

# ИЗМЕРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ПРИМЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ СУЛЬФИДА КАДМИЯ МЕТОДОМ ФОТОДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

А. С. Котко

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 01.02.2014 г.

**Аннотация:** изложен способ обработки экспериментальных результатов, получаемых при измерении тока фотодеполяризации, с целью повышения отношения сигнал-шум. Показано, что эти шумы являются периодическими и имеют несколько периодов. Предложен способ определения частот и амплитуд паразитных сигналов и их устранения. Обработанные таким способом экспериментальные результаты имеют существенно меньшую ошибку и дали возможность получить новые данные относительно спектральной плотности примесных состояний поликристаллического сульфида кадмия.

**Ключевые слова:** широкозонный полупроводник, низкотемпературная фотодеполяризация, сульфид кадмия, фотоэлектрет, локализованные заряды, примесные состояния.

**Abstract:** this paper describes the method to process the experimental results of measuring the current of photodepolarisation, in order to increase the signal-to-noise ratio. It was shown that these noises are periodic and have several periods. The suggested method is used for determining the frequency and amplitude of spurious signals and eliminating them. Treated in this way the experimental results have significantly lower error and give an opportunity to obtain new data of the spectral density of impurity states of polycrystalline cadmium sulfide.

**Keywords:** wide bandgap semiconductor, low temperature photodepolarisation, CdS, photoelectret, localized charges, impurity states.

## ВВЕДЕНИЕ

Примесные состояния широкозонных кристаллов определяют многие их физические свойства, которые широко используются в оптоэлектронике, в люминесцентных и лазерных источниках света, сенсбилизации приёмников и преобразователей световой энергии, химическом катализе, а также во многих других областях науки и техники [1], [2]. Измерение спектральной плотности примесных состояний во всех этих случаях крайне важно. Существует много методов измерения. Однако не все они эффективны с точки зрения изучения электронных и дырочных ловушек по всей запрещённой зоне. Так тщательно разработанный и часто применяемый для исследования глубоких электронных состояний метод фотостимулированной вспышки люминесценции [3], [4] работает только для уровней, расположенных либо выше уровней центров люминесценции в случае механизма Шёна-Класенса, либо ниже их в случае механизма Ламбе-Клика [5], [6]. Этот метод позволил, например, исследовать низкотемпературный фотохимический процесс в галогенидах серебра, который другими способами исследовать трудно, а также физические свойства адсорбированных малоатомных кластеров серебра [7]–[11]. Правда, в работах [12], [13] разработана модификация этого метода, заключающаяся в двукратной стимуляции вспышки люминесценции с определённых уровней до и после высвечивания большими световыми потоками исследуемых уровней, лежащих ниже

уровней люминесценции. Но в этом случае, во-первых, всё равно часть уровней, расположенных вблизи уровней центров люминесценции не могут быть исследованы, а во-вторых, этот метод требует большого времени измерения после значительного облучения, что приводит к большим случайным и систематическим ошибкам. В тоже время, используя явление фотодеполяризации образцов [14], можно исследовать примесные состояния, расположенные во всей запрещённой зоне и являющиеся электронными и дырочными ловушками, без ограничений. Этот метод не нашёл очень широкого применения потому, что требует измерения слабых токов в образцах с высоким сопротивлением, а это сопряжено с необходимостью повышения отношения полезного сигнала к шуму, возникающему как при прохождении тока через образец, так и в усилительном тракте. Данная работа посвящена разработке машинной обработки сигнала фотодеполяризации с целью увеличения отношения сигнал / шум.

## МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ СИГНАЛА ФОТОДЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Прежде всего, опишем последовательность действий при измерении тока фотодеполяризации образцов. Образцы помещались в ячейку, которая представляет собой конденсатор, одна обкладка которого выполнена в виде сетки и прозрачна для ультрафиолетового и видимого света. Для предотвращения сквозного тока между обкладками образец изолировался от них с помощью пластинок из слюды, расположенных с обеих сторон образца. Конденсатор закреплялся на держателе, вставленном внутрь цилиндрического кварцевого сосуда Дьюара, который помещался внутри металлической камеры. Оптические окна этой камеры располагались так, что позволяли освещать образец двумя разными источниками света коротковолнового (ультрафиолетового) и длинноволнового (видимого и инфракрасного) диапазона. На обкладки этого конденсатора накладывалось высокое напряжение (1–2 кВ). Одновременно образец облучался ультрафиолетовым светом, который создавал в нём свободные носители зарядов. Спустя время  $t_{\text{пол}} = 5$  с, достаточное для смещения зарядов и их локализации на соответствующих ловушках, облучение прекращалось, а напряжение снималось. Затем обкладки конденсатора закорачивались на время  $t_{\text{зак}} = 2$  с. После окончания протекания тока обкладки оказываются под одним потенциалом, хотя образец остаётся поляризованным. Затем обкладки конденсаторной ячейки подключались к измерительной цепи, при этом на экране регистрирующего прибора вначале возникал всплеск сигнала обратного по отношению к полезному (рис.1, а). Этот переходный процесс не представляет особого интереса. В связи с этим ток фотодеполяризации необходимо начинать измерять спустя некоторое время. Поэтому повторное (деполяризующее) освещение образца излучением с длиной волны от 400 нм до 1650 нм, что соответствует интервалу энергий фотона от 0.75 эВ до 3.1 эВ, начинали через время  $t_{\text{п}} = 2$  с после подключения измерительного прибора. Ток фотодеполяризации измеряли в течение времени  $t_{\text{изм}} = 5$  с с помощью усилителя У5–9, имеющего большое входное сопротивление. При этом на запоминающем осциллографе, подключённом к усилителю У5–9, регистрировалась характерная кривая зависимости разрядного тока от времени (рис. 1, б).

Как видно из рис. 1 экспериментальные кривые зависимости тока фотодеполяризации от времени отягощены большой ошибкой. Значительная её часть возникает за счёт фонового шума на нескольких частотах, природа которого, как выяснилось, определяется внешней наводкой либо формируется в усилительном тракте. Для снижения ошибки измерения нами разработан алгоритм обработки получаемых результатов, который заключается в определении частот фонового шума и вычитании его с соответствующими амплитудами из экспериментальных результатов. В данной работе предлагаемый метод обработки экспериментальных результатов применялся на примере исследования плотности примесных состояний номинально чистого поликристаллического CdS. Сульфид кадмия достаточно хорошо изучен и из литературных данных известно, что он имеет высокую плотность сравнительно мелких электронных ловушек, являясь термоэлектретом [14]. Величина разрядного тока термоэлектрета

