

**ЛЬВОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. ИВАНА ФРАНКО**

**На правах рукописи**

**МАТВИШИН  
Игорь Михайлович**

**ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ГАЛОГЕНИДАХ  
КАДМИЯ И СВИНЦА**

**01.04.87 - физика твердого тела**

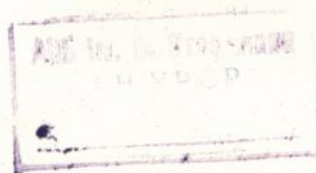
**А в т о р е ф е р а т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Львов - 1992**

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00816281 (Q)



ЛЬВОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. ИВАНА ФРАНКО

На правах рукописи

МАТЕМИШИН

Игорь Михайлович

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ГАЛОГЕНИДАХ  
КАДМИЯ И СВИНЦА

01.04.07 - физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре общей физики Львовского государственного университета им. Ивана Франко.

Научные руководители - доктор физико-математических наук, профессор ЛЫСКОВИЧ А.Б., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник БОНДАРЬ В.Д.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИФ АН Украины БЛОНСКИЙ И.В., кандидат физико-математических наук, доцент САБЧИН В.П.

Ведущая организация - Ужгородский государственный университет, г. Ужгород.

Защита состоится "2" февре 1992 г. в "15" часов на заседании специализированного Совета Д 068.26.05 при Львовском государственном университете по адресу: 290005, г. Львов, ул. Ломоносова, 8а.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Львовского государственного университета им. И.Франко (г. Львов, ул. Драгоманова, 5).

Автореферат разослан "29" ноября 1992 г.

Ученый секретарь,  
специализированного совета  
доктор физ.-мат. наук

И.И.ПОЛОБИНКО

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Взаимодействие электромагнитного излучения с кристаллическими структурами составляет одну из важнейших проблем физики твердого тела. Особый интерес в этой области исследований занимают физические явления, связанные с неравновесным состоянием электронной подсистемы. В данном случае, в первую очередь, имеются в виду процессы возникновения фото-э.д.с. при отсутствии внешних электрических полей - фотовольтаические (ФВ) эффекты.

Важным из этого класса эффектов является фотогольваннический (ФГ) эффект - возникновение э.д.с. в кристаллах под действием однородного облучения, связанный с тем, что в неравновесных условиях при оптическом возбуждении возможно возникновение электрических напряжений иной природы. Эти напряжения обусловлены отсутствием у среды центра симметрии /1/, а также наличием структурных ориентированных макронеоднородностей - анизотропии и микронеоднородностей - локальных дефектов /2/.

Актуальность исследований ФГ эффектов связана со значительным интересом как для физики твердого тела, так и для понимания особенностей механизмов переноса заряда в средах без центра симметрии, а также перспективностью практического применения эффекта.

Изучение свойств слоистых кристаллов нитридов кадмия и свинца, которые являются нецентросимметричными и характеризуются резко анизотропными свойствами вследствие отличия в природе химических связей в различных кристаллографических направлениях, в аспекте выявления в них ФВ и ФГ эффектов имеет свои преимущества. Это обусловлено тем, что слоистые кристаллы хорошие модели двумерных структур, свойства их могут меняться вследствие интеркаляции, а также возможностью использования их в качестве элементов памяти, анализаторов поляризованного света и материалов для регистрации ионизирующих излучений.

Цель и задачи исследований. Цель настоящей работы заключается в изучении механизмов возникновения ФВ и ФГ

эффектов в кристаллах иодидов кадмия и свинца в зависимости от ориентации образцов, температуры, примесного состава, окружающей газовой среды и возможности практического применения исследованных процессов в данных материалах.

В процессе выполнения работы решались следующие основные задачи:

- выращивание кристаллов и изготовление ориентированных образцов;

- исследование возникновения фотонапряжения (ФН) в поперечном режиме (поток квантов и межэлектродный промежуток перпендикулярны) при облучении кристаллов иодидов кадмия и свинца электромагнитным излучением разной энергии;

- исследование временных, поляризационных, температурных зависимостей ФН кристаллов  $CdI_2$  и  $PbI_2$ ;

- исследование влияния активирующих примесей и газовой среды на характеристики ФН, возникающего в образцах при облучении.

Научная новизна. Результаты работы дали возможность впервые:

- выявить и исследовать поперечные ФВ и ФГ эффекты в кристаллах  $CdI_2$  и  $PbI_2$ ;

- показать, что рентгеновское облучение  $45^\circ$  срезов кристаллов  $CdI_2$  приводит к возникновению поперечного фотонапряжения (ПФН), обусловленного совместным действием демберовского и фотогальванического механизмов, а для аналогичных срезов  $PbI_2$  доминирующим механизмом является демберовский;

- исследовать спектральные области проявления поперечного демберовского механизма образования ФВ эффекта и эффектов, обусловленных ФГ механизмами в кристаллах иодидов кадмия и свинца, выявить циркулярный ФГ эффект в кристаллах  $CdI_2$ ;

- установить влияние примесей в  $CdI_2$  на спектральное распределение ФН;

- изучить характер поведения величины и знака ПФН, возникающего при облучении рентгеновскими квантами крис-

таллов, находящихся в различных газовых средах;

- выявить связь знакопеременного характера кинетики ПФН при возбуждении кристаллов  $CdI_2$  светом из области объемного поглощения с плотностью дефектов в образцах.

