

Формирование экситонной структуры в спектрах фотопроводимости кристаллов CdS при модулированном возбуждении

© А.С. Батырев[†], Р.А. Бисенгалиев^{†¶}, Б.В. Новиков*, М.О. Тагиров⁺

⁺ Калмыцкий государственный университет,
358000 Элиста, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 1 ноября 2012 г. Принята к печати 10 декабря 2012 г.)

Исследованы низкотемпературные (77 К) спектры фотопроводимости кристаллов CdS на различных частотах модуляции фотовозбуждения. Получен эффект трансформации спектральной кривой фотопроводимости типа 1 в кривую типа 2 при переходе от немодулированного к модулированному возбуждению фотопроводимости. Предложена модель формирования тонкой (экситонной) структуры в спектрах модулированного возбуждения фотопроводимости полупроводника.

1. Введение

В низкотемпературных спектрах фотопроводимости (ФП) полупроводниковых кристаллов с прямыми разрешенными переходами можно наблюдать тонкую структуру (ТС) в виде узких максимумов (тип 1) или минимумов (тип 2) на резонансных частотах возбуждения экситонов, обусловленную участием экситонов в фотоэлектрических явлениях [1]. Тип ТС может изменяться при изменении температуры образца, а также при переходе от непрерывного (стационарного) к модулированному с определенной частотой возбуждению [2–7]. Такая изменчивость ТС все еще не получила адекватного объяснения.

Настоящая работа посвящена исследованию причин изменчивости ТС, связанной с изменением режима возбуждения ФП. Предварительные результаты этого исследования были изложены в [8].

2. Методика эксперимента и результаты

Исследовались спектры стационарного и модулированного возбуждения ФП кристаллов CdS при температуре $T = 77$ К и геометрии возбуждения $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}$ (\mathbf{E} — электрический вектор, \mathbf{k} — волновой вектор световой волны, \mathbf{C} — гексагональная ось кристалла). Исследованные образцы представляли собой монокристаллические пластинки толщиной 10–100 мкм, выращенные из газовой фазы. Фотопроводимость возбуждалась излучением, выделяемым монохроматором МДР-2 из сплошного спектра светоизмерительной лампы накаливания СИ-10-300у. Спектральная ширина щели монохроматора не превышала 5 Å. Тянущее (измерительное) поле создавалось приложением к образцу постоянного напряжения через индий-галлиевые контакты. Величина тянущего напряжения U не превышала 100 В.

Модуляция фотовозбуждения осуществлялась механическим прерывателем — диском с секторными вырезами, вращаемым электродвигателем. Спектры ФП при модулированном возбуждении измерялись на различных фиксированных частотах модуляции из интервала 0–400 Гц. Рабочие частоты модуляции фотовозбуждения определялись набором сменных дисков с различным числом вырезов. Регистрация спектров модулированного возбуждения ФП осуществлялась с помощью селективного микровольтметра В6-4 методом синхронного детектирования. Регистрация спектров стационарного возбуждения ФП осуществлялась с помощью электрометрического усилителя В7-30. В обоих случаях спектры ФП автоматически записывались на ленте самопишущего потенциометра КСП-4.

На рис. 1 приведены спектры ФП двух образцов кристалла CdS, измеренные при немодулированном (кривые 1) и модулированном (кривые 2) возбуждении фототока. Как видно из рис. 1, *a*, переход от режима немодулированного возбуждения ФП к модулированному с частотой 400 Гц приводит к изменению типа ТС в спектре ФП — трансформации спектральной кривой ФП типа 2 (кривая 1) в кривую типа 1 (кривая 2) (см. также [2–7]). Изменение режима возбуждения ФП от немодулированного к модулированному может приводить также к трансформации спектральной кривой ФП типа 1 в кривую типа 2 (рис. 1, *b*). Отметим, что такая трансформация спектра ФП CdS с изменением режима возбуждения ранее не наблюдалась (см. [2–7]). Следует также отметить, что, в согласии с данными [4–7], среди исследованных нами кристаллов CdS имелись образцы, в которых тип спектральной кривой ФП (тип 1 или 2) не зависел от режима возбуждения. В ряде исследованных нами образцов CdS трансформация спектральных кривых ФП типа 2 в тип 1 при переходе от немодулированного возбуждения к модулированному происходила, как и в случае [5], только при достаточно большой частоте модуляции светового потока f_M . По нашим данным, трансформация спектральной кривой ФП типа 1 в кривую типа 2 при переходе от стационарного к модулированному возбуждению ФП (рис. 1, *b*) также