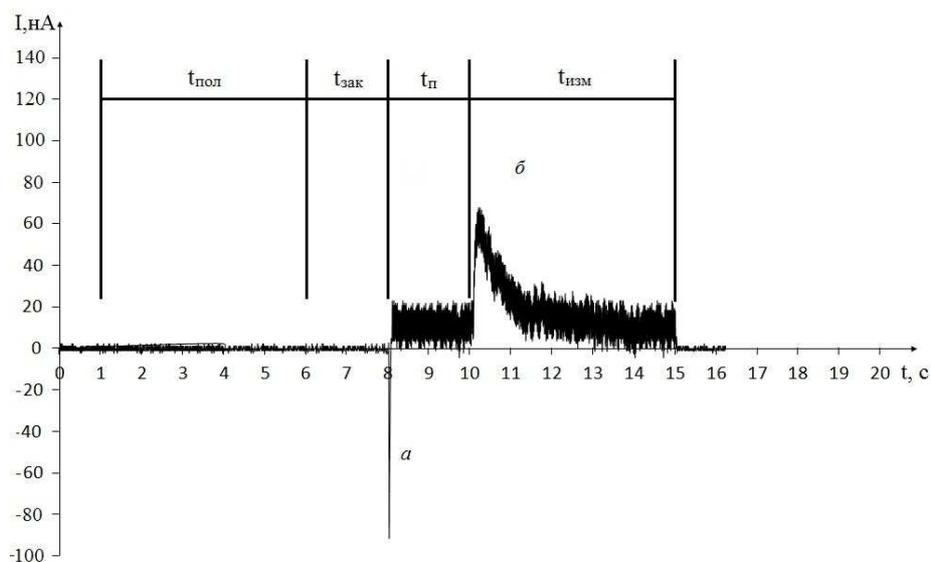


Рис. 1. Зависимость тока фотодеполяризации от времени и временная диаграмма эксперимента. В течение времени  $t_{\text{пол}} = 5$  с, образец освещается коротковолновым излучением, с одновременным приложением высокого потенциала к обкладкам измерительной ячейки, затем обкладки закорачиваются между собой на время  $t_{\text{зак}} = 2$  с, затем образец находится в темноте, на время паузы  $t_{\text{п}} = 2$  с, после чего образец освещается длинноволновым излучением, в течение времени  $t_{\text{изм}} = 5$  с.

для CdS многократно больше величины разрядного тока фотоэлектрета, что препятствует измерению фотоэлектретного эффекта при комнатной температуре. Поэтому измерения проводились при температуре жидкого азота (77 К). Установка для измерения малых токов фотодеполяризации, представляет собой автоматизированный комплекс, управляемый персональным компьютером. Её принципиальная схема дана на рис. 2.

Полученные после указанной обработки кривые фотодеполяризации в дальнейшем использовались для определения высвеченного заряда для каждой длины волны деполяризующего излучения. По серии обработанных графиков разрядного тока определялась средняя величина высвеченного заряда  $(Q_{\text{в}})_{\text{ср}}$  как среднее арифметическое высвеченных зарядов  $(Q_{\text{в}})_i$ , полученных в данной серии. Указанная процедура проводилась для каждой длины волны деполяризующего излучения. Деполяризующее излучение выделялось с помощью монохроматора ДМР-4. Измерения проводились через каждые 10 отсчетов барабана, что примерно соответствует шагу энергии фотона 0.1эВ. Спектральная ширина щелей монохроматора составляла 1.5 нм. Далее строилась зависимость средней величины высвеченного заряда как функция от энергии кванта этого света.

## ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ КРИВЫХ

Обработка полученных для каждой длины волны зависимостей тока фотодеполяризации проводилась с помощью персонального компьютера в программе Microsoft Excel. Для определения частоты и амплитуды паразитных шумов использовалась горизонтальная часть экспериментальной кривой. Для этого сначала расширялся масштаб оси времени до необходимой величины. На рис. 3 показана в увеличенном масштабе горизонтальная часть кривой тока фотодеполяризации, представленной рисунком 4. По этой части кривой можно определить частоты и амплитуды паразитного шума. Так, в частности, по этой кривой определены сигналы с частотами: 99.9 Гц; 249.9 Гц; 50 Гц; 83.3 Гц; 125 Гц; 166.6 Гц, образующие 2 триплета

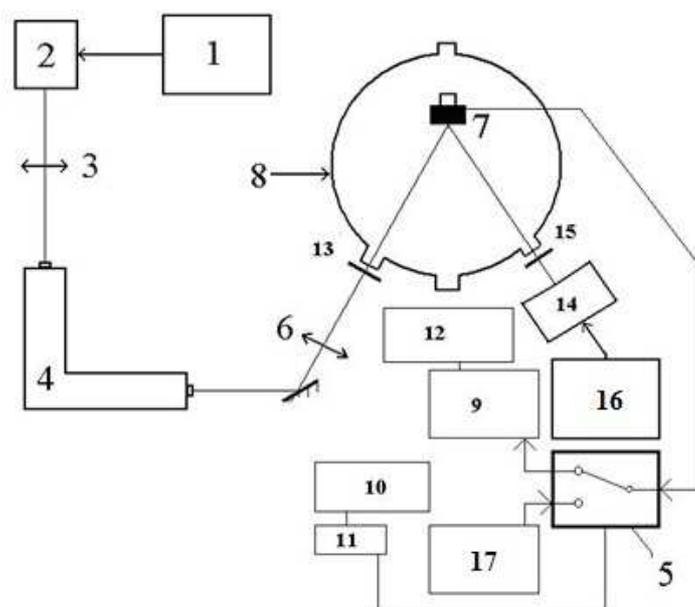


Рис. 2. Узлы комплекса: 1) Блок питания для КГМ-36-400; 2) Осветитель ОИ-18-М с лампой накаливания КГМ-36-400; 3), 6) Конденсоры; 4) Монохроматор ДМР-4; 5) Реле; 7) Образец; 8) Камера; 9) Усилитель У5-9; 10) Компьютер; 11) Блок автоматики и управления; 12) Запоминающий осциллограф; 13), 15) Автоматические заслонки; 14) Источник УФ излучения – осветитель ОИ-18 с ртутной лампой ДРК-120; 16) Блок питания для ДРК-120; 17) Источник высокого напряжения.

