

Влияние подсветки инфракрасным светом на спектры фототока кристаллов CdS

© А.С. Батырев, Э.Д. Батырев*, Р.А. Бисенгалиев, Б.В. Новиков*, В.С. Анбушинов*

Калмыцкий государственный университет,
358000 Элиста, Россия

* Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете,
198904 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: erdny@mailexcite.com

(Поступила в Редакцию 27 октября 1998 г.)

Исследованы низкотемпературные спектры фотопроводимости (ФП) кристаллов CdS в области края собственного поглощения в зависимости от уровня подсветки кристалла инфракрасным (ИК) светом из области гашения ФП. Выявлены закономерности ИК гашения фототока по контуру спектральной кривой ФП. Анализ этих закономерностей позволил установить непосредственную связь между r -центрами фоточувствительности и структурой спектра вблизи края собственного поглощения. Обнаружен и объяснен эффект "закрепления" на поверхности полупроводника времени жизни основных носителей. Предполагается, что в кристаллах CdS поверхностные акцепторные состояния играют роль поверхностных центров фоточувствительности.

В работах [1–6] сообщалось о радикальном влиянии дополнительной подсветки ИК светом из области гашения ФП на спектральное распределение фототока в кристаллах CdS при низких температурах. Однако экспериментальные данные и их интерпретации в [1–5] в ряде пунктов существенно расходятся. Это побудило нас предпринять исследования изменений низкотемпературных ($T = 77$ К) спектров стационарного возбуждения ФП кристаллов CdS в области края собственного поглощения под действием гасящей ФП ИК подсветки светом разной интенсивности.

Измерения спектров ФП были выполнены на экспериментальной установке, собранной на базе светосильного монохроматора МДР-2. Регистрация спектров осуществлялась автоматически на ленте самописца типа КСП-4. Образцы представляли собой монокристаллические пластинки "чистого" (специально нелегированного) CdS с гексагональной осью C в плоскости поверхности образца. Охлаждение образцов до температуры $T = 77$ К достигалось путем погружения образца в оптический криостат с жидким азотом. В качестве гасящего ФП ИК света использовалось излучение, выделяемое из сплошного спектра галогенной лампы накаливания светофильтром ИКС-1. Интенсивность ИК подсветки изменялась либо путем изменения напряжения питания лампы накаливания, либо путем диафрагмирования объектива, фокусирующего ИК излучение на образец в случае фиксированного напряжения на лампе. Спектры измерялись в поляризации падающего (зондирующего) света $E \perp C$ (E — электрический вектор световой волны). Во всех опытах спектральное разрешение было не хуже 8 \AA .

1. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены спектры ФП кристаллов CdS с типом I (a) и типом II (b) тонкой (экситонной) структуры (ТС), согласно [6], в отсутствие (кривые 1) и

при наличии (кривые 2, 3) дополнительной подсветки ИК светом разной интенсивности. Из рисунка можно видеть, что влияние ИК подсветки на спектры ФП исследованных кристаллов CdS заключается в следующем.

1) ИК подсветка приводит к гашению фототока во всем исследованном спектральном диапазоне фоточувствительности. С увеличением интенсивности подсветки ИК гашение фототока возрастает.

2) Эффект ИК гашения носит селективный по спектру характер: особенно сильное гашение наблюдается в области так называемых дополнительных максимумов AM_1 и AM_2 [5] (в обозначениях [2] $I_1(AM_1)$ и $I_x(AM_2)$).

3) В кристаллах с "пиковым" типом (тип I) ТС (a) ИК гашение фототока сопровождается заметными относительными изменениями в спектре: усилением экситонных и ослаблением дополнительных максимумов фототока. При достаточно больших интенсивностях ИК света наблюдался спектр с очень резкой "пиковой" ТС, при этом дополнительные максимумы практически не проявляются (кривая 3).

4) В кристаллах с "провальным" типом (тип II) ТС (b) по мере увеличения интенсивности ИК подсветки на фоне преобладающего гашения фототока в области дополнительных максимумов происходит трансформация ТС в "пиковый" тип. При этом изменяется также общий вид спектра: под влиянием ИК подсветки спектр приобретает черты, свойственные кристаллам с "пиковым" типом ТС (кривая 3).

5) Величина ИК гашения фототока существенно (на порядок) различается в кристаллах с разным типом ТС. В кристаллах с "провальным" типом ТС под действием ИК света достаточно большой интенсивности фототок на фиксированной длине волны в области края поглощения может уменьшаться на 3–4 порядка величины, а в кристаллах с "пиковым" типом ТС при тех же условиях — на 1–1.5 порядка величины.