Практическая ценность. На основе обнаруженных в ходе исследований особенностей механизмов генерации ФН создан детектор ионизирующего излучения, который характеризуется линейностью в диапазоне мощности доз от 0 до 1000 Р/мин, высокой чувствительностью ( $\sim 10^{-3}$  Р/В). Получено авторское свидетельство - "Детектор ионизирующего излучения" (АС № 1387680).

Выявленное в кристалле галогенида металла явление координатной чувствительности, которое обусловлено поперечной ФГ э.д.с., позволило создать координатно-чувствительный приемник излучения, работающий на ФГ эффекте, и получено решение на выдачу патента по заявке № 4483689/25.

Показана возможность использования кристаллов слоистой структуры для анализа газов (заявка № 4712710/25).

Защищаемые положения:

1. В кристаллах  $CdI_2$  и  $PbI_2$  при облучении их электромагнитными квантами различной энергии возникает ПФН, обусловленное поперечной э.д.с. Дембера (ПЭД) и ФГ эффектом. ПЭД связана с возникновением электрического поля, поперечного градиенту концентрации носителей заряда при облучении анизотропного слоистого кристалла сильно поглощаемым светом, вырезанного под углом к кристаллографической оси  $C_6$ . Природа ФГ эффекта обусловлена нецентросимметричностью кристаллов, существованием выделенных направлений - ось  $C_6$  и перпендикулярные ей плоскости спайности, а также ориентированных дислокаций.

2. Позиционная чувствительность кристаллов иодидов кадмия и свинца обусловлена действием реактивного механизма возникновения фотогальванического напряжения.

3. В случае облучения кристаллов иодистого кадмия светом из области фундаментального поглощения вдоль плоскостей спайности наблюдается циркулярный фотогальванический эффект.

4. Энергетически спектр возбуждения ФГ напряжения в изучаемых кристаллах находится в длинноволновой области максимальной генерации концентрации носителей заряда, а поперечного эффекта Дембера - в области фундаментального поглощения кристаллов и соответствует максимальному градиенту концентрации носителей заряда.

5. Механизмы возникновения ПФН связаны с зонной структурой кристаллов: в непрямозонном  $CdI_2$  возбуждается ПЭД и ФГ э.д.с., в прямозонном  $PbI_2$  - преимущественно ПЭД.

6. Активация кристаллов  $CdI_2$  обуславливает изменение спектра и знака ПФН вследствие образования примесных ФГ-центров.

7. В облученных рентгеновскими лучами кристаллах  $CdI_2$  и  $PbI_2$ , находящихся в газовой среде, возникает ПФН, величина, знак и экстремальные точки кинетики которого определяются радиусом, атомным весом газа, создающих при этом фотогальванические центры.

Апробация работы. Наиболее важные результаты работы докладывались на XII Всесоюзной конференции по физике полупроводников (Киев, 1990 г.); I и II Республиканских конференциях "Физика твердого тела и новые области ее применения" (Караганда, 1986, 1990 г.г.); II, III, IV конференциях молодых ученых по проблеме "Физика твердого тела" (Львов, 1986, 1988, 1990 г.г.); ежегодных научных конференциях Львовского государственного университета, посвященных итогам научно-исследовательской работы. По материалам диссертации опубликовано 8 статей в научных журналах и сборниках, а также получено авторское свидетельство и решение на выдачу патента по заявке.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Содержание работы изложено на 189 страницах, в том числе 147 страниц основного текста, 73 рисунков. Библиография включает 160 наименований.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается состояние вопроса к началу исследований, сформулирована цель диссертационной работы и определены объект и методы исследования.

В первой главе рассмотрено взаимодействие излучения с локальными неоднородностями в кристаллах при отсутствии внешних электрического и магнитного полей. Вследствие возбуждения таких структур светом из области собственного либо примесного поглощения, возникает ФГ напряжение и ПЭД /1-3/. Поперечное демберовское фотонапряжение возникает в результате того, что при облучении анизотропных кристаллов светом из области фундаментального поглощения тензор подвижности находится под углом к направлению градиента концентрации носителей заряда. Анализ физико-химических свойств кристаллов нитридов кадмия и свинца показал, что указанные объекты, имея слоистую структуру, характеризуются резко выраженной анизотропией решетки, оптического поглощения и электропроводности /4/. Именно это и обуславливает возможность возникновения эффектов, связанных с особенностями распространения возбуждения и диффузии фотогенерированных носителей заряда в различных направлениях относительно оптической оси кристаллов. Проведен анализ основных свойств ФГ: кристаллической симметрии, ориентационных, поляризационных, температурных зависимостей, спектральных характеристик. Рассмотрены механизмы возникновения ФГ э.д.с. связанные с асимметрией процессов генерации, рассеяния, ионизации, рекомбинации, взаимодействия носителей заряда с фотонами, фононами, дислокациями и примесями в кристаллах без центра симметрии.

