

УДК 538.953

ВЛИЯНИЕ МИКРОДЕФОРМАЦИЙ, СОЗДАВАЕМЫХ ОСВЕЩЕНИЕМ, НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПОДВИЖНОСТИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НЕТЕРМАЛИЗОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СРЕДАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ

© 2023 г. Р. М. Магомадов¹, *, Р. Р. Дельмиханов²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Чеченский государственный университет имени А.А. Кадырова”, Грозный, Россия

²Лицей при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования
“Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщикова”,
Грозный, Россия

*E-mail: Rukman20031@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Показано, что энергия неравновесных нетермализованных дырок в кристаллах ZnS с кубической элементарной ячейкой не зависит от температуры, а характер температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных дырок в кристаллах ZnS зависит от среднего времени релаксации при рассеянии на ионах и нейтральных атомах примеси, дислокациях и микродеформациях.

DOI: 10.31857/S0367676523702241, EDN: KDNJKU

В сегнетоэлектрических кристаллах при освещении их поляризованным или неполяризованным светом, а также при освещении поляризованным светом неполярных кристаллов без центра симметрии, возникают фотогальванические токи, которые генерируют в кристаллах с разомкнутыми электродами электрическое поле большой напряженности [1]. Например, в ниобате лития с примесью железа при освещении в примесной области поглощения возникает электрическое поле напряженностью 10–15 кВ/см [1]. С понижением температуры величина фотогальванического тока возрастает. Механизм такой температурной зависимости в полной мере не очевиден. Для выяснения этого механизма целесообразно изучить зависимость подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда от температуры. Ответственные за фотогальванические токи неравновесные нетермализованные носители заряда существенно отличаются по своим свойствам от носителей заряда ответственных за фотоэффект.

Целью данной работы стало исследование температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда ответственных за фотогальванические токи в средах без центра симметрии.

В сегнетоэлектриках и в пьезоэлектриках при освещении в области примесного поглощения

возникают микродеформации вследствие ионизации атомов примеси [1, 2], которые приводят к росту интенсивности рэлеевского рассеяния света на микродеформациях (рис. 1). Время возрастания интенсивности рэлеевского рассеяния света на микродеформациях во многих кристаллах составляет 40–50 мин (рис. 1), что обусловлено длительностью образования микродеформаций при освещении кристалла в области примесного поглощения.

В сегнетоэлектриках интенсивность фотоиндуцированного рассеяния света дополнительно возрастает за счет таких факторов, как фоторефракция и рассеяние света на фазовых голограммах, образующихся вследствие интерференции падающей на кристалл световой волны и волны, рассеянной на неоднородностях в кристалле [3]. Авторами работы [3] была исследована зависимость интенсивности фотоиндуцированного рассеяния света от времени в направлении излучения падающего на кристалл ниобата лития, легированного железом и родием в диапазоне интенсивности пучка накачки $I = 1–7$ кВт/см² на длине волны 632.8 нм. Зависимость интенсивности фотоиндуцированного излучения ($\lambda = 632.8$ нм) от времени, прошедшего через кристалл ниобата лития с примесью железа (0.05 вес. %), наблюдалась в течение трех минут в диапазоне углов составляю-

щих ($2.5^\circ - 3^\circ$) с направлением излучения накачки [3]. Так как время изучения фотоиндуцированного рассеяния света в работе [3] небольшое то можно предположить, что микродеформации, возникающие вследствие ионизации атомов примеси железа в кристалле ниобата лития, дают малый вклад в фотоиндуцированное рассеяние света.

Возникающие под действием оптического излучения неравновесные нетермализованные электроны и дырки, ответственные за фотогальванические токи в средах без центра симметрии [1, 2] имеют энергию $E_{н. нет}$ намного превышающую их тепловую энергию $E_{теп}$ [2] т.е. $E_{н. нет} \gg E_{теп}$, поэтому тепловой составляющей энергии этих носителей заряда можно пренебречь [4].

Удобным объектом для определения температурной зависимости подвижности неравновесных нетермализованных носителей заряда является пьезоэлектрический кристалл ZnS с кубической элементарной ячейкой. Авторами работы [5] показано, что за фотогальванические токи в кристаллах ZnS ответственны неравновесные нетермализованные дырки.

