

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ПРОГРЕВА НА СПЕКТРЫ ФОТОПРОВОДИМОСТИ CdS В ОБЛАСТИ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ

Акмамедов Мекан
Байлыев Рустем
Бадмаев Церен Олегович
Бердымурадова Эджеш
Панджиева Мадина

mknakmammedow@gmail.com, baylyyev97@mail.ru, badmaev2808@gmail.com,
berdymuradova8@gmail.com, madina_19_06_1999@mail.ru

Магистранты 2 курса направления «Педагогическое образование», профиль
«Преподавание физики»

ФГБОУ ВО «Калмыцкий государственный университет им. Б.Б. Городовикова»,
г. Элиста, Россия

Научные руководители, к.ф.-м.н, доценты - **Батырев А.С.** и **Бисенгалиев Р.А.**,
ст. преп. **Саргинов С.С.**

Известно, что состояние поверхности существенно влияет на формирование оптических и фотоэлектрических спектров полупроводниковых кристаллов в области края основного поглощения. В связи с этим, была поставлена задача изучения влияния состояния поверхности, изменяемое за счет её гидратации, на краевые спектры фотопроводимости (ФП) и фоточувствительности (ФЧ) монокристаллов CdS при различных температурах, а также влияния прогрева на предварительно гидратированный образец.

В процессе проведения экспериментальных исследований были получены результаты, которые прямо доказывают, что состояние поверхности полупроводника в значительной степени определяет ФЧ, а также структуру спектров ФП в краевой области спектра.

Спектры ФП измерялись на установке, собранной на базе светосильного монохроматора МДР – 3 с обратной линейной дисперсией $D^{-1} = 4$ нм/мм. Скорость развертки спектра составляла 8 нм/мин. Для охлаждения исследуемого кристалла образец погружался непосредственно в жидкий азот ($T = 77$ К). Входная и выходная щель монохроматора устанавливались одинаковыми и по ширине составляли 0,4 мм. Таким образом, установленное спектральное разрешение составило 1,6 нм. Кристалл, во время измерений, освещался поляризованным светом в геометрии $E \perp C$, где E – вектор электрического напряженности поля световой волны, а C – оптическая ось образца. Гидратация образцов создавалась при комнатной температуре в темноте путем их погружения в бидистиллированную воду на 5 минут. Прогрев кристаллов производился при $t = 100$ °С в течение нескольких часов в воздушной атмосфере при нормальном атмосферном давлении. В экспериментах были использованы «чистые» монокристаллы CdS, выращенные методом сублимации в потоке инертного газа. Расчет площадей под спектральными кривыми производились на компьютере (программа Origin 6.1) в спектральном диапазоне 490 - 530 нм при $T = 300$ К и – 470 – 500 нм при $T = 77$ К.

На рис. 1, а показаны спектры краевой ФП, измеренные при комнатной температуре, демонстрирующие их изменчивость под влиянием гидратации поверхности кристалла и

последующего его прогрева в течение определенного времени. В исходном состоянии (кривая 1) спектральная кривая характеризуется распределением фототока первого типа с высокой ФЧ в коротковолновой области спектра. Кривая 2 была измерена после того, как поверхность образца была подвергнута гидратации. В результате такого воздействия на поверхность полупроводника, его фотоэлектрические свойства существенно изменились.

Эти изменения сводятся к тому, что, во-первых, общая ФЧ образца в краевой области спектра понизилась (см. масштабный множитель у кривой 2) и, во-вторых, изменилось само спектральное распределение фототока в исследованной области – в собственной области спектра наблюдается слабое понижение величины фототока с уменьшением длины волны возбуждающего изл

Рассмотрим вопрос о восстановлении спектрального распределения краевой ФП кристалла после его гидратации при данной температуре (рис. 1, а, кривые 3 и 4). Измерение спектров через сутки после гидратации образца практически не привело к каким либо изменениям спектров ФП в области края поглощения как при $T = 300\text{ K}$, так и при $T = 77\text{ K}$. Поэтому для ускорения процесса восстановления мы предприняли метод прогрева гидратированного образца в печи в течение некоторого времени. Как представлено на кривой 3, прогрев кристалла в течение 1 часа привел к росту ФЧ в краевой области спектра и изменению формы спектра. Последующий прогрев (кривая 4), при той же температуре, но в течение 1,5 часа ведет к незначительному повышению ФЧ в краевой области спектра с сохранением типа спектральной кривой. Построение зависимости площади под кривой от времени прогрева образца (вставка к рис. 1, а) указывает на то, что спектральные кривые 3 и 4, после 2,5 – 3 часов прогрева в печи, уже почти выходят на насыщение. Результаты расчетов площадей спектров ФП представлены в Таблице 1. В результате, при $T = 300\text{ K}$ общее повышение ФЧ составило около 4 % по отношению к исходному её значению.

