

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. В. ПИРОГОВА

**ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК CdS**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 17 III 1961)

Как было установлено (<sup>1</sup>), спектр абсорбции поликристаллических пленок сульфида кадмия при комнатной температуре в области 460—507 м $\mu$  в зависимости от условий изготовления изучаемых препаратов может иметь один или два максимума поглощения. С понижением температуры указанные максимумы ведут себя по-разному. В частности, у длинноволнового максимума наблюдается дублетное расщепление, а коротковолновый смещается в сторону коротких длин волн и у некоторых образцов расщепляется в триплет. В связи с этим особый интерес приобретают исследования влияния условий изготовления образцов на спектр их поглощения при низких температурах.

С этой целью были изготовлены пленки путем сублимации порошка сульфида кадмия в разных средах. В нашем случае напыление пленок производилось в вакууме при давлении  $10^{-6}$  мм, а также в атмосфере аргона и сернистого водорода при давлении 0,5—1 мм. Экспериментальная установка, в которой происходило изготовление препаратов, исключала попадание посторонних примесей в сублимат в процессе его напыления.

Для того чтобы установить связь между числом полос абсорбции в спектре поглощения поликристаллических пленок CdS и условиями их напыления, следует в первую очередь исключить влияние толщины изучаемых препаратов. В связи с этим, во избежание случайных результатов, толщина исследуемых пленок в наших опытах варьировалась в широких пределах от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  см.

Связь между числом полос абсорбции тонких слоев сульфида кадмия и условиями их изготовления установлена нами на основе большого статистического материала.

Как было выяснено нами, все пленки, напыленные на предварительно неподогретые подложки, независимо от среды, в которой происходило их приготовление, не люминесцируют при температуре жидкого азота, в области 460—507 м $\mu$  не имеют полос поглощения. При этом слои, приготовленные в вакууме и в атмосфере аргона, являются низкоомными с удельным сопротивлением  $10^{-2}$ —1 ом·см. Кроме того, такие пленки не обладают фотопроводимостью. Среди пленок, напыленных в атмосфере сернистого водорода на специально неподогретые подложки, имеются как низкоомные, так и высокоомные образцы с удельным сопротивлением более  $10^6$  ом·см. Препараты, обладающие удельным сопротивлением более  $10^3$  ом·см, как правило, показывали фотопроводимость. Однако такие слои также не обнаруживали люминесценции и не имели полос поглощения в исследуемой области спектра.

Пленки сульфида кадмия, напыленные на подложки, предварительно нагретые до температуры 300, 350, 450, 500 и 550°, независимо от среды, в которой происходило их приготовление, при температуре жидкого азота в области 460—507 м $\mu$ , обнаруживают полосы поглощения и люминесцируют зеленым светом. При этом весьма важно отметить, что с повышением темпера-

туры предварительного подогрева подложки интенсивность люминесценции образцов возрастает.

Исследование различных участков препаратов при  $77,3^\circ \text{K}$  показало, что при переходе от одного участка образца к другому количество полос абсорбции остается одним и тем же. Не происходит изменения числа полос и в том случае, когда многократное погружение препарата в жидкий азот приводило даже к значительному его разрушению. Этот факт, очевидно, говорит за то, что нет принципиальной связи между поверхностными, чисто дефектными явлениями и наличием полос поглощения в спектре абсорбции сульфида кадмия.

