ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО ТІОГАЛЛАТУ КАДМІЮ

В. Т. Мак

Одеський державний університет ім. І. І. Мечникова

Досліджена природа центрів фотолюмінесценції в полікристалічних плівках тіогаллату кадмію, одержаних по оригінальній технології з використанням електронно-променевого випаровування і іонно-плазмової поліровки. Встановлено, що цими центрами являються донорно-акцепторні пари. Детально досліджено вплив малих доз гамма випромінювання на спектральний розподіл фотолюмінесценції і фосфоресценції. Виявлено, що причинами перебудови центрів фотолюмінесценції являються радіаційностимульовані процеси.

Фотолюмінесценція кристалів тіогаллату кадмію досить детально досліджувалася. В той же час, полікристалічні плівки CdGa2S4 були синтезовані та досліджені вперше лише в роботах [1-5], тому інформація про їх спектри та центри фотолюмінесценції (ФЛ) відсутня. В зв'язку з цим були проведені дослідження впливу термообробок на спектри ФЛ тонких плівок тіогаллату кадмію, вирощених у відкритому об'ємі методом електронно-променевого випаровування. В якості підкладки використовувався ситал, який піддавався іонно-плазмовій поліровці в атмосфері аргону. Тіогаллат кадмію випаровувався електронним пучком з полікристалічного злитку, синтезованого методом йодидного транспорту і напилювався на підігріту до 400 К підкладку. Вирощування плівок проводилося багаторазовим повторенням циклу формування плівки товщиною 10-15 нм, який завершувався напусканням в камеру аргону до тиску 0,5 Па та його іонізації до енергії іонів 0,5 еВ на протязі 60-90 с. Кількість циклів була такою, що товщина плівки становила 1,2 мкм. Після завершення процесу вирощування плівки CdGa₂S₄ витримувалися в аргоновій атмосфері при тискові 10⁵ Па і температурі 313—323 К 24 години.

Фотолюмінесценція збуджувалася випромінюванням азотного чи гелій-кадмієвого лазера з довжиною хвилі 337 нм та 441,6 нм, відповідно, та реєструвалася при 77 та 300 К. Крім того, досліджувалася фосфоресценція при 77 та 300 К під дією збудження гелій-кадмієвим лазером.

Характерною ознакою спектрів ФЛ плівок, відрізняючих останні від спектрів ФЛ монокристалів, була наявність двох вузьких смуг випромінювання в ультрафіолетовій області спектру при 3,35 eB (I,) і 3,31 eB (Ij) (Рис. 1), інформація про які вперше опублікована в [7]. Інтенсивність випромінювання вихідних плівок в цих смугах була при-



Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції невідпалених (1,2) та відпалених при 773 К (3, 4) плівок до (1, 3) та після (2, 4) гамма опромінення дозою 10 кГр

близно в 10—20 разів меншою, ніж у відпалених при 760 К на протязі 15 хвилин.

Енергетичне положения максимумів ультрафіолетової ФЛ поблизу краю фундаментального поглинання свідчить про те, що енергетичний рівень відповідного центру свічения розташований поблизу дозволеної зони, а мала півширина смуг випромінювання та відносне зростання інтенсивності смуги I_2 порівняно з інтенсивністю смуги I, при зменшенні інтенсивності збуджуючого світла чи часу після вимикання збуджуючого світла при сталій його інтенсивності дозволяють обгрунтовано припустити, шо за смуги випромінювання I, та I_2 відповідають донорно-акцепторні (ДА) пари з різною віддалю між донором та акцептором.

За відомими літературними даними найближче до зони провідності розташований донорний рівень вакансії сірки (V_s). Його енергія іонізації E_d = 0,3 eB. Енергія активації темнової провідності вихідних плівок в області низьких температур та відпалених плівок в області температур 77—300 К була 0,3 еВ, причому після відпалу концентрація дефектів, відповідаючих за цю провідність, зростає [3]. Відпал плівок тіогаллату кадмію супроводжується випаровуванням з них кадмію [2, 3], що призводить до зростання концентрації міжвузельних атомів галлію [GaJ та сірки [SJ. Тому можна припустити, що донором в досліджуваних ДА парах являються Gaj a не V_s 3 Іншого боку, найбільш імовірним акцептором в ДА парах, відповадаючих за ультрафіолетову ФЛ, являються S_{it} оскільки решта можливих акцепторних дефектів в CdGa₂S₄ (Cd_{Ga}, V_{Cd}, та ін) розташовані у значному віддаленні (більше 1 eB) від валентної зони [2].