Вторая глава посвящена описанию методики выращивания и подготовки образцов для исследований, а также экспериментальных методов измерения ФН. Кристаллы  $CdI_2$  и  $PbI_2$  выращивались методом Брайджмена-Стокбаргера и имели, соответственно, 4Н- и 2Н-политипные модификации. Из кристаллов вырезались образцы в форме параллелепипедов таким образом, что облучаемая поверхность составляет с кристалло-

графической осью  $C_6$ , направленной по нормали к плоскостям спайности кристалла, углы  $\varphi$  от  $0^\circ$  до  $90^\circ$ , а электроды нанесены на боковые грани параллелепипеда, перпендикулярные облучаемой поверхности и образующие с осью  $C_6$  угол  $90^\circ - \varphi$ . Для измерения ПЭД и ФГ э.д.с. использовался электрометрический метод в режимах  $U_{xx}$  и  $J_{kz}$ . С целью идентификации составляющих ФГ эффекта эксперименты проводились при возбуждении кристаллов линейно- и циркулярно-поляризованным светом. Источниками когерентного монохроматического излучения служили лазеры с  $\lambda_2 = 325$  нм (3,8 эВ) (область прямых зона-зонных переходов в  $CdI_2$ ),  $\lambda_3 = 440$  нм (2,8 эВ) (область фундаментального поглощения в  $PbI_2$ ). Образцы с нанесенными омическими контактами помещались в криостате, где проводились измерения как в вакууме, так и в газовой среде в температурном диапазоне 80-300 К. Спектры возбуждения ФН, нормированные на одинаковое число квантов с учетом кинетики процесса релаксации, регистрировались с энергетическим разрешением  $\sim 10^{-3}$  эВ/мм при помощи электрометров типа БК-2-16, Б7-30. Образцы возбуждались рентгеновским и оптическим монохроматическим излучением, светом лазеров различной энергии. Интенсивность возбуждающего облучения изменялась в пределах двух порядков с использованием ослабляющих фильтров.

В третьей главе приведены результаты изучения механизмов возникновения ПФН при рентгеновском возбуждении. При облучении образцов  $Cu K_\alpha$ -излучением установлено действие двух механизмов генерации ПФН. Для исследованных разных ориентаций кристаллов наблюдалось линейно увеличивающееся с мощностью дозы облучения поперечное ФН. Установлено, что в общем случае возникновение ПФН возможно в результате нескольких причин. ПФН может быть обусловлено ФГ эффектом, характерным для кристаллов без центра симметрии либо содержащих дислокации, а также поперечным демберовским механизмом.

Для кристаллов  $CdI_2$ ,  $PbI_2$  в ориентации  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  наблюдается э.д.с., которая обусловлена ФГ эффектом. ПЭД

в этом случае не наблюдается, поскольку главные направления тензоров подвижности носителей заряда в облучаемой плоскости совпадают с кристаллографическими осями.

Так как в кристаллах  $CdI_2$  наблюдаются краевые и винтовые дислокации, то этот фактор может влиять на формирование ФГ э.д.с. Учитывая, что краевые дислокации ориентированы вдоль слоев кристалла со слоистой структурой, а оси винтовых дислокаций направлены перпендикулярно слоям, следует предположить, что в процессе возбуждения рентгеновскими квантами происходит асимметричное рассеяние носителей заряда на ориентированных дислокациях, для деформационного потенциала которых характерно отсутствие аксиальной симметрии. В результате этого возникает анизотропное распределение носителей заряда, что в значительной мере определяет возникновение ФГ э.д.с. в кристаллах  $CdI_2$  и  $PbI_2$ .

Для  $45^\circ$  срезов кристаллов  $CdI_2$  и  $PbI_2$  величина ПФН зависит от направления возбуждения кристалла рентгеновским излучением: с фронтальной или противоположной стороны. Величина ПФН в этом случае изменяется в несколько раз. Характерным признаком ПЭД является изменение знака ее при переносе облучения с фронтальной поверхности кристалла на тыльную, поскольку в кристаллах, вырезанных под углом к кристаллографическим осям, главные направления тензоров подвижности не совпадают с ними в плоскости облучения, а демберовское поле направлено под углом к градиенту концентрации носителей заряда. При облучении такого образца электроны и дырки, диффундируя вглубь кристалла, отклоняются в стороны своих максимальных подвижностей, и, вследствие чего, результирующее поле имеет противоположное направление при попередном возбуждении симметричных поверхностей. В кристаллах  $CdI_2$  не наблюдается изменение знака, а лишь уменьшение величины ПФН. Из этого следует, что в кристаллах  $CdI_2$  на ПЭД накладывается э.д.с. другой природы. С помощью графического анализа установлено, что ПФН для  $45^\circ$  среза представляет собой сумму двух слагаемых, одна из которых постоянна и не зависит от на-