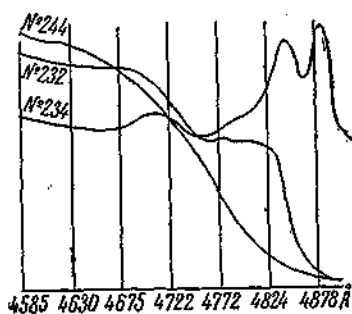


Рис. 1

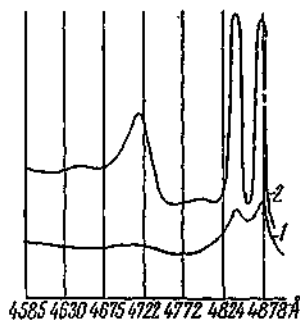


Рис. 2

На рис. 1 изображены микрофотограммы спектров поглощения пленок, полученных в вакууме при температуре предварительного подогрева подложки  $300^\circ$ . Как видно из рисунка, у слоев, приготовленных, казалось бы, при одинаковых условиях, спектры очень различны. Так, в спектре абсорбции образца № 244 полосы поглощения отсутствуют, у пленки № 232 имеет место лишь намек на структурное строение спектра, а препарат № 234 обнаруживает три явно выраженных максимума абсорбции, приходящихся на  $\lambda$  4880, 4840, 4731 Å. Кроме того, в спектре последнего образца наблюдается еще и четвертая очень слабая полоса при  $\lambda$  4785 Å. Эти изменения в спектрах указанных образцов не определялись толщиной поглощающих слоев. В данном случае пленки №№ 244 и 232 имеют практически одинаковую толщину  $4 \cdot 10^{-6}$  и  $5 \cdot 10^{-6}$  см, а у препарата № 234 толщина на порядок меньше ( $6,7 \cdot 10^{-6}$  см), чем у первых двух. Несмотря на это, в его спектре имеют место четко выраженные максимумы. Следует отметить, что все указанные образцы обладают фотопроводимостью. Люминесценция же визуально наблюдается лишь у препарата № 234. Что касается удельных сопротивлений, то они различны и соответственно равны: 8, 28 и  $2 \cdot 10^6$  ом·см. Из сравнения удельных сопротивлений слоев можно заключить, что при данных условиях изготовления препаратов полосы абсорбции появляются лишь у высокоомных образцов.

Тот факт, что среди препаратов, напыленных на подложках, предварительно подогретых до  $300^\circ$ , имеются как пленки, у которых наблюдаются максимумы поглощения, так и образцы, у которых они отсутствуют, указывает на то, что данная температура подогрева подложки является граничной, т. е. вблизи той температуры в формировании поликристаллических слоев сульфида кадмия начинают происходить изменения, которые и вызывают появление полос абсорбции в спектрах их поглощения.

Образцы, приготовленные при температурах предварительного подогрева подложки до  $350, 450, 500$  и  $550^\circ$ , независимо от среды, в которой они напылялись, как правило, люминесцируют и имеют сложный спектр абсорбции. Число максимумов в спектре при  $77,3^\circ \text{K}$  у различных образцов различно и зависит от температуры предварительного подогрева подложки, на которую происходило напыление пленки. Так, при предварительном подогре-

ве подложки до  $350^\circ$  образцы характеризуются спектром абсорбции, имеющим три максимума поглощения (рис. 2, 1). Положение указанных полос от образца к образцу меняется довольно значительно. У пленок, приготовленных в атмосфере сернистого водорода, первый максимум от образца к образцу сдвигается на  $9 \text{ \AA}$  (от  $4873$  до  $4882 \text{ \AA}$ ), второй на  $17 \text{ \AA}$  (от  $4832$  до  $4849 \text{ \AA}$ ), третий на  $30 \text{ \AA}$  (от  $4699$  до  $4729 \text{ \AA}$ ). У образцов, напыленных в атмосфере аргона, этот сдвиг несколько меньше: для первой полосы он составляет  $5 \text{ \AA}$  (от  $4873$  до  $4878 \text{ \AA}$ ), для второй  $13 \text{ \AA}$  (от  $4838$  до  $4851 \text{ \AA}$ ), для третьей  $11 \text{ \AA}$  (от  $4704$  до  $4715 \text{ \AA}$ ).

