

К 573
КМ 4-49



ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО
СО АН СССР

Препринт ИФ СО - 151Ф

В. К. Чернов, В. Н. Берманский

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ
НА ОСНОВЕ CdCr_2Se_4

Красноярск

1980

~~M-64836~~

КМ 537
4-49

КРАСНОЯРСКИЙ ФИЛИАЛ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

Институт физики имени Л. В. Киренского

Препринт ИФ СО-151Ф

В. К. Чернов, В. Н. Бежманский

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ В МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ
НА ОСНОВЕ $CdCr_2Se_4$

Красноярск
1980

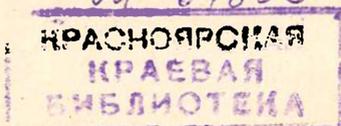
055(02)5

УДК 538.245:535.275

А Н Н О Т А Ц И Я

Обсуждается явление фотопроводимости в магнитных полупроводниках на основе $CdCr_2Se_4$. Приведен обзор данных по спектральной, температурной и магнитополевой зависимости фотопроводимости. Описаны оригинальные результаты по измерению параметров фотопроводимости $CdCr_2Se_4$ p -типа. Полученная активационная зависимость подвижности от температуры свидетельствует о перескоковом механизме проводимости.

Ответственный за выпуск Чернов В.К.



© Институт физики СО АН СССР

Красноярск- 1980 г.

ВВЕДЕНИЕ.

Освещение магнитных полупроводников на основе $CdCr_2Se_4$ при определенных условиях приводят не только к изменениям проводимости, а также к изменениям таких магнитных характеристик, как магнитная проницаемость, коэрцитивная сила и эффективная намагниченность. Изучение поведения магнитного полупроводника при воздействии светового облучения с разной энергией в температурной области, включающей окрестность магнитного фазового перехода, позволяет сделать некоторые представления об энергетической структуре и её изменениях в зависимости от магнитного порядка. В этой работе основное внимание уделено фотопроводимости (ФП) в магнитных полупроводниках на основе $CdCr_2Se_4$, знания о которой определяют понимание упомянутых выше светочувствительных магнитных характеристик. Фотопроводимость интересна также с точки зрения исследования процессов переноса носителей заряда, в частности, исследование ФП позволило определить температурную зависимость подвижности в слаболегированных $CdCr_2Se_4$ p -типа при температурах ферромагнитного упорядочения, где традиционные измерения подвижности Холловским методом практически невозможны из-за аномального эффекта и малой э.д.с. Холла. Описаны известные нам данные по спектральной, температурной и магнитополевой зависимости ФП. Приведены оригинальные результаты измерения ФП в $CdCr_2Se_4$ p -типа и в сильнолегированных $CdCr_2Se_4$ n -типа, на основе которых обсуждаются возможные механизмы переноса носителей заряда.

Прежде всего укажем на некоторые обстоятельства, существенные для дальнейшего анализа данных по ФП:

а) Если спектр собственного поглощения света, круто нарастая со стороны низких энергий, может возрасти или оставаться постоян-

ним о дальнейшем увеличении энергии в достаточно широком диапазоне, то ФП достигает максимума и затем быстро уменьшается, хотя интервал энергий продолжает соответствовать собственному поглощению. Это вызвано уменьшением концентрации фотовозбужденных носителей заряда по мере углубления в объем образца из-за сильного поглощения света в поверхностном слое. Кроме того, при перпендикулярной ориентации светового пучка относительно электрического поля монополярная ФП $\Delta\sigma \sim 1 - \exp(-Kd)$ [1], где K - коэффициент поглощения света, d - размер образца в направлении распространения света. При сильном поглощении ($Kd \gg 1$) ФП образцов толщиной $d \gg 1/K$ не зависит от K , другими словами, в этом случае определяется не удельная ФП, а ФП для всего образца.

б) ФП в CaO , Se_4 характеризуется несколькими релаксационными временами жизни. В зависимости от энергии света эти времена изменяются от сотых долей секунды до десятков секунд. В этой связи надо иметь в виду, что применяющаяся импульсная методика измерения ФП дает надежные результаты, когда время освещения больше релаксационного времени жизни носителей заряда.

2. СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОПРОВОДИМОСТИ.

2.1. Спектральная зависимость фотопроедвдмоств в $CdCr_2Se_4$ n- и p- типа.

Одной из первых работ по исследованию спектров фотопроедвдмоств (СФП) является работа [2], в которой использовалась модуляция света с частотой 480гц. На чистых монокристаллах $CdCr_2Se_4$ p-типа обнаружено два пика ФП с энергией 1,25эВ и 1,9эВ (300К). При понижении температуры пик с максимумом при 1,25эВ смещался в область низких энергий (~ 1,2эВ при 77К). Пик с максимумом при 1,9эВ испытывал слабое голубое смещение (2,05эВ при 77К) (табл. I). Положение высокоэнергетического пика определялось, по-видимому, поверхностной рекомбинацией и интерпретировалось как прямой переход зона-зона. Пик с энергией 1,25эВ, узкий и слабый по сравнению с пиком при 1,9эВ, связывается с краем оптического поглощения, как переход на локализованный уровень.

СФП монокристаллов $CdCr_2Se_4$ n-типа (легирование In 0,28-2,7ат% и различное содержание вакансий Se) исследована в [3] в диапазоне энергий (1-3)эВ и интервале температур (80-300)К. Не указывается использовалась ли модуляция света или было стационарное освещение. Отмечается, что в исследованной области энергий степень легирования и количество вакансий Se слабо влияет на СФП. Обнаружено три полосы ФП (табл. I) с энергиями 1,2эВ, 1,4эВ и 1,77эВ при 128К. Эти полосы ФП обозначены I, II, III соответственно. Указанные энергии характеризуют начало ФП в каждой полосе. Переходы I и II слиты в один при 300К и разделяются ниже 200К, где переход I обнаруживает "красный сдвиг". Энергии переходов II и III не зависят от температуры в пределах ошибок измерений.

Сопоставляя эти данные по ФП с измерениями поглощения [4], авторы указывают, что переход II (1,4эВ) соответствует край поглощения, переход I (1,2эВ) предшествует краю поглощения. Переход III (1,77эВ) отчетливо наблюдается при достаточно низких температурах и может соответствовать мирине запрещенной зоны. Относительная величина ФП в переходах I и II оказывается неизменной в широком температурном интервале, в котором абсолютная величина ФП этих переходов изменяется на несколько порядков. Маловероятно, чтобы время рекомбинации и подвижность, в случае, если эти два перехода идут в разные зоны, изменялись бы таким образом, что относительная ФП оставалась постоянной. Скорее фото-возбужденные носители имеют одно и то же конечное состояние (возможно и расщепленное), где они дают вклад в ФП.

В данной работе не обнаружено пика ФП с энергией 1,2эВ при 300К, который наблюдался в p - $CdCr_2Se_4$ [2]. Возможная причина отсутствия этого пика в n - $CdCr_2Se_4$ будет обсуждаться ниже.