Враховуючи, що відстань між компонентами ДА пари порядку постійної решітки (для досліджуваних плівок $CdGa_2S_4$ a = b = 0,55413 нм, c = 1,0126 нм), а короткодіючою частиною потенціалу, яка враховує взаємодію електрона з акцептором, дірки з донором та електрона з діркою, при таких відстанях можна знехтувати, енергію, що випромінюється при ДА рекомбінації можна обрахувати у відповідності з виразом

$$hv = E_{\mathbf{q}} - E_{\mathbf{i}} - E_{\mathbf{a}} + e^{2}/\epsilon r,$$

в якому використані загальноприйняті позначення. Записавши це співвідношення для смуг I, та I₂ при г, = г та $r_2 = r + a$, відповідно, та використавши значения е = 5,76 та $E_g = 3,787$ при 77 К, після нескладних обрахунків одержимо r = 1,56 нм. Отже, смуги випромінювання I, та I₂ обумовлені ДА рекомбінацією пар, віддаль між донором та акцептором в яких г, = 1,56 нм і $r_2 = 2,11$ нм, відповідно. Ці ж обрахунки дають положения енергетичного рівня ізольованого акцептора $E_{a1} = E_{a2} = 0,29$ еВ.

Зупинимося тепер на змінах ультрафіолетової ФЛ піддією гамма опромінення. Інтенсивність смуг ФЛ I, та I₂ невідпалених та відпалених плівок по різному реагує на опромінення; інтенсивність фотолюмінесценції в смузі I, невідпалених плівок зростає в 30—35 разів, а в смузі I₂ — в 10—12 разів після дози гамма фотонів 10⁴ Гр (Рис. 1, криві 1, 2). Після такої ж дози опромінення інтенсивність ФЛ в смузі I, відпалених плівок зменшується в 5—6 разів, а в смузі I₂ — в 10—12 разів (Рис. 1, криві 3,4).

Аналізуючи зміни інтенсивностей фотолюмінесценції в смугах I,, та I, необхідно враховувати зміни часу життя нерівноважних носіїв заряду t. Оскільки для якісного аналізу само значения часу життя несуттеве, то можна скористатися замість t величиною фотоструму, який пропорційний часу життя нерівноважних носіїв заряду в області лінійних люксамперних характеристик (ЛАХ). Саме такими буди ЛАХ пліввок CdGa,S₄ при збудженні фотопровідності світлом з області власного поглинання. В таблиці приведені значения фотоструму при однаковому рівні збудження для різних станів досліджуваних плівок тіогаллату кадмію.

невідпалений		відпалений	
неопромінений	опромінений	неопромінений	опромінений
6x10" ⁸ A	1,3x10- ⁷ A	1,6x10- ⁵ A	$1,2x10^{-7}$ A

Порівнюючи динаміку змін інтенсивностей фотолюмінесценції в смугах І,, та І2 та величин фотострумів після відпалу та після опромінень, неважко прийти до висновку, що при опроміненні гамма фотонами ⁶⁰Со в полікристалічних плівках тіогаллату кадмію створюються ДА пари типу [Ga-SJ, незалежно від початкового стану плівки. В той же час, дякуючи незначній зміні t нерівноважних Носіїв в невідпалених плівках після опромінення інтенсивність ФЛ в смугах I, та I₂ значно зростає. В відпалених же плівках t носіїв заряду в результаті опромінення сильно зменшується, що викликає зменшення інтенсивності досліджуваних смуг ФЛ. Це зменшення ітенсивності не компенсується за рахунок зростання при опроміненні концентрації ДА пар внаслідок, очевидно, більш швидкого зменшення Х.

