УДК 539.194

© 2000р. С.А. Пирога

Волинський державний університет ім.Лесі Українки, Луцьк

МЕХАНІЗМ ПЕРЕЗАРЯДКИ МІДНИХ ЦЕНТРІВ У МОНОКРИСТАЛАХ CdJ_2, ЛЕГОВАНИХ CuJ

У спеціально нелегованих і легованих міддю монокристалах CdJ_2 методом ЕПР досліджено кінетику генерації Cu^{2+} центрів у процесі високотемпературного відпалу (T=420 К) у темноті й при освітленні в ділянці фундаментального поглинання. Виявлено кілька механізмів перезарядки домішкових центрів: захоплення дірок валентної зони; термічна іонізація Cu^{+}; великі граткові релаксації, які збуджуються реорієнтаційними коливаннями мідних центрів.

A mechanism of the thermally induced generation of the paramagnetic Cu^{2+} centers using the EPR technique was investigated. It was also found that the paramagnetic copper centers arise in the crystal as the result of the Cu^{1+}-V_J defect complexes dissociation. There are few mechanism of the copper center recharge: by a thermal ionization of the single-valent copper cations, by trapped a hole of VZ or by a large lattice vibration.

У сімействі шаруватих галогенідів довгий час не вдавалося зафіксувати перезарядку мідних центрів лише у кристалах CdJ_2 [1]. Щодо хлоридів і бромідів, то така перезарядка Cu^{+} Cu^{2+} можлива як оптично (опромінення кристала у ділянці фундаментального поглинання), так і внаслідок відпалу в атмосфері відповідного галогену при 500°С [2]. Зовсім недавно опубліковано результати перших вдалих спроб експериментального спостереження перезарядки парамагнітних центрів міді у монокристалах CdJ_2 [3]. Виявлено два кристалічно нееквівалентних парамагнітних центри міді і визначено їх g-фактори і параметри надтонкої структури. Йони Cu^{+} і Cu^{2+} заміщають йони Cd^{2+} в октаедричному оточенні, але механізм компенсації надлишкового заряду навколо Cu^{+} не обговорювався.

Мета цієї роботи – з'ясування механізмів перезарядки домішкових центрів Cu^{+} і способів компенсації надлишкового заряду навколо Cu^{+}. Для досягнення поставленої мети проведено дослідження ЕПР центрів Cu^{2+}, кінетики зміни концентрації центрів Cu^{2+} у процесі високотемпературного відпалу кристала і вплив освітлення у ділянці фундаментального поглинання на цей процес.

Досліджені кристали вирощували методом Бріджмена-Стокбаргера. Вихідні компоненти CdJ_2 і CuJ марки ЧДА попередньо очищалися спрямованою кристалізацією. Деталі технологічного процесу синтезу і вирощування монокристалів наведено у роботі [4]. Кінетика генерації центрів Cu^{2+} досліджувалася у такий спосіб: при температурі 293 К кристал опромінювався N_2-лазером протягом 12 хв (λ=331,1 нм, потужність P=30 мВт/см^2). Потім лазер виключали і проводили вимірювання спектра ЕПР при 293К. Далі температура кристала піднімалася до температури відпалу 420 К і стабілізувалася. Спектр ЕПР центрів Cu^{2+} фіксувався періодично. Періодичність вимірювання складала 2 хв. Вплив освітлення на кінетику генерації парамагнітних центрів проводився на тих самих зразках. Дослідження проводили так само, як і без освітлення, за винятком того, що протягом усього часу вимірювання кристал опромінювали N_2-лазером. Вимірювання виконано на ЕПР спектрометрі типу R-1307.