Детальные исследования спектральной зависимости ФП монокристаллов $CdCr_2Se_4$ p -типа были предприняты в работе [6] в интервале энергий 1-2,2эВ при 100-320К с применением модуляции света с частотой 922Гц ($\tau/2 \sim 0,5 \cdot 10^{-8}$). Темновая проводимость и фотопроводимость уменьшались на четыре порядка при изменении температуры от 320К до 100К без аномалий в точке Кюри. В этой работе указаны энергии максимумов ФП того или иного перехода (в отличие от работы [3]). Наблюдалось пять пиков ФП, обозначенные A_1 ; A_2 , B , C (рис.1) и пик T (рис.1, вставка). Пики A_1 , A_2 и C соответствуют, по-видимому, переходам I, II, III работы [3]. Энергия пиков B и C при комнатной температуре 1,7эВ и 2,0эВ, соответственно, причем при понижении температуры относительная величина пика C уменьшается, а энергетичес-

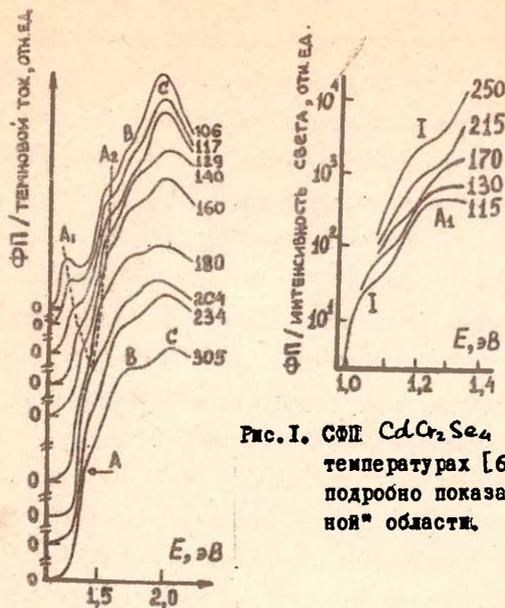


Рис. 1. ФП CdCr_2Se_4 при различных температурах [6]. На вставке подробно показан ФП в "примесной" области.

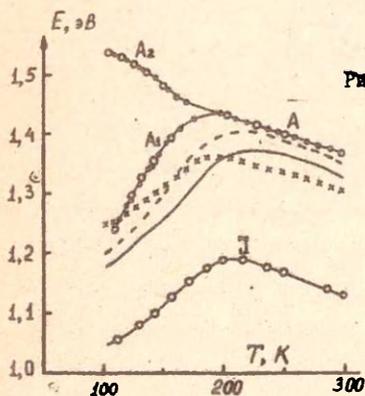


Рис. 2. Температурные зависимости энергетического положения пиков А, А₁, А₂, J, определенные из термоотражения (черные кружки) и ФП (белые кружки) [6]. Температурная зависимость края поглощения (крестик) [5], диффузного отражения (пунктирная кривая) и ФП в переходе I (сплошная кривая) [3].

кое положение остается практически неизменным. Положение пика С слегка зависит от температуры, изменяется от образца и образцу, что было замечено также в [3]. Пик А при $T < 200\text{K}$ расщепляется на красносдвигавшийся пик A_1 , и пик A_2 , который проявляет "голубой сдвиг". При 106K энергия расщепления пиков A_1 и A_2 составляет $0,29\text{эВ}$. Пик J наблюдался во всем температурном интервале, при $T < 200\text{K}$ испытывая "красный сдвиг", величина пика изменялась от образца к образцу, но температурное изменение энергии оставалось одинаковым (рис.2).

Проведено сравнение полученных в этой работе данных со спектрами термоотражения [7]. Переход В интерпретируется как внутримонный (G_1^+) переход ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^7T_{2g}$. Отмечается, что пик С в спектрах термоотражения, как и пик А, расщепляется ниже 200K . Однако расщепления пика С не обнаружено по данным ФП, что может быть связано с сильным влиянием поверхностной рекомбинации. Действительно, форма (и энергетическое положение) пика С различна в разных работах [2,3,6,8].

Температурные зависимости энергетического положения переходов A_1 , A_2 и J полученные из ФП [6] и спектров термоотражения [7] представлены на рис.2. На этом же рисунке для сравнения приведены данные по фотопроводимости и диффузному отражению [3] и температурной зависимости края поглощения [5]. Видно, что разность энергий J- A_1 , равная $0,23\text{эВ}$ при $T > 200\text{K}$, уменьшается в ферромагнитной области ($0,19\text{эВ}$ при 106K). Величина $0,23\text{эВ}$ хорошо согласуется с энергией активации вакансий Se в экспериментах по проводимости. По-видимому переход J соответствует переходу в зону вакансий Se. Это подтверждает и тот факт, что интенсивность перехода изменяется от образца к образцу. Этот переход, как правило, наблюдается в образцах p-типа [2,6], в которых

из-за компенсации акцепторов уровни вакансий Se пусты. По-видимому, при легировании донорной примесью или при увеличении концентрации вакансий Se происходит полная компенсация акцепторов, уровни вакансий Se заполняются и переход Γ не наблюдается [3].

Расщепление A_1-A_2 (также, как и расщепление $I-II$ в [3]) соответствует расщеплению определенной зоны. Можно предполагать, что вне этой зоны расположена другая зона проводимости (переход C), которая также претерпевает расщепление ниже 200 К [7].

Данные работы [6] интерпретируются авторами с помощью $s-d$ модели. Указывается, однако, что сильная асимметрия в расщеплении пиков A_1 и A_2 (рис. 2) не объясняется простой $s-d$ моделью в рамках теории возмущений. Необходимо учитывать, что $s-d$ взаимодействие достаточно сильное. Кроме того предлагается ввести для каждой подзоны свои обменные интегралы и учесть межзонный член в гамма-тонмане.

В работе [9] сообщается о результатах исследования спектральной зависимости ФП специально нелегированных, легированных Ga (0,02-0,6 мол%) и Hg (0,6 мол%) монокристаллов $CdCr_2Se_4$. Использовалась как модуляция интенсивности света с частотой 60 Гц ($\tau \sim 8 \cdot 10^{-8}$) так и непрерывное освещение. В кристаллах легированных Ga наблюдался пик с энергией 1,17 эВ (300К), который испытывал "красный сдвиг" (табл. I). По-видимому этот пик можно сопоставить с пиком Γ работы [6]. Кроме того наблюдался пик с энергией 1,4эВ (300К) и ниже 200 К появлялся новый пик 1,36эВ при 200К и 1,24эВ при 77К. Перехода аналогичного C [6] в этой работе не наблюдалось по-видимому из-за сильной поверхностной рекомбинации. Указывается, что релаксация ФП имеет быстрые ($\tau \sim 10^{-8}$ с при 77К) и медленные (~ 10 с при 77К) времена. Пик при 1,17эВ (300К) имеет только медленную составляющую (10с). В силу этих причин ФП при модулированном свете

меньше, чем ФП при постоянном освещении, применение модулированного света позволяет лучше разрешить пики с малыми временами релаксации.

Представляют интерес данные по спектральной зависимости ФП для CdCr_2Se_4 *n*-типа (легирование $\text{In} \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$), измеренные в более широкой спектральной области 0,2эВ-2,5эВ при 80К и 155К [10]. Применялась амплитудная модуляция света с частотой 30Гц ($\omega \sim 15 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$). При 80К обнаружено 4 пика (рис.3): 0,379эВ; 0,82эВ; 1,28эВ и 1,75эВ. При 155К пики при 0,379эВ и 0,82эВ сглажены. Пик при 1,28эВ претерпевает "красный сдвиг" - 1,378эВ при 165К и 1,28эВ при 80К, пик при 1,75эВ "голубой сдвиг" - 1,676эВ при 155К, 1,75эВ при 80К. Температура 155К выбрана потому, что при этой температуре наблюдается максимум темнового сопротивления. Авторы [10] предлагают следующую интерпретацию данных. Из порога ФП (0,34эВ) можно сделать вывод, что имеются состояния, лежащие ниже дна зоны проводимости на 0,34эВ, которые заняты при 80К. Возможен переход под действием света из этих состояний в зону проводимости с максимумом при 0,38 эВ. ФП не уменьшается до нуля в районе 0,44эВ и 0,89эВ. Наличие ФП при 0,44эВ объясняется переходами из акцепторных состояний вакансий Cd , которые находятся на 0,4эВ выше потолка валентности зоны, в донорную примесную зону, находящуюся на 0,5эВ выше акцепторных уровней. ФП при 0,9эВ может быть обусловлена переходами из акцепторных состояний в зону проводимости и из валентной зоны на примесные донорные уровни. Сильный провал при 1,1эВ указывает, что пик ФП при 1,28эВ (80К) обусловлен краем поглощения. Уменьшение пика с энергией 0,38эВ (80К) при повышении температуры говорит о том, что концентрация носителей в примесной зоне уменьшается (за счет термических перебросов в зону проводимости). Происхождение пика с 1,75эВ (80К) не обсуждается. Сопоставление данных по ФП [10] с данными по электропроводимости [36] позволило авторам [10] изобразить предполагаемую схему энергетических