правления облучения. Это указывает на то, что постоянная составляющая имеет ту же природу, что и в  $0^\circ$  и  $90^\circ$  срезах и является фотогальванической э.д.с. Для  $45^\circ$  срезов кристаллов  $PbI_2$  характерно изменение знака ПФН при поочередном облучении фронтальной и тыльной сторон образца, что является существенным признаком ПЭД. В то же время с изменением направления возбуждения кривые дозовых зависимостей э.д.с. не повторяются с зеркальным подобием, что связано с незначительным вкладом ФГ э.д.с. в ПФН для кристаллов  $PbI_2$ , по сравнению с  $CdI_2$ . Такой результат может быть обусловлен, в первую очередь, отличием зонной структуры прямозонного  $PbI_2$  и непрямозонного  $CdI_2$ .

С целью выявления влияния неоднородностей кристаллов  $CdI_2$ ,  $PbI_2$  либо контактов на распределение ПФН при облучении образцов исследовались координатные зависимости возникающей э.д.с. Величина ПФН в образцах определялась в различных его точках. Для этого кристаллы облучались рентгеновским зондом на разных расстояниях от контактов. Распределение ФН по образцу, в общем случае, имело синусоидальный, симметричный характер. Для  $CdI_2$  максимального значения ПФН достигало в области, равноудаленной от электродов, а для  $PbI_2$  — у электродов. Выявленная позиционная чувствительность в кристаллах  $CdI_2$  достигается за счет того, что генерированные узким зондом носители свободно разлетаются в противоположные стороны. При этом, неравновесные носители, генерированные ближе к краю образца, разлетаются асимметрично, что обусловлено возникновением реактивной ФГ э.д.с., поскольку носители заряда, отражаясь от края образца создают повышенную концентрацию в центре кристалла. Для  $PbI_2$  характер координатной зависимости ПФН обусловлен преобладающим действием поперечного демберовского механизма возникновения э.д.с.

В четвертой главе с целью разделения энергетических областей проявления различных механизмов генерации ПФН исследованы поляризационные и спектральные зависимости э.д.с. В процессе экспериментов обращено внимание на вид временной зависимости ПФН, которое при облучении

кристаллов  $CdI_2$  может изменять знак, т.е. наблюдается осциллирующий характер явления, после чего устанавливается стационарное значение э.д.с. Такие осцилляции могли бы быть связаны с автоволновым процессом рассеяния света в кристалле либо с неравномерностью теплового поля в нем. Однако указанные эффекты в этом случае не проявляются, так как характеристикам автоволн рассеивания присуща сильная частотная зависимость, а период осцилляций зависит от интенсивности возбуждения, чего не наблюдалось в эксперименте. Еще одним возможным механизмом таких осцилляций может быть перезарядка объемных центров прилипания, которые содержатся в слоистых кристаллах. Действительно, для недеформированных образцов  $CdI_2$  при возбуждении их линейно-поляризованным светом из области объемного поглощения (лазер ЛГ-70,  $\lambda_g = 440$  нм) наблюдается переходный характер кинетики ПФН - следует "вспышка" положительного знака с переходом на стационарное отрицательное значение. В механически деформированных образцах возникает "вспышка" отрицательного знака с выходом на стационарное положительное значение ПФН. В темноте зарядовое состояние дефектов не изменяется, что ведет к сохранению вида кинетики ПФН при облучении образцов спустя 20-30 часов после деформации. Повторные деформации приводят к увеличению стационарного значения ПФН. При дальнейших возбуждениях образца наблюдается периодическое изменение знака ПФН, связанное с перезарядкой центров прилипания. Характер кинетики ПФН для недеформированного кристалла объясняется захватом освобожденных носителей на незаполненные уровни прилипания. При механической деформации увеличивается концентрация линейных дефектов, в частности, краевых дислокаций, усиливается длинноволновое (непосредственно за краем собственного) поглощение, чем обуславливается увеличение стационарного значения ПФН.

Облучение прямых срезов ( $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ) кристаллов родимого кадмия линейно-поляризованным светом (лазер ЛГН-504,  $\lambda_g = 325$  нм), который поглощается в приповерхностной области, приводит к генерации стационарного ПФН. Возникновение э.д.с. для  $0^\circ$  срезов может быть вызвано анизотро-

пией в распределении по импульсам носителей заряда в поле линейно-поляризованной световой волны. Механизм возникновения ПФН для  $90^\circ$  срезов кристаллов объясняется рассеиванием носителей заряда вследствие большой концентрации поверхностных дефектов. Зависимости между величиной ПФН и направлением поляризации света для приведенных ориентаций кристаллов не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии линейного ФТ эффекта при возбуждении образцов в указанной области спектра.

