

Оптические спектры пленок CdS–PbS и возможность фотоэффекта в среднем инфракрасном диапазоне

© А.Г. Роках[¶], Д.И. Биленко, М.И. Шишкин, А.А. Скапцов, С.Б. Вениг, М.Д. Матасов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

(Получена 16 апреля 2014 г. Принята к печати 20 мая 2014 г.)

Обсуждается возможность использования плазменного резонанса в полупроводниках для возбуждения экзоелектронной фотоэмиссии в средней инфракрасной области спектра без специального охлаждения. Приводятся спектры оптического отражения в среднем инфракрасном диапазоне осажденных в вакууме радиационно-стойких пленок ограниченных твердых растворов CdS–PbS, содержащие минимум, связанный с плазменным резонансом. Сопоставляются плазменный резонанс вторично-электронной эмиссии и вторично-ионный фотоэффект, делается вывод о возможности влияния плазменного резонанса в средней инфракрасной области на выход электронов из полупроводникового фотокатода при комнатной температуре.

1. Введение

В последние годы [1] понятие фотоэффекта, который был связан исключительно с электронными явлениями, пополнилось понятием „ионный (вторично-ионный) фотоэффект“ [2]. Механизм этого явления, представляющего собой подавление или усиление с помощью освещения экзоелектронной эмиссии, обусловлен электронными процессами в мишени. В этой статье предлагается дальнейшее расширение понятия „фотоэффект“ в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне путем включения в арсенал актуальных процессов явления плазменного резонанса в полупроводниках. В настоящее время исследования этого явления переместились с классических полупроводников на металлические наночастицы [3], углеродные нанотрубки [4] и другие нанобъекты. Однако развитая поверхность нанобъектов требует проведения специальных работ по пассивации и приданию стойкости к деградации, а пассивация системы наночастиц напоминает построение того же полупроводника из отдельных кристаллитов. Поэтому, на наш взгляд, целесообразно использовать имеющийся задел в поликристаллических (и не только) полупроводниках, в которых по крайней мере более изучены проблемы долговечности.

Цель данной работы заключается в рассмотрении возможности плазменного резонанса носителей заряда в пленках CdS–PbS в области прозрачности атмосферы при комнатной температуре.

2. Экспериментальные исследования

На пленках CdS–PbS толщиной ~ 1 мкм, полученных термическим напылением на матированную (шлифованную) слюдяную подложку с последующим отжигом на воздухе, проводилось измерение спектров пропускания и отражения в среднем ИК диапазоне. Измерения выполнены на ИК фурье-спектрометре Nicolet 6700.

Как известно из предыдущих исследований [1,2], рассматриваемые пленки являются существенно неоднородными, а именно представляют собой твердые растворы CdS в PbS и PbS в CdS в разных соотношениях, а также преципитаты солей легирующих примесей и окислов основных компонент — свинца и кадмия. Можно отчетливо увидеть в ИК спектрах полного внутреннего отражения (R) в пленках CdS–PbS, полученных методом термического напыления на слюдяные подложки, спад, который начинается с 4 мкм и достигает минимума на длине волны, лежащей в интервале 8–8.5 мкм (рис. 1).

Этот процесс сопровождается ростом поглощения (рис. 2), по-видимому, связанным с поглощением на свободных электронах в пленке CdS–PbS, что весьма вероятно для рассматриваемого спектрального диапазона.

Следует отметить, что минимум отражения в той же спектральной области наблюдался на аналогично приготовленных пленках фотопроводящих в видимой области спектра халькогенидов кадмия и связывался с плазменным резонансом носителей заряда [5].

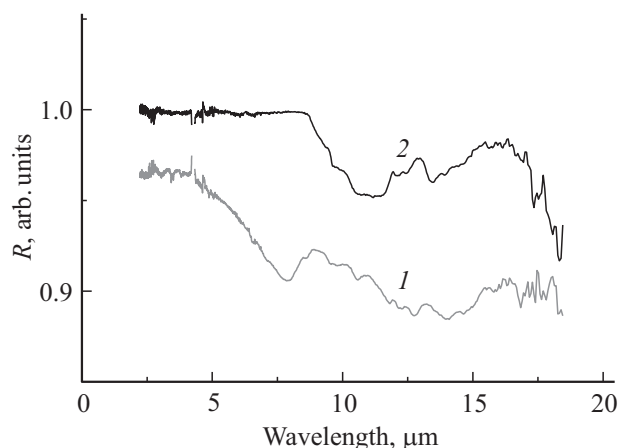


Рис. 1. Спектры полного внутреннего отражения R : 1 — пленка CdS(0.9)–PbS(0.1) на слюдяной подложке, 2 — слюдяная подложка.

