

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. ШАЛИМОВА и Н. В. ПИРГОВА

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 III 1960)

В настоящем сообщении излагаются результаты исследований влияния температуры на оптическое поглощение слоев сульфида кадмия. При комнатной температуре спектры абсорбции поликристаллических пленок CdS изучались рядом авторов (¹⁻³). В работе (³) было установлено, что спектр поглощения тонких слоев CdS является сложным и имеет в области 300—550 мμ три максимума абсорбции при λλ 340, 420, 500 мμ.

До сих пор подобные исследования (^{2, 3}) проводились на приборе ОФ-4. Мы поставили своей задачей изучить фотографическим методом структуру длинноволнового максимума абсорбции пленок CdS, используя прибор с достаточно большой дисперсией. Спектры фотографировались с помощью камеры УФ-84 спектрографа ИСП-51. Кроме того, нам представлялось принципиально важным установить, происходят ли изменения в структуре исследуемого максимума при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого азота. Подобные эксперименты представляют интерес с точки зрения получения новых дополнительных сведений, объясняющих природу указанного максимума абсорбции, и, что особенно важно, могут дать картину динамики возникновения полос поглощения сульфида кадмия при низких температурах, природа которых до настоящего времени остается спорной (^{5, 6}).

Исследуемые нами слои готовились путем сублимации порошка сульфида кадмия в вакууме (10^{-5} мм), в атмосфере аргона и сернистого водорода при давлении 0,5—1 мм. Напыление пленок производилось на подложки, которые предварительно специально не подогревались и в начале распыления находились при комнатной температуре, а также на подложки, предварительно подогретые до температуры 300, 350, 450, 500 и 550°. Экспериментальная установка, в которой происходило изготовление препаратов для исследования, сконструирована таким образом, что нагреватель испарителя, а также нагреватель подложек в течение всего процесса напыления пленки находились вне распылительного объема и поэтому попадание посторонних примесей в полупроводниковый слой в процессе его напыления исключалось. В качестве подложки использовались стеклянные и кварцевые пластинки.

Нашими опытами установлено, что пленки, напыленные на предварительно подогретые подложки, независимо от среды, в которой происходило их приготовление, в области 460—507 мμ как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота не обнаруживают полос абсорбции. Слои, сублимированные на подложки предварительно подогретые не ниже чем до 300° С обнаруживают зеленую люминесценцию, и в области, где на СФ-4 при комнатной температуре наблюдался один длинноволновый максимум поглощения (^{2, 3}), при спектрографическом методе исследования имеют один или два максимума абсорбции (рис. 1). При температуре 77,3° К спектр абсорбции таких образцов имеет сложную структуру (рис. 1).

В данном сообщении невозможно детально рассмотреть такие явления, как влияние на спектр поглощения среды, в которой происходило распыле-

ние, а также влияние температуры предварительного подогрева подложки. Здесь будут обсуждаться лишь основные закономерности изменения абсорбции CdS при изменении температуры исследования от комнатной до температуры жидкого азота. На рис. 1 изображены наиболее характерные микрофотограммы спектров. Для того чтобы избежать путаницы при рассмотрении рисунков, микрофотограммы произвольно смещены друг относительно друга по высоте. Однако, как было установлено, при понижении температуры, при которой изучалась абсорбция, в действительности всегда имеет место уменьшение фона сплошного поглощения, правда не в такой степени,

