

УДК 537.311; 621.315

ПРО ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ НОСІЇВ ЗАРЯДУ У ВИСОКООМНИХ ШАРУВАТИХ ЙОДИДАХ КАДМІЮ

*Рудка М.М., к.ф.-м.н., доц.**Національний університет «Львівська політехніка», м.Львів**79013, Україна, м.Львів, вул. С.Бандери, 12**E-mail: mrud@polinet.lviv.ua*

Определено, что в ионной проводимости чистых монокристаллов CdJ_2 вдоль главной кристаллографической оси доминируют при комнатной температуре вакансии металла с дрейфующей подвижностью около $0,03 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. В этих же условиях в фотопроводимости кристаллов более подвижными становятся неравновесные дырки с $\mu \approx 0,06 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Предложено метод оценки знака носителей заряда, преобладающих в проводимости вдоль главной кристаллографической оси слоистых кристаллов CdJ_2 при разных температурах. Показано, что при незначительной проводимости чистых кристаллов ниже 140К доминируют электроны, а выше 150К – более подвижны дырки. Выше 250К в процессах переноса заряда преобладает ионная проводимость, в которой до 320К доминирует подвижность вакансий кадмия, а выше 350К – вакансий йода.

Ключевые слова: слоистые кристаллы, ионная проводимость, вакансия.

*Rudka M.M.**Lviv Polytechnic National University, Lviv**S. Bandera Str., 12, Lviv, 79013, Ukraine*

It has been found out that in ionic conductivity of clean single-crystals of CdJ_2 along a main crystallography axis at room temperatures dominate vacancies of metal with drift mobility of about $0.03 \text{ см}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. At the same conditions in photoconductivity of crystals more mobile is nonequilibrium holes from $\mu \approx 0.06 \text{ см}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. It have been propound the method of estimation of sign of charge carriers, which dominate in conductivity along the main crystallography axis of the layered crystals CdJ_2 at different temperatures. It is showed that electrons dominate in small conductivity of clean crystals below 140 K, but higher 150 K - the holes are more mobile. The ionic conductivity prevails in the processes of transfer of charge higher 250 K in which a mobility of vacancies of cadmium dominate to 320 K, and higher after 350 K - dominate vacancies of iodine.

Keywords: layered crystals, ion conduction, vacancy.

Вступ. У природі існує близько сотні шаруватих кристалів і серед них матеріали класу $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}_2$, привертаючи до себе увагу дослідників специфікою міжатомних зв'язків, що дозволяє, серед іншого, розглядати їх як квазідвохмірні структури. Остання обставина зумовлює можливість достатньо легко впроваджувати (інтеркалювати) домішкові атоми у міжшаровий простір (ван-дер-ваальсові щілини). У свою чергу, явище інтеркаляції набуває особливої актуальності як можливість формування наноструктур, а шаруваті кристали можуть слугувати для них своєрідним «контейнером».

Важливою особливістю шаруватих матеріалів є їх значна дефектність. Вони володіють великою кількістю як точкових, так і сильнополяризованих лінійних дефектів структури, які під впливом зовнішніх факторів можуть трансформуватися та змінювати фізичні властивості кристалічної матриці, як то люмінесцентні, електричні, тощо.

Аналіз попередніх досліджень. Одним із перспективних матеріалів класу шаруватих сполук є оптично та радіаційно стійкий йодистий кадмій. Його оптико-люмінесцентні властивості вивчено доволі добре (наприклад, [1-6]), а в області дослідження електричних властивостей і, зокрема, явища переносу

заряду в цих широкозонних напівдіелектриках багато невідомого. Серед причин тому - низька концентрація основних носіїв заряду в йодистому кадмію ($\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ [1]), що ускладнює дослідження електричних властивостей вказаних матеріалів традиційними (як для напівпровідників) методами (наприклад, відомий метод визначення знаку та рухливості носіїв заряду у напівпровідниках на основі ефекту Холла [7]) і вимагає застосування спеціальних підходів і методик.

На сьогоденні час в науковій літературі практично відсутні дані про параметри носіїв, що приймають участь у процесах переносу заряду в шаруватих кристалах галогенідів кадмію. Із наявних джерел (наприклад, [1,8,9]) відомо лише, що вказані матеріали є іонними провідниками з незначною електронною компонентою провідності. Крім того, галогенідам кадмію, і йодистому кадмію зокрема, властива сильна анізотропія провідності: майже на два порядки вищою при температурах, близьких до кімнатних, є провідність вздовж шарів, ніж в напрямку, перпендикулярному до структурних сандвіч-пакетів.