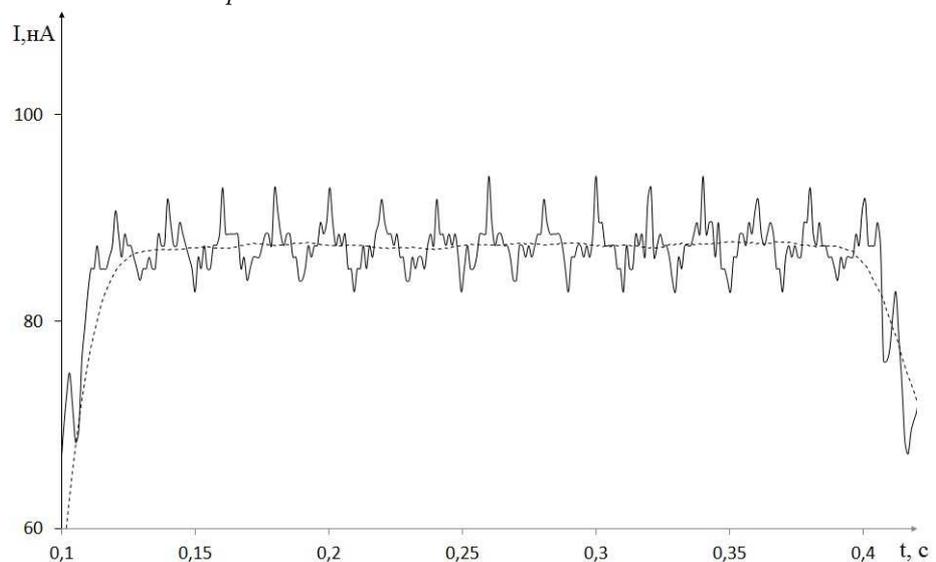


Рис. 3. Горизонтальная часть экспериментальной кривой до и после обработки в увеличенном масштабе. Сплошной линией показана кривая до обработки, пунктирной линией, та же кривая свободная от периодических сигналов.

кратных частот. Частоты первого триплета (99.9 Гц; 249.9 Гц; 50 Гц) кратны частоте 50 Гц, и относятся друг к другу как 2:5:1. Частоты второго триплета (83.3 Гц; 125 Гц; 166.6 Гц) кратны частоте 41.65 Гц и относятся друг к другу как 2:3:4. Их амплитуды соответствуют отношениям 30:5:2:20:3:1. После определения частоты и амплитуды паразитного сигнала,

на том же графике, строилась синусоида с теми же параметрами частоты и амплитуды таким образом, чтобы её фаза совпадала с фазой обрабатываемого паразитного сигнала. Далее из массива данных, соответствующих экспериментальной кривой, вычитался массив данных построенной синусоиды, причем интервал времени между данными (шаг временной координаты) в обоих массивах был идентичным. По полученному при вычитании массиву данных строилась кривая, свободная от данного периодического сигнала. Далее алгоритм повторялся. Количество его итераций определяется амплитудой самого слабого сигнала и разрешением регистрирующего прибора. В данной работе удалось выполнить 6 итераций, снизив при этом уровень шума в 30 раз. Стоит отметить, что паразитный сигнал не является идеальной синусоидой. Отклонения от идеальности заключаются, прежде всего, в спонтанном изменении фазы этого сигнала, происходящем в среднем раз в 10-15 с, что усложняет алгоритм. После вычитания паразитного сигнала кривые спада тока фотодеполяризации подвержены уже меньшим колебаниям, определяемым статистическим шумом. На рис. 4 представлена кривая спада фототока кристалла CdS для длины волны 510 нм до и после обработки.