Облучение прямых срезов кристаллов  $PbI_2$  квантами, с энергией которых соответствует прямым зона-зонным переходам (лазерное возбуждение  $\lambda_g = 440$  нм) приводит к возникновению ПФН, которое после вспышки э.д.с. при непрерывном лазерном облучении быстро угасает. При выключении возбуждения наблюдается ПФН противоположного знака, что свидетельствует о процессе деполяризации. Для  $45^\circ$  срезов кристаллов  $CdI_2$  и  $PbI_2$  кинетика ПФН при лазерном возбуждении светом из области зона-зонных переходов характеризуется изменением знака при изменении облучаемой поверхности образца на симметричную ей, что обусловлено влиянием ПЭД.

С целью установления влияния объемных дефектов на процессы возникновения ПФН исследовалось одновременное действие светового возбуждения из области фундаментального и примесного поглощения. Обнаружено уменьшение (гашение) ФН для  $45^\circ$  срезов  $CdI_2$  и  $PbI_2$  при дополнительной подсветке с энергией меньшей ширины запрещенной зоны (2,8 эВ для  $CdI_2$  и 1,9 эВ для  $PbI_2$ ), что можно объяснить следующим образом. Генерированная э.д.с. в этом случае обусловлена, в основном, ПЭД, и описывается формулой:  $E_D = -\frac{kT}{e^2} \alpha \frac{\rho(0) - \rho(d)}{\rho(0) \rho(d)}$ , где  $\rho(0)$  и  $\rho(d)$  - поверхностная и объемная концентрации носителей заряда /3/. В результате роста объемной концентрации носителей заряда  $\rho(d)$  за счет подсветки из области примесного поглощения  $E_d$  уменьшается. Эти объемные дефекты, по-видимому, имеют ту же природу, что и в случае исследований по деформации образцов  $CdI_2$ .

Таким образом, подсветка из области примесного поглощения приводит к уменьшению ПЭД, что ведет к нарушению су-

существующего градиента концентрации носителей заряда  $n$ , как результат, к уменьшению ПФН.

При возбуждении нецентросимметричных кристаллов  $CdI_2$  циркулярно-поляризованным лазерным излучением величина ФН зависит от степени циркулярной поляризации света  $P = \sin 2\theta$ , где  $\theta$  — угол между оптической осью четвертьволновой слюдяной пластинки и плоскостью поляризации лазерного излучения ( $\lambda_0 = 325$  нм). Облучение кристаллов  $CdI_2$  вдоль плоскостей спайности приводит к возникновению ФН в направлении, перпендикулярном кристаллографической оси  $C_6$ . Э.д.с. кристалла иодида кадмия, измеренная в такой ориентации имеет вид периодической зависимости от степени циркулярной поляризации с периодом  $(\frac{\pi}{4} + 90^\circ)$  и изменяется по закону  $U = U_c + U_0 \sin 2\theta$ . Из вида этой экспериментально установленной зависимости следует, что наряду с ФН, связанным с циркулярным ФГ эффектом, существует  $U_c$ , независимое от степени циркулярной поляризации. Измерения ФН при неизменной степени циркулярной поляризации при вращении кристалла в плоскости, перпендикулярной падающему излучению, показали линейный характер этой зависимости. Предполагаем, что это ФН связано с постоянной составляющей  $U_c$  фотогальванической э.д.с., обусловленной процессами поверхностной рекомбинации.

Проведенное детальное исследование спектральных областей генерации ПЭД и ФГ эффекта. Прямые срезы кристаллов  $CdI_2$  и  $PbI_2$  характеризуются выраженными максимумами ПФН соответственно в областях 385 - 390 нм и 540 нм, которые хорошо совпадают с краем собственного поглощения и положениями максимумов фотопроводимости (ФП) при комнатной температуре. Спектральная зависимость ПФН для  $45^\circ$  среза  $CdI_2$  характеризуется двумя областями. Фото-э.д.с., генерируемая в энергетическом интервале 320-370 нм, определяется максимальным градиентом концентрации носителей заряда. Эта э.д.с. изменяет знак при изменении направления облучения и обусловлена ПЭД. Наблюдаемая поперечная фото-э.д.с. в длинноволновой области спектра, с максимумом при

385 нм, проявляется в кристаллах  $CdI_2$  независимо от их ориентации и обусловлена ФГ эффектом. ФГ э.д.с. в этом случае для непрямоугольного  $CdI_2$  обусловлена асимметрией взаимодействия генерированных носителей заряда с фононами.