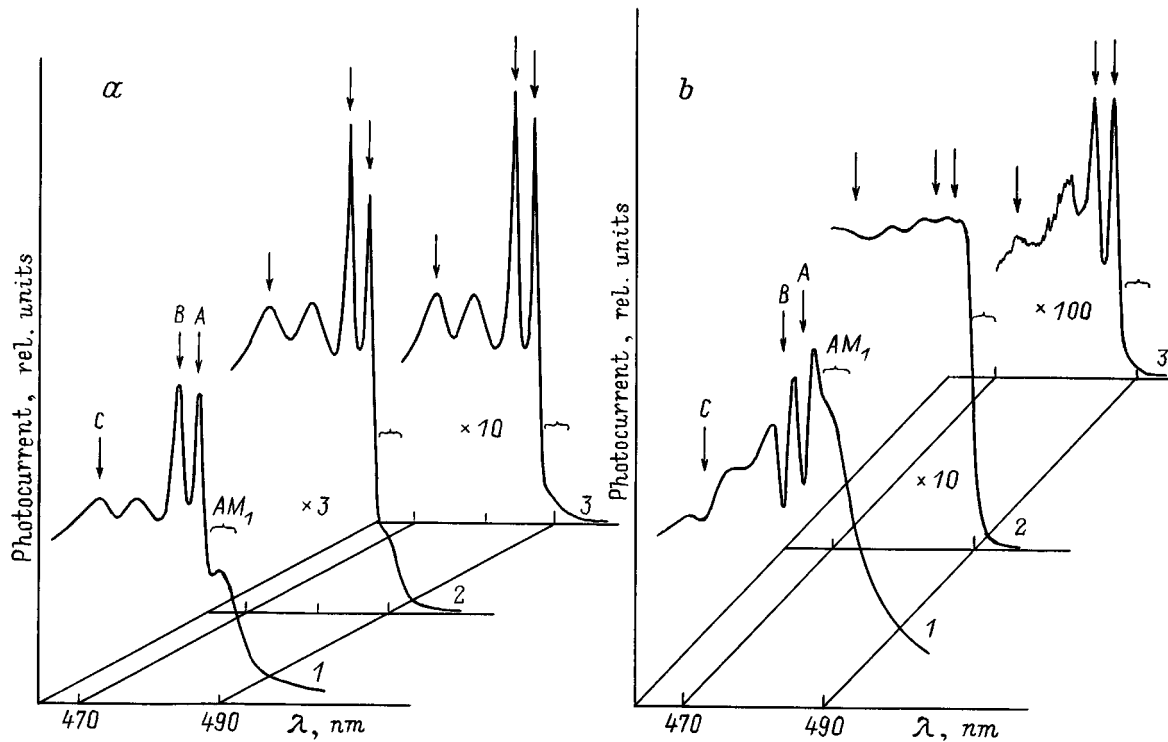


Рис. 1. Спектры ФП кристаллов CdS с типом I (a) и типом II (b) ТС в отсутствие (кривые 1) и при наличии (кривые 2, 3) дополнительной подсветки ИК светом разной интенсивности I ($T = 77\text{ K}$, $E \perp C$). a, b: 1 — $I = I_0$; 2 — $I = 9I_0$; 3 — $I = 90I_0$; I_0 — интенсивность ИК света.

Для полноты картины наблюдаемого эффекта ИК гашения фототока в CdS и в дополнение к п.п. 3, 4 необходимо сказать следующее. а) большинство кристаллов с типом I ТС с ростом интенсивности ИК подсветки обнаруживает четко выраженную тенденцию к насыщению эффекта ИК гашения фототока; б) в кристаллах с типом II ТС наблюдается прямая корреляция между относительной интенсивностью в спектре дополнительных максимумов и интенсивностью ИК света, требуемой для изменения типа ТС; при этом среди "провальных" кристаллов имелись такие, которые изменяли тип ТС только при экстремально больших интенсивностях ИК подсветки.

Рис. 2 демонстрирует типичные спектры "пикового" и "провального" типов, обычно наблюдаемые при низких ($T \cong 77\text{ K}$) температурах в большинстве из ~ 150 исследованных кристаллов CdS (см. также рис. 1 и [2,7]).

Заметим, что установленные в наших экспериментах закономерности индуцированных ИК подсветкой изменений спектров ФП CdS (см. также [4,5]) при наличии существенных расхождений в ряде пунктов в большинстве своем согласуются с данными аналогичных исследований [1–3]. Необходимо также отметить, что ряд важных моментов в явлении ИК гашения фототока в CdS не нашел отражения ни в одной из известных нам работ, включая наиболее полную в этом плане работу Бёра с сотрудниками [2].

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Явление ИК гашения фототока в кристаллах CdS хорошо изучено (см., например, [6]). Оно связано с наличием в CdS центров медленной рекомбинации, так называемых r -центров (в обозначениях [8] центров II), обеспечивающих высокую фоточувствительность полупроводника. Такими центрами в CdS являются глубокие компенсированные акцепторы, обладающие большим сечением захвата дырок ($\approx 10^{-2} - 10^{-13}\text{ cm}^2$) и малым сечением захвата электронов ($\approx 10^{-19} - 10^{-20}\text{ cm}^2$). В "чистых" кристаллах CdS роль r -центров могут играть собственные дефекты решетки [9,10].

Механизм ИК гашения фототока в кристаллах CdS хорошо известен [6]. Он связан с индуцированной ИК светом перелокализацией фотодырок с r -центров на s -центры. Последние представляют собой центры быстрой рекомбинации, сокращающие время жизни основных носителей и, следовательно, приводящие к уменьшению ФП. Таким образом, механизм ИК гашения ФП в CdS сводится фактически к возрастанию рекомбинационного потока через s -центры за счет подавления ИК светом канала рекомбинации через r -центры.

В исследованных кристаллах CdS ИК гашения фототока наблюдается во всем анализируемом спектральном диапазоне, охватывающем как собственную область, так

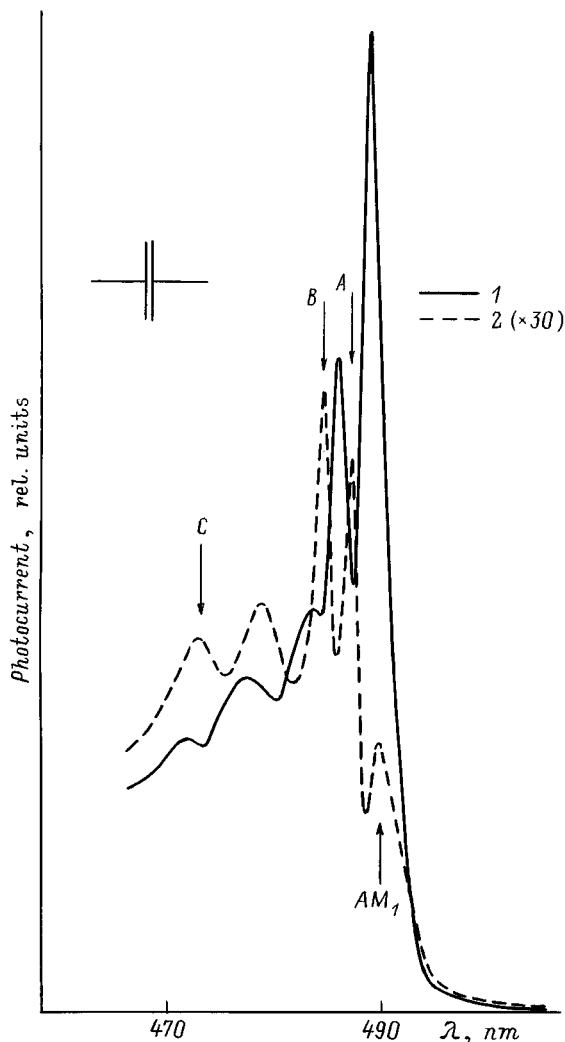


Рис. 2. Спектры ФП кристалла CdS при $T = 77\text{ K}$, $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$. 1 — в отсутствие ИК подсветки; 2 — при наличии подсветки ИК светом интенсивности $I = 60I_0$.

и область дополнительных максимумов AM_1 и AM_2 , лежащую существенно ниже экситонного резонанса $A_{n=1}$ (см. рис. 1). Это указывает на уменьшение времени жизни носителей как в объеме (τ_v), так и вблизи поверхности (τ_s) полупроводника под действием ИК подсветки. При этом и в "пиковых" кристаллах, и в "провальных" наблюдается превалирующее уменьшение при ИК подсветке τ_s по сравнению с τ_v .

В "пиковых" кристаллах это проявляется в относительном усилении в спектре экситонных максимумов по мере увеличения интенсивности ИК подсветки (рис. 1, a). Действительно, согласно [11], условием возникновения ТС является отличие τ_s и τ_v , причем случаю $\tau_s > \tau_v$ отвечает "пиковая" ТС, а случаю $\tau_s < \tau_v$ — "провальная". Из этой модели следует, что в "пиковых" кристаллах относительное превышение экситонными пиками фона, на котором они проявляются, определяется величиной отношения $(\tau_s - \tau_v)/\tau_v$. Поэтому усиление "пиковой"

ТС относительно фона означает увеличение отношения τ_s/τ_v . В условиях одновременного уменьшения τ_s и τ_v такое возможно только в случае превалирующего уменьшения τ_v .