[†] E-mail: asbatyrev@mail.ru

^{†¶} E-mail: task99@mail.ru

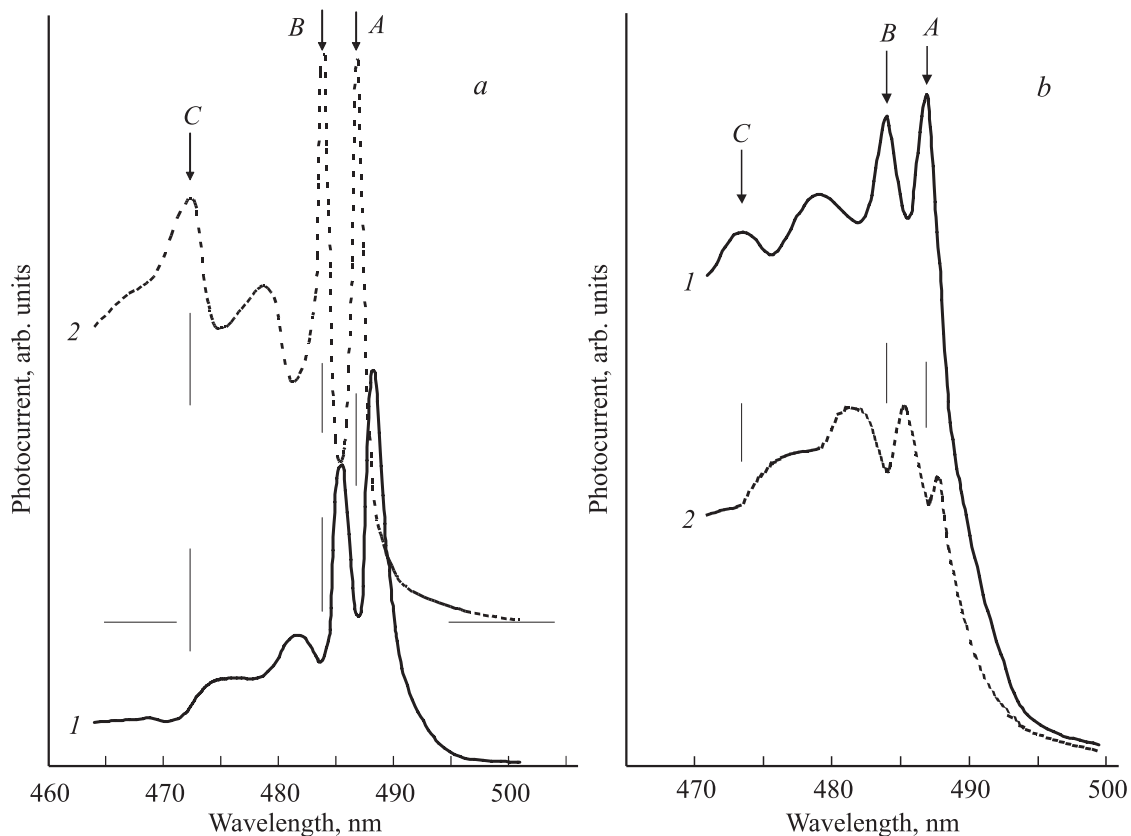


Рис. 1. Спектры фотопроводимости образцов CdS при стационарном (1) и модулированном (2) возбуждении. $T = 77$ К, $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}$. *a* — образец КП-А, $U = 50$ В, частота модуляции 400 Гц; *b* — образец БК-С-1, $U = 60$ В, частота модуляции 250 Гц. А, В, С — структура, обусловленная экситонами.