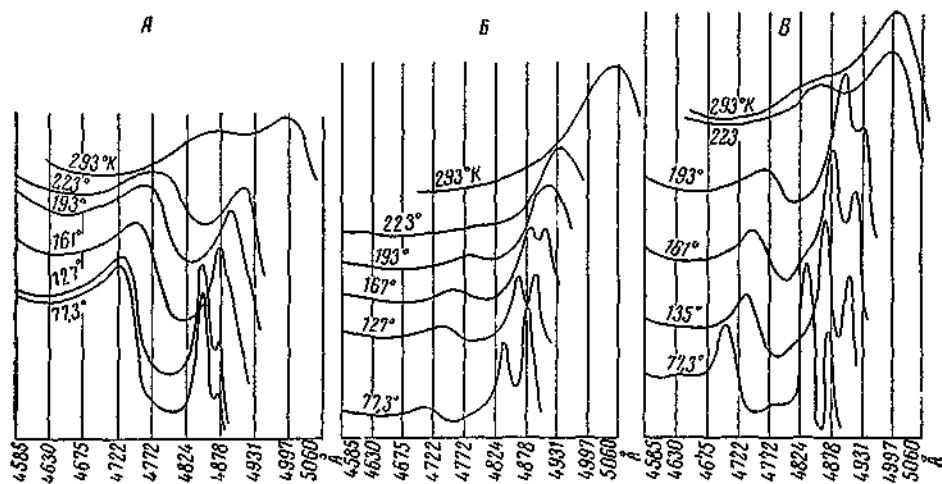


Рис. 1. Микрофотограммы спектров поглощения пленок CdS, напыленных в атмосфере H_2S на подложки, нагретые до 350 (А), 500 (Б) и 550° С (В)

как это следует из рис. 1, но у отдельных образцов довольно резко. Следует заметить, что это явление не связано с толщиной исследуемого слоя. При одинаковой толщине пленок, одни образцы были прозрачными, другие совершенно не прозрачными в области 4600—5070 Å. Это говорит за то, что фактор, определяющий поглощение в указанной части спектра, меняется от образца к образцу. Поэтому оно не может быть отнесено к фундаментальному поглощению и, очевидно, обусловлено наличием поглощающих центров, концентрация которых не во всех препаратах одинакова. В наших опытах условия изготовления изучаемых слоев исключали попадание в сублимат посторонних примесей и, следовательно, примесью могли быть лишь избыточные над стехиометрическим составом атомы одного из компонентов вещества. В работе (9) показано, что ввиду большой летучести серы, такой примесью являются избыточные атомы кадмия. Абсорбция этих избыточных над стехиометрическим составом атомов металла и определяет поглощение CdS в рассматриваемой области спектра.

При понижении температуры от комнатной до температуры жидкого азота, как показали наши исследования, наблюдается общий для всех пленок (рис. 1) сдвиг максимумов поглощения в коротковолновую область спектра и дублетное расщепление длинноволновой полосы. Коротковолновая полоса при комнатной температуре имеется не у всех образцов. В том случае, когда она обнаруживается, понижение температуры вплоть до 77,3° К не вызывает ее расщепления. Кроме того, в зависимости от условий изготовления препарата, в исследуемой части спектра при низких температурах может появиться еще одна или две полосы поглощения.

Как следует из рис. 1, расщепление длинноволнового максимума у разных образцов происходит по-разному. На рис. 1А изображены микрофотограммы спектров абсорбции пленки сульфида кадмия, приготовленной в атмосфере сернистого водорода при предварительном подогреве подложки

до 350°C . Для нее длинноволновый максимум расщепляется в интервале температур $127\text{--}161^{\circ}\text{K}$. В данном случае расщеплению предшествует значительное сужение этой полосы. Интересно, что интенсивности поглощения в полосах, возникших в результате расщепления, различны, причем коротковолновый максимум дублетного расщепления по интенсивности существенно больше его длинноволнового. С учетом расщепления при температуре жидкого азота спектр такой пленки состоит из трех явно выраженных максимумов при $\lambda\lambda$ 4876, 4849, 4723 Å.

Микрофотограммы спектров абсорбции, изображенные на рис. 1Б, для пленки, приготовленной в вакууме при предварительном подогреве подложки до 500°C , обнаруживают совершенно иную картину расщепления. Во-первых, при комнатной температуре в исследуемой области спектра имеет место лишь один максимум поглощения. По сравнению с соответствующим максимумом рис. 1А он сдвинут в длинноволновую область примерно на 30 Å. Следует отметить, что такой сдвиг не был обусловлен изменением температуры исследуемого образца. Коротковолновый максимум появляется лишь при температуре ниже комнатной — примерно при 230°K . Он сравнительно невелик и при температуре жидкого азота. Во-первых, в этом случае довольно широкий длинноволновый максимум поглощения расщепляется на два приблизительно одинаковых по интенсивности, причем с понижением температуры величина первого из них становится больше второго. Для таких пленок эффект расщепления наблюдается в интервале температур $167\text{--}193^{\circ}\text{K}$, т. е. при температуре более высокой, чем в предыдущем случае. Как следует из рис. 1Б, при температуре, близкой к температуре жидкого азота, появляется еще одна полоса поглощения, которая расположена между основными максимумами абсорбции. Таким образом, в этом случае при $77,3^{\circ}\text{K}$ спектр абсорбции поликристаллической пленки CdS в исследуемой области имеет четыре максимума при $\lambda\lambda$ 4882, 4838, 4730 и 4707 Å.