Наиболее ярко эффект превалирующего уменьшения τ_v при ИК подсветке проявляется в "провальных" кристаллах CdS. В этих кристаллах он проявляется в исчезновении структуры спектральной кривой ФП при небольших интенсивностях ИК подсветки и инверсии у этих кристаллов типа ТС при достаточно больших, а в ряде случаев экстремально больших интенсивностях ИК подсветки (кривые 2, 3 на рис. 1, b). В самом деле, процесс трансформации ТС типа II в тип I соответствует регулярным изменениям τ_s и τ_v , приводящим к обращению неравенства $\tau_s < \tau_v$ (см. выше). Такие изменения τ_s и τ_v эквивалентны последовательному росту отношения τ_s/τ_v от значения, меньшего 1 (кривая типа II), до 1 (бесструктурная кривая), а затем до значения, превышающего 1 (кривая типа I). Ясно, что в случае параллельного уменьшения τ_s и τ_v рост отношения τ_s/τ_v возможен только в случае превалирующего уменьшения τ_v .

Наблюдаемый характер изменений времени жизни носителей в приповерхностном слое и в объеме CdS под влиянием ИК подсветки, во-первых, указывает на то, что время жизни носителей в объеме τ_v контролируется объемными r -центрами и, во-вторых, свидетельствует в пользу действия вблизи поверхности фактора, способствующего стабилизации τ_s и, таким образом, обеспечивающего его существенно меньшие вариации под действием ИК излучения по сравнению с τ_v . Вполне возможно, что роль стабилизирующего τ_s фактора в условиях ИК подсветки играют заполненные поверхностные состояния акцепторного типа. Существование таких состояний установлено в большом числе работ (см., например, [12–14]). Они играют ключевую роль в формировании экситонной структуры в спектрах поверхностной фотоэдс CdS, обеспечивая электроактивный распад экситона на электрон и дырку с последующей локализацией дырки на поверхностном состоянии [15]. Существенную роль эти состояния могут играть также в формировании спектров в области межзонных переходов, захватывая фотодырки и тем самым увеличивая время жизни фотоэлектронов вблизи поверхности.

Таким образом, обсуждаемая стабилизация τ_s в приповерхностном слое может быть связана со своего рода эффектом "закрепления" времени жизни основных носителей на поверхности CdS поверхностными акцепторными состояниями. В условиях действия ИК подсветки, когда τ_v резко уменьшается за счет "выключения" ИК светом объемных центров fotocувствительности, поверхностные акцепторные состояния, играя роль поверхностных центров fotocувствительности, могут обеспечить более высокую по сравнению с объемом fotocувствительность приповерхностного слоя кристалла, приводя к формированию спектральной кривой с "пиковым" типом ТС. Следует отметить, что представление о возможном присутствии в CdS приповерхностных центров fotocувстви-

тельности, по своим свойствам отличных от объемных r -центров, не является новым (см. [3]).

Особого внимания с точки зрения интерпретации природы дополнительных максимумов фототока AM_1 и AM_2 заслуживает селективное по спектру ИК гашение фототока (рис. 1). Поскольку действие ИК света сводится в основном к "выключению" объемных r -центров фоточувствительности, наибольшее гашение при ИК подсветке будут испытывать те спектральные особенности, которые обусловлены состояниями, непосредственно взаимодействующими с r -центрами. Поэтому селективное ИК гашение максимумов фототока AM_1 и AM_2 , подтверждая их объемное происхождение, прямо указывает на непосредственную связь соответствующих им состояний с r -центрами. Следовательно, максимумы AM_1 и AM_2 можно рассматривать как индикаторы объемной фоточувствительности CdS, определяемой объемной концентрацией r -центров. С другой стороны, AM_1 и AM_2 можно использовать как естественный зонд для исследования объемных r -центров фоточувствительности в CdS, считая их опосредованным спектральным проявлением этих центров.