характеризуется пороговой частотой модуляции фото-возбуждения, различной для разных образцов.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Проблеме ТС и механизма ее формирования в спектрах немодулированного возбуждения низкотемпературной ФП кристаллов CdS посвящено большое число работ. Обзор работ, посвященных этой проблеме и выполненных до 1999 г., можно найти в монографии [1]. Наиболее полное и последовательное рассмотрение этой проблемы было проведено в работах [9–12]. В этих работах показано, что ТС в спектрах ФП при немодулированном возбуждении обусловлена фотоэлектрической неоднородностью полупроводника — наличием вблизи его поверхности слоя, в котором время жизни электронов уменьшается (ТС типа 1) или возрастает (ТС типа 2) в направлении от поверхности в глубь кристалла.¹

¹ Наличие приповерхностного фотоэлектрически неоднородного слоя является характерной особенностью полупроводниковых кристаллов, отражающей, вообще говоря, неизбежную неоднородность свойств полупроводника у его поверхности (см., например, [1,13,14]). Решающая роль в формировании такого слоя может принадлежать приповерхностному слою пространственного заряда, экранирующему объем полупроводника от поля заряда поверхностных состояний [12].

Приповерхностный слой, в котором время жизни носителей заряда зависит от расстояния до поверхности кристалла, играет, на наш взгляд, определяющую роль и в формировании спектров ФП при модулированном возбуждении. Действительно, детальный анализ полученных нами данных, а также данных, приведенных в работах [2–7], позволяет предложить, как нам представляется, адекватную реальной физической картине модель формирования ТС в спектрах модулированного возбуждения ФП.

Согласно предлагаемой нами модели, тип ТС в спектрах ФП CdS при модулированном возбуждении фототока будет определяться соотношением между частотой модуляции светового потока f_M и скоростью фотоответа $f = 1/\tau$, где τ — время жизни неравновесных электронов. Очевидно, что при выполнении неравенства $f_M < f$ спектры ФП при непрерывном и модулированном возбуждении фототока должны совпадать, а в случае неравенства $f_M > f$ фотоответ на переменном сигнале должен отсутствовать. Ситуация приобретает нетривиальный характер при наличии вблизи поверхности фотоэлектрически неоднородного слоя, в котором τ меняется в направлении основного объема кристалла от значения τ_S на поверхности до значения τ_V в объеме, т.е. в случае, когда τ является функцией координаты x , отсчитываемой от поверхности в глубь кристалла. Пусть