Проблема встановлення природи носіїв та визначення їх параметрів для випадку переносу заря-

ду вздовж головної кристалографічної осі шаруватих матеріалів є актуальною, а її вирішення дозволить краще розібратися в механізмах рекомбінаційних процесів у перспективному в практичному плані шаруватому CdI_2 , та, можливо, сприятиме глибшому розумінню особливостей анізотропних середовищ.

Мета роботи. Встановлення природи, визначення знаку та дрейфової рухливості носіїв заряду в шаруватих кристалах CdI_2 .

Матеріал та результати дослідження. Для проведення досліджень був використаний запропонований автором [10] підхід до вимірювання вольт-амперних характеристик зразків методом змінного струму, який можна застосувати для дослідження як поверхневої, так і об'ємної електропровідності. Цей підхід використаний, зокрема, в роботах [11,12] для визначення природи носіїв заряду та їх рухливості в монокристалах антрацену та галогенідах свинцю.

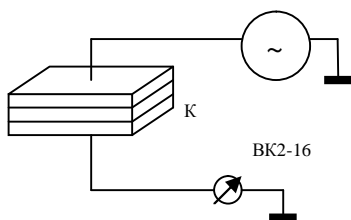


Рисунок 1— Принципіальна схема дослідю.

Суть запропонованого підходу полягає у наступному: на один із двох електродів (рис. 1), нанесених на досліджуваний кристал К у вибраній орієнтації, подавалася змінна синусоїдальна напруга від генератора сигналів звукової частоти, а на іншому електроді за допомогою чутливого електрометра (наприклад, В7-30, ВК 2-16, тощо) реєструвався постійний сигнал.

Збільшуючи величину змінної напруги U_{ef} , прикладеної до зразку, добивалися того, щоб більш рухливі носії (електрони, дірки чи іони) за час, що не перевищував на півперіод змінного струму, під дією електричного поля відповідної полярності досягнули протилежного електрода. У вимірювальному колі при цьому реєструвався постійний струм. Для заданої міжелектродної відстані d , частоти f змінного струму та ефективного значення прикладеної змінної напруги U_{ef} поява постійного струму визначається тільки рухливістю носіїв заряду. За напрямком постійного струму визначають знак більш рухливих носіїв. При подальшому збільшенні величини прикладеної змінної напруги (або зменшенні її частоти f) струм зростає до тих пір, поки не створюються умови, за якими менш рухливі носії заряду в наступний напівперіод (за іншої полярності прикладеного електричного поля) також встигають подолати міжелектродну відстань. Сила постійного струму при цьому зменшується, і за цим

моментом, в принципі, визначають величину дрейфової рухливості менш рухливих носіїв заряду.

Слід зауважити, що при використанні даного підходу для визначення дрейфової рухливості широкозонного матеріалу, що є напівдіелектриком як, наприклад, кристали CdI_2 , необхідно врахувати можливість процесу поляризації і зменшення величини напруженості електричного поля всередині напівдіелектрика порівняно з його напруженістю у вакуумі (повітрі). Оскільки досліджувані частоти зовнішнього електричного поля незначні ($<1\text{кГц}$), то використаємо квазістатичне значення відносної діелектричної проникності ϵ (для кристалів йодистого кадмію вона складає величину близьку до $\epsilon \approx 8$). За уточнених обставин робоча формула для визначення величини дрейфової рухливості носіїв заряду має вигляд:

$$m = \frac{p \cdot d^2 \cdot f \cdot e}{\sqrt{2} \cdot U_{ef}} \quad (1)$$

У даній роботі було проведено дослідження рухливості носіїв заряду в чистих монокристалах CdI_2 , вирощених методом Бріджмена–Стокбаргера, а також в монокристалах йодистого кадмію з надлишком кадмію (до 0,2 мол.% Cd у шихті при вирощуванні кристалів із розплаву). Зразки мали ідеальну плоско паралельну будову розміром поверхні сколу близьку $10 \times 5 \text{ мм}^2$. Товщина зразків складала величину d від 0,40 до 0,58 мм. Омічні контакти зі срібної пасти типу К-13 розміщувалися на протилежних гранях кристалу. Досліди проведені на експериментальній комплексній установці, яка дозволяла здійснювати температурні вимірювання в діапазоні 80...600 К і спектральні вимірювання в області 200...1200 нм. Кристал поміщався у вакуумний кріостат. Величина змінної напруги, яка прикладалася до кристалу, змінювалась у межах 0...300 В, а її частота – від 25 до 1 кГц. Вимірювання проводились для неосвітленого та освітленого кристалу.