При исследовании спектральных характеристик ПФН  $0^\circ$  срезов кристаллов водистого кадмия наряду с максимумом, связанным с прямыми зона-зонами переходами  $CdI_2$  (385 нм) при 295 К, выявлены дополнительные (высокоэнергетическую,  $\lambda < 385$  нм и низкоэнергетическую,  $\lambda > 385$  нм) э.д.с. различного знака. Природа их установлена при изучении энергетического спектра возбуждения ПФН в зависимости от соотношения скоростей поверхностной рекомбинации на облучаемой и противоположной сторонах кристалла, что обусловлено аномальным эффектом Дембера [3]. Эксперименты проводились в такой ориентации образцов, при которой облучаемой поверхностью является плоскость естественного скола, а тыльная - шлифованная, с большей скоростью поверхностной рекомбинации. При возбуждении кристаллов в фундаментальной области, где свет сильно поглощается, возникает градиент концентрации носителей заряда, направленный к тыльной стороне. В то же время облучение образцов  $CdI_2$  в области объемного поглощения приводит к увеличению поглощения света и усилению генерации неравновесных носителей со стороны шлифованной поверхности. Это ведет к изменению направления градиента концентрации носителей заряда, чем и объясняется различие знаков ПФН в "длинноволновой" и "коротковолновой" областях спектра.

Поперечное ФН в  $45^\circ$  срезе прямоугольного  $PbI_2$  наблюдается в области края фундаментального поглощения с максимумом при 525 нм. Форма спектра слабо зависит от замены направления облучения, а знак э.д.с. изменяется при переносе возбуждения с одной плоскости образца на противоположную. Наблюдаемая некоторая несимметрия спектров связана с тем, что в области 540 нм генерируется незначительная ФГ э.д.с., независимая от ориентации образца. При этом разностный спектр показал, что в области 525 нм максимальной является ПЭД.

Пятая глава посвящена изучению влияния температуры, примесей и газовой среды на характеристики поперечного ФН. Литературные данные указывают на существенное различие в природе ФН и ФВ эффекта: в то время как ФН определяется временем жизни и подвижностью неравновесных носителей, ФВ э.д.с. от времени жизни носителей заряда не зависит /1/. Известно, что локализация носителей заряда на уровнях прилипания изменяет тип ФН  $\text{CdI}_2$ , вследствие чего в области 130 - 240 К преобладает  $\rho$ -тип проводимости, а в интервале 240 - 300 К -  $n$ -тип. Исследования спектрального распределения возникновения ПФН в температурном интервале 100 - 180 К показала наличие двух максимумов э.д.с.: положительного знака в области 375 - 370 нм и отрицательной полярности 360-340 нм. Эволюция спектра ПФН с повышением температуры сопровождается появлением при 200 К максимума э.д.с. отрицательной полярности в области 377 нм. При дальнейшем повышении температуры в интервале 240 - 300 К спектральная зависимость ПФН характеризуется одним положительным максимумом при 380 - 390 нм. С понижением температуры положительные максимумы ФН сдвигаются в коротковолновую область со скоростью  $\frac{d\lambda}{dT} = -9,5 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, что связано со смещением края непрямого поглощения /4/. Инверсия знака ПФН при  $T < 200$  К в спектральном диапазоне 340 - 370 нм обусловлена изменением подвижности вследствие контролируемой ловушками локализации одного из видов носителей заряда.

Температурная зависимость ПФН для кристаллов  $\text{PbI}_2$  при лазерном возбуждении ( $\lambda_g = 440$  нм) указывает на то, что в области 180 К происходит изменение знака э.д.с. на противоположный. Согласно литературным данным, с понижением температуры подвижность дырок в  $\text{PbI}_2$  значительно уменьшается. Наши экспериментальные данные по температурной зависимости ФГ э.д.с. находятся в полном согласии с этими результатами.

Известно, что эффективными ФГ центрами в кристаллах являются примесные комплексы донорно-акцепторного типа и агрегаты дефектов /1,2/. Ранее проводимые исследования галогенных соединений кадмия и свинца показали, что в них

образуются в большом количестве дефекты указанного типа /4/, которые играют определяющую роль в образовании центров поглощения, люминесценции и ФП. В общем случае, спектры ФГ э.д.с., в значительной степени, совпадают с видом спектров ФП, однако при наличии примесей дают новую информацию. Неактивированные кристаллы  $CdI_2$  характеризуются максимумом ФГ э.д.с. в области 390 нм, который совпадает с наибольшей ФП и краем собственного поглощения. Активация водистого кадмия свинцом приводит к появлению дополнительного максимума отрицательного знака ФГ э.д.с. в области 410 нм. Эта полоса наблюдается и в спектрах возбуждения люминесценции в ФП кристаллов  $CdI_2 : Pb$  при 290 К /4/.

Спектральная зависимость ПФН кристаллов  $CdI_2 : Sn$  характеризуется широким максимумом в области 440 нм, что соответствует их спектрам поглощения. Появление примесной ФГ э.д.с. в длинноволновой области спектра, по-видимому, обусловлено процессом фотоиндуцированной флуктуации /1/, связанной с асимметрией перехода электрона в ионах  $Pb^{2+}$  и  $Sn^{2+}$  из основного состояния в возбужденное и обратно. В то же время примесь европия в кристаллах водистого кадмия приводит к возникновению коротковолновых, относительно чистого кристалла, максимумов ФГ э.д.с. при 340 и 365 нм, что связывается с фотогальваническими центрами, содержащими  $Eu^{2+}$ -центры. Разрушение таких центров светом через виртуальное состояние в зоне проводимости ведет к ФГ эффекту:  $Eu^{2+} + h\nu \rightarrow Eu^{3+} + e^-$ . Роль примеси проявляется в том, что при внедрении ионов активатора в области ван-дер-ваальсовых связей слоистого кристалла  $CdI_2$  происходит перераспределение электрических зарядов на центрах захвата и образование квазидипольных пар типа примесный ион - несовершенство решетки, ориентированных преимущественно в одном направлении.