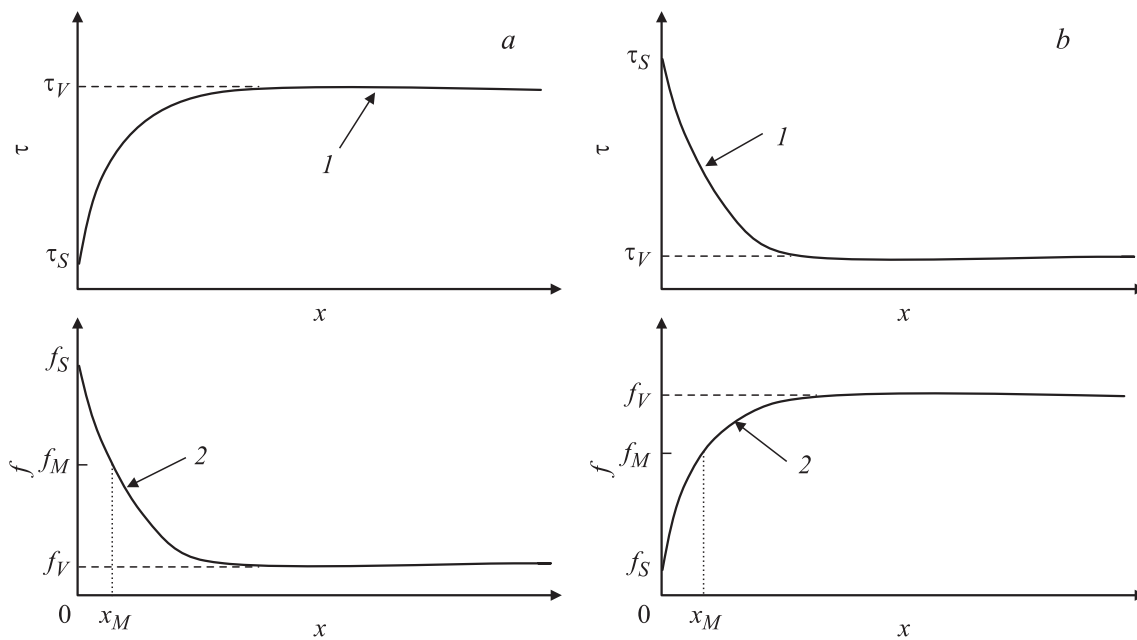


Рис. 2. Координатная зависимость времени жизни τ (1) и скорости фотоответа f (2) в кристалле CdS со спектральной кривой фотопроводимости типов 2 (a) и 1 (b) при стационарном возбуждении.

$\tau(x)$ — возрастающая функция (рис. 2, a, кривая 1). В этом случае спектр немодулированного возбуждения ФП ($f_M = 0$) может формироваться всей толщиной полупроводника, при этом в силу больших значений коэффициента поглощения α в экситонных линиях генерация свободных носителей через экситонные состояния будет происходить у поверхности полупроводника в слое, где τ мало по сравнению с его объемным значением. В результате в спектрах немодулированного возбуждения ФП на резонансных частотах возбуждения экситонов будут наблюдаться минимумы фототока (рис. 1, a, кривая 1, см. также [9–12]).

В режиме модулированного возбуждения ФП с частотой модуляции f_M , удовлетворяющей условию $f_V < f_M < f_S$ ($f_V = 1/\tau_V$, $f_S = 1/\tau_S$), фотоответ будет формироваться в основном приповерхностным слоем толщиной x_M , определяемой из условия $f(x_M) = f_M$ (рис. 2, a, кривая 2). В данном случае спектральная зависимость ФП будет определяться, очевидно, не координатной зависимостью τ вблизи поверхности полупроводника, как в случае стационарного возбуждения ФП [9–12], а координатной зависимостью обратной τ величины — скорости фотоответа (быстродействия) f в приповерхностном слое толщиной x_M . При этом наибольший вклад в фотоответ будут давать те носители в слое толщиной x_M , которые генерируются ближе к поверхности полупроводника. Следовательно, в обсуждаемом случае наибольший вклад в фотоответ будут давать носители, генерируемые через экситонные состояния, что объясняет наблюдаемую в эксперименте трансформацию спектральной кривой ФП типа 2 в кривую типа 1 при переходе от немодулированного к модулированному с определенной частотой возбуждению ФП. Такая зависимость формы спектральной

кривой ФП CdS от режима возбуждения наблюдалась ранее в работах [2–7], но не получила адекватного объяснения.

В предлагаемой нами модели формирования спектров модулированного возбуждения ФП CdS изменение режима возбуждения ФП от стационарного к модулированному может привести также к трансформации спектральной кривой ФП типа 1 в кривую типа 2. Действительно, спектральная кривая немодулированного возбуждения ФП типа 1 (рис. 1, b, кривая 1) формируется в фотоэлектрически неоднородных кристаллах, в которых $\tau(x)$ — убывающая функция [9–12] (см. также рис. 2, b, кривая 1). В этих кристаллах скорость фотоответа (быстродействие) f возрастает с ростом x от значения $f_S = 1/\tau_S$ на поверхности до значения $f_V = 1/\tau_V$ в объеме полупроводника (рис. 2, b, кривая 2). Отсюда следует, что в этих кристаллах при модуляции фото-возбуждения с частотой f_M , удовлетворяющей условию $f_S < f_M < f_V$, приповерхностный слой толщиной x_M , актуальный для генерации свободных носителей через экситонные состояния, в силу своей инерционности вклад в фотоответ давать практически не будет. Это означает, что спектры модулированного возбуждения ФП в кристаллах CdS с возрастающей в направлении объема скоростью фотоответа (рис. 2, b, кривая 2) в некотором интервале частот модуляции возбуждения должны испытывать трансформацию от спектра ФП типа 1 к спектру ФП типа 2. Такое предсказание находит подтверждение в эксперименте, в котором нам впервые удалось наблюдать в ряде кристаллов CdS трансформацию спектральной кривой ФП типа 1 в кривую типа 2 с ростом частоты модуляции возбуждения в диапазоне от 0 до 400 Гц (см. рис. 1, b).