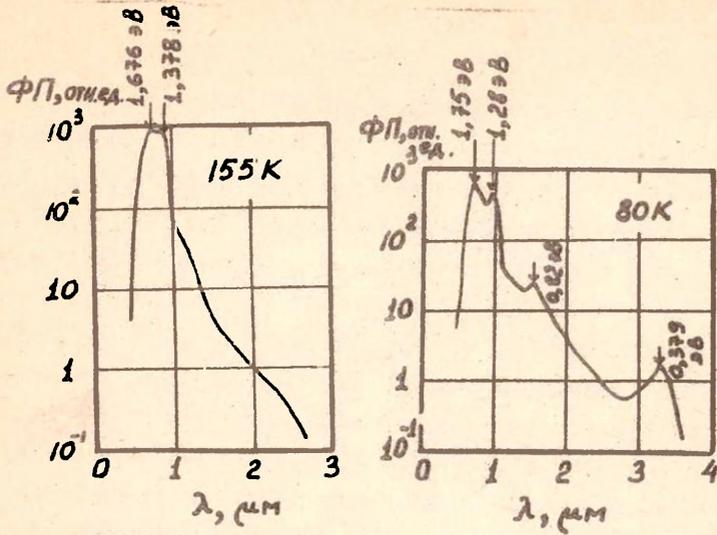
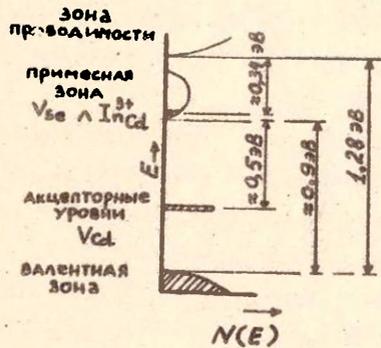


Рис. 3. СФП $\text{CdCr}_2\text{Se}_4 : \text{In}$ [10].

Рис. 4. Предположительная схема энергетических уровней $\text{CdCr}_2\text{Se}_4 : \text{In}$ [10].



уровней $CdCr_2Se_4$ (рис.4),

Нами были измерены спектры ФП для кристаллов $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ ($x=0; 0,001; 0,002; 0,005$) при импульсной освещении ($\tau \sim 10^{-2}$ с). Форма СФП слабо менялась с легированием. СФП для $CdCr_2Se_4$ с 0,2 ат. % Ag приведен на рис.5. При 300К наблюдался излом А и пики В и С. При понижении температуры ниже 200К излом А расщепляется и появляется два пика ФП, "краснодвуглавый" пик A_1 , и пик A_2 , который проявляет "голубое" смещение. Положение пиков В и С не изменялось с температурой в пределах ошибки измерений. Эти данные находятся в хорошем согласии с данными работы [6].

Влияние света на проводимость в чистом $CdCr_2Se_4$ изучалось также в работе [15]. При 300К максимум в СФП находится в районе 2эВ. Отмечается сильное влияние на проводимость и ФП окружающей образец атмосферы. Так, темновое сопротивление в воздушной атмосфере равно $5,5 \cdot 10^9$ ом·см (290К), а в вакууме ($1,5 \cdot 10^{-1}$ мм рт.ст.) сопротивление равно 10^{12} , т.е. изменяется примерно на два порядка. Отношение темпового сопротивления к сопротивлению освещенного образца на воздухе равно $1,1 \cdot 10^2$, в вакууме $1,4 \cdot 10^6$ (при 290К). Этот эффект объясняется адсорбцией кислорода на поверхности кристалла, при этом кислород образует центры рекомбинации для фотоносителей, что приводит к уменьшению ФП.

Спектры фотопроводимости исследовались также в поликристаллических тонких (5000Å) пленках $CdCr_2Se_4$ [11], изготовленных методом термического распыления в вакууме Cd, Cr и Se с конденсацией на подложки (стекло, слюда, флюит, NaCl) и дальнейшей термообработкой [12]. В этих образцах по сравнению с монокристаллами ФП слабее, а СФП более широкие. Это связано, по-видимому, с определенной неоднородностью пленок, наличием дополнительных центров рекомбинации. Косвенным доказательством неоднородности пленок яв-

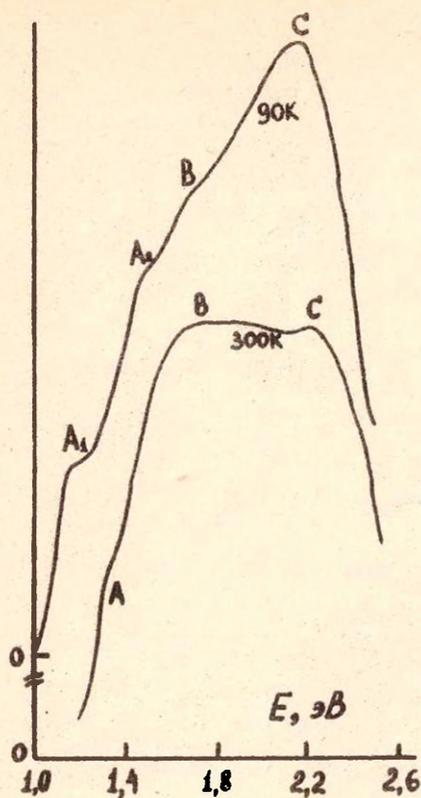


Рис. 5. СФП CdCr_2Se_4 : 0,2 ат% Ag.

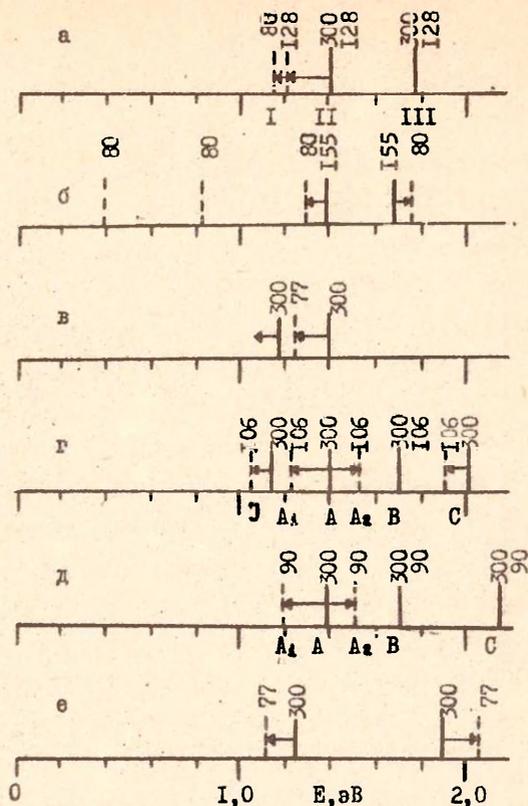


Табл. I. Схематическое изображение температурного изменения СФП $CdCr_2Se_4$:

- а) $CdCr_2Se_4 : In$ [3], г) $CdCr_2Se_4$ [6],
 б) $CdCr_2Se_4 : In$ [10], д) $CdCr_2Se_4 : Ag$ (наши
 в) $CdCr_2Se_4 : Ga$ [9], данные),
 е) $CdCr_2Se_4$ [2].

ляется большой (по сравнению с монокристаллами) коэффициент поглощения в них [13, 14]. Недавно [37] было проведено исследование влияния отжига в вакууме и на воздухе монокристаллов $CdCr_2Se_4$. Оказалось, что кристаллы, отожженные на воздухе, имеют широкий СФП, аналогичный тому, который наблюдается на пленках. Это позволило предположить, что основным источником, ухудшающим фотоэлектрические свойства пленок, является кислород, адсорбированный подложкой и диффундирующий в пленку при кристаллизационном отжиге. Поэтому в тонкопленочных образцах $CdCr_2Se_4$ не обнаружено изменений в проводимости при давлении 10^{-5} мм рт.ст. по сравнению с проводимостью при атмосферном давлении [16], подобное тому, которое наблюдалось в [15]. Пленки, напыленные на подложку, не адсорбирующий кислород и препятствующий его диффузии с подложки, имели как и монокристаллы узкий спектр ФП [37].

Схематически обсуждавшиеся выше спектры ФП $CdCr_2Se_4$ р- и -и типа и их изменение с температурой представлены в табл. I. Видно, что, несмотря на различное число пиков, наблюдаемое разными авторами, зависящее скорее от степени разрешения спектра, имеются общие черты - "красносмещающийся" пик в области 1,1+1,4эВ и слабозависящие от температуры пики в области 1,7эВ и 2,0эВ.

2.2. Влияние катионного замещения на СФП.

Имеется несколько работ посвященных исследованию влияния катионного замещения на ФП в $CdCr_2Se_4$. Так, в [17] приведены СФП $Cd_{1-x}Hg_xCr_2Se_4$ с $x=0,45$ и $x=0,96$. Замена Cd на Hg не меняет сильно структуры спектра, однако, происходит смещение спектра в область низких энергий (рис. 6, кривые 2, 3). Там же приведены СФП $Cd_{1-x}Zn_xCr_2Se_4$ с $x=0$ (кривая 1); 0,41 (кривая 4); 0,53 (кривая 5) при 77К [16]. Замещенный Zn кристалл с $x=0,41$ является ферромагнетиком при 77К, а с $x=0,53$ - антиферромагнетиком с $T \approx 20K$. Несмот-

ря на различные типы магнитного упорядочения, длинноволновые границы ФП в этих образцах очень близки. К тому же "красный сдвиг" края оптического поглощения при $T < 140$ К наблюдался у антиферромагнитного $ZnCr_2Se_4$ [19]. Это еще раз говорит о том, что за "красный сдвиг" края поглощения в этих кристаллах ответственен ближний магнитный порядок.

2.3. Эффект "гамения" ФП в $CdCr_2Se_4$.

В работе [20] обнаружено гашение ФП в $CdCr_2Se_4$ и-типа (0,1 ат. % Ga) при 77 К. В СФП наблюдался пик с энергией 1,4эВ. Подсветка с энергией 1,4эВ приводила к увеличению ФП на некоторую величину при всех энергиях основного света, однако при основном свете с энергией 1,3эВ наблюдалось резкое уменьшение ФП (рис. 7). Аналогичный эффект наблюдался и при немомохроматической подсветке. Гашение ФП в этой работе объясняется опустошением ловушек (или созданием подсветкой других центров рекомбинации). "Гашение" ФП описано также в [21], которое наблюдалось на легированных образцах со значительной нестехиометрией и на образцах, легированных Ga. На нелегированных стехиометрических образцах "гамения" ФП не обнаружено [21]. В работе [21] в отличие от работы [20] варьировалась энергия подсветки, причем оказалось, что подсветка эффективна в диапазоне 0,5-1,0эВ. Полученные данные объясняются в рамках следующей зонной схемы [21]. Широкая зона проводимости находится на 1,6эВ выше потолка валентной зоны. Имеется также узкая зона проводимости, расположенная на 1,2эВ выше валентной зоны. На 0,1эВ ниже этой узкой зоны проводимости находятся уровни дефектов. Подсветка с энергией большей 0,5эВ опустошает эти уровни, создавая дополнительный канал рекомбинации фотовозбужденных носителей, ФП при этом уменьшается из-за уменьшения релаксационного времени жизни.

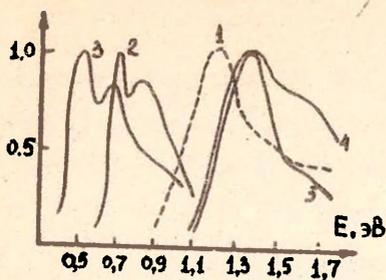
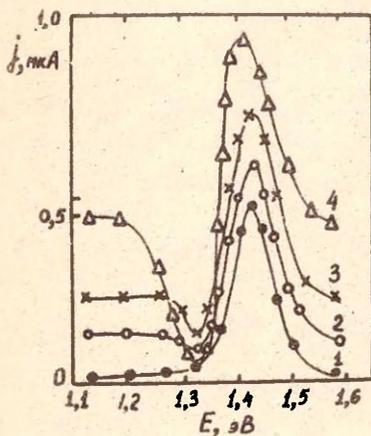


Рис. 6. СФП $Cd_{1-x}Hg_xCr_2Se_4$; $x=0,45$ (кривая 2) и $x=0,96$ (кривая 3) [17]. СФП $Cd_{1-x}Zn_xCr_2Se_4$; $x=0$ (кривая 1), $x=0,41$ (кривая 4), $x=0,53$ (кривая 5) [18].

Рис. 7. Спектральная зависимость фототока для $CdCr_2Se_4$ (0,1 % Ga) от интенсивности подсветки: $I/I_0=0; 0,25; 0,5; 1,0$ кривые 1, 2, 3, 4 соответственно. $I_0 \sim 10^{-2} \text{ Вт/см}^2$, $T=77\text{K}$ [20]



M-64836

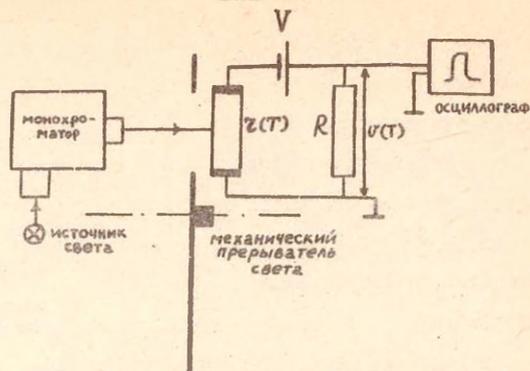


Рис.8. Схема установки для измерения ФП при импульсном освещении.

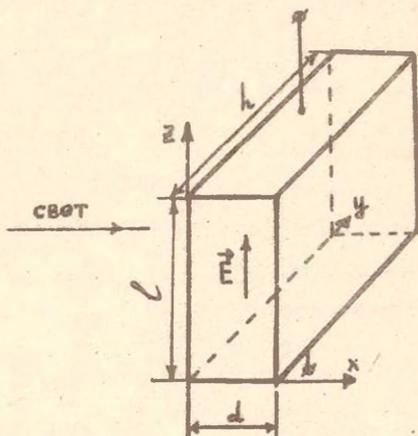


Рис.9. Расположение направлений электрического поля и светового потока относительно образца при измерении ФП. Размеры образца: $l \times h \approx 10^1$ см, $d \sim 5 \cdot 10^{-2}$ см.

3.2. $CdCr_2Se_4$ n -типа.

Измерения температурной зависимости ФП в $CdCr_2Se_4$ n -типа, по-видимому впервые, были представлены в работе [22], где было обнаружено, что при уменьшении температуры от 250К до 140К ФП уменьшается с энергией активации $0,1 \pm 0,2$ эВ, а ниже 140К ФП резко увеличивается. Величина минимума ФП зависела от концентрации In и вакансий Se . Резкое изменение ФП с температурой приписывалось изменению времени рекомбинации.

В дальнейшем температурная зависимость ФП в $CdCr_2Se_4$ n -типа (легирование Ga) исследовалась в ряде работ ([23-25], см. также ссылки в [24]) при монохроматическом освещении. Минимум фототока вблизи температуры Кюри для образцов с небольшим легированием ($0,7 \pm 1\%$ Ga) объясняется в этих работах образованием магнитополяризованных состояний [26-28]. Указывается, что при сильном легировании ($\geq 1,9\%$) ФП практически не наблюдается. Интересным является тот факт, что ФП существует и имеет аномалию вблизи T_c при слабом легировании, когда ещё нет известной аномалии в темновой проводимости. Наоборот, если степень легирования такова, что темновая проводимость имеет аномалию вблизи T_c , то ФП, согласно [25] практически не наблюдается.