[¶] E-mail: rokakhag@mail.ru

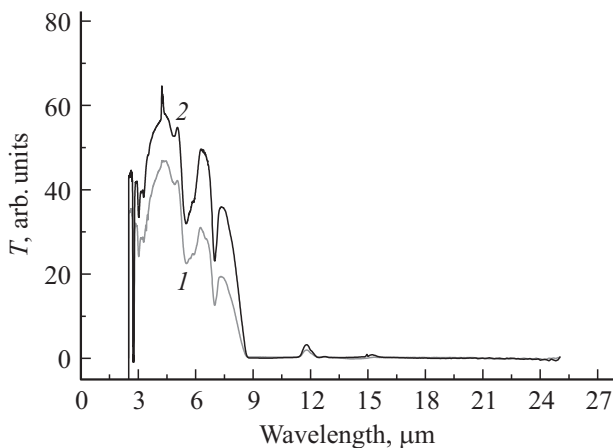


Рис. 2. Спектры пропускания T : 1 — пленка CdS(0.9)–PbS(0.1) на слюде, 2 — подложка из слюды.

Связь круговой частоты плазменного резонанса (ω) с концентрацией свободных носителей заряда (N) дается в виде [6,7]

$$\omega^2 = \frac{Nq^2}{m^* \epsilon_0 \epsilon}. \quad (1)$$

Здесь m^* — эффективная масса электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника (будем полагать, что это чистый CdS), q — заряд электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная. Оценка концентрации свободных носителей для длины волны плазменного резонанса $\lambda = 8$ мкм (рис. 1) дает величину $N \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Из сравнения отношения максимумов пропускания (T) исследуемого образца (пленка на слюде, рис. 2) к максимумам, обусловленным подложкой, если их рассматривать слева направо (0.81, 0.62, 0.55), видно, что указанное отношение уменьшается. Это свидетельствует о росте поглощения света пленкой с ростом длины волны в рассматриваемой области (максимумов). Следовательно, минимум отражения при длине волны 8 мкм связан с ростом поглощения света пленкой.

Двигаясь со стороны коротких волн к области 8–8.5 мкм, предполагаемой области плазменного резонанса, мы должны иметь в виду, что плазменный резонанс сопровождается повышенным поглощением возбуждающей его энергии светового луча. Имеет ли место эта закономерность в данном случае?

Ответ на поставленный вопрос затрудняется тем, что для длин волн, превышающих 8–8.5 мкм, слюда такой толщины (50 мкм и более) становится недостаточно прозрачной, что делает трудным или невозможным исследование свойств полупроводниковой пленки по спектру пропускания. Для выхода из этого затруднения мы попытались отделить пленку от слюдяной подложки, что и было сделано с помощью липкой ленты (скотча).

На рис. 3 представлен спектр пропускания исследуемой полупроводниковой пленки на скотче (кривая 2), обнаруживающий характерные линии слюды, от которых

не удалось избавиться, поскольку слой слюды (матированной подложки) отделяется вместе с исследуемой пленкой.

Попытка использовать сложившуюся ситуацию привела к специальному созданию слоя слюды на скотче, получаемого в результате приложения скотча к матированной слюде с последующим отрывом. Мы видим на рис. 3, что слой слюды получился более толстым (менее прозрачным), чем в предыдущем случае (кривая 1).