Можно предположить, что все механизмы рассеяния независимы, так как полная вероятность рассеяния равна сумме вероятностей рассеяния носителей заряда на каждом из рассеивающих центров. В этом случае полное среднее время рассеяния $\langle \tau_p \rangle$ для равновесных носителей заряда равно [6]:

$$\langle \tau_p \rangle = \left(\sum_i \langle \tau_i \rangle^{-1} \right)^{-1}. \quad (1)$$

Аналогичным будет и выражение для полного времени рассеяния $\langle \tau_{нф} \rangle$ неравновесных нетермализованных носителей заряда в случае сложного механизма рассеяния [6]:

$$\langle \tau_{нф} \rangle = \frac{1}{\langle \tau_{нф} \rangle_A^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_O^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_i^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_{пр}^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_D^{-1}}, \quad (2)$$

где $\langle \tau_{нф} \rangle_A$ и $\langle \tau_{нф} \rangle_O$ — средние времена релаксации при рассеянии соответственно на акустических и оптических колебаниях, а $\langle \tau_{нф} \rangle_i$, $\langle \tau_{нф} \rangle_{пр}$, $\langle \tau_{нф} \rangle_D$ и $\langle \tau_{нф} \rangle_{МК}$ — это средние времена релаксации соответственно при рассеянии на ионах примеси, на нейтральных атомах примеси, дислокациях и микродеформациях. Средние времена релаксации при рассеянии на дефектах кристаллической решетки не зависят от температуры и зависят только от их концентрации, поэтому можно рассматривать их суммарный вклад $\langle \tau_{нф} \rangle_c$ в полное среднее время релаксации неравновесных нетермализованных носителей заряда, который будет равен:

$$\langle \tau_{нф} \rangle_c^{-1} = \langle \tau_{нф} \rangle_i^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_{пр}^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_D^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_{МК}^{-1}. \quad (3)$$

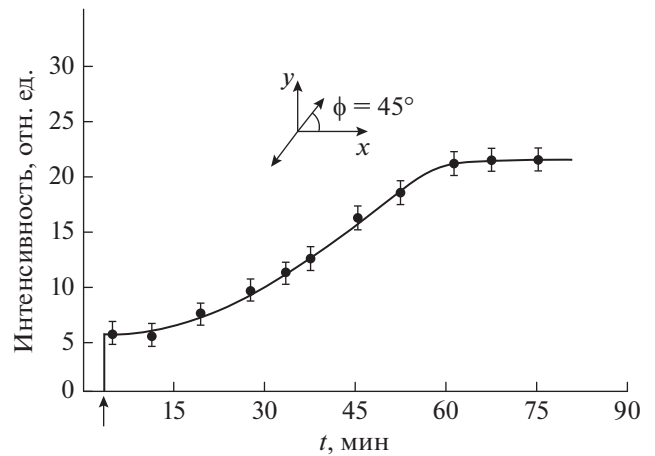


Рис. 1. Зависимость интенсивности светоиндуцированного рассеяния света от времени в монокристалле ZnS при освещении его линейно-поляризованным светом ($\lambda = 441.4$ нм, $\phi = 45^\circ$) в направлении [001] [2].

Численное значение среднего времени релаксации $\langle \tau_{нф} \rangle_c$, в кристаллах обладающих пьезоэлектрическим эффектом, меняется при освещении кристаллов в области примесного поглощения из-за возникновения микродеформаций (рис. 1) [2].

С учетом формулы (3) выражение (2) примет вид:

$$\langle \tau_{нф} \rangle = \frac{1}{\langle \tau_{нф} \rangle_A^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_O^{-1} + \langle \tau_{нф} \rangle_c^{-1}}. \quad (4)$$

Вычислив значение $\langle \tau_{нф} \rangle$ при различных температурах и различных концентрациях дефектов, подвижность неравновесных нетермализованных дырок можно рассчитать по формуле [2]:

$$\mu_{нр} = -\frac{e}{m_{нр}^*} \langle \tau_{нф} \rangle, \quad (5)$$

где $m_{нр}^*$ — это эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок, e — заряд электрона.

Оценка энергии неравновесных нетермализованных дырок в кристалле ZnS из рассеяния фотонов на неравновесных нетермализованных дырках дает величину $E_{н. д} = 4.5 \cdot 10^{-19}$ Дж [7], оценка энергии из вольт — амперной характеристики ZnS дает величину $E_{н. д} = 4.64 \cdot 10^{-19}$ Дж [2]. Эти значения значительно больше тепловой энергии носителей заряда, которая при температуре $T = 300$ К равна $E_{теп} = kT = 4.14 \cdot 10^{-21}$ Дж. Из сравнения $E_{н. д}$ и $E_{теп}$ следует, что энергия неравновесных нетермализованных дырок практически не зависит от температуры.

