ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
"ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"
col diag nies ut
"Фізико-математичні науки"
Вип.660 № 660, (2009) с. 91–95

JOURNAL OF NATIONAL UNIVERSITY
"LVIVSKA POLITECHNIKA"
"Physical & mathematical sciences"
Vol.660 No 660, (2009) 91–95

ДРЕЙФОВА РУХЛИВІСТЬ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ ЙОДИСТОГО КАДМІЮ

М.М. Рудка

Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери 12, 79013, Львів, Україна

(Отримано 15 листопада 2009 р.)

Показано, що в провідності чистих монокристалів CdJ_2 вздовж головної кристалографічної осі C_6 нижче 140 К домінують електрони, а вище 150 К – дірки. Вище 250 К в процесах переносу заряду переважає іонна провідність, в якій до 320 К домінує рух катіонів по вакансіях металу з дрейфовою рухливістю близько $0,002$ см^2/(В·с). У фотопровідності кристалів CdJ_2 рухливішими за кімнатних температур є нерівноважні дірки із $\mu \cong 0,005$ см^2/(В·с). Вище за 350 К в іонній провідності домінує дрейф аніонів по вакансіях йоду.

Ключові слова: шаруваті кристали, провідність, іонна провідність, вольт-амперні характеристики, вакансії.

PACS: 72.40.+w

УДК: 537.311.322; 535.37

Вступ

У природі існує близько сотні шаруватих кристалів, серед яких матеріали класу $A^{II}B_2^{VII}$ розглядатися як квазідвомірні структури. Остання обставина зумовлює можливість достатньо легко впроваджувати (інтеркалювати) домішкові атоми у міжшаровий простір (ван-дер-ваальсові щілини). Своєю чергою явище інтеркаляції набуває особливої актуальності як спосіб формування наноструктур, а шаруваті кристали можуть слугувати для них своєрідним «контейнером».

Важливою особливістю шаруватих матеріалів є їхня значна дефектність. Вони мають велику кількість 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. 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 (зокрема, явища переносу заряду в цих широкозонних напівдіелектриках) багато невідомого. Серед причин тому – низька концентрація основних носіїв заряду в йодистому кадмію ($\sim 10^{10}$ 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) і вимагає застосування спеціальних підходів та методик.

Сьогодні в науковій літературі практично відсутні дані про параметри носіїв, що беруть участь у процесах переносу заряду в шаруватих кристалах галогенідів кадмію. Із наявних джерел (наприклад, [1, 7, 8]) 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 заряду вздовж головної кристалографічної осі шаруватих матеріалів є актуальною, а її вирішення дозволить краще розібратися в механізмах рекомбінаційних процесів у перспективному в практичному плані шаруватому CdJ_2, котрий є типовим представником сильно анізотропних середовищ.

Метою роботи, котра є частиною комплексного дослідження фізичних властивостей низькорозмірних матеріалів шаруватої структури, було встановлення природи, визначення знака та дрейфової рухливості носіїв заряду в шаруватих кристалах CdJ_2.

Методика експерименту

Для досліджень була використана зміннострумова методика [9–11] вимірювання вольт-амперних характеристик кристалів, яку можна застосувати для дослідження як поверхневої, так і об'ємної електропровідності. Суть запропонованої методики полягає у такому. На один із двох електродів (рис. 1), нанесених на досліджуваний кристал **К** у вибраній орієнтації, подавалася змінна синусоїдальна напруга від генератора **ГЗ** сигналів звукової частоти, а на іншо-

© М.М. Рудка, 2009

му електроді за допомогою чутливого електрометра реєструвався постійний сигнал.