Рассмотрим рис. 3 более подробно. Общий взгляд на этот рисунок обнаруживает наличие минимумов пропускания, доходящих до нуля. Их присутствие обусловлено оптическим спектром скотча, тоже достаточно изрезанным, но не совпадающим со спектром слюды. Спектр целесообразно мысленно разделить по оси абсцисс на две части: до 8 мкм (точнее, до 7.8 мкм — левая часть) и > 8 мкм (правая часть). В левой части двухслойная структура „слода на скотче“ (кривая 2) имеет, как и следовало ожидать, более высокое пропускание, чем трехслойная структура „слода–пленка–скотч“ (кривая 1), кроме неизбежных провалов, связанных с линиями поглощения скотча, которые мы практически можем не рассматривать.

Иная ситуация в правой части рисунка, где начиная с 7.8 мкм (точка А), кривая 1 идет выше кривой 2 (точки В и С). В точке А поглощение в пленке становится меньше, чем в слое слюды, находящемся на её поверхности. Дальнейший рост длины волны сопровождается еще большим расхождением кривых 1 и 2. Поскольку поглощение в обоих слоях слюды (на скотче, кривая 2, и на пленке, кривая 1) изменяется конгруэнтно, т.е. „синхронно“ с ростом длины волны, такое поведение (расхождение кривых) можно объяснить только снижением поглощения пленки в области 8.5 мкм. Заметим, что отражение образца (R) в этой области сильно превосходит отражение слюды (рис. 4), и поэтому мы можем проводить рассуждения с использованием только спектра пропускания.

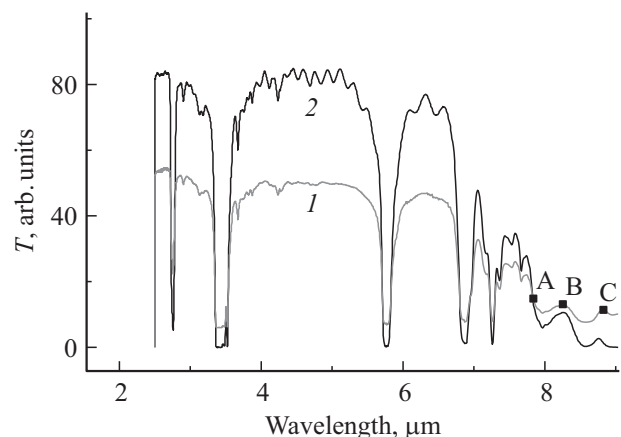


Рис. 3. Спектры оптического пропускания T : 1 — пленка CdS(0.9)–PbS(0.1) со слоем слюды на скотче, 2 — слюда на скотче.

Это означает, что поглощение в пленке прошло через максимум в спектральной области 8–8.5 мкм, т.е. там, где расположен минимум отражения (рис. 1), и начало падать в сторону длинных волн. Итак, эксперимент со скотчем помог достроить картину поглощения в пленке, что первоначально было невозможно сделать вследствие недостаточной прозрачности подложки из слюды в области предполагаемого резонанса. Следовательно, локальный минимум отражения в области 8–8.5 мкм может быть связан с плазменным резонансом носителей заряда в пленке.

Как уже отмечалось, спектр, приведенный на рис. 1, снят по методике полного внутреннего отражения. Не менее интересен для данной работы спектр зеркального отражения, представленный на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что в рассматриваемой спектральной области 8–8.5 мкм имеет место глубокий минимум отражения от слюдяной подложки, который может сильно влиять на спектр образца в целом, снятый и со стороны пленки. Следует, однако, отметить, что даже на фоне отражения от слюды отражение от пленки имеет самостоятельное спектральное поведение, идущее в основном в „противофазе“ по отношению к спектру подложки. На наш взгляд, это связано с ролью свободных электронов в пленке.

Как уже упоминалось, свойства пленок CdS–PbS могут варьироваться в зависимости от технологии их изготовления. Выше был рассмотрен спектр полного внутреннего отражения пленки, нанесенной на матированную подложку из слюды. Для продолжения исследований следовало заменить подложку.

На рис. 5 показан спектр отражения пленки, полученной из порошка того же исходного состава, нанесенной на подложку из гладкого стекла.