На рис. 1В изображены микрофотограммы спектра поглощения пленки, приготовленной в атмосфере аргона при предварительном подогреве подложки до 550°C . При комнатной температуре спектр абсорбции указанной пленки состоит из двух полос. Расщепление длинноволнового максимума наблюдается в интервале температур $223\text{--}193^{\circ}\text{K}$, т. е. при температуре более высокой, чем в предыдущих двух случаях. При этом величина коротковолнового дублета расщепления значительно больше длинноволнового. Однако при дальнейшем понижении температуры интенсивность длинноволнового дублета расщепления также становится значительной. Кроме того, при температуре, лежащей в интервале $223\text{--}193^{\circ}\text{K}$, появляется четвертая полоса поглощения, а в интервале температур $161\text{--}135^{\circ}\text{K}$ наблюдается и пятая полоса. При температуре жидкого азота положение максимумов абсорбции данной пленки соответствует $\lambda\lambda$ 4878, 4838, 4807, 4706 и 4637 Å.

Итак, полученные результаты указывают на то, что наличие полос поглощения в спектре абсорбции сульфида кадмия в области $4600\text{--}5070$ Å зависит от условий приготовления образцов. Кроме того, присутствие этих полос самым тесным образом связано с люминесценцией пленок при низких температурах. Наши спектрографические исследования показали, что слой сульфида кадмия при комнатной температуре в области 5000 Å могут иметь один или два максимума поглощения, в зависимости от технологии получения препаратов.

Как было отмечено, абсорбция в указанной части спектра и в нашем случае не определялась толщиной изучаемых образцов. Этот факт полностью согласуется с выводом⁽⁶⁾ о примесном характере поглощения сульфида кадмия в области $460\text{--}507$ мк.

Из приведенных рисунков видно, что спектр абсорбции при низких температурах состоит из нескольких полос. Это свидетельствует о том, что поглощение света примесным центром происходит путем перехода электрона с нормального уровня примеси на уровни его возбуждения. Наши исследова-

дования показали, что длинноволновый и коротковолновый максимумы абсорбции при понижении температуры от 293 до 77,3° К ведут себя по-разному. Следовательно, они обусловлены различными оптическими переходами в примесном атоме кадмия. Исходя из энергетической схемы возбужденных состояний этого изолированного атома, такими переходами могут быть: $^1S_0 - ^3P_1$ и $^1S_0 - ^3P_2$.

Из работ ⁽⁶⁾ известно, что под действием внутрискристаллического поля энергетический уровень активатора 3P_1 может испытывать дублетное, а уровень 3P_2 — триплетное расщепление. В нашем случае этот эффект наблюдается лишь при достаточно низких температурах. Это объясняется, очевидно, тем, что энергетический интервал между расщепленными уровнями невелик. Вследствие этого, при комнатной температуре за счет тепловых колебаний экспериментально такое расщепление, скорее всего, не обнаружится. С понижением температуры, т. е. по мере уменьшения тепловых колебаний, оптические переходы из нормального состояния на расщепленные уровни состояния 3P_1 и 3P_2 начинают проявляться как самостоятельные полосы абсорбции, что мы и наблюдаем на опыте.

Московский энергетический
институт

Поступило
15 III 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Holl, J. Opt. Soc. Am., 46, 1013 (1956).
- ² К. В. Шалимова, И. В. Карпенко, Научн. докл. высш. школы, Радиотехника и электроника, 2, 233; 2, 176 (1958).
- ³ К. В. Шалимова, Т. С. Травина, Л. Л. Голык, ДАН, 138, № 1 (1961).
- ⁴ Е. Ф. Гросс, Б. С. Разбирин, ЖТФ, 27, 1938 (1957).
- ⁵ В. Л. Броуде, В. В. Еременко, Н. Н. Чиковани, ДАН, 119, 5, 911 (1959).
- ⁶ К. В. Шалимова, ДАН, 70, № 2, 225 (1950); 66, 851 (1949); 97, 4, 651 (1954).