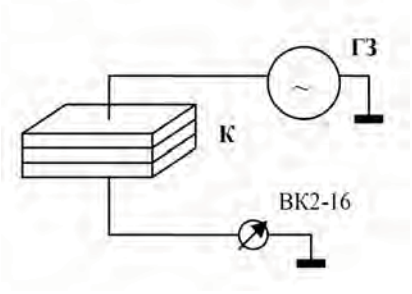

Рис. 1. Схема досліду: **К** – кристал, **ГЗ** – генератор електричних сигналів звукової частоти, ВК2-16 – електрометр

Збільшення величини прикладеної до зразка змінної напруги приводить до того, що рухливіші носії (електрони, дірки чи іони) за час, що не перевищує півперіоду змінного струму, під дією електричного поля відповідної полярності досягнуть протилежного електрода. У вимірювальному колі реєструється постійний струм. Для заданої міжелектродної відстані d, частоти f змінного струму та ефективного значення прикладеної змінної напруги $U_{еф}$ поява постійного струму визначається тільки рухливістю носіїв заряду. Оскільки для реєстрації постійного сигналу мінімальне зміщення носія заряду за півперіод повинно становити відстань, що дорівнює відстані d між електродами, то скористаємося таким співвідношенням, отриманим в [9]:

$$d = \int_0^{T/2} \mu \cdot \frac{U}{d} \cdot dt = \frac{\mu \cdot U_{еф} \cdot \sqrt{2}}{d} \cdot \int_0^{T/2} \sin\left(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t\right) \cdot dt = \frac{2 \cdot \mu \cdot U_{еф} \cdot \sqrt{2}}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot d}. \quad (1)$$

Звідси дрейфову рухливість носіїв можна розрахувати за формулою

$$\mu = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot f}{\sqrt{2} \cdot U_{еф}} \quad (2)$$

Вимірявши напругу $U_{еф}$, при якій на даній частоті f змінної напруги появляється постійний струм, за формулою (2) знаходили величину дрейфової рухливості μ носіїв заряду. За напрямом постійного струму визначали знак рухливіших 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 протилежного знака в наступний півперіод (за іншої полярності прикладеного електричного поля) також встигають подолати міжелектродну відстань. Сила постійного струму при цьому зменшується і за цим моментом визначають величину дрейфової рухливості менш рухливих носіїв заряду.

У цій роботі було досліджено рухливості носіїв заряду в чистих монокристалах CdJ_2, вирощених методом Бріджмена – Стокбаргера, а також в монокристалах йодистого кадмію з надлишком кадмію (до 0,2 мол.% Cd в шихті під час вирощування кристалів з розплаву). Зразки мали ідеальну плоскопаралельну будову розміром поверхні сколу близько 10х5 мм^2. Товщина зразків d становила величину від 0,40 мм до 0,58 мм. Омічні контакти зі срібної пасти розміщувалися на протилежних гранях кристала. Температурні вимірювання проводилися в діапазоні 80...600 К, а спектральні – в області 200 ...1200 нм. Величина змінної напруги, яка прикладалася до кристала, змінювалась в межах 0...300 В, а її частота – від 25 Гц до 1 кГц. Вимірювання проводились для неосвітленого та освітленого кристалу. Джерелом світла була ртутна лампа, з якої виділяли спектральну лінію $\lambda =$ 313 нм. Під дією такого світла в кристалах йодистого кадмію генеруються нерівноважні електрони та дірки в приповерхневій ділянці зразка.

З метою ідентифікації температурних областей, де є домінування у провідності кристалів носіїв певного знака, запропоновано модифікацію наведеної вище методики. Суть її полягає у вимірюванні сімейства температурних залежностей сили постійного струму I в кристалах CdJ_2 при фіксованих значеннях частоти f і величини змінної напруги U. За знаком сили постійного струму I в певній температурній області можна визначити природу рухливіших носіїв заряду в кристалі за даних температур.

Отримані результати та їх обговорення

В результаті досліджень встановлено, що для орієнтації напруженості $\vec{E}$ зовнішнього електричного поля вздовж головної кристалографічної осі C_6 напрямок постійного струму в чистих кристалах CdJ_2 (рис. 2, крива ***а***) за кімнатних температур свідчить про більшу рухливість позитивно заряджених носіїв (дірок чи катіонів Cd^+). Крім того, в проведеному експерименті за вказаних умов нам не вдалося зафіксувати сигнал і визначити величину рухливості μ негативно заряджених носіїв заряду (електронів чи іонів йоду J^-). Очевидно, що рухливість цих носіїв в кристалах CdJ_2 при кімнатній температурі значно менша за рухливість позитивно заряджених.

З метою порівняння виконані аналогічні до описаних вище експерименти на ізоструктурних до CdJ_2 шаруватих кристалах йодистого свинцю. Результати подані на рис. 3. Вони вказують на те, що при кімнатних температурах в кристалах йодистого свинцю, на відміну від йодистого кадмію, рухливішими є негативні заряди, що узгоджується з відомими [1, 3] результатами.

За літературними даними [1, 7, 8] шаруваті кристали йодистого свинцю, як і йодистого кадмію, володіють іонною провідністю з незначною електронною складовою. У галогенідах свинцю за кімнатних і вищих температур іонна провідність зумовлена дрейфом вакансій, оскільки в чистих кристалах домінують дефекти за Шотткі. Однак, якщо в $PbCl_2$ і $PbBr_2$ істотно рухливішими є вакансії галогену, то в PbJ_2 рухливими є як вакансії галогену, так і вакансії металу: при температурах нижче 523 К переважає провідність, зумовлена вакансіями йоду, а вище 543 К - вакансіями свинцю [7, 8]. Отже, ріст відношення (r_a/r_c) радіусів аніона та катіона кристалічної матриці вказує на ріст частки катіонної складової в їх іонній провідності. Якщо провести аналогію між особливостями іонної провідності ізоструктурних шаруватих кристалів галогенідів кадмію та свинцю, враховувати, 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 (2) величина рухливості μ становить $\sim 0,002$ см^2/(В·с).

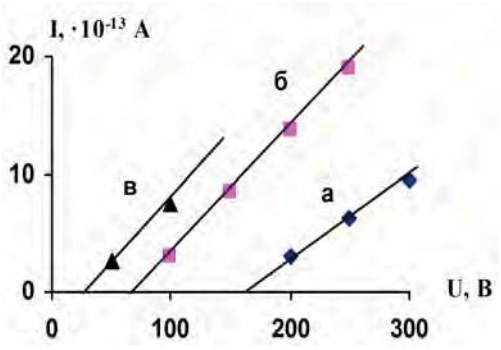

Рис. 2. ВАХ неосвітлених (а, в) та освітлених (б) кристалів CdJ_2 (а, б) товщиною 0,42 мм на частоті $f = 100$ Гц та кристалів CdJ_2 : Cd (в) товщиною 0,58 мм на частоті $f = 120$ Гц. Температура зразків $T = 290$ К

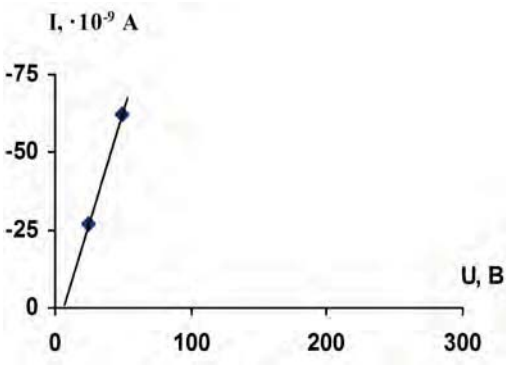

Рис. 3. ВАХ кристалів PbJ_2 на частоті f= 50 Гц. Відстань між контактами $d = 0,98$ мм. $T = 290$ К

Оскільки результати експериментів вказують на важливе значення в процесах переносу заряду в кристалах йодистого кадмію позитивно заряджених носіїв (серед можливих претендентів - катіони Cd^+), то були проведені аналогічні до вищезгаданих дослідження на монокристалах CdJ_2, вирощених методом Бріджмена – Стокбаргера, з надлишком кадмію. Для цього в ампулу з попередньо вирощеним чистим кристалом йодистого кадмію додатково вводилося до 0,2 мол.% кадмію та проводилася перекристалізація у вакуумі.

Результати експериментів, проведених на таких легованих зразках, показано на рис. 2, крива ***в***. Вони свідчать про зміщення порівняно з чистими кристалами прямої ВАХ та появу постійного струму при значно меншій напрузі змінного електричного поля, а розраховане значення дрейфової рухливості ($\mu \cong 0,05$ см^2/(В·с)) позитивних носіїв заряду вздовж головної кристалографічної осі більше ніж на порядок величини перевищує наведене вище відповідне значення для чистих кристалів йодистого кадмію. Оскільки в таких активованих кристалах найімовірнішим положенням надстехіометричного кадмію є міжвузля у ван-дер-ваальсових щілинах, то можна припустити, що встановлена величина μ характеризує дрейф в електричному полі саме міжвузлових іонів Cd_i^+. Знак і характер виміряних ВАХ (рис. 2, в) свідчать про більшу рухливість у вказаних зразках за кімнатних температур міжвузлових іонів металу.

З метою вивчення впливу неосновних носіїв заряду, генерованих міжзонним світлом, на провідність чистих кристалів CdJ_2 проведено дослідження вольтамперних характеристик при одночасній дії під час вимірювання змінного електричного поля та ультрафіолетового світла. Результати досліджень наведені на рис. 2, крива ***б***. Із них зрозуміло, що при опроміненні йодистого кадмію світлом, яке ефективно поглинається у приповерхневій ділянці кристала, за півперіод до протилежного електрода встигають продрейфувати нерівноважні дірки, розрахована рухливість яких становить величину порядка $0,005$ см^2/(В·с). Нерівноважні ж електрони при цих температурах є менш рухливими, що може бути зумовлено їх захопленням на глибокі пастки (наприклад, вакансії йоду).

Аналіз температурних залежностей величини сили постійного струму при фіксованій частоті та величині змінної напруги (типова експериментальна крива подана на рис. 4) дозволяє оцінити температурні області, в яких домінують в провідності носії заряду певного знака.

Як очевидно із представленої залежності, до температур менше 140 К в чистих монокристалах CdJ_2 незначна електропровідність вздовж головної кристалографічної осі зумовлена в основному електронами, а біля 140 К спостерігається зміна знака домінуючих у провідності носіїв і переважаючій вище 150 К діркової її складової. Вище від температури 250 К у провідності чистих шаруватих йодидів кадмію домі-

нує 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 носів заряду - вакансій йоду. Вище 350 К аніонна складова домінує у іонній провідності кристалів CdJ_2. Потрібно відзначити, що при цих температурах починає розрихлюватися кристалічна ґратка йодистого кадмію та стають ефективними процеси фотолізу із вивільненням з кристала йоду [1]. А тому, зміна знака провідності при цих температурах може бути зумовлена більшою рухливістю аніонних дефектів.

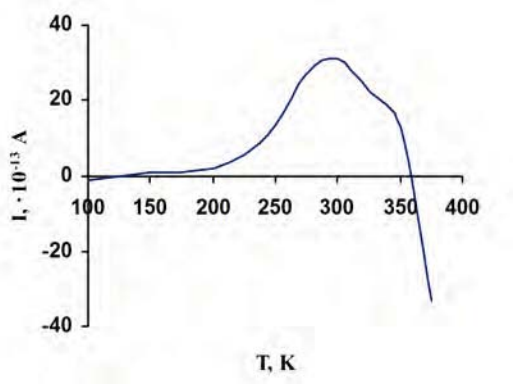

Рис. 4. Температурна залежність сили постійного струму I в кристалах CdJ_2 на частоті $f = 75$ Гц змінної синусоїдальної напруги з фіксованим ефективним значенням $U = 100$ В.
Товщина зразка $d = 0,42$ мм

Результати проведеного аналізу добре узгоджуються з даними досліджень як електричних, так і оптико-люмінесцентних, спектрально-кінетичних властивостей, даними термоактиваційної спектроскопії монокристалів йодистого кадмію [1,12-14], а також вони дають передумови для подальшого застосування запропонованих методик для дослідження процесів переносу заряду вздовж головної кристалографічної осі як галогенідів кадмію, так і інших широкозонних шаруватих матеріалів.