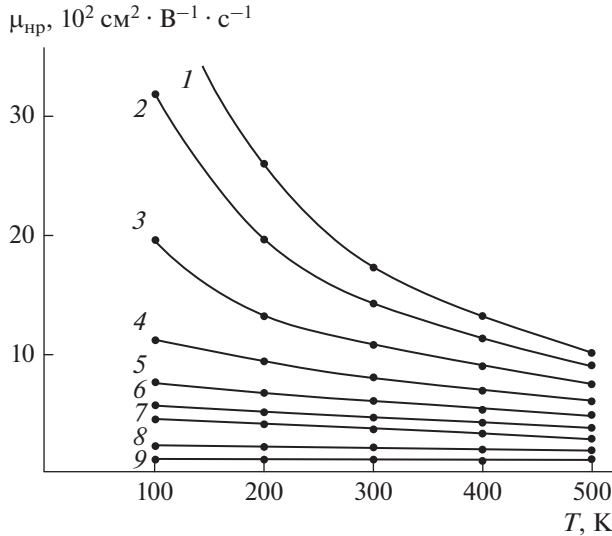


Рис. 2. Температурные зависимости подвижности неравновесных нетермализованных дырок в кубическом кристалле ZnS в зависимости от суммарного вклада $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}}$ при рассеянии неравновесных нетермализованных дырок на дефектах кристалла в общее время релаксации.

Расчет среднего времени релаксации неравновесных нетермализованных дырок при рассеянии на акустических и оптических колебаниях $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{А}}$ и $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{О}}$ проводился в предположении, что энергия неравновесных нетермализованных дырок равна $E_{\text{нд}} = 4.5 \cdot 10^{-19}$ Дж, а эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок равна эффективной массе термализованных дырок, то есть $m_{\text{н.р}}^* = m_{\text{р}}^* = 0.02m_0$ [6]. Значение $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{А}}$ рассчитывалось по формуле [2]:

$$\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{А}} = \frac{3\hbar^4 C_{\text{II}}}{4\sqrt{2}\pi \left(m_{\text{нр}}^*\right)^{3/2} C_{\text{н}}^2 N a^3 (kT) E_{\text{нд}}^{1/2}}, \quad (6)$$

где C_{II} — модуль упругости кристалла, $C_{\text{н}}$ — константа характеризующая интенсивность взаимодействия неравновесных нетермализованных носителей заряда с фононами, $m_{\text{нр}}^*$ — эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок, N — концентрация атомов основного вещества кристалла, a — параметр элементарной ячейки кристалла, T — температура кристалла, $E_{\text{нд}}$ — энергия неравновесных нетермализованных дырок.

Среднее время релаксации неравновесных нетермализованных дырок при рассеянии на опти-

ческих колебаниях $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{О}}$ рассчитывалось по формуле [2]:

$$\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{О}} = \frac{2\sqrt{2}Mb^3 (\hbar\omega_{\text{ол}}) E_{\text{нд}}^{1/2}}{3(\pi)^{3/2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right) \left(m_{\text{нр}}^*\right)^{1/2} kT}, \quad (7)$$

где $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ — приведенная масса ионов, Ze —

заряд иона, $m_{\text{нр}}^*$ — эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок, e — заряд электрона, b — расстояние между ближайшими разноименными ионами, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость кристалла, $(\hbar\omega_{\text{ол}})$ — энергия продольных оптических колебаний.

Считая, что установившаяся при освещении кристалла светом концентрация микродеформаций, ионов примеси, нейтральных атомов примеси, и дислокаций, присутствующие в кристалле, не меняется и не зависит от температуры кристалла, среднее время релаксации при рассеянии неравновесных нетермализованных дырок на дефектах кристалла изменялось от значения $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}} = 3.2 \cdot 10^{-12}$ с, которое слабо влияет на температурную зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок, до значения $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}} = 0.18 \cdot 10^{-14}$ с, которое значительно влияет на температурную зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок.