Для объяснения температурного поведения ФП необходимо детальное изучение температурного поведения времени рекомбинации и подвижности носителей заряда, которое в настоящее время отсутствует. В [29] для $CdCr_2Se_4$ с малыми добавками Ga ($0,1$ ат% и $0,18$ ат%) приведены зависимости времени рекомбинации от температуры. Характерной особенностью времени рекомбинации является экспоненциальный рост при уменьшении температуры от 300К до 200К и постоянство при $T < 150$ К. Эти данные и предположение [22, 39] о преимущественной

годи времени рекомбинации в аналитическом ФП трудно совместимы при $T < 200\text{K}$.

Нами было проведено исследование влияния степени легирования на ФП в $\text{CdCr}_2\text{Se}_4 : \text{In}$. Оказалось, что время рекомбинации сильно зависит от степени легирования. Так при освещении образцов CdCr_2Se_4 с 0,5ат% In светом с энергией 1,4эВ время рекомбинации ФП $\tau \sim 5 \cdot 10^{-3}\text{с}$ при 80К, а для CdCr_2Se_4 с 2,1% In $\tau \sim 10^{-5}\text{с}$ при 77К. Температурная зависимость ФП и темнового сопротивления CdCr_2Se_4 с 1,7% и 2,1% In (энергия кванта света 1,4эВ) представлена на рис.10, из которого видно, что имеется аномалия ФП в районе T_0 (рис.10а), аналогичная аномалии в слаболегированных кристаллах [23] и известная аномалия в темновой проводимости (рис. 10б). Уменьшение ФП с увеличением легирования при $T > T_0$ связано скорее с уменьшением времени рекомбинации (возникают дополнительные центры рекомбинации при легировании или уничтожаются существующие ловушки), чем с изменениями подвижности.

3.3. CdCr_2Se_4 p-типа.

Температурная зависимость ФП в CdCr_2Se_4 p-типа до сих пор детально не исследовалась. Известно только, что ФП при уменьшении температуры от 300К до 77К монотонно уменьшается [6,9], а время рекомбинации не зависит от температуры в ферромагнитной области и экспоненциально уменьшается в парамагнитной области [18].

Нами было предпринято детальное исследование ФП монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ p-типа. Здесь мы приводим данные для четырех образцов с $x=0; 0,001; 0,002; 0,005$. Форма СФП слабо менялась с легированием. СФП при импульсном освещении ($\tau \sim 10^{-6}\text{с}$) для CdCr_2Se_4 с 0,02% Ag был приведен на рис.5. Мы исследовали температурную зависимость ФП при $h\nu = 1,48\text{эВ}$, где $K = (500 + 1000)\text{см}^{-1}$. Толщина образцов $d = 0,05\text{см}$, поэтому $\exp(-Kd) \approx \exp(-25 + 50) \ll 1$ и выражение (9)

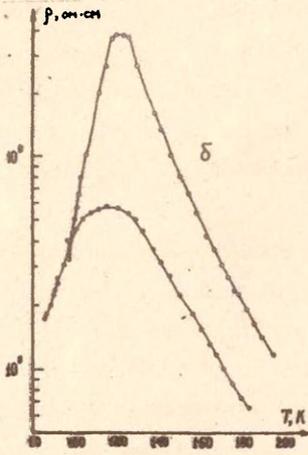
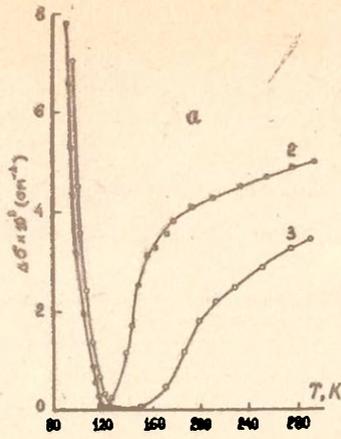


Рис. 10. Температурная зависимость ФП (а) и темнового сопротивления (б) $CdCr_2Se_4$ с 2,1 ат% Jn (белые кружки) и с 1,5 ат% Jn (черные кружки).

можно переписать в виде:

$$\Delta \sigma^- = e \beta I_0 \mu \tau / h \nu \quad (10)$$

Подвижность μ из (10) выражается следующим образом:

$$\mu = \Delta \sigma^- h \nu / e \beta I_0 \tau \quad (11)$$

По формуле (11) нами вычислялась температурная зависимость подвижности по измеренным $\Delta \sigma(T)$ и $\tau(T)$. ФП $\Delta \sigma(T)$ определялась из (6) с учетом, что ν и τ зависят от температуры. Квантовый выход β принимался равным единице. Нами измерялась стационарная ФП $\Delta \sigma^-$ для чего длительность импульса света выбиралась такой, чтобы амплитуда сигнала фотоотклика не изменялась после прохождения половины длительности импульса света. В этом режиме измерялось время рекомбинации по спаду ФП, причем при низких температурах, различных для кристаллов с разной степенью легирования, кривые спада несколько отличались от экспоненциальных, имевших место при высоких температурах. Релаксационное время жизни в этом случае определялось с учетом квадратичной рекомбинации [16].

Зависимость стационарной ФП от температуры для исследованных монокристаллов приведена на рис. IIа. ФП возрастает при уменьшении температуры от комнатной; при некоторой температуре, зависящей от степени легирования, ФП уменьшается. Температурный максимум ФП с увеличением степени легирования уменьшается по величине и сдвигается в область низких температур. Температурное поведение времени рекомбинации изображено на рис. IIб. Видно, что время рекомбинации экспоненциально возрастает с уменьшением температуры и ниже некоторой температуры $T < T_m$ остается постоянным. Величина температуры T_m при которой происходит изменение зависимости $\tau(T)$ зависит от степени легирования и коррелирует с температурой максимума ФП, что на рис. II

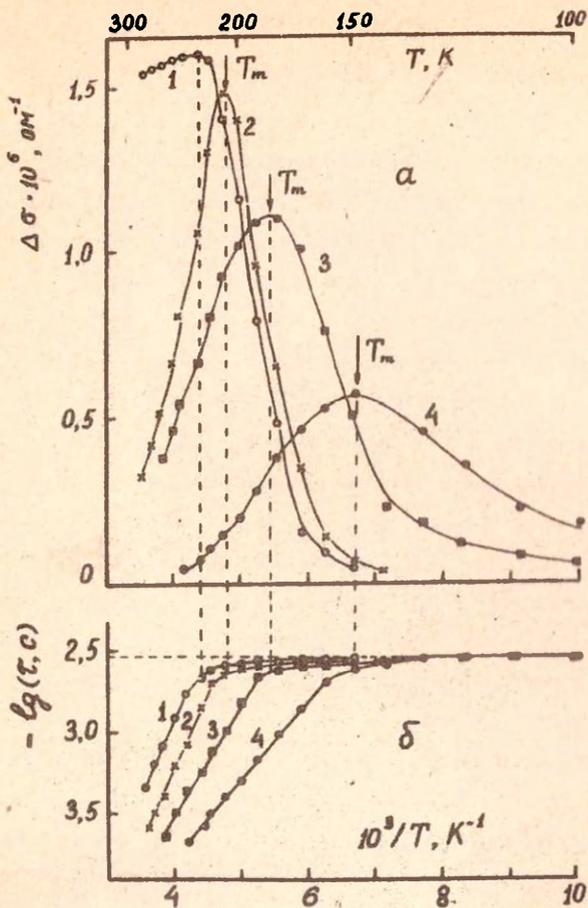


Рис. II. Зависимости ФП (а) и релаксационного времени жизни (б) монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ от температуры: $x=0; 0,001; 0,002; 0,005$; кривые 1, 2, 3, 4 соответственно.