Висновки

Використана методика дозволила встановити, що у провідності вздовж головної кристалографічної осі чистих монокристалів CdJ_2 при кімнатних температурах домінують вакансії металу, рухливість яких становить величину близько $0,002$ см^2/(В·с). За цих же температур у міжзонній фотопровідності йодистого кадмію домінують нерівноважні дірки, рухливість яких становить близько $0,005$ см^2/(В·с). Міжвузлові іони кадмію володіють на порядок вищою рухливістю ($\mu \approx 0,05$ см^2/(В·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 знака. Застосування цього методу дало підстави стверджувати, що в іонній провідності чистих монокристалів CdJ_2 за температур $250 \ldots 320$ К рухливішими є вакансії кадмію, а вище 350 К – вакансії йоду.

Література

[1] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б. Лысковича. – Львов: Вища школа, 1982. – 148 с.

[2] *Довгий Я.О., Китык И.В.* Оптические функции и параметры энергетической зонной структуры кристаллов CdJ2 // УФЖ. – 1984. – Т. 29, № 6. – С. 884–887.

[3] Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. – К.: Наукова думка, 1986. – 256 с.

[4] Довгий Я.О., Підзирайло М.С., Брилинський М.І., Кудрявцев С.П. Спектри поглинання і оптичні переходи в монокристалах CdJ_2(4H) // УФЖ. – 1969. – Т.14, № 11. – С. 1805–1810.

[5] Rondo C.R., J.H. van der Meer, A.A. van Heuzen, Haas C. Photoluminescence and Thermoluminescence of 4H-CdJ2 // J. Sol. State Chem. – 1987. – **70**. № 1. – P. 3–11.

[6] Лыскович А.Б., Бондарь В.Д., Пастырский Я.А., Рудка Н.Н. Влияние примеси меди и фотолиза на оптические свойства кристаллов и пленок йодистого кадмия // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 2. – С. 662–663.

[7] Tubbs M.R. The optical properties and chemical decomposition of halides with layer structure I. // Phys. Stat. Sol. (b). – 1976. – V. 49. – P. 11-49.

[8] Zingras A.P., Simkovich G. Electrochemical Studies on Lead Iodide // J. Phys. Chem. Sol. – 1978. – **V. 39**, № 11. – P. 1225–1229.

[9] Loeb L.B. // Phys. Rev. – 1931. – **38**. – P. 549.

[10] Слободяник В.В., Файдаш А.Н. // УФЖ. – 1973. – **18**. – С. 1061.

[11] Костишин М.Т., Шарый В.М., Михайловская Е.И. // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематографии. – 1975. – **Т. 20**, № 2. – С. 129.

[12] Рудка М. Спектроскопія активованих міддю низько розмірних шаруватих кристалів йодистого кадмію // Вісн. Нац. ун-ту "Львівської політехніки". Фізико-математичні науки. – 2006. – № 566. – С. 97–102.

[13] Рудка Н.Н. Рекомбинационные процессы и фотохимические превращения в кристаллах иодистого кадмия, активированных медью. Автореф... канд. физ.-мат. наук. – Львов. – 1990. – 16 с.

[14] Рудка М. Прикраєва фотопровідність шаруватих кристалів йодистого кадмію // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Фізико-математичні науки. – 2009. – № 643. – С. 94–98.

DRIFT MOBILITY OF CHARGE CARRIER IN LAYERED IODIDE CADMIUM CRYSTALS

M.M. Rudka

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

Shown that the conductivity of pure single crystals CdJ_2 along the main crystallographic axis C_6 below 140 K is dominated by electrons, and above 150 K by holes. Above 250 K in the processes of charge transport is dominated ion conduction, in which up to 320 K is dominated by the movement of cation vacancies on the metal with a drift mobility of about 0.002 $cm^2/(V \cdot s)$. In photoconductivity CdJ_2 crystals at room temperature more moving is non-equilibrium holes with $\mu \cong 0.005$ $cm^2/(V \cdot s)$. Above 350 K in ion conduction is dominated by drift anion vacancies iodine.

Keywords: layered crystals, conductivity, ion conductivity, volt-ampere characteristics, vacancies.

PACS: 72.40.+w

УДК: 537.311.322; 535.37