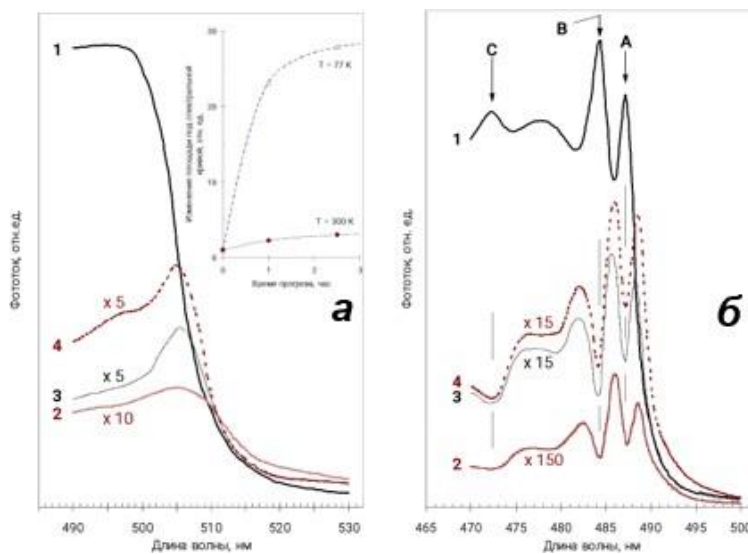


Рисунок 1 – Спектры краевой фотопроводимости кристалла CdS, измеренные при $T = 300\text{ K}$ (а) и при $T = 77\text{ K}$ (б) в исходном состоянии (кривая 1), после выдержки образца в воде в течении 5 мин при $T = 300\text{ K}$ (кривая 2) и после его прогрева в печи при $t = 100\text{ C}$ на воздухе в течении 1 (кривая 3) и 2,5 часа (кривая 4).

На вставке к рис.1, а показана зависимость площади под спектральной кривой фототока от времени прогрева кристалла в.

Теперь рассмотрим экспериментальные результаты, полученные на этом же образце, но при температуре $T = 77\text{ K}$ (рис. 1, б). Как видно, в исходном состоянии (кривая 1) спектр ФП обладает очень резким краем и наблюдается яркое проявление экситонных состояний

в виде узких максимумов, обозначенных А, В и С. Эти состояния обозначены на рис. 1, б вертикальными стрелками и связаны с проявлением экситонов с участием дырок из различных валентных подзон. Такое проявление спектров ФП в области экситонных резонансов соответствует распределению первого типа [1]. Спектр ФП, измеренный после пятиминутного погружения исследуемого образца в воду, показан на кривой 2 (рис. 1, б). Отчетливо видно, что помимо значительного понижения ФЧ кристалла в краевой области спектра, также произошло изменение типа экситонной (тонкой) структуры. Если в исходном состоянии (кривая 1), экситонным линиям поглощения соответствовали узкие максимумы фототока, то в этом случае, тип тонкой структуры полностью трансформировался - линиям поглощения уже соответствуют узкие минимумы (кривая 2) со значительным понижением ФЧ. Такое распределение ФП соответствует уже тонкой структуре второго типа [1].

После гидратации кристалл был подвергнут прогреву в печи в течение 1 часа на воздухе. Как видно, это привело к росту ФЧ в краевой области (кривая 3) по сравнению с кривой 2. При этом тип тонкой структуры не изменился. Последующий прогрев при той же температуре, но в течение 1,5 часа (кривая 4) практически не изменил спектр, измеренный до этого (кривая 3). В данном случае рост ФЧ, после прогрева гидратированного образца, составил около 13 % от исходной величины.