Таким образом, при введении примесей в кристаллы водистого кадмия возникают комплексы собственных и примесных дефектов, которые выявляют присутствие активатора и становятся эффективными центрами ФГ э.д.с.

Слоистые кристаллы обладают той особенностью, что

благодаря своей структуре в них возможны процессы интерка-  
лирования. При проведении экспериментов обнаружено, что  
облучение кристаллов высокоэнергетичным ( $\sim 8$  кэВ)  
рентгеновским излучением в условиях атмосферы различных  
газов ( $He$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , воздух,  $Ar$ ) приводит к воз-  
никновению ПФН. Регистрируемая э.д.с. в случае газовой среды  
принимает отрицательные, а в вакууме - положительные зна-  
чения. Для исследования этого явления проводились измере-  
ния зависимостей ПФН от давления ( $U = f(P)$ ) в систе-  
ме газ-вакуум в различных газовых средах. Измененная сос-  
тава среды в процессе измерения сопровождается изменением  
величины и знака ПФН. При откачке определенного вида газа  
из системы величина регистрируемой ПФН изменяется, дости-  
гая амплитудного значения, и затем, по мере откачки газа,  
происходит изменение величины и знака ПФН. Этот процесс  
для каждой атмосферно-активной среды имеет характерные  
точки: модуль амплитудного значения максимума э.д.с., по-  
длинна пика и давление, при котором происходит изменение  
знака э.д.с. Аналогичная картина наблюдается при напуске  
газа в вакуумированную систему. Такая кинетика ПФН связа-  
на с тем, что при наличии газа в системе он адсорбируется  
на поверхности кристалла, а также атомы (молекулы) газа  
внедряются в межслоевое пространство. При адсорбции иони-  
зированных атомов и молекул благодаря их поляризуемости,  
возникают центры, владеющие анизотропными свойствами. Они  
эффективно захватывают электроны, в результате чего знак  
э.д.с. становится отрицательным. Асимметрия процесса вза-  
имодействия ионизированного газа с электронно-дырочной сис-  
темой кристалла ведет к ФГ эффекту. При образовании на  
поверхности и в объеме кристалла активных центров адсор-  
бированного газа различного типа ( $He$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  
воздух,  $Ar$ ) возрастает коэффициент поглощения и удель-  
ная поглощенная энергия ионизирующего облучения, которые  
растут с увеличением атомного номера и радиуса газа.  
Вследствие этого величина, экстремальные точки зависимости  
 $U = f(P)$  линейно зависят от радиуса и атомного веса при-  
сутствующего газа. Это позволяет использовать слоистые  
кристаллы  $CdI_2$  для анализа состава газа. Приведенные

результаты указывают на то, что в облученных ионизирующим облучением кристаллах  $CdI_2$ , находящихся в газовой среде, возникает ПФН, величина, знак и экстремальные точки зависимостей  $U = f(P)$  определяются радиусом, атомным весом и созданными при этом ФГ центрами.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследованы и проанализированы ПФН в кристаллах водистого кадмия и свинца разной ориентации при рентгеновском облучении. Установлено, что в  $45^\circ$  срезах поперечная э.д.с. зависит от направления облучения: при освещении кристаллов с противоположных сторон величина генерируемой э.д.с. изменяется в несколько раз ( $CdI_2$ ) или знак меняется на противоположный ( $PbI_2$ ). Это связано с действием двух механизмов — поперечного демберовского и ФГ эффектов.

2. Позиционная чувствительность кристаллов  $CdI_2$  и  $PbI_2$  обусловлена действием реактивного механизма распределения фотогальванического напряжения.

3. Спектрально проявление ФГ эффекта наблюдается в длинноволновой области генерации максимальной концентрации носителей заряда, а поперечного эффекта Дембера — в области фундаментального поглощения кристаллов и соответствует максимальному градиенту концентрации носителей заряда.

4. Механизмы возникновения ПФН связаны с зонной структурой кристаллов: в непрямозонном кристалле  $CdI_2$  возбуждается ПЭД и ФГ э.д.с., в прямозонном  $PbI_2$  — преимущественно ПЭД.

5. Уменьшение стационарного ПФН при междузонном возбуждении  $45^\circ$  срезов кристаллов  $CdI_2$  и  $PbI_2$  в условиях дополнительной подсветки из области примесного поглощения связано с делокализацией одного из видов заряда.

6. В кристаллах водистого кадмия при облучении образцов вдоль плоскостей спайности обнаружен циркулярный фотогальванический эффект.