Для порівняння проводилися аналогічні вимірювання на ізоструктурному шаруватому йодистому свинцю, про який в науковій літературі відомо більше про природу та параметри носіїв заряду, відповідальних за процеси провідності, і який був своєрідним «еталоном» для тестування обраної методики дослідження.

З метою оцінки температурних областей, де є домінування у провідності кристалів носіїв певного знаку, запропоновано модифікацію наведеної вище методики. Суть модифікації полягає у здійсненні вимірювання родини температурних залежностей сили постійного струму I в кристалах CdI_2 при фіксованих значеннях частоти f і величини змінної напруги U . За отриманими кривими за знаком сили постійного струму I в певній температурній області можна оцінити знак більш рухливих у кристалі за даних температур носіїв заряду.

На рис. 2 представлені типові залежності величини сили постійного струму I від величини ефективно змінної напруги U_{ef} для фіксованих значень

частоти f змінного електричного поля, що прикладалося до зразків. У результаті проведених досліджень встановлено, що для орієнтації напруженості зовнішнього електричного поля вздовж головної кристалографічної осі C_6 напрямком постійного струму в чистих кристалах CdJ_2 (рис. 2, крива a) за кімнатних температур свідчить про більшу рухливість позитивно заряджених носіїв (дірок чи руху катіонів Cd^{2+}). Крім цього, в проведеному експерименті за вказаних умов дослідження нам не вдалося зафіксувати сигнал і визначити величину рухливості μ від'ємно заряджених носіїв заряду (електронів чи іонів йоду J). Очевидно, що рухливість цих носіїв у кристалах CdJ_2 при кімнатній температурі значно менша за рухливість позитивно заряджених.

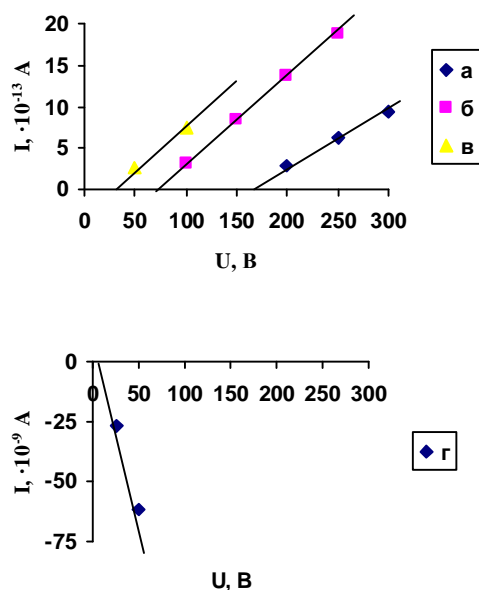


Рисунок 2 – АХ кристалів CdJ_2 (а,б), $CdJ_2:Cd$ (в) і PbJ_2 (г) для випадку неопромінених (а,в,г) та опромінених світлом довжиною хвилі $\lambda = 313$ нм (б) зразків за температур $T = 290$ К. Для кристалів CdJ_2 : товщина $d = 0,42$ мм, частота $f = 101$ Гц; для $CdJ_2:Cd$ – $d = 0,58$ мм, частота $f = 118$ Гц; для PbJ_2 – $d = 0,98$ мм, частота $f = 50$ Гц.

З метою порівняння проведені аналогічні до описаних вище експерименти на ізоструктурних до CdJ_2 шаруватих кристалах йодистого свинцю. Результати подані на рис. 1, крива z . Вони вказують на те, що при кімнатних температурах у кристалах йодистого свинцю, на відміну від йодистого кадмію, більш рухливими є негативні заряди. За даними із літературних джерел [1,8,9] шаруватим кристалам йодистого свинцю, як і йодистого кадмію, притаманна іонна провідність з незначною електронною складовою. При цьому, в галогенідах свинцю за кімнатних і вище температур іонна провідність зумовлена дрейфом вакансій, оскільки в чистих кристалах домінують дефекти по Шотткі. Однак, якщо в $PbCl_2$ і $PbBr_2$ суттєво більш рухливими є вакансії галогену, то в PbJ_2 рухливими є як вакан-

сії галогену, так і вакансії металу: при температурах нижче 523 К переважає провідність, зумовлена вакансіями йоду, а вище 543 К - вакансіями свинцю [8,9]. Таким чином, збільшення відношення радіусів аніона r_a і катіона r_c (r_a/r_c) кристалічної матриці вказує на зростання долі катіонної складової в їх іонній провідності.