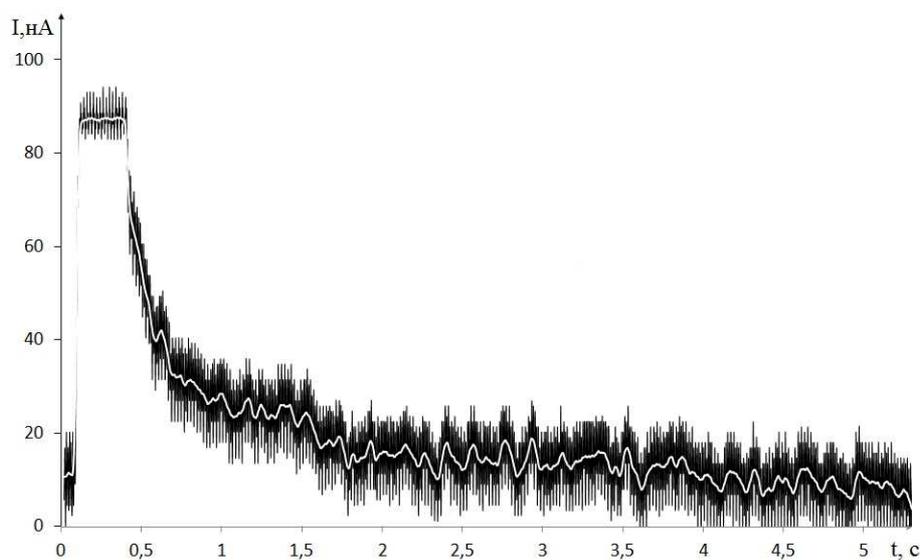


Рис. 4. Кривая тока фотодеполяризации кристалла CdS снятая при условиях, обеспечивающих наличие горизонтальной составляющей сигнала. Черной линией показана экспериментальная кривая до обработки, белой линией та же кривая свободная от периодических сигналов.

## СПЕКТР ФОТОДЕПОЛЯРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛА CdS И ЕГО ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлена экспериментальная кривая спектральной зависимости заряда фотодеполяризации кристалла CdS (спектр фотодеполяризации), заряд в каждой точке которой, является средним арифметическим серии высвеченных зарядов  $(Q_v)_i$ , полученных по серии экспериментальных графиков разрядного тока (для данной длины волны), обработанных с помощью указанного выше алгоритма. Видно, что кривая имеет несколько максимумов, которые соответствуют глубоким электронным и дырочным ловушкам. По этим максимумам можно примерно определить энергию ионизации заряда с какого-то конкретного локализованного уровня. Причем согласно [15], энергия ионизации будет соответствовать переходу локализованного носителя в точку зоны проводимости, лежащей выше её дна (для электрона) или из точки валентной зоны, лежащей ниже её потолка (для дырки).