показано вертикальными пунктирными линиями.

3.4. Подвижность носителей заряда в $CdCr_2Se_4$ p-типа.

Как указывалось в 3.2 температурную зависимость подвижности в предположении, что фотовозбужденными носителями заряда являются в основном дырки, можно вычислить по формуле (II) зная зависимости $\Delta b(T)$ и $\tau(T)$. Зависимости $\mu(T)$, вычисленные таким образом для $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$ представлены на рис.12.

При легировании $CdCr_2Se_4$ серебром происходит замещение Cd^{2+} ионами Ag^+ . Зарядовая компенсация осуществляется при этом повышением валентности соответствующего числа ионов Cr^{3+} [32]. Изменяя концентрацию Ag^+ можно регулировать число ионов Cr^{4+} . Можно думать, что ионам Cr^{4+} соответствуют дырки, которые играют роль носителей заряда. Процесс переноса заряда происходит по схеме обмена валентностью. Наличие энергетического барьера при обмене валентностью $Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{4+}$, который преодолевается электроном при переносе, является одной из причин наблюдаемого активационного характера подвижности (рис.12). Обсудим некоторые детали перескокового механизма проводимости. Если дырки, обусловленные ионами Cr^{4+} возникают около любого иона Cr^{3+} с равной вероятностью, то они могут рассматриваться как свободные. В этом случае их концентрация при любой температуре равна концентрации Cr^{4+} (или Ag^+). Однако концентрация дырок (рис.13), вычисленная нами из данных по темновой проводимости (рис.14) и подвижности фотовозбужденных носителей (рис.12) зависит от температуры. Это обстоятельство можно объяснить следующим образом. Ионы Ag^+ играют роль отрицательно заряженных центров для ионов Cr^{4+} , в результате ионы Cr^{4+} связаны электростатическими силами с ионами Ag^+ , другими словами, могут образоваться локализованные пары $Ag^+ - Cr^{4+}$. Число таких пар равно концентрации Ag^+ . Можно считать эти пары акцепторными



Рис.12. Подвижность $Cd_{1-x}Ag_xCr_2Se_4$, вычисленная из измеренных ФП и релаксационного времени жизни. Обозначения как на рис.11.

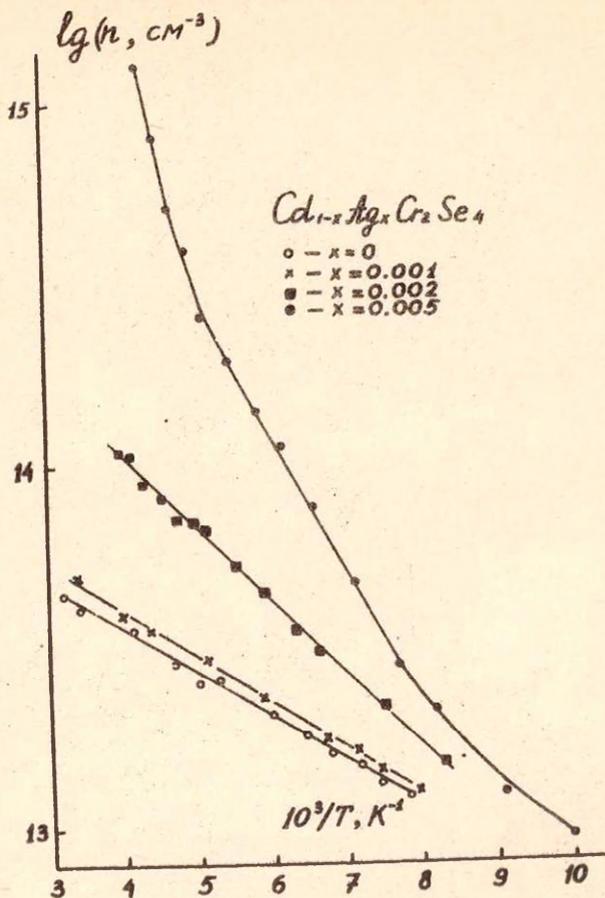


Рис. 13. Температурная зависимость концентрации дырок $\text{Cd}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$, вычисленная из соотношения $n = \sigma/e\mu$.

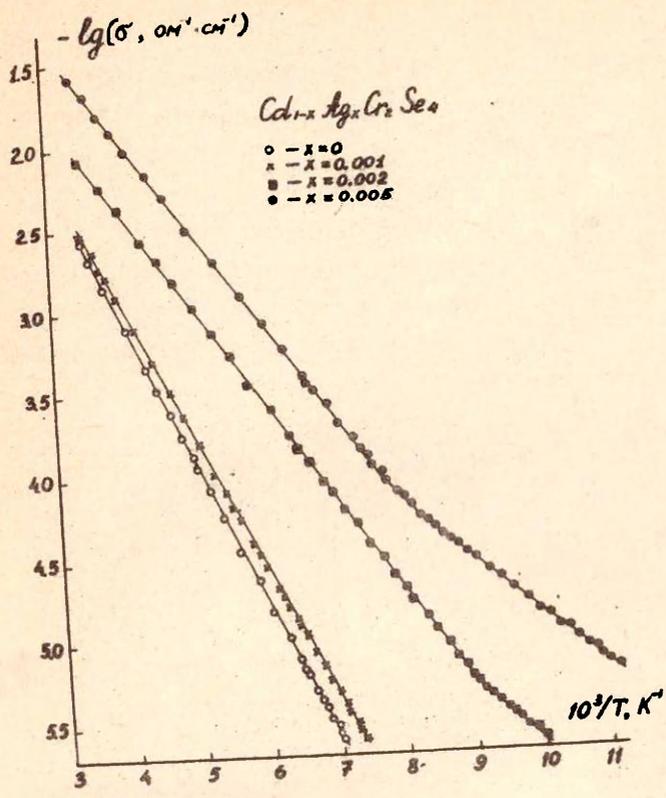


Рис. 14. Температурная зависимость проводимости монокристаллов CdCr_2Se_4 : Ag :

центрами и, очевидно, их уровни энергии лежат выше уровней ионов Cr^{3+} и валентной зоны. Для осуществления дырочной проводимости в такой системе необходимо ионизовать пару $\text{A}_3^+ - \text{Cr}^{4+}$. Для этого имеется по крайней мере две возможности. Возбудить (термически или светом) решетку ионов Cr^{3+} , образовавшийся электрон ионизует пару $\text{A}_3^+ - \text{Cr}^{4+}$, при этом дырка с уровня $\text{A}_3^+ - \text{Cr}^{4+}$ переходит на ион Cr^{3+} и дает вклад в проводимость. Другая возможность заключается в ионизации $\text{A}_3^+ - \text{Cr}^{4+}$ посредством возбуждения электрона из валентной зоны. В этом случае дырка из валентной зоны может захватиться на уровне Cr^{3+} . В обоих случаях проводимость будет осуществляться по d -уровням ионов хрома. В рамках этих представлений можно объяснить температурную и концентрационную зависимость релаксационного времени жизни τ (рис. IIб). Очевидно, что релаксационное время жизни определяется временем захвата электрона, возбужденного светом в зону проводимости, на акцепторный центр $\text{A}_3^+ - \text{Cr}^{3+}$ (τ_1) и временем захвата образовавшейся дырки, связанной с Cr^{4+} , на локализованный центр $\text{A}_3^+ - \text{Cr}^{3+}$ (τ_2). При $T < T_m$ число ионов Cr^{4+} зависит только от интенсивности света, так как величина термической энергии недостаточна для образования значительного количества дополнительных ионов Cr^{4+} . Поэтому как τ_1 так и τ_2 не будут изменяться с температурой. При увеличении концентрации A_3 число пар $\text{A}_3^+ - \text{Cr}^{4+}$ возрастает, однако число возбужденных светом электронов ($10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$) значительно меньше числа акцепторных пар (для наших кристаллов $(0,6 + 9,6) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Поэтому вероятность захвата электронов акцепторами и дырок парами $\text{A}_3^+ - \text{Cr}^{3+}$ меняется незначительно и τ не зависит от температуры. При $T > T_m$ становится возможным термическое возбуждение ионов Cr^{3+} , число ионов Cr^{4+} увеличивается, а число акцепторных центров уменьшается. Это приведет к увеличению τ_1 и уменьшению τ_2 . Однако, если относительное из-