4. Заключение

В настоящей работе исследовано влияние модуляции возбуждения на ТС спектров ФП кристаллов CdS. Результаты исследования дают основание заключить, что, анализируя изменения спектров модулированного возбуждения ФП при изменении частоты модуляции, можно в принципе оценить τ_s и τ_v в кристаллах с приповерхностной фотоэлектрической неоднородностью. При этом, изменяя частоту модуляции, можно в зависимости от характера неоднородности выделять фотоответ, обусловленный приповерхностным слоем („дискриминация“ объема) или основным объемом кристалла („дискриминация“ приповерхностного слоя). Как показывают наши исследования, анализ спектров модулированного возбуждения фототока может дать также информацию о процессах образования и распада ловушек в кристаллах CdS при электронном облучении медленными (несколько кэВ) электронами. Этому вопросу будет посвящена отдельная публикация.

Проведенные исследования показывают большие возможности низкотемпературной фотоэлектрической экситонной спектроскопии в деле диагностики и контроля приповерхностных и объемных свойств кристалла полупроводника.

Список литературы

- [1] В.А. Киселев, Б.В. Новиков, А.Е. Чередниченко. *Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников* (СПб., Изд-во СПбГУ, 2003).
- [2] J.H. Apfel, A.M. Portis. *J. Phys. Chem. Sol.*, **15**, 33 (1960).
- [3] Ф.И. Крейнгольд. *ФТТ*, **5** (9), 2428 (1963).
- [4] В.В. Еременко, Э.В. Матюшкин. *ФТТ*, **6** (2), 402 (1964).
- [5] Ф.И. Крейнгольд, Б.В. Новиков. *ФТТ*, **6** (6), 1612 (1964).
- [6] Р.И. Шехмаматъев, Б.В. Новиков. *ФТТ*, **6** (6), 1724 (1964).
- [7] E.F. Gross, I.Kh. Akopian, F.I. Kreingold, B.V. Novikov, R.A. Titov, R.I. Shekhmametiev. *Proc. Int. Conf. Phys. Semiconductors* (Dunod, Paris, 1964) p. 957.
- [8] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, Б.В. Новиков. *Тр. X Междунар. конф. „Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы“* (Ульяновск, Изд-во УлГУ, 2008) с. 57.
- [9] J. Voigt, E. Ost. *Phys. Status Solidi*, **33**, 381 (1969).
- [10] J.A. Bragagnolo, K.W. Böer. *Phys. Status Solidi A*, **21**, 291 (1974).
- [11] J.A. Bragagnolo, C. Wright, K.W. Böer. *Phys. Status Solidi A*, **24**, 147 (1974).
- [12] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, Н.В. Жукова, Б.В. Новиков, Э.И. Читыров. *ФТТ*, **45** (11), 1961 (2003).
- [13] А.Н. Васильев, В.В. Михайлин. *Введение в спектроскопию твердого тела* (М., Изд-во МГУ, 1987).
- [14] Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (М., Мир, 1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Excitonic structure formation in the photoconductivity spectra of CdS crystals at modulated excitation

A.S. Batyrev⁺, R.A. Bisengaliev⁺, B.V. Novikov*, M.O. Tagirov⁺

⁺ Kalmyk State University,
358000 Elista, Russia

* Saint-Petersburg State University,
198904 St. Petersburg, Russia

Abstract The low temperature (77 K) photoconductivity spectra of CdS crystals have been investigated at various photoexcitation modulation frequencies. Effect of transformation of the photoconductivity spectral curve from type 1 to type 2 has been obtained due to transition from nonmodulated to modulated photoexcitation of semiconductor. The model of fine structure formation in the spectra of modulated photoconductivity excitation is proposed.