Дослідження фтолюмінесценції в довгохвильовій частині спектру показало наявність значної кількості центрів рекомбінації, завдяки яким спостерігаються широкі смуги свічення в області 500—1000 нм. Ці смуги присутні при збудженні власнопоглинаннм світлом з довжиною хвилі X = 337 нм або світлом з смуги домішкового поглинання з X = 441,6 нм як у вихідних, так і в відпалених при різних режимах плівках тіогаллату кадмію. На рис. 2 приведені спектри збуджуваної домішковим світлом при 77 К фотолюмінесценції не-



Рис. 2. Спектральний розподіл фотолюмінесценції при 77 К вихідних (і) та відпалених при 580 К (2), 660 К (3), 700 К (4) та 760 К (5) плівок в червоній області спектру

200 —



Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції невідпалених (1, 2) та відпалених (3, 4) при 773 К плівок до (1, 3) і після (2, 4) гамма опромінення дозою 10 кГр. Збудження світлом з довжиною хвилі 337 нм, T = 77 К



Рис. 4. Спектральний розподіл фосфоресценції при 77 К вихідних (1) та відпалених при 580 К (2), 660 К (3) та 760 К (4) плівок тіогаллату кадмію. Інтенсивність кривих 3 і 4 збільшена в 10 разів

відпалених та відпалених при різних температурах плівок CdGa₂S₄. Інтенсивність ФЛ в спектральній області 500—1000 нм на першій стадії відпалу (відпал при 540—640 К) зростає (Рис. 2, криві 1 та 2). Це зростання корелює із виявленим зростанням часу життя нерівноважних носіїв заряду. При подальшому відпалі плівок на другій стадії (відпал при 640—720 К) загальна інтенсивність ФЛ монотонно зменшується одночасно із зменшенням часу життя нерівноважних носіїв заряду (Рис. 2. криві 3 та 4) та збільшується на третій стадії відпалу (відпал при 760 К, Рис. 2, крива 5), коли зростає час життя носіїв заряду. Використовуючи метод Аленцева-Фока, було встановлено, що смуги ФЛ плівок тіогаллату кадмію в області 500—1000 нм формуються внаслідок перекриття елементарних смуг з максимумами випромінювання при довжинах хвиль 520, 545, 585, 636, 718, 804, 866, 900 та 936 нм. Зміна рекомбінаційних потоків через відповідні центри випромінювальної рекомбінації при відпалах приводить до зміни форми смуги ФЛ в області 500—1000 нм.

Необхідно відзначити, що описані вище зміни інтенсивності та форми спектру ФЛ в області 500-1000 нм спестерігаються і при 300 К та при збудженні власнопоглинаннм світлом з Х = 337 нм. Зміщення положения максимуму фотолюмінесценції в довгохвильову частину спектру при зростанні довжини хвилі збуджуючого світла від Х₃₆ = 337 нм (Рис. 3, крива 1) до Я.₃₆=441,6 нм (Рис. 2, крива 1) або при наявності часової затримки між моментами збудження та реєстрації люмінесценції (Рис. 2, 4, віповідні одна одній криві) без зміни інтенсивності збуджуючого світла та довжини його хвилі дозволяє стверджувати, що фотолюмінесценція в області 500-1000 нм обумовлена рекомбінацією на ДА парах, просторовий розподіл яких визначається умовами відпалу чи опромінення.

Спектри фосфоресценції невідпалених та відпалених при різних температурах плівок CdGa2S4 теж формувалися елементарними смугами випрмінювання з максимумами при 520, 545, 585, 636, 718, 804, 866,900 та 936 нм. Такі спектри при 77 К приведені на рис. 4. Подібний вигляд вони мають і при 300 К. На відміну від інтенсивності ФЛ, інтенсивність фосфоресценції на третій стадії відпалу зменшується. Рентгендифрактометричні дослідження показали, що на цій стадії відпалу зменшується доля аморфної фази в плівці, що обумовлює зменшення густини хвостів станів поблизу дозволених зон. Оскільки фосфоресценція (свічення після припинення збудження) обумовлена рекомбінацією носіїв, які звільнюються а пасток (а ними саме і є хвости станів), то зменшення її інтенсивності на третій стадії відпалу є закономірним.