В спектре стеклянной подложки присутствует минимум приблизительно такой же формы и с таким же спектральным положением, что и для слюды, по-видимому, обусловленный силикатами, входящими в состав как слюды, так и стекла. Что касается спектра пленки,

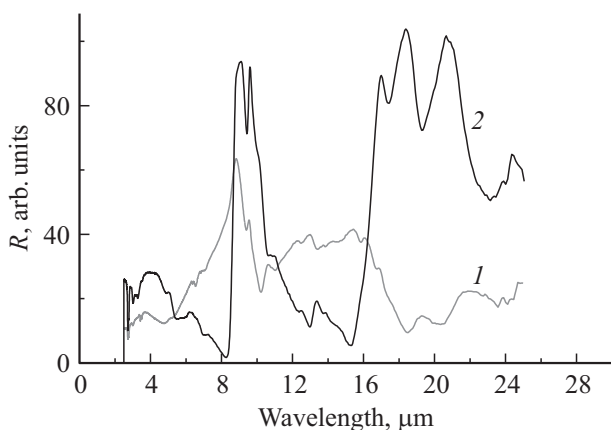


Рис. 4. Спектры зеркального отражения R : 1 — пленка CdS(0.9)–PbS(0.1) на слюде, 2 — подложка из слюды.

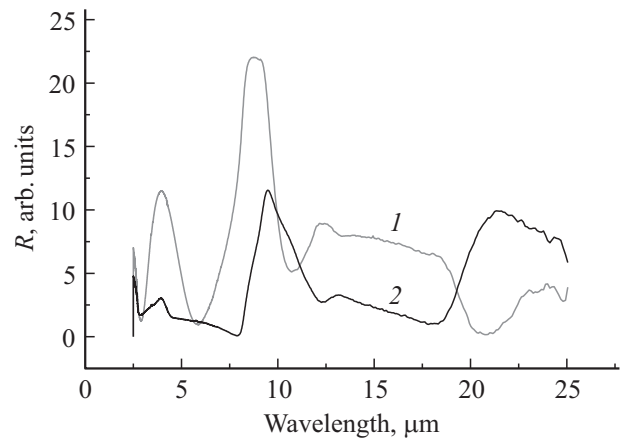


Рис. 5. Спектры зеркального отражения R : 1 — пленка CdS(0.9)–PbS(0.1) на стекле, 2 — стеклянная подложка.

то он отличается от предыдущего случая наличием четких спектральных минимумов, возможно, связанных с плазменным резонансом. Число этих минимумов обусловлено, на наш взгляд, тем, что пленка представляет собой многофазный композит. Интерпретация спектров пленки, нанесенной на стеклянную подложку, представляет собой отдельную задачу, и в этой статье не рассматривается.

Отметим, что рассматриваемые пленки [8] по крайней мере в отношении фотоэлектрических характеристик обладают радиационной стойкостью, обязанной наличию узкозонной фазы [9].

3. Обсуждение результатов

3.1. Возможность плазменного резонанса в пленках CdS–PbS

Рассчитанная величина концентрации свободных носителей заряда, которую традиционно связывают с концентрацией мелких доноров, представляется достаточно высокой, поскольку концентрация центров с глубокими уровнями в этих пленках, измеренная различными методами, обычно не превышает $10^{16}–10^{17} \text{ см}^{-3}$. Не касаясь вопроса о происхождении наблюдаемой высокой концентрации, который может послужить темой отдельного исследования, отметим вслед за [5], что места локализации высокой концентрации могут быть разделены высокими потенциальными барьерами, что приводит к высокому сопротивлению при измерениях на постоянном токе.

Хотя исследуемые пленки были легированы никелем, удельное сопротивление оставалось довольно высоким и в темноте было $\sim (10^6–10^7) \text{ Ом} \cdot \text{см}$. При освещении видимым светом сопротивление снижалось на несколько порядков величины, но в инфракрасном диапазоне оставалось на уровне темного при проведении измерений на постоянном токе. Понижение сопротивления на оп-

тической частоте, как было показано ранее [5], связано с преодолением потенциальных барьеров за счет токов смещения.

Для создания фотокатода, чувствительного в средней ИК области спектра, в запасе остается еще и применение проводящей подложки. Такая подложка облегчает наблюдение и использование (туннельной) фотоэлектронной эмиссии, стимулированной плазменным резонансом носителей заряда.