Кінетика генерації парамагнітних центрів Cu^{2+} при відпалі у темноті наведена на рис.1. У чистих монокристалах CdJ_2, де концентрація домішки міді за даними спектрального аналізу складає величину порядку 10-5%, сигнал ЕПР дуже слабкий (рис.1, крива 1). Після увімкнення освітлення величина сигналу зростає у 5,6 раз, але рівноважна концентрація парамагнітних центрів через 38 хвилин на світлі майже у 2 рази менша, ніж у темноті (рис.2). Для концентрації домішки 0,05 моль.% ця тенденція зберігається, хоча й у суттєво інших пропорціях (рис.2 крива 2). Отже, освітлення генерує парамагнітні центри, якщо їх концентрація незначна, але перешкоджає генерації, коли їх концентрація зросте. При концентрації 0,5 моль.% навіть у початковий момент сигнал ЕПР парамагнітних центрів Cu^{2+} при освітленні у 2,9 рази

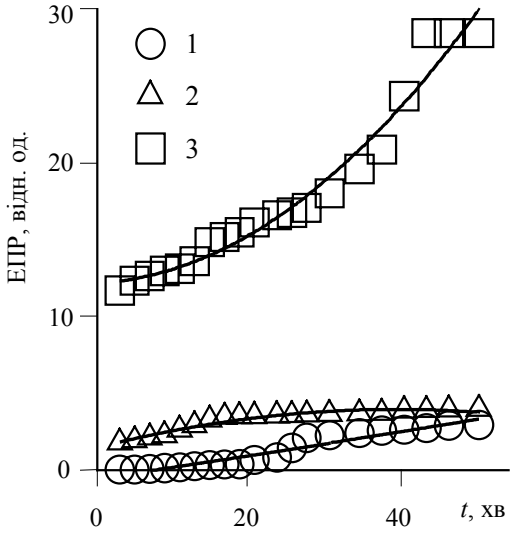

Рис.1. Кінетика термогенерації парамагнітних центрів міді у CdJ_2 при 420 К для чистих (1) і легованих міддю 0,05 (2) і 0,5 моль.% (3).

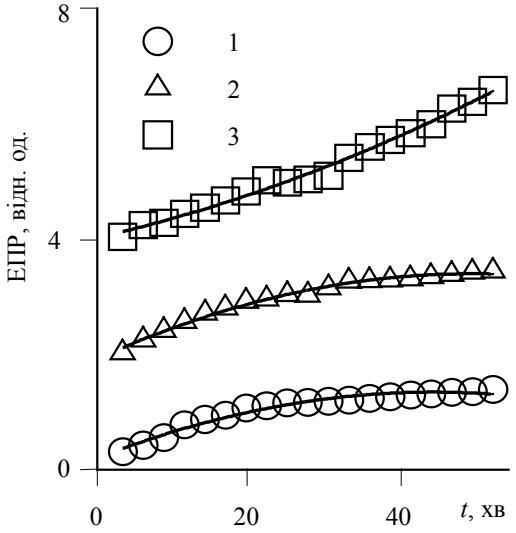

Рис.2. Вплив освітлення на кінетику термогенерації парамагнітних центрів міді у CdJ_2 при 420 К для чистих (1) і легованих міддю 0,05 (2) і 0,5 моль.% (3).

слабший, ніж у темноті. Стаціонарне значення на кінці у 3,1 рази менше при освітленні, ніж у темноті. Отже, зміни, які відбуваються при освітленні кристала світлом, суттєво залежать як від тривалості освітлення, так і від концентрації домішки. Однак у стані термодинамічної рівноваги освітлення лише зменшує концентрацію парамагнітних центрів міді.

Одержані результати дозволяють зробити висновок про те, що при легуванні CuJ кристалів CdJ_2 домішка міді входить у непарамагнітному стані у вигляді одновалентних іонів. Умова локальної електронейтральності кристала вимагає компенсації надлишкового заряду, що виникає у вузлі при заміщенні Cd^{2+} на Cu^{+}. Ця компенсація можлива лише за рахунок інших дефектів, що мають протилежний заряд. Отже, у монокристалах CdJ_2 з домішкою міді повинні виникати комплекси дефектів. Перезарядка центрів до Cu^{2+} призводить до послаблення взаємодії між складовими комплексу і стає можливим їх розпад. Продукти розпаду – парамагнітні центри Cu^{2+}, фіксуються при дослідженні ЕПР. Процес розпаду носить активаційний характер і тому швидкість розпаду залежатиме від температури, зростаючи із ростом останньої. Комплекси дефектів у CdJ_2, до складу яких входить мідь, що заміщує кадмій у регулярному вузлі кристалічної гратки, досліджувалися у роботах [5-7].