Проведенные по формуле (4) расчеты позволили найти $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle$, а также по формуле (5) найти величину подвижности неравновесных нетермализованных дырок при различных температурах. На рис. 2 приведены графики температурных зависимостей подвижности неравновесных нетермализованных дырок, ответственных за линейный фотогальванический ток в кристалле ZnS, построенные по расчетным значениям при различном вкладе в общее время релаксации суммарного среднего времени релаксации неравновесных нетермализованных дырок при рассеянии на ионах примеси, нейтральных атомах примеси, дислокациях и микродеформациях [8]. Графики, приведенные на рис. 2, соответствуют следующим значениям суммарного вклада среднего времени релаксации $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}}$ при рассеянии неравновесных нетермализованных дырок на дефектах кристалла ZnS: график № 1 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}} = 3.2 \cdot 10^{-12}$ с; график № 2 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}} = 8.3 \cdot 10^{-14}$ с; график № 3 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}} = 3.3 \cdot 10^{-14}$ с; график № 4 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}} = 2.6 \cdot 10^{-14}$ с; график № 5 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{С}} = 1.6 \cdot 10^{-14}$ с;

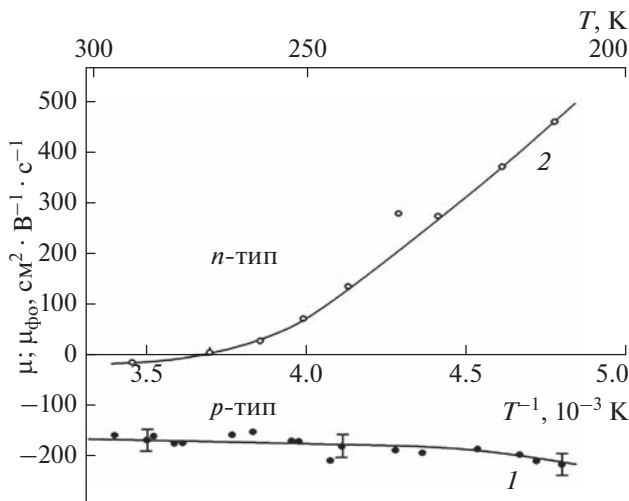


Рис. 3. Температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок $\mu_{фв}$ (график № 1) и подвижности равновесных носителей заряда μ (график № 2) в кристалле ZnS при освещении кристалла светом с длиной волны $\lambda = 500 \text{ нм}$ [5].

график № 6 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ с}$; график № 7 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}} = 0.5 \cdot 10^{-14} \text{ с}$; график № 8 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}} = 0.25 \cdot 10^{-14} \text{ с}$; график № 9 — $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}} = 0.18 \cdot 10^{-14} \text{ с}$.

На основе анализа графиков, приведенных на рис. 2, можно сформулировать следующие выводы:

1) Если $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}} \leq 0.25 \cdot 10^{-14} \text{ с}$, то подвижность неравновесных нетермализованных дырок не зависит от температуры кристалла (рис. 2, графики 8 и 9).

2) Если вклад среднего времени релаксации $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}}$ удовлетворяет неравенству $(1.6 \cdot 10^{-14} \text{ с} > \langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}} > 0.25 \cdot 10^{-14} \text{ с})$, то подвижность неравновесных нетермализованных дырок линейно растет с понижением температуры кристалла (рис. 2, графики 5–7).

3) Если $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}} > 1.6 \cdot 10^{-14} \text{ с}$, то подвижность неравновесных нетермализованных дырок нелинейно растет с понижением температуры кристалла (рис. 2, графики 1–4).

На рис. 3 приведена температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок (график 1) и подвижности равновесных носителей заряда, ответственных за фотоэффект в пьезоэлектрике ZnS (график 2), полученные экспериментально авторами работы [4]. Как видно из рис. 3, подвижность неравновесных нетермализованных дырок в пьезоэлектрике ZnS (график 1 на рис. 3) не зависит от температуры, а подвижность равновесных носителей заряда зависит от температуры (график 2 на рис. 3).

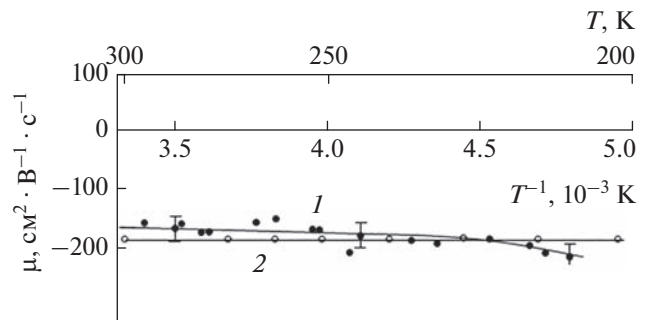


Рис. 4. Температурные зависимости подвижности носителей заряда в кристалле ZnS: график № 1 — температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок, полученная экспериментально при облучении кристалла светом с $\lambda = 500 \text{ нм}$ [5]; график № 2 — температурная зависимость подвижности неравновесных нетермализованных дырок, полученная теоретически [7].