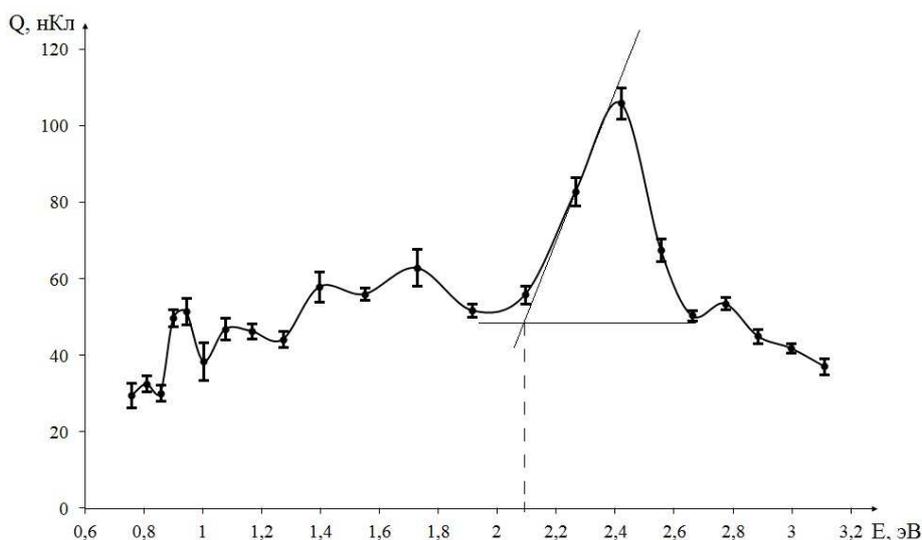


Рис. 5. Спектральная плотность примесных состояний сульфида кадмия, измеренная методом фотодеполяризации. Указаны интервалы погрешностей определения каждой экспериментальной точки. Пересечение тонких прямых линий указывает длинноволновый край полосы с максимумом при 2.4 эВ.

Полученную зависимость можно рассматривать как распределение плотности примесных состояний в запрещённой зоне. Наблюдаются несколько слабых полос с максимумами вблизи 0.9, 1.1, 1.4, 1.7 и 2.8 эВ, а одна полоса с максимумом вблизи 2.4 эВ имеет значительную интенсивность. Этот результат интересен с точки зрения методической стороны используемого метода измерения. Дело в том, что положение максимума интенсивной полосы (2.4 эВ) практически совпадает со значением ширины запрещённой зоны кристаллов сульфида кадмия, имеющих структуру сфалерита, при комнатной температуре [16]. На первый взгляд это даёт основание считать, что с помощью метода фотодеполяризации можно наблюдать возбуждение переходов зона – зона при освещении образцов деполяризующим излучением с энергией квантов 2.4 эВ. Однако, для тех же кристаллов имеющих структуру вюрцита, ширина запрещённой зоны несколько больше и составляет 2.58 эВ [16]. Кроме того, в наших исследованиях измерения проводились при температуре 77 К. Учитывая температурную зависимость ширины запрещённой зоны сульфида кадмия [17], можно ожидать, что при такой температуре микрокристаллы CdS имеют ширину запрещённой зоны, равную 2.52 эВ. В то же время, как отмечалось выше, максимумы полос соответствуют переходам в некоторые точки энергетических зон, лежащих выше дна зоны проводимости или ниже потолка валентной зоны. Для определения красных границ полос возбуждения следует учесть то обстоятельство, что с длинноволновой стороны этих полос зависимость коэффициента поглощения линейно растёт с частотой [15]. На рис. 5 проведена такая прямая для полосы с максимумом 2.4 эВ до пересечения с другой прямой, которой аппроксимирован фон вблизи этой полосы. Точка пересечения, лежащая вблизи 2.1 эВ, представляет собой красную границу указанной полосы. Значит, она может соответствовать переходам из некоторой ловушки, отстоящей от одной или другой зоны на эту величину. А переходы зона – зона в проведенном эксперименте должны лежать при больших энергиях.

Для определения зарядовых свойств ловушек и, следовательно, выяснения того, что они захватывают – электроны или дырки – требуются дополнительные исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, из полученных на примере сульфида кадмия результатов следует сделать следующие выводы.

1. При измерении тока фотодеполяризации, необходимо стимулирующее длинноволновое излучение включать после переходного процесса, занимающего несколько секунд.

2. Кривые тока фотодеполяризации отягощены ошибкой измерения, природа которой определяется внешними наводками или переходными процессами в усилительном тракте, представляющими собой паразитные периодические сигналы на некоторых частотах.

3. С помощью предложенного алгоритма, ошибки измерения можно свести к минимуму. Для рассматриваемого случая тока фотодеполяризации сульфида кадмия уровень шума удалось снизить в 30 раз.

4. Для номинально чистого поликристаллического сульфида кадмия получена спектральная плотность примесных состояний с максимумами при 0,9, 1,1, 1,4, 1,7, 2,4 и 2,8 эВ. Полоса с максимумом 2,4 эВ соответствует ловушке, отстоящей от одной из зон на 2,1 эВ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Георгобидани А.Н. Широкозонные полупроводники  $A^{II}B^{VI}$  и перспективы их применения / А.Н. Георгобидани // Успехи физических наук. — 1974. — Т. 113. — № 1. — С. 129–155.

[2] Вавилов В.С. Особенности физики широкозонных полупроводников и их практических применений / В.С. Вавилов // Успехи физических наук. — 1994. — Т. 164. — № 3. — С. 287–296.