Виявлено кілька можливих механізмів перезарядки мідних центрів. Відповідно до результатів теоретичного розрахунку енергетичного спектру домішки міді [4], енергетичний рівень Cu^{+} розміщений на 0,95 еВ нижче від дна зони провідності. Тому при високих температурах, коли ймовірність термічного звільнення електрона з центра стає високою, відбувається перезарядка до Cu^{2+}. Роль цього механізму зростатиме при підвищенні температури відпалу. При освітленні кристала можливі два процеси. По-перше, поява нерівноважних дірок може збільшити їх концентрацію на мідних центрах комплексів, внаслідок чого зросте швидкість розпаду останніх, по-друге, парамагнітні центри (продукти розпаду асоціатів) можуть перезарядитися, захопивши нерівноважні електрони зони провідності. Виникає їх кулонівська взаємодія з протилежно зарядженими дефектами, яка веде до утворення комплексів. Котрий із зазначених процесів переважатиме, буде залежати від співвідношення концентрації асоціатів і парамагнітних центрів, що, в свою чергу, визначатиметься концентрацією домішки міді у кристалі, положенням квазірівня Фермі при освітленні і температурою. Оскільки кінетика генерації парамагнітних центрів досліджувалася при постійній температурі 420 К, все визначатиметься концентрацією домішки і положенням квазірівня Фермі.

Кожна з експериментальних кривих на рис.2 може служити доказом того, що у спеціально нелегованих і легованих міддю кристалах CdJ_2 мають місце обидва вищеназвані процеси. При невеликих концентраціях домішки міді (рис.2, криві 1,2) освітлення прискорює перезарядку мідних центрів у комплексі внаслідок захоплення ними нерівноважних дірок. Саме цим і пояснюється відносне зростання швидкості генерації парамагнітних центрів Cu^{2+} при включенні освітлення. Однак внаслідок зростання концентрації

парамагнітних центрів дедалі більшу роль починає відігравати зворотний процес – перезарядка парамагнітних центрів внаслідок захоплення ними нерівноважних електронів і їх асоціація у комплекси. При деякому співвідношенні між концентрацією комплексів і продуктів їх розпаду настає рівновага. Рівновага встановлюється при меншій концентрації парамагнітних центрів, ніж у темноті, як можна бачити із рис.1, 2. Отже, мідні центри ефективно обмінюються носіями з обох дозволених зон, що, на нашу думку, є доказом того, що у монокристалах CdJ_2 мідні центри є центрами рекомбінації. Це підтверджує раніше зроблений висновок про рекомбінаційну природу домішкових центрів міді [6].

Для концентрації домішки міді 0,5 моль.% процес асоціації продуктів розпаду переважає процес розпаду комплексів протягом усього часу спостереження (рис.1,2, крива 3). Отже, ефективно відбувається перезарядка парамагнітних центрів у результаті захоплення ними нерівноважних електронів зони провідності і утворення комплексів з іншими дефектами. З другого боку, прискорення розпаду комплексів через перезарядку мідних центрів у результаті захоплення дірок валентної зони, очевидно, не має місця, або цей процес малоефективний. Причину цього легко зрозуміти, якщо прийняти до уваги два факти: по-перше, парамагнітні центри міді є рекомбінаційними центрами, як показано вище, по-друге, вони найефективніші центри рекомбінації, тобто ефективність рекомбінації через центри Cu^{2+} суттєво перевищує ефективність захоплення дірок або їх рекомбінації через інші центри [7]. Рекомбінаційний потік через них зменшує концентрацію дірок у валентній зоні настільки, що суттєво зменшується ефективність їх захоплення на центри Cu^{+}, які входять до складу комплексів.