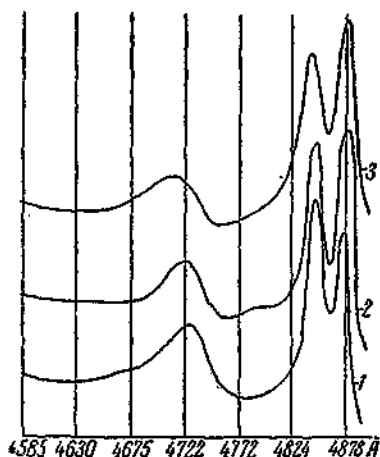


Рис. 3

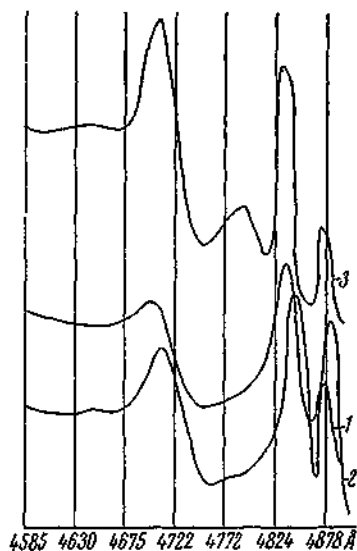


Рис. 4

Однако при температуре предварительного подогрева подложки до  $450^\circ$  число полос поглощения зависит от того, в какой среде происходит изготовление препаратов. Например, для вакуумных образцов число полос остается тем же, что и в предыдущем случае, т. е. равно трем (рис. 3, 1). Положение их от образца к образцу меняется у первой от  $4875$  до  $4878 \text{ \AA}$ , у второй от  $4832$  до  $4849 \text{ \AA}$ , а у третьей от  $4705$  до  $4735 \text{ \AA}$ . У слоев, полученных в атмосфере сернистого водорода, спектр поглощения состоит из пяти полос (рис. 2, 2), максимумы которых приходятся на  $\lambda\lambda$   $4878$ — $4880$ ,  $4838$ — $4851$ ,  $4800$ — $4801$ ,  $4702$ — $4731$  и  $4641$ — $4676 \text{ \AA}$ . Как показали наши исследования, спектр абсорбции пленок, напыленных в атмосфере аргона, может иметь как три, так и пять максимумов поглощения (рис. 4, 1 и 2). При этом положение первого меняется от образца к образцу в пределах от  $4875$  до  $4882 \text{ \AA}$ , второго от  $4832$  до  $4849 \text{ \AA}$ , третьего от  $4794$  до  $4798 \text{ \AA}$ , четвертого от  $4701$  до  $4735 \text{ \AA}$  и пятого от  $4650$  до  $4676 \text{ \AA}$ .

У образцов, полученных в вакууме, даже при предварительном подогреве подложки до  $500^\circ$  число максимумов не превышает трех-четырех (рис. 3, 2 и 3). Их положения соответствуют  $\lambda\lambda$   $4878$ — $4882$ ,  $4838$ — $4846$ ,  $\sim 4792$ ,  $4704$ — $4725 \text{ \AA}$ . Спектр абсорбции пленок, напыленных в аргоне при той же температуре подогрева подложки, обнаруживает пять полос поглощения (рис. 4, 3), причем положения их довольно постоянны и находятся при  $\lambda\lambda$   $4873$ — $4878$ ,  $4834$ — $4935$ ,  $4790$ — $4796$ ,  $4702$ — $4704$ ,  $4641 \text{ \AA}$ .

Итак, нами экспериментально установлено, что присутствие полос поглощения в спектре абсорбции поликристаллических пленок сульфида кадмия, а также число их при  $77,3^\circ \text{ K}$  зависит от условий приготовления препаратов и прежде всего от температуры предварительного подогрева подложки. С повышением температуры от  $350$  до  $550^\circ$  число максимумов увеличивает-

ся от 3 до 5, и одновременно усиливается интенсивность люминесценции. Эти полосы, как показано в работе (1), обусловлены поглощением избыточных над стехиометрическим составом атомов кадмия. При этом за счет кванта поглощенного света электрон с нормального уровня избыточного атома кадмия  $^1S_0$  переводится на уровни его возбуждения  $^3P_1$  и  $^3P_2$ , из которых первый в электрическом поле кристаллической решетки расщеплен в дублет, а второй — в триплет.

Влияние температуры подложки при напылении на нее пленки полупроводника может проявиться, прежде всего, в нарушении стехиометрии состава сублимата. Кроме того, изменение температуры предварительного подогрева подложки может сказаться также и на кристаллической структуре напыленного слоя. Поэтому обнаруженные нами различия в спектрах поглощения образцов, напыленных в различных условиях, следует отнести либо за счет изменения концентрации примеси, а именно концентрации избыточных атомов кадмия, либо за счет изменения кристаллической структуры решетки сульфида кадмия. Как следует из теоретической работы Бете (2), в решетке гексагональной модификации расщепление электронных уровней примеси в полях кристалла должно происходить по закону  $j + 1$ . Таким образом, тот факт, что в спектре абсорбции CdS пять полос поглощения наблюдаются только у препаратов, полученных при высоких температурах предварительного подогрева подложки, очевидно свидетельствует о том, что лишь в этих условиях напыления пленки сульфида кадмия обладают гексагональной решеткой. Во всех остальных случаях в той или иной степени существуют отклонения от этой модификации.

В заключение выражаю благодарность проф. К. В. Шалимовой за руководство работой и ценные советы.

Поступило  
15 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Шалимова, Н. В. Пирогова, ДАН, 139, № 4 (1961). <sup>2</sup> К. В. Шалимова, Т. С. Травина, Л. Л. Голяк, ДАН, 138, № 1 (1961). <sup>3</sup> Н. Венте. Ann. Phys., 5, 3, 133 (1929).