Якщо провести аналогію між особливостями іонної провідності ізоструктурних шаруватих кристалів галогенідів кадмію та свинцю, врахувати, що в чистому йодистому кадмію також переважаючими дефектами є вакансії [1], а співвідношення між іонними радіусами компонент кристалічної ґратки CdJ_2 ще більшим є на користь аніона, то можна стверджувати, спираючись на отримані в роботі експериментальні результати, що за кімнатних температур в іонній провідності вздовж головної кристалографічної осі чистих кристалів йодиду кадмію домінують вакансії металу. Розрахована за формулою (1) величина темної рухливості μ при цьому становить $\sim 0,03$ $см^2/(В\cdot с)$.

Так як проведені експерименти вказують на важливу роль в процесах переносу заряду в кристалах йодистого кадмію позитивно заряджених носіїв (серед можливих варіантів - катіонів Cd^{2+}), то були проведені аналогічні до вищезгаданих дослідження на монокристалах CdJ_2 , вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера, з надлишком кадмію. Для цього в шихту при вирощуванні кристалу додатково вводилося до 0,2 мол.% кадмію. Результати експериментів показано на рис. 1, крива $в$. Вони свідчать про суттєву зміну в положенні ВАХ, а розраховане значення дрейфової рухливості вздовж головної кристалографічної осі позитивно заряджених носіїв заряду ($\mu \approx 0,40$ $см^2/(В\cdot с)$) більше ніж на порядок перевищує наведене вище відповідне значення для чистих кристалів йодистого кадмію. Оскільки в таких активованих кристалах концентрація вакансій металу, очевидно, суттєво менша порівняно з чистими зразками, а найімовірнішим положенням надстехіометричного кадмію є міжвузля у ван-дер-ваальсових щільностях, то можна припустити, що встановлена величина μ характеризує дрейф в електричному полі саме міжвузлових іонів Cd_i^{2+} . Введення в кристал CdJ_2 надлишкового кадмію, очевидно, стимулює для компенсації заряду додаткових катіонних дефектів збільшення в зразку концентрації вакансій йоду. Проте, знак і характер вимірених ВАХ свідчать про більшу рухливість у вказаних зразках за кімнатних температур міжвузлових іонів металу порівняно з аніонними вакансіями.

З метою вивчення впливу неосновних носіїв заряду, генерованих зонним світлом, на провідність чистих кристалів CdJ_2 проведено дослідження вольт-амперних характеристик при одночасній дії в процесі вимірювання змінного електричного поля та ультрафіолетового світла із області фундаментального поглинання кристалів. Результати досліджень наведені на рис. 1, крива $б$. Із них слідує, що при опроміненні йодистого кадмію світлом, яке

ефективно поглинається у приповерхневій ділянці кристалу, за напівперіод до протилежного електрода встигають продрейфувати нерівноважні дірки, розрахована рухливість яких складає величину порядку $0,06 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Нерівноважні ж електрони при цих температурах менш рухливі, що може бути зумовлено їх захопленням на глибокі пастки (наприклад, вакансії йоду).

Аналіз температурних залежностей величини сили постійного струму при фіксованих частоті та величині змінної напруги (типова експериментальна крива подана на рис. 3) дозволяє оцінити температурні області, в яких домінують в провідності носії заряду певного знаку.