Как видно из графика № 2 приведенного на рис. 3, знак носителей заряда, связанных с фотоэффектом, меняется по температуре, то есть меняется тип проводимости высокоомного полупроводника ZnS. Подвижность неравновесных нетермализованных дырок, как следует из графика № 2 на рис. 3 приблизительно составляет $170 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а теоретически рассчитанное значение подвижности неравновесных нетермализованных дырок, не зависящее от температуры составляет около $200 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 2, графики 8 и 9).

В предположении что эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок равна $m_{\text{нр}} = 0.02m_0$ нами был произведен расчет величины подвижности неравновесных нетермализованных дырок в кубических кристаллах ZnS для случая, когда $\langle \tau_{\text{нф}} \rangle_{\text{с}} = 0.2 \cdot 10^{-14} \text{ с}$ [7], определенного с учетом рассеяния носителей на ионах, нейтральных атомах примеси, дислокациях и микродеформациях.

График, построенный по расчетным значениям, приведен на рис. 4 (кривая 2). Как видно из этого рисунка, график, построенный по расчетным значениям (рис. 4, график 2) хорошо согласуется с графиком, построенным по экспериментальным значениям (рис. 4, график 1) для кубического кристалла ZnS [4]. Степень несовпадения экспериментальных и теоретических значений составляет около 13%.

Таким образом, на характер температурной зависимости подвижности нетермализованных неравновесных дырок в кристаллах ZnS влияют три фактора:

а) энергия неравновесных нетермализованных носителей заряда, которая намного больше тем-

пературного вклада в энергию этих носителей и поэтому не зависит от температуры кристалла;

б) микродеформации, которые возникают при освещении в примесной области поглощения кристаллов без центра симметрии, обладающих пьезоэлектрическим эффектом

в) вклад среднего времени релаксации при рассеянии неравновесных нетермализованных носителей на дефектах кристаллической решетки в среднее время релаксации неравновесных нетермализованных носителей заряда.

Проведенные теоретические расчеты также позволяют предположить, что эффективная масса неравновесных нетермализованных дырок в пьезоэлектрике ZnS с кубической элементарной ячейкой равна $m_{np}^* = 0.02m_0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридкин В.М., Попов Б.Н. // УФН. 1978. Т. 126. № 4. С. 657.
2. Магомадов Р.М. Фотоэлектрические, кинетические явления и эффекты памяти в сегнетоэлектриках пьезоэлектриках и сегнетоэластиках. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Махачкала: ДФИЦ РАН, 2014. 289 с.
3. Данилова Е.В. Кинетика и пространственная структура фотоиндуцированного рассеяния света в легированных кристаллах ниобата лития. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Хабаровск: ДвГУПС, 2006. 108 с.
4. Магомадов Р.М., Дельмиханов Р.Р. // Сб. матер. ISFP-10(15) (Воронеж, 2022). С. 48.
5. Фридкин В.М., Лазарев В.Г., Левин Ю.Э., Родин А.И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3402.
6. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергия, 1976. 416 с.
7. Магомадов Р.М., Дельмиханов Р.Р., Цебаев С.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 3. С. 362; Magomadov R.M., Delmikhonov R.R., Tsebaev S.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 3. P. 315.
8. Magomadov R.M. // Ferroelectrics. 2020. V. 567. No. 1. P. 206.

The effect of micro-deformations created by illumination on the temperature dependence of the mobility of nonequilibrium non-thermalized charge carriers in media without a center of symmetry

R. M. Magomadov^{a, *}, R. R. Delmikhonov^b

^aKadyrov Chechen State University, Grozny, 366020 Russia

^bGrozny State Petroleum Technical University, Grozny, 364024 Russia

*e-mail: lRukman20031@yandex.ru

It is shown that the energy of nonequilibrium nonthermalized holes in ZnS crystals with a cubic unit cell does not depend on temperature. The nature of the temperature dependence of the nonequilibrium nonthermalized holes mobility in ZnS crystals depends on the average relaxation time upon scattering by ions and neutral impurity atoms, dislocations, and microstrains.