3.2. О вторично-ионном фотоэффекте как аналоге туннельной фотоэлектронной эмиссии

В конце 90-х годов прошлого столетия начались систематические исследования влияния света на выход вторичных ионов кадмия, свинца и серы из пленочной мишени фотопроводящего сульфида кадмия–свинца, который представлял собой ряд ограниченных твердых растворов PbS в CdS (малая растворимость) и CdS в PbS (большая растворимость). В первом приближении пленка твердого раствора рассматривалась как двухфазная, состоящая из широкозонной фазы CdS и узкозонной PbS. Строго говоря, эти фазы представляли собой не чистые сульфиды кадмия и свинца, а ограниченные твердые растворы с разной степенью растворимости компонент [8,9].

Рассматриваемое полупроводниковое соединение (CdS–PbS) сыграло роль модельного вещества при исследовании вторично-ионного фотоэффекта (ВИФЭ). Такое название было дано обнаруженному физическому явлению [10, 11].

Для сравнительной оценки влияния света и первичного ионного пучка был проведен расчет соотношения интенсивности подсветки и первичного ионного пучка во вторично-ионном фотоэффекте [12]. Из двух видов вторично-ионного фотоэффекта — нормального (отрицательного) и аномального (положительного) — аналогия с экзоэлектронной фотоэмиссией касается лишь аномального фотоэффекта, обусловленного накачкой энергией узкозонной фазы, выделяющейся при рекомбинации электронно-дырочных пар, пришедших из широкозонной фазы.

3.3. Плазменный резонанс и экзоэлектронная фотоэмиссия

Ситуация с электронной эмиссией в инфракрасной области спектра видна на примере неохлаждаемых приборов ночного видения с эмиссией электронов в вакуум: их продвижения в среднюю и дальнюю ИК области спектра с использованием традиционных механизмов работы, по-видимому, не ожидается, хотя отмечается такое их важное преимущество, как практическая безнерционность [13].

В данной статье проведено предварительное исследование возможности экзоэлектронной фотоэмиссии для

среднего ИК диапазона на основе плазменного резонанса. Механизм плазменного резонанса, неоднократно наблюдаемого в поликристаллических пленках на основе сульфоселенида кадмия, требует дальнейшего изучения. Действительно, его происхождение и спектральное положение может быть связано не только с концентрацией свободных электронов в пленочной мишени, но и с размером кристаллитов, представляющих собой естественно образующиеся в процессе изготовления пленок наночастицы [14].

Экспериментальное подтверждение высказанных предположений пока находится на начальном этапе. Вариант наблюдения туннельной эмиссии на воздухе (при освещении видимым светом) выполнен для аналогичных пленок на туннельном микроскопе [15]. Есть основания полагать, что по сравнению с воздухом туннельная эмиссия в вакуум будет облегчена из-за уменьшения поверхностного потенциального барьера в сульфиде кадмия *n*-типа, связанного с кислородом, образующим акцепторную примесь. С другой стороны, это потребует наблюдения внешнего фотоэффекта от плазменного резонанса в средней инфракрасной области спектра, что нуждается в приборной реализации и представляет собой в значительной мере самостоятельную задачу.

Заметим в заключение, что интерес к исследованию плазменного резонанса в полупроводниках, возникший в нашей стране со времен основополагающей работы [16], проявляется и в последние годы [17,18].

4. Заключение

Таким образом, исследование спектров отражения и пропускания пленок CdS–PbS в средней части инфракрасного диапазона, нанесенных на подложки из слюды, показывает существование плазменного резонанса в области 8–8.5 мкм.

Гетерофазный пленочный полупроводник типа CdS–PbS вследствие радиационной стойкости и тенденции к формированию субмикронных выступов на поверхности (острия), по-видимому, может служить в качестве модельного вещества для экспериментального исследования влияния плазменного резонанса на экзоэлектронную эмиссию [3] из полупроводникового фотокатода при комнатной температуре.

Авторы благодарны Н.Д. Жукову за предложенную тему и обсуждение возможных подходов к ее развитию, Н.Б. Трофимовой (Кац) и В.И. Кочубею за обсуждение результатов оптических исследований.