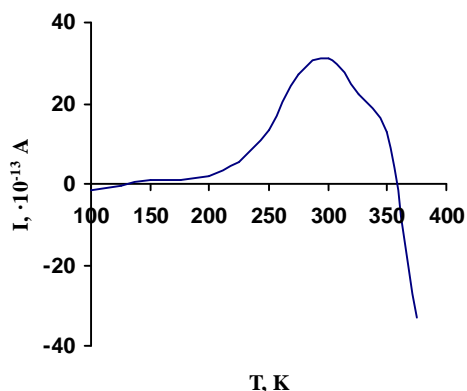


Рисунок 3 – Температурна залежність сили постійного струму I в кристалах CdJ_2 при частоті $f = 75 \text{ Гц}$ змінної синусоїдальної напруги з фіксованим значенням $U = 100 \text{ В}$. Товщина зразка $d = 0,42 \text{ мм}$

Як видно із наведеної залежності, до температур менше 140 К у чистих моно-кристалах CdJ_2 незначна електропровідність вздовж головної кристалографічної вісі зумовлена, в основному, електронами, а біля 140 К спостерігається зміна знаку домінуючих у провідності носіїв і перевазі вище 150 К діркової її складової. Вище температур за 250 К у провідності чистих шаруватих йодидів кадмію домінує іонна складова, викликана більшою рухливістю в електричному полі вакансій металу. При температурах 320...350 К спостерігається зменшення величини постійного струму за рахунок зростаючого вкладу в процеси переносу менш рухливих раніше носіїв заряду - вакансій йоду. Вище 350 К аніонна складова домінує у іонній провідності кристалів CdJ_2 . Слід відмітити, що при цих температурах починає розрихлюватися кристалічна ґратка йодистого кадмію та стають ефективними процеси фотолізу з вивільненням із кристалу йоду[1]. А тому, зміна знаку провідності при цих температурах може бути зумовлена більшою рухливістю аніонних дефектів.

Результати проведеного аналізу добре узгоджуються із даними досліджень як електричних, так і оптико-люмінесцентних, спектрально-кінетичних властивостей, даними термоактиваційної спектрос-

копії монокристалів йодистого кадмію (наприклад, [1]). Вони дають передумови для подальшого застосування запропонованих методик для дослідження процесів переносу заряду вздовж головної кристалографічної вісі як галогенідів кадмію, так і інших широкозонних шаруватих матеріалів.

Висновки. Використана методика дозволила встановити, що у провідності вздовж головної кристалографічної вісі чистих монокристалів CdJ_2 при кімнатних температурах домінують вакансії металу, рухливість яких становить величину біля $0,03 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. За цих же температур у міжзонній фотопровідності йодистого кадмію домінують нерівноважні дірки, рухливість яких складає близько $0,06 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Установлено, що міжвузлові іони кадмію володіють на порядок вищою рухливістю ($\mu \approx 0,40 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$) порівняно з вакансіями металу і за значних концентрацій можуть домінувати у провідності шаруватих йодидів кадмію з таким типом дефектів за кімнатних температур. Запропоновано простий та наочний метод оцінки температурних областей домінування у процесах переносу носіїв заряду певного знаку. Застосування цього методу дало підстави стверджувати, що в чистих монокристалах CdJ_2 за температур 250 ... 320 К більш рухливими є вакансії кадмію, а вище 350 К – вакансії йоду.

ЛІТЕРАТУРА

1. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства/Под ред. А.Б.Лысковича.- Львов,1982. -148 с.
2. Довгий Я.О., Китык И.В. // Укр.фіз.журн. - 1984. - №6. -С.884-889.
3. Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. – К., 1986. -256 с.
4. С.Р.Rondo, J.H.van der Meer, A.A.van Heuzen, С.Наас//J. Sol. State Chem..- 1987.- V.70.- P. 3-11.
5. Н.Nakagawa, Т.Yamada, Н.Matsumoto, Т.Hayashi //J.Phys.Soc.of Japan.- 1987.- V.56, №3.- P.1185-1196.
6. Лыскович А.Б, Бондарь В.Д., Пастырский Я.А., Рудка Н.Н. // Изв. АН СССР. Неорг. матер.- 1990. - Т. 26, №2. - С. 226-227.
7. Lindberg O. //Proc. J.R.E. - 1952. - V.40. - P.1414.
8. Tubbs M.K.// Phys.Stat.Sol. (b). - 1976. - v.49. - P.11-49.
9. Zingras A.P., Simkovich G. //J.Phys.Chem.Sol. - 1978. - V.39, №11. - P.1225-1229.
10. Loeb L.B. //Phys. Rev.- 1931. – V.38.- P. 549.
11. Слободяник В.В., Файдаш А.Н. //УФЖ. - 1973. - №18.- С. 1061.
12. Костишин М.Т., Шарый В.М., Михайловская Е.И. //ЖниПФиК.- №2.- С.129

Стаття надійшла 30.09.2008 р.

Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., проф. Слізаровим О.І.