В связи с этим заключением необходимо отметить, что в спектрах ФП CdS полосы фототока AM_1 и AM_2 часто спектрально не разрешаются в виде изолированных максимумов, налагаясь друг на друга и на экситонную структуру и формируя таким образом широкую доминирующую длинноволновую полосу фототока в кристаллах с "провальным" типом ТС или затянутый длинноволновый спад экситонного максимума А в кристаллах с "пиковым" типом ТС. В этом случае разрешению различных состояний в спектре ФП, в том числе разрешению различных состояний AM_1 и AM_2 , способствует умеренная ИК подсветка кристалла. Это демонстрирует рис. 2. Как видно из этого рисунка, подсветка кристалла CdS с "провальным" типом ТС ИК светом умеренной интенсивности приводит к четкому спектральному разрешению экситонных состояний и состояний, формирующих AM_1 , благодаря существенно селективному по спектру ИК гашению фототока.

Возможность обратимого перевода спектра из типа II в тип I путем "выключения" объемных r -центров ИК светом наводит на мысль, что в "провальных" кристаллах CdS объемная концентрация r -центров существенно превосходит таковую в "пиковых" образцах. В пользу этого свидетельствуют также сильное различие в величине эффекта ИК гашения в кристаллах с разным типом ТС, наблюдаемая тенденция к насыщению эффекта гашения ФП при обычных интенсивностях ИК подсветки в кристаллах с типом I ТС (см. выше), как правило более низкая интегральная фоточувствительность последних по сравнению с кристаллами с типом II ТС, а также обнаружение среди "провальных" кристаллов образцов, обладающих исключительно высокой фоточувствительностью. К аналогичному выводу пришли и авторы [7], анализируя необратимую трансформацию в кристаллах CdS "пиковых" спектров ФП в "провальные" в результате термической обработки образцов.

Исходя из изложенного можно сделать важное заключение, что в "чистых" кристаллах CdS с "естественной" поверхностью провальный тип ТС и соответствующий ему ход спектральной кривой фототока в коротковолновой (собственной) области спектра связаны, скорее, не с высокой скоростью поверхностной рекомбинации, как это обычно принято считать, а с относительно высокой концентрацией собственно-дефектных r -центров в объеме кристалла, обеспечивающей высокую по сравнению с поверхностной объемную фоточувствительность полупроводника.

Таким образом, результаты эксперимента прямо указывают на важную роль в кристаллах CdS основного объема полупроводника в формировании спектральных кривых низкотемпературной ФП в области края собственного поглощения. Это прежде всего относится к "провальным" кристаллам, в которых тип ТС, структура спектра и высокая фоточувствительность в "примесной" области AM_1 и AM_2 , формирующая характерный этим кристаллам общий вид спектральной кривой ФП, обусловлены объемными r -центрами. В "пиковых" кристаллах CdS последние при достаточной их концентрации могут создавать фон, на котором проявляются экситонные максимумы фототока, а также давать особенности в виде четко выраженных длинноволновых максимумов AM_1 и/или AM_2 .

Список литературы

- [1] V.E. Lashkarev, E.A. Sal'kov, V.A. Khvostov. Proc. 3rd Int. Conf. Photoconductivity. Stanford (1969). P. 111.
- [2] J.A. Bragagnolo, G.M. Storti, K.W. Boer. Phys. Stat. Sol. **22**, 639 (1974).
- [3] А.В. Ильинский, Б.В. Новиков, С.И. Сутулова. ФТТ **16**, 10, 3029 (1974).
- [4] A.S. Batyrev, R.A. Bisengaliev, O.E. Botov, N.V. Karasenko, E.V. Sumyanova. Abstr. Int. Conf. Optics of excitons in condensed matter. St. Petersburg (1997). P. 64.
- [5] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, О.Э. Ботов, Н.В. Карасенко, Б.В. Новиков, Е.В. Сумьянова. ФТТ **40**, 5, 153 (1998).
- [6] E.F. Gross, B.V. Novikov. J. Phys. Chem. Sol. **22**, 87 (1961).
- [7] J.A. Bragagnolo, K.W. Boer. Phys. Stat. Sol. (a) **21**, 291 (1974).
- [8] Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. Изд-во ин. литер., М. (1962). 558 с.
- [9] Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$ / Под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970). С. 499.
- [10] М.К. Шейнкман, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Т.В. Торчинская. Изв. АН СССР **40**, 11, 2290 (1976).
- [11] J. Voigt, E. Ost. Phys. Stat. Sol. **33**, 381 (1969).
- [12] R. Williams. J. Phys. Chem. Sol. **23**, 1057 (1962).
- [13] S. Baidyaroy, P. Mark. Surf. Sci. **30**, 53 (1972).
- [14] J. Lagowski. Surf. Sci. **299/300**, 92 (1994).
- [15] A. Morawski, R. Banisch. Surf. Sci. **69**, 444 (1977).