Список литературы

- [1] А.Г. Роках, А.Г. Жуков, А.А. Сердобинцев, С.В. Стецюра. В сб.: *Физика полупроводников и полупроводниковая электроника* (Саратов, Изд-во Гос. УНЦ „Колледж“, 2001) с. 56.

- [2] А.Г. Роках, С.В. Стецюра, А.А. Сердобинцев. Изв. вузов. Прикл. нелинейная динамика, **14** (1), 113 (2006); А.Г. Роках, М.Д. Матасов. ФТП, **44** (1), 101 (2010).
- [3] Т.А. Варганиян, Е.В. Ващенко, Н.Б. Леонов и др. ЖЭТФ, **136**, 1(7), 163 (2009).
- [4] А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Трищенко. *Твердотельная фотоэлектроника. Физические основы* (М., Физматкнига, 2005) с. 33.
- [5] А.Г. Роках, Н.Б. Кац. Письма ЖТФ, **5** (1), 6 (1979).
- [6] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Каятама. В кн.: *Введение в физику поверхности*, под ред. В.И. Сергиенко (М., Наука, 2006) с. 116.
- [7] Д.И. Биленко. *Комплексная диэлектрическая проницаемость. Плазменный резонанс свободных носителей заряда в полупроводниках* (Саратов, Изд-во Сарат. ун-та, 1999) с. 9; А.В. Раков. *Спектрофотометрия тонкопленочных структур* (М., Сов. радио, 1975) с. 128.
- [8] А.Г. Роках, А.В. Кумаков, Н.В. Елагина. ФТП, **13** (4), 787 (1979).
- [9] А.Г. Роках. Письма ЖТФ, **13**, 820 (1984).
- [10] А.А. Сердобинцев, А.Г. Роках, С.В. Стецюра. ЖТФ, **27** (11), 96 (2007).
- [11] A.G. Rokakh, A.A. Serdobintsev, S.V. Stetsyura, A.G. Zhukov, M.D. Matasov, I.V. Malyar. In: *Handbook on Mass Spectrometry: Instrumentation, Data and Analysis and Applications*, ed. by J.K. Lang (N.Y., USA, 2009) p. 325.
- [12] М.Д. Матасов, А.Г. Роках. *Тез. докл. XXII Междунар. науч.-техн. конф., школы молодых специалистов и выставки по фотоэлектронике и приборам ночного видения* (М., Россия, 2012) с. 38.
- [13] В.П. Бегучев, А.Л. Чапкевич, А.М. Филачев. Прикл. физика, № 2, 132 (1999).
- [14] A.G. Rokakh, M.D. Matasov. Phys. Express, **1** (1), 57 (2011).
- [15] С.С. Яшникова, С.А. Климова, И.В. Маляр, С.В. Стецюра. *Тез. докл. VI Всеросс. конф. молодых ученых «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика»* (Саратов, Изд-во Сарат. ун-та, Россия, 2011) с. 80.
- [16] А.А. Кухарский, В.К. Субашиев. ФТП, **4** (2), 287 (1970).
- [17] А.Н. Вейс, А.В. Нащекин. ФТП, **37** (4), 398 (2002).
- [18] М.К. Шаров. ФТП, **48** (3), 315 (2013).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical spectra of CdS—PbS films and possibility of photoeffect in the medium infrared region

A.G. Rokakh, D.I. Bilenko, M.I. Shishkin, A.A. Skaptsov, S.B. Venig, M.D. Matasov

Saratov State University,
410012 Saratov, Russia

Abstract Possibility of use of a plasma resonance in semiconductors for excitation exoelectronic photoemission in a middle infrared area of spectrum without special cooling is discussed. Spectra of optical reflexion on the middle infrared range from the radiation-resistant films of the limited solid solutions CdS—PbS deposited in vacuum and containing a minimum connected with a plasma resonance are resulted. The next are compared: a plasma resonance in the semiconductor, a plasmonic resonance of secondary-electronic emission and a secondary-ionic photoeffect. A conclusion is done about possibility of influence of the plasma resonance in the middle infrared spectrum on the electron emission from the semiconductor photocathode at room temperature.