Криві кінетики вказують на певну особливість процесу генерації парамагнітних центрів як в залежності від концентрації введеної у кристал Cu, так і від освітлення. Для концентрації домішки міді у кристалі 0,5 моль.% (у темноті) швидкість генерації парамагнітних центрів визначається їх концентрацією, тобто носить лавиноподібний характер. Горизонтальна ділянка на кривій кінетики (рис.1, крива 3) є свідченням того, що вся введена у кристал мідь знаходиться у парамагнітному стані. Такий характер кінетики, очевидно, є результатом далекодіючої взаємодії домішкових центрів міді, оскільки при цій концентрації домішки відстань між домішковими центрами згідно з оцінками дорівнює 4,6 нм, а отже їх безпосередня взаємодія малоімовірна. Ось чому така взаємодія можлива лише за посередністю кристалічної гратки. Тому мікроскопічні механізми, що викликають далекодіючу взаємодію парамагнітних центрів міді, можуть бути з'ясовані лише після детального вивчення фононного спектра як нелегованих, так і легованих міддю кристалів.

Однак і без детального дослідження фононного спектра можна висловити певні міркування щодо механізмів такої взаємодії. Як відомо [6], у зарядовому стані Cu^{2+} можливі принаймні два еквівалентних положення рівноваги, між якими здійснюються переходи як внаслідок термічної активації через бар'єр (температура вище 243 К), так і за механізмом Бургуена при циклічній перезарядці мідних центрів. Коливання домішки Cu^{2+}, що здійснюються з частотою реорієнтації, супроводжуються великими гратковими релаксаціями [7] і при достатній концентрації домішкових центрів стимулюють перехід у парамагнітний стан міді у комплексах або у результаті зміни їх кристалічного оточення, або через пониження енергетичного бар'єра іонізації рівнів Cu^{+}. Очевидно, що відносна роль цього ефекту визначатиметься концентрацією парамагнітніх центрів міді – центрів збудження фононної підсистеми кристала.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бондарь В.Д. Грудзинский А.С., Зарицкий И.М., Колесник С.П.* Электронный парамагнитный резонанс, параметры и структура центров в кристаллах CdJ_2 с примесями меди и европия // ФТТ. - 1995. - **37**, №1. - С.101-106.
2. *.Ken-ichi Kan'no, Shan-ichi Naoe, Seiji Mucai, Yoshio Nakai* Optical absorbtion of Cu-zenter in $CdCl_2$ and $CdBr_2$ single crystals // Solid State Commun. - 1973. - **13**. - P.1325-1328.
3. *Пирога С.А.* Електронний парамагнітний резонанс мідних центрів в монокристалах CdJ_2 // Науковий вісник Волинського ун-ту. - 1998. - №6. - С.168-171.
4. *Пирога С.А., Олексеюк И.Д., Китык И.В.* Энергетический спектр примеси меди в монокристаллах CdJ_2 // Изв. АН СССР: сер. Неорганические материалы. - 1990. - **25**, №2. - С.393-396.
5. *Пирога С.А., Олексеюк И.Д.* Оже-взаимодействие глубоких центров в монокристаллах CdJ_2 // Изв. АН СССР: сер. Неорганические материалы. - 1989. - **24**, №2. - С.254-257.
6. *Пирога С.А., Олексеюк І.Д.* Експериментальне спостереження радіаційно-стимульованої поляризації в монокристалах CdJ_2 // Функціональні матеріали. -1997. - **4**, №1. - С.31-34.
7. *Пирога С.А., Олексеюк І.Д.* Про механізм домішкової індукованої фотопровідності в монокристалах CdJ_2 // УФЖ. - 1997. - **42**, №4. - С.472-474.