менение концентрации $Aq-Cr^{4+}$ будет меньше относительного изменения концентрации Cr^{4+} , то τ будет в основном определяться временем τ_2 и уменьшаться, что к видно на опыте. С увеличением концентрации Aq при фиксированной температуре (при $T > T_m$) τ уменьшается как из-за уменьшения τ_1 , (увеличивается число пар $Aq-Cr^{4+}$) так и из-за уменьшения τ_2 (увеличивается число ионов Cr^{4+}). Для образца с $x=0,005$ при $T > T_m$ подвижность уменьшается с температурой. Это связано с тем, что ионизация центров $Aq-Cr^{4+}$ в этом случае происходит как за счет возбуждения ионов Cr^{3+} , так и посредством возбуждения электронов из валентной зоны, образованной главным образом d -орбиталями Se . Дырка, возникающая в валентной зоне будет обуславливать типичную зонную проводимость.

Наибольший интерес представляет обнаруженное активационное уменьшение подвижности при понижении температуры (рис.12). В магнитных полупроводниках возможны несколько механизмов, объясняющих подобную зависимость ($\mu(T)$). К локализации носителей при понижении температуры и переносу их с помощью термоактивированных перескоков может приводить образование поляронов, сопровождаемое поляризацией решетки (поляроны малого радиуса-ПМР) или спинового окружения (магнитные поляроны). Образование магнитных поляронов должно быть чувствительно к магнитному полю и упорядочению. Мы не заметили существенного влияния поля до $7kЭ$ на ФП при $T < T_c$. Отсутствуют также заметные изменения в подвижности в критической области и корреляция T_m с T_c . Образование ПМР зависит от ширины исходной зоны проводимости [33]. Если зоной проводимости является узкая $3d$ - зона ионов Cr^{3+} и перенос фотовозбужденной дырки осуществляется её перескоком с иона Cr^{4+} на Cr^{3+} (подобный механизм проводимости обсуждался в [32]), то существует вероятность образования ПМР. Однако, при переносе заряда ПМР значения подвижностей обычно не превышает $0,1cm^2/Vc$, что на несколько порядков меньше наблюдаемых

значений.

Альтернативным механизмом переноса является перенос дырок по широкой валентной зоне при наличии центров прилипания. При этом измеряемая эффективная подвижность μ будет отличаться от подвижности в зоне μ_0 и активационным образом зависеть от температуры [34]. При таком переносе нет ограничений на величину подвижности, её максимальное значение равно μ_0 , которое при переносе по широкой зоне может быть достаточно велико.

4. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФП В $CdCr_2Se_4$.

4.1. $CdCr_2Se_4$ p-типа.

Известно, что отрицательное магнитосопротивление (МС) не наблюдается в неосвещенных образцах $CdCr_2Se_4$ p-типа [35]. В работе [2] отмечается, что при отсутствии отрицательного МС в $CdCr_2Se_4$ p-типа в них наблюдалось отрицательное фотомагнитосопротивление (ФМС) при освещении в окрестности T_C . Так как отрицательное МС наблюдается только в $CdCr_2Se_4$ n-типа [35], обнаружение отрицательного ФМС в освещенных $CdCr_2Se_4$ p-типа явилось основой для предположения, что фотоносителями в дырочном $CdCr_2Se_4$ являются электроны [2].

В противоположность работе [2] в [38] на чистом $CdCr_2Se_4$ p-типа при $T < 200K$ наблюдалось положительное МС при освещении (рис. 15, кривая 3), максимальное в районе T_C . В работе [9] также показано, что для чистых и слаболегированных G_{Mn} образцов (меньше 0,06 мол.%) ФМС положительное и максимальное вблизи T_C .

Положительное ФМС на чистых образцах авторы [38] объясняют уменьшением энергии ионизации донорных уровней (которые являются центрами прилипания для фотоносителей) при увеличении намагнитченности. При уменьшении энергии ионизации уровней прилипания будет уве-

лишаться скорость рекомбинации фотоносителей, а, следовательно, и уменьшение проводимости освещенного образца в магнитном поле. Интересным в плане связи ФМС с намагниченностью является то, что характер изменения ФМС совпадает с характером изменения восприимчивости парапроцесса J_p (рис. 15).

4.2. $CdCr_2Se_4$ n-типа.

В [38] исследовалось ФМС $CdCr_2Se_4$ легированных Li (процент легирования не указан). Сопротивление освещенного нелегированного кристалла при наложении магнитного поля (15кЭ) увеличивалось в интервале $140K < T < 200K$ (положительное ФМС) и при $T < 140K$ уменьшалось: отрицательное ФМС (рис. 15, кривая 2). Изменение знака ФМС для легированных кристаллов связывается в [38] с изменением типа проводимости. При $T < T_0$ преобладает n-тип проводимости; отрицательное ФМС происходит за счет увеличения подвижности электронов при уменьшении магнитного беспорядка. При $T > T_0$ преобладает дырочный механизм проводимости и наблюдается положительное ФМС из-за увеличения скорости рекомбинации носителей заряда (как и для нелегированного $CdCr_2Se_4$).

Изменения знака ФМС для $CdCr_2Se_4$ с $1 \text{ мол.} \% Ga$ не обнаружено в работе [25]. ФМС отрицательно во всей области температур (80-250К), абсолютная величина ФМС имеет максимум при 130К и минимум при 180К (рис. 16). Однако в [9] для образцов $CdCr_2Se_4$ с 0,06-0,1 мол. % Ga в области $h\nu \geq I_{\text{ЭВ}}$ наблюдалось положительное ФМС при $T > T_{\text{min}}$ и отрицательное ФМС для $T < T_{\text{min}}$. T_{min} зависело от легирования и лежало в интервале 100-130К. В сильнолегированных образцах (0,15 мол. % Ga) изменение знака ФМС не наблюдалось [9]. При стационарном монохроматическом освещении знак ФМС кристаллов $Cd_{1-x}Ga_xCr_2Se_4$ также изменяется (при $x \geq 0,004$) [39] - отрицательное ФМС при $T < T_{\text{min}}$.

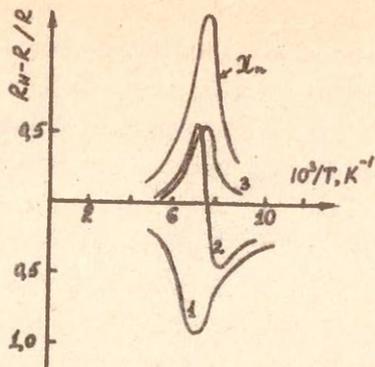
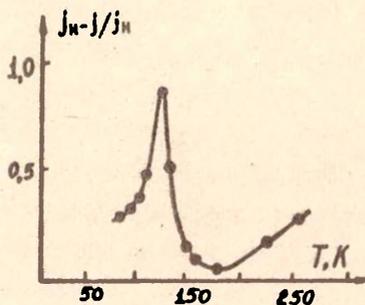


Рис. 15. Температурная зависимость НС (1), ФНС (2) $\text{CdCr}_2\text{Se}_4:\text{Jn}$, ФНС (3) в нелегированном кристалле и восприимчивость парапроцесса χ_p . Магнитное поле 15 кэ [38].

Рис. 16. Температурная зависимость ФНС в поле 6,65 кэ CdCr_2Se_4 с 1% Ga [25].



При малых концентрациях Ga ($x \leq 0,003$) ФМС не меняет знак, положительно и максимально вблизи T_0 . Изменение знака ФМС объясняется о типом носителей. Предполагается, что если ФМС отрицательно, то фотовозбужденными носителями являются электроны, ФМС положительно - дырки. С увеличением концентрации Ga, при понижении температуры, а также во внешнем магнитном поле дырочная составляющая фототока уменьшается, а электронная - возрастает.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Как уже отмечалось, определение подвижности в слаболегированных образцах с использованием гальваномагнитных эффектов затруднено в основном из-за крайне малого холловского напряжения. В данной работе проведено обоснование метода определения подвижности фотовозбужденных носителей заряда в высокоомных слаболегированных магнитных полупроводниках $CdCr_2Se_4$ p-типа из измерений стационарной фотопроводимости и релаксационного времени жизни. Приведенный обзор экспериментальных данных, касающихся фотопроводимости в $CdCr_2Se_4$ n- и p-типа и ее зависимости от различных параметров, позволяет надеяться, что в $CdCr_2Se_4$ p-типа фотопроводимость определяется в основном дырками. В этой связи активационную зависимость подвижности, полученную нами для фотовозбужденных носителей, можно распространить и на темновые носители. Активационный характер подвижности носителей свидетельствует о перескоковом механизме проводимости и связывается здесь с движением дырок по потолку валентной зоны при наличии центров прилипания, роль которых в $CdCr_2Se_4$: Ag могут играть акцепторные центры $Ag^+ - Cr^{3+}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С.М.Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Физматгиз, М., 1963, с. 36.
2. K.Sato, T. Teranishi. J. Phys. Soc. Japan, 29, 523, 1970.
3. A.Amith, S.B.Berger. J. Appl. Phys. 42, 1472, 1971.
4. G.Harbecke, H.W.Lehmann. Solid St. Comm. 8, 1261, 1970.
5. G.Harbecke, H.Pinch. Phys. Rev. Lett. 17, 1090, 1966.
6. S.G.Stoyanov, M.N.Iliev, S.P.Stoyanova. Sol.St.Comm. 18, 1389, 1976.
7. S.G.Stoyanov, M.N.Iliev, S.P.Stoyanova. Phys.St.Sol. (a) 30, 133, 1975.
8. Л.Анзина, В.Воселаго, Е.Вигелева, Г.Виноградова, В.Калинников, В.Махоткин, В.Утробин, Н.Шапшева. МЖМ-73, 5, 480, 1974.
9. Л.Л.Голик, Л.Н.Новиков, М.И.Елиноон, Т.Г.Аминов, В.Т.Калинников, Н.П.Шапшева. ФТТ, 18, 3700, 1976.
10. L.Treitinger, H.Brendecke. Mat. Res. Bull. 12, 1021, 1977.
11. В.Н.Бержанский, С.А.Гавричков, Н.А.Дрокин, В.П.Кононов, В.К.Чернов, И.С.Чистяков, И.С.Эдельман. Свойства пленочных монокристаллов магнитоупорядоченных веществ. Красноярск, ИФ СО АН СССР, 1978, с.19.
12. В.Н.Бержанский, С.А.Гавричков, В.П.Кононов, С.В.Миондль. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 16, 815, 1980.
13. S.Sekai, T.Sugano, Y.Okabe. Jap.J. Appl. Phys. 15, 2023, 1976.
14. С.Г.Овчинников, И.С.Эдельман, Г.Дустмуратов. ФТТ, 21, 2927, 1979.
15. Ю.М.Горячев, Н.И.Мурашко, В.А.Облончик, В.Ф.Коваленко, В.А.Рубан. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 11, 1512, 1975.
16. В.П.Кононов, В.К.Чернов. Неопубликованные данные.
17. Г.И.Виноградова, В.Г.Веселаго, В.Е.Махоткин, И.С.Ковалева, В.А.Левнин, Г.Г.Шабунина, В.Т.Калинников. ФТТ, 20, 1438, 1978.

18. В.Е.Махоткин, Г.Г.Шабунина, Т.Г.Аминов, Г.И.Виноградова, В.Г.Веселаго, В.Т.Калинников. ФТТ, 16, 3141, 1974.
19. G. Busch, B. Maguer, P. Wechter. Phys.Rev.Lett. 23, 438, 1966.
20. Н.А.Дрокин и др. . Изв. Вузов. "Физика", II, 140, 1975.
21. Л.В.Анзина, В.Г.Веселаго, С.Г.Рудов, Т.Г.Аминов, В.Т.Калинников. ФТТ, 19, 3001, 1977.
22. S.V.Berger, A.Amith. Proc.Int.Conf.Magnetism, Grenoble, France, 1970. J.de Physique, 32, C1 - 934, 1971.
23. К.П.Белов, Л.И.Королева, С.Д.Баторова, М.А.Шалимова, В.Т.Калинников, Т.Г.Аминов, Г.Г.Шабунина, Н.П.Шапшева. КЭТФ (письма), 20, 191, 1974.
24. С.Д.Баторова. Автореферат канд. диссерт., МГУ, 1975.
25. К.П.Белов, Л.И.Королева, С.Д.Баторова. КЭТФ, 70, 141, 1976.
26. A. Yamae, K. Kasuya. J.Phys.Soc.Japan 25, 1025, 1968.
27. М.А.Кривоглаз, А.А.Трущенко. ФТТ, II, 3119, 1969.
28. Э.Л.Нагаев. УФН, 117, 437, 1975; Физика магнитных полупроводников, М., Наука, 1979.
29. Т.Г.Аминов, В.Г.Веселаго, Г.И.Виноградова, В.Т.Калинников, В.П.Утробин, Н.П.Шапшева. ФТТ, 16, 1673, 1974.
30. В.К.Чернов, В.Н.Бержанский. Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Тройные полупроводники и их применение", Кишинев, Штиинца, о. 91, 1979.
31. В.Н.Бержанский, В.К.Чернов. ФТТ, 22, 3379, 1980.
32. А.Г.Гуревич, А.И.Байрамов, Л.И.Эмирян, В.А.Капустин, Ю.М.Яковлев. Магнитные полупроводниковые шпинели типа $CdCr_2Se_4$. Кишинев, Штиинца, 1978.
33. Поляроны. Под ред. Ю.А.Фирова. М., Наука, 1975.
34. Н.Мотт, Э.Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, 1974.
35. H.W.Lehmann. Phys.Rev. 163, 488, 1967.
36. L.Treitinger, H.Pink, H.Gobel. J.Phys.Chem.Solids 39, 149, 1978.

37. Н.А.Дрокия, В.П.Кононов. VII Всесоюзная школа - семинар "Новые магнитные материалы для микроэлектроники", Тезисы, 204, Ашхабад, 1980.
38. В.И.Салыганов, Ю.Р.Шильников, Ю.М.Яковлев, В.Л.Федоров, М.А.Винник, Э.В.Рубальская. ФТТ, 16, 3174, 1974.
39. Л.Л.Голик, Л.Н.Новиков, В.А.Жегалина. Всесоюзная конференция "Тройные полупроводники и их применение", Тезисы докладов, Кишинев, Штиинца, с.61, 1979.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

1. Введение	3
2. СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОПРОВОДИМОСТИ	5
2.1. Спектральная зависимость фотопроводимости в $CdCr_2Se_4$ n и p-типа	5
2.2. Влияние катионного замещения на СФП	15
2.3. Эффект "гашения" ФП в $CdCr_2Se_4$	16
3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В $CdCr_2Se_4$	18
3.1. Импульсный метод измерения стационарной фотопроводимости	18
3.2. $CdCr_2Se_4$ n-типа	22
3.3. $CdCr_2Se_4$ p-типа	22
3.4. Подвижность носителей заряда в $CdCr_2Se_4$	26
4. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФП В $CdCr_2Se_4$	32
4.1. $CdCr_2Se_4$ p-типа	32
4.2. $CdCr_2Se_4$ n-типа	33
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ	35
ЛИТЕРАТУРА	36.