[3] Латышев А.Н. Вспышка люминесценции центров скрытого изображения хлорсеребряной фотографической эмульсии / А.Н. Латышев, М.А. Кушнир, В.В. Бокарев // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. — 1981. — Т. 26, № 5. — С. 379–381.

[4] Латышев А.Н. Спектры фотостимуляции вспышки люминесценции хлорида серебра / А.Н. Латышев, М.А. Кушнир, В.В. Бокарев // Оптика и спектроскопия. — 1982. — Т. 53, № 2. — С. 363–366.

[5] Латышев А.Н. Фотостимулированная вспышка и механизм люминесценции в галогенидах серебра / А.Н. Латышев, В.Г. Ключев, А.И. Кустов и др. // Журнал научной и прикладной фотографии. — 2001. — Т. 46, № 5. — С. 13–16.

[6] Ovchinnikov O.V. Luminescence mechanisms of silver halide crystals at 77 K / O.V. Ovchinnikov, M.S. Smirnov, A.N. Latyshev et al. // Luminescence. The Journal of Biological and Chemical Luminescence. — 2010. — V. 25, № 3. — P. 277–278.

[7] Latyshev A.N. The luminescence of silver chloride / A.N. Latyshev, M.A. Kushnir, L.B. Antacanova // Photographic Science and Engineering. — 1979. — V. 23, № 6. — P. 338–340.

[8] Latyshev A.N. Photostimulated instability of adsorbed clusters and the initial stage of the photographic process in silver halide grains / A.N. Latyshev // Journal of Information Recording. — 1996. — V. 22. — P. 339–345.

[9] Латышев А.Н. Спектры поглощения атомов металлов, адсорбированных на поверхности монокристалла / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, С.С. Охотников // Журнал прикладной спектроскопии. — 2003. — Т. 70, № 6. — С. 721–724.

[10] Латышев А.Н. Метод определения спектров ионизации монодисперсных адсорбированных на поверхности ионно-ковалентных кристаллов кластеров благородных металлов / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, С.С. Охотников и др. // Приборы и техника эксперимента. — 2004. — № 6. — С. 119–124.

[11] Латышев А.Н. Спектрально-контролируемая поатомная фотосборка кластеров серебра на поверхности ионно-ковалентных кристаллов / А.Н. Латышев, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов и др. // Оптика и спектроскопия. — 2010. — Т. 109, № 5. — С. 779–789.

- [12] Нгуен Тхи Тхи Ким Чунг Метод высвечивания светосуммы для исследования глубоких электронных состояний в кристаллах / Нгуен Тхи Тхи Чунг, А.Н. Латышев, Е.А. Егорушина и др. // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Физика, математика. — 2011. — № 1. — С. 184–190.
- [13] Латышев А.Н. Особенности переноса заряда при взаимодействии молекул сенсibilизаторов с кристаллами AgCl(I) / А.Н. Латышев, Нгуен Тхи Ким Чунг, Т.И. Суворова и др. // Журнал прикладной спектроскопии. — 2011. — Т. 78, № 3. — С. 481–484.
- [14] Фридкин В.М. Фотоэлектреты и электрофотографический процесс / В.М. Фридкин, И.С. Желудев. — М.: Издательство Академии Наук СССР. — 1960. — 208 с.
- [15] Киреев П.С. Физика полупроводников / П.С. Киреев. — М.: Высшая школа. — 1969. — 590 с.
- [16] Таблицы физических величин. Справочник / под ред. И.К. Кикоина. — М.: Атомиздат. — 1976. — 1006 с.
- [17] Зеегер К. Физика полупроводников / К. Зеегер. — М.: Мир. — 1977. — 615 с.

*Котко А.С., магистрант каф. Оптики  
и спектроскопии, физический факультет,  
Воронежский государственный универси-  
тет  
E-mail: KindGhost20@mail.ru  
Тел.: (473)-265-42-56*

*Kotko A.S., undergraduate student of Optics  
and spectroscopy department Voronezh State  
University  
E-mail: KindGhost20@mail.ru  
Tel.: (473)-265-42-56*