7. Изменения в спектрах возбуждения ПФН для  $0^\circ$  срезов кристаллов  $CdI_2$  связаны с проявлением аномального

эффекта Дембера, обусловленного различием скорости поверхностной рекомбинации на облучаемой и тыльной гранях образца.

8. Активация кристаллов  $CdI_2$  обуславливает изменение спектра ПФН по сравнению с неактивированными образцами, вследствие образования примесных ФГ-центров.

9. Изучен механизм возникновения ПФН в облученных рентгеновскими лучами кристаллах  $CdI_2$  и  $PbI_2$ , находящихся в газовой среде. Величина, знак и экстремальные точки кинетики э.д.с. определяются радиусом, атомным весом газа и созданными при этом ФГ-центрами.

10. Создан детектор ионизирующего излучения, работающий в ФВ режиме, чувствительный элемент которого изготовлен на основе кристалла  $CdI_2$ . Новизна разработки защищена авторским свидетельством № 1387680. Разработан координатно-чувствительный приемник излучения и получено решение на выдачу патента по заявке № 4483689/25.

Основные положения диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Фотовольтаические эффекты в ориентированных кристаллах  $CdI_2$  слоистой структуры / В.Д.Бондарь, А.Б.Льскович, И.М.Матвишин, С.Б.Харамбура // Тез. докл. I Респ. конф. "Физика твердого тела в новые области ее применения", Караганда, 1986. - С. 87.

2. Матвишин И.М. Поперечная э.д.с. Дембера в кристаллах водистого кадмия / Матер. 2 Конф. мол. ученых физ. фак. Львов. ун-та, Львов, 24-25 апреля 1986 г. / Львов. ун-т. - Львов, 1986: 45-46. - Рус. - Деп. в УкрНИНТИ 16.12.86 № 2790-Ук86.

3. Матвишин И.М. Линейный и циркулярный фотогальванические эффекты в кристаллах  $CdI_2$  при лазерном возбуждении / Матер. 3 Конф. мол. ученых физ. фак. Львов. ун-та, Львов, 29-30 марта 1988 г. / Львов. ун-т. - Львов, 1988: 120-122. - Рус. - Деп. в УкрНИНТИ 05.12.88 № 2945-Ук 88.

4. Поперечные фотоэффекты в слоистых кристаллах  $CdI_2$  при оптическом и рентгеновском возбуждениях / В.Д.Бондарь, А.Б.Льскович, И.М.Матвишин, С.Б.Харамбура // Изв. АН СССР. Неорг. матер. - 1990. - 26, №3. - С. 660-661.

5. Матвишин И.М., Бондарь В.Д., Лыскович А.Б. Спектральные характеристики поперечной фото-э.д.с. в слоистых кристаллах водистого кадмия и свинца /укр./ //Вестн. Львов. ун-та. Сер. Физ.-1990.-вып.23.- С. 27-30.

6. Матвишин И.М. Фотовольтаические центры в кристаллах водистого кадмия и свинца / Матер. 4 Конф. мол. ученых физ. фак. Львов. ун-та, Львов, 18-19 апреля 1990 г./ Львов. ун-т.-Львов, 1990: 115-117.-Рус.-Деп. в УкрНИНТИ 30.04.91 № 763-Ук 91.

7. Природа фотовольтаических центров в галогенидах кадмия /В.Д.Бондарь, А.Б.Лыскович, И.М.Матвишин и др.// Тез. докл. II Респ.конф. "Связка твердого тела и новые области ее применения", Караганда, 1990.- С. 170.

8. Механизмы образования поперечных э.д.с. в слоистых кристаллах со структурой  $CdI_2$  /В.Д.Бондарь, А.Б.Лыскович, И.М.Матвишин, С.Б.Харамбура// Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по физике полупроводников, Киев, 1990.-ч.2.- С. 112.

9. Детектор ионизирующего излучения / В.Д.Бондарь, Б.А.Беликович, А.Б.Лыскович, И.М.Матвишин, С.Б.Харамбура// АС № 1387680-1967.

10. Позиционно-чувствительный приемник излучения / В.Д.Бондарь, А.Б.Лыскович, И.М.Матвишин, С.Б.Харамбура // Решение на выдачу патента по заявке М4483689/25 от 10.01.92.

#### Список цитруемой литературы:

1. Белиничер В.И., Стурман Б.И. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии // УЖН.-1980.-130, вып. 3.- С. 415-458.

2. Efanov A.V., Entin M.V. Photogalvanic Effect in Crystal with Dislocations // Phys. Stat. Sol.(B).- 1983.- 119.- P.473-481.

3. Некоторые фотоэлектрические свойства  $CdSb$ , обусловленные анизотропией электропроводности /Т.С.Гертович, И.П.Жадько, И.М.Раренко, В.А.Романов // УФЖ.-1972.-17, №. - С. 956-961.

4. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства /Под ред. А.Б.Лысковича.-Львов: Вища школа, Изд. при Львов. ун-те, 1982.-148 с.

467447

AB 25.727

2

AB