Головною закономірністю в змінах спектрів ФЛ в довгохвильовій області (1 > 500 нм) невідпалених та відпалених плівок після гамма опромінення є зміщення максимумів випромінювання в напрямку довгих хвиль. Ця закономірність ілюструється Рис. З, на якому криві І і 2 відповідають невідпаленим, а криві З і 4 — відпаленим при 773 К плівкам тіогаллату кадмію. Закономірним є, також, зростання інтенсивності ФЛ в максимумі її спектрального розподілу при відпалі та при опроміненні. Так після 15 хвилинного відпалу інтенсивність ФЛ в максимумі кривої спектрального розподілу (СР) збільшується в 2 рази. Після опромінення невідпаленої та відпаленої плівок дозою гама фотонов $!0^4$ Гр відповідні інтенсивності зро-



Рис. 5. Спектри фотолюмінесценції невідпаленої (1) та відпаленої (2) при 773 К плівки після гамма опромінення дозою 1 МГр. Збудження світлом з довжиною хвилі 337 нм при T = 77 К

стають в 3 та 4 рази відносно інтенсивності ФЛ в максимумі кривої СР. Подальше збільшення дози гамма опромінення приводить до зростання інтенсивності фотолюмінесценції в довгохвильовій області спектру як невідпалених, так і відпалених плівок CdGa₂S₄. При цьому, в спектрі ФЛ невідпалених плівок з'являється свічення при довжинах хвиль, більших від 650 нм (Рис. 5, крива 1). Б області ж довжин хвиль 550-650 нм інтенсивність ФЛ невідпалених плівок при зростанні дози гамма-фотонів від 10^4 до 10^6 Гр майже не змінюється. Інтенсивність ФЛ відпалених плівок при зростанні дози гамма-фотонов від 10" до 10⁶ Гр зростає в 10 разів. Це видно з порівняння кривих 4 на Рис. З та 2 на Рис. 4, якщо врахувати, що на осях ординат відкладені в обох випадках одні і ті ж відносні одиниці.

Як і в випадку неопромінених плівок тіогаллату кадмію, спектри ФЛ опромінених плівок формуються завдяки випромінювальній рекомбінації на ДА парах. Це підтверджується дослідженнями залежності полження максимумів СР ФЛ від довжини хвилі збуджуючого світла (Рис. 6, криві 1, 2) та від часу затримки між збудженням і реєстрацією ФЛ (Рис. 6, криві 2, 3).

Порівняння спектрів ФЛ неопромінених та опромінених плівок $CdGa_2S_4$ показує, що гамма опромінення досить ефективно вводить ДА пари, в яких компоненти розділені на значні відстані, мало змінюючи концентрацію ДА пар з близько розташованими компонентами. Більш того, ця ефективність значно вища при опроміненні відпалених при 773 К плівок, ніж невідпалених.

Оскільки швидкість введения точкових дефектів при гамма опроміненні порядку 10^{-3} см⁻¹, то при зазначених вище дозах їх концентрація не переви-



Рис. 6. Спектри фотолюмінесценції (1, 2) та фосфоресценції (3) при довжині хвилі збуджуючого світла 337 нм (1) і 441,6 нм (2, 3) відпалених при 773 К плівках після гамма опромінення дозою 1 МГр. Час затримки 1 мс, температура вимірювання 77 К

щуватиме 10^{12} — 10^{14} см 3 . Первинні точкові дефекти (вакансії та міжвузельні атоми) розташовані, переважно, на відстанях порядку постійної решітки не утворюють ДА пари з великою відстанню між компонентами. В той же час, внаслідок опромінення імовірні процеси радіаційно стимульованої дифузії, подібні до описаних в [8]. Завдяки цим процесам може відбуватися об'єднання в ДА пари створених при відпалі дефектів. Тому і зростання інтенсивності ФЛ відпалених плівок в довгохвильовій частині спектру після опромінення значно більше, ніж у невідпалених.

На завершення необхідно відзначити, що відпалені при 773 К 15 хвилин і опромінені гамма фотонами дозою 10^6 Гр плівки CdGa₂S₄ мають широку смугу фотолюмінесценції, яка простягається віл 500 до 850 нм, (Рис. 5, 6, криві 2) тобто перекриває всю видиму область спектру, що може знайти широке практичне використання.

Література

- Мак В. Т. Вплив малих доз опромінення на плівки тіогаллату кадмію // Сб. 4 Междунар. конф. ФТПП-93. — Ив. Франковск, 1993. — С. 89.
- Мак В. Т., Ебрагим А. А. Некоторые фотоэлектрические свойства поликристаллических пленок тиогаллата кадмия // ФТП. — 1994. — Т. 28, В. 10. — С. 1714—1719.
- Мак В. Т., Ебрагим А. А. Исследование природы собственных дефектов в поликристаллических пