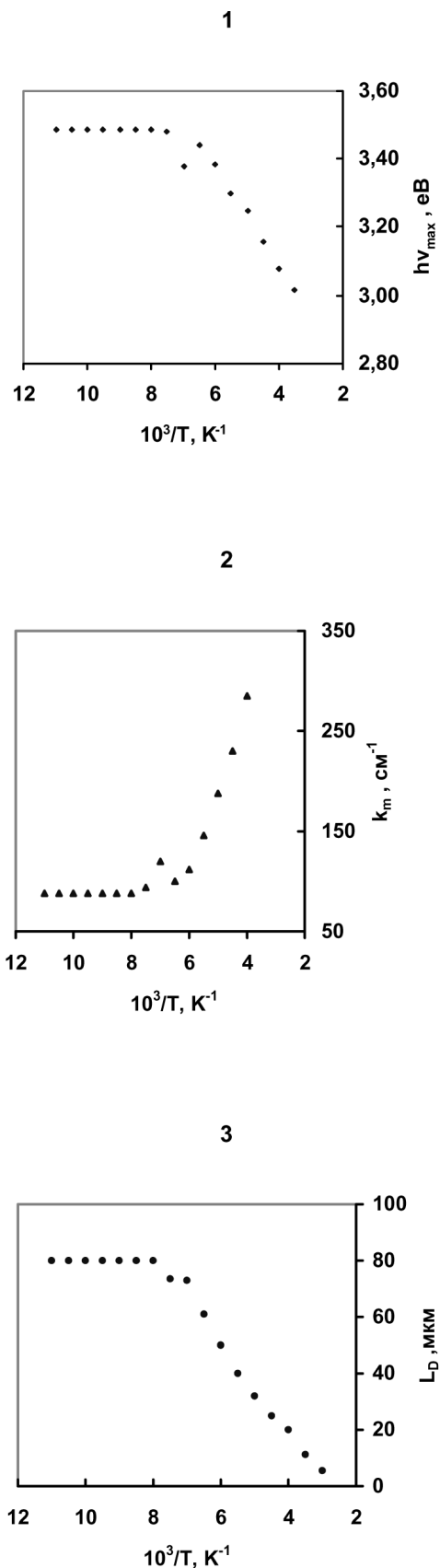


Рис. 3. Температурні залежності спектрального положення максимуму $h\nu_{max}$ (1) ФП, величини коефіцієнта k_m (2) поглинання в максимумі ФП та довжини l_D (3) дифузійного зміщення носіїв заряду.

Порівняння спектрів фотопровідності йодистого кадмію в двох вказаних орієнтаціях зовнішнього електричного поля щодо напрямку поширення світла та напрямку головної кристалографічної осі дозволяє зробити висновок, що на краю фундаментального поглинання при температурах 80–130 К спостерігається екситон-фононне збудження шаруватих кристалів CdJ₂, викликане непрямыми переходами фотоелектронів в екситонну зону кристала за участі фононів. За вказаних температур генеровані світлом одні непрямі екситони ефективно випромінювально рекомбінують на поверхні кристала, а інші дифундують в об'єм переважно в напрямку поширення світла на значну відстань від опроміненої поверхні. Розпад екситонів в глибині кристалу та захоплення "осколків" екситонів на донорні та акцепторні рівні прилипання різної енергетичної глибини зумовлює домінуючий вклад у фотопровідність тих неосновних нерівноважних носіїв заряду, котрі за конкретних температурних умов локалізовані на "мілкіших" центрах захоплення.

III. Висновки

У низькорозмірних шаруватих кристалах йодистого кадмію в області краю їх фундаментального поглинання за температур 77–130 К вирішальне значення в процесах переносу заряду та люмінесценції мають екситони (генетичні електронно-діркові пари). Світлом із спектральної області 350–380 нм здійснюється екситон-фононне збудження кристала, а розпад екситонів та локалізація компонент генетичних електрон-діркових пар на донорних та акцепторних рівнях різної енергетичної глибини забезпечує за конкретних температурних умов домінування у процесах переносу заряду фотогенерованих носіїв одного знака. У кристалах CdJ₂ переважає у фотопровідності неосновних носіїв електронна компонента в температурному інтервалі 77–130 К, близько 140 К спостерігається зміна знаку фотопровідності та подальше домінування нерівноважних дірок у процесах переносу заряду за температур, вищих 150 К. Фотопровідність йодистого кадмію контролюється дефектами як власної, так і домішкової природи різної енергетичної глибини та різної їх концентрації. За температур, вищих за 200 К, у процесі переносу заряду в CdJ₂ великий внесок робить іонна складова, котра накладається на фотопровідність.

Література

- [1] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства/ Под ред. А.Б.Лысковича. – Львов: Вища школа, 1982. – 148 с.
- [2] Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. – К.: Наукова думка, 1986. – 256 с.
- [3] Харамбура С.Б., Бондар В.Д., Лыскович А.Б. Радиационное дефектообразование в слоистых кристаллах галлоидных соединений кадмия // ЖТФ. – 1983. – **53**, вып. 8. – С. 1603–1607.
- [4] Рудка М. Спектроскопія активованих міддю низькорозмірних шаруватих кристалів йодистого кадмію // Вісн. Нац. ун-ту "Львівської політехніки". Фізико-математичні науки. – 2006. – № 566. – С. 97–102.
- [5] Fotland R. Photoconductivity and Photolysis in Cadmium Jodide// J. Chem. Phys. – 1960. – **33**, № 3. – P. 956–957.
- [6] Yu R.M. Photoconductivity in Cadmium Jodide // J. Phys.Chem. Sol. – 1969. – **30**, № 1. – P. 63–68.
- [7] Лыскович А.Б., Кушнир О.Б. Исследование оптических и фотоэлектрических свойств галлоидных соединений кадмия// Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1974. – **38**, № 6. – С. 1299–1300.
- [8] Tubbs M.R. The optical properties and chemical decomposition of halides with layer structure I.// Phys. Stat. Sol.(b). – 1976. – **49**. – P. 11–49.
- [9] Zingras A.P., Simkovich G. // J. Phys. Chem. Sol. – 1978. – **39**, № 11. – P. 1225–1229.
- [10] Рудка М.М. Комплексні центри в кристалах $CdJ_2 : CuJ$ // Вісник Львівського університету. Сер. фізична. – 1991. – вип. 24. – С. 52–56.
- [11] De Vore H. Spectral Distribution of Photoconductivity// Phys. Rev. – 1956. – **102**, № 1. – P. 86–91.
- [12] Гладишук Ф.Ф., Косарев В.М., Костко В.С. О спектрометрическом методе определения длины диффузионного смещения неосновных носителей // Изв. вузов. Физика. – 1969. – Вып. 123. – С. 889–890.
- [13] Бондарь В.Д., Кушнир О.Б., Лыскович А.Б., Маркевич И.В., Шейнкман М.К. Оже-взаимодействие донорно-акцепторных пар с центрами свечения в кристаллах иодистого кадмия // ФТТ. – 1981. – **23**. – Вып. 11. – С. 3479–3481.
- [14] Рудка Н.Н. Рекомбинационные процессы и фотохимические превращения в кристаллах иодистого кадмия, активированных медью: Автореф. канд. ... фіз.-мат. наук. – Львів, 1990. – 16 с.
- [15] Довгий Я.О., Підзираило М.С., Брилинський М.І., Кудрявцев С.П. Спектри поглинання і оптичні переходи в монокристалах CdJ_2 (4H) // УФЖ. – 1969. – **14**, № 11. – С. 1805–1810.

**PHOTOCONDUCTIVITY OF CADMIUM JODIDE LAYERED
CRYSTALS NEAR ABSORPTION EDGE**

M. Rudka

*National University "Lvivska Politechnika"
12 S. Bandera Str., 79013, Lviv, Ukraine*

It is shown that decisive role in photoconductivity and luminescence of layered crystals CdJ_2 near absorption edge appertain to defects of structure, nonequilibrium genetic electron-hole pairs and phonons. It is obtained that nonequilibrium electrons prevail in photoconductivity at $T < 130$ K, and nonequilibrium holes - at $T > 150$ K. At conductivity CdJ_2 above $T = 200$ K are also progressing with temperature ionic component presented.

Keywords: Layered crystals, photoconductivity, genetic electron-hole pair, defects.

PACS: 72.40.+w

УДК: 537.311.322; 535.37