Рассматривая график, представленный на вставке к рис. 1, а, можно выделить то, что рост ФЧ с прогревом образца в печи после его гидратации уходит на насыщение при временах, превышающих 2,5 часа, и, значительно отличается для разных температур эксперимента. Так, при $T = 77 \text{ K}$ рост ФЧ превышает этот показатель при $T = 300 \text{ K}$ более чем в 9 раз. Такое поведение ФЧ от прогрева образца мы связываем с ростом отношения E_r/kT при низких температурах, где E_r – глубина залегания очувствляющего r – центра, а kT – тепловая энергия. По данным [2], $E_r = 1,2 \div 1,3 \text{ эВ}$ выше потолка валентной зоны кристалла CdS при том, что ширина его запрещенной зоны при $T = 300 \text{ K}$ составляет $E_g = 2,53 \text{ эВ}$ [3]. По данным [2], в роли очувствляющих r – центров выступают собственно – дефектные состояния кристалла - двухзарядные вакансии кадмия акцепторного типа (V_{Cd}^{2-}).

Таблица 1 – Результаты расчетов площадей под спектральными кривыми ФП

Номер кривой на рис. 1	Время прогрева, час	Площади кривых при $T = 300 \text{ K}$, отн. ед.	Площади кривых при $T = 77 \text{ K}$, отн. ед.
1		25,47	776,57
2	0	1	1
3	1	2,25	23,19
4	2,5	3,01	27,87

Полученные результаты свидетельствуют об изменении краевых спектров фотопроводимости после обработки поверхности кристалла бидистиллированной водой и незначительном их восстановлении при его прогреве в печи в течение нескольких часов.

Анализируя полученные экспериментальные данные можно заключить, что поверхность полупроводника до и после его обработки имела различный по знаку электрический заряд. В частности, известно [4], что кристаллы, обладающие тонкой структурой первого типа, на поверхности имеют положительный электрический заряд, который локализуется на поверхностных состояниях кристалла. Соответственно, для тонкой структуры второго типа все наоборот - на поверхностных состояниях локализуется электрический заряд отрицательного знака.

Теперь рассмотрим причины изменения поверхностного заряда. Поверхность кристалла CdS является каталитически активной [5]. При контакте поверхности полупроводника с водой происходит распад молекул воды на ионы H^+ и OH^- . Ионы OH^-

захватываясь поверхностными состояниями, заряжают поверхность отрицательным электрическим зарядом.

Положительно заряженная поверхность создает положительный приповерхностный изгиб энергетических зон полупроводника, т.е. такой, который притягивает свободные электроны из объема кристалла и загибается вниз непосредственно у поверхности. Такой приповерхностный слой является слоем обогащения. В случае, если поверхность заряжается отрицательно, то ситуация обратная – создается притягивающий потенциал, но уже для свободных дырок из объема и зоны изгибаются непосредственно у поверхности вверх. Это так называемый приповерхностный слой обеднения. Известно, что приповерхностный изгиб зон вниз является причиной формирования тонкой структуры первого типа, а наличие вблизи поверхности изгиба вверх – тонкой структуры второго типа. Именно такие спектры фототока и наблюдались в эксперименте.

Таким образом, эффект гидратации объясняется приобретением поверхностью CdS отрицательного заряда за счет физико-химической адсорбции отрицательных радикалов OH^- молекул воды.

После обнаружения эффекта трансформации за счет гидратации, как указано ранее, кристалл подвергался прогреву в печи в течение некоторого времени. Такой прогрев приводил к незначительному очувствлению полупроводника. На наш взгляд, это связано с тем, что ионы – радикалы OH^- при прогреве частично десорбировались с поверхности образца, тем самым несколько понижая отрицательный изгиб энергетических зон вблизи поверхности, т.е. понижалось значение поверхностного электростатического потенциала ϕ_s . Это подтверждается полученными результатами при различных рабочих температурах.

Предполагается, что более высокая температура прогрева приведет в несколько большему росту ФЧ полупроводника. Однако это требует дальнейших исследований.

Список использованных источников

1. Киселев В.А., Новиков Б.В., Чередниченко А.Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. СПб: Изд-во СПбГУ, 2003.
2. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1962.
3. Шалимова К.В. Физика полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1985.
4. Батырев А.С., Бисенгалиев Р.А., Жукова Н.В., Новиков Б.В., Читыров Э.И. ФТТ, т. 45, вып. 11, 2003. с. 1961 – 1967.
5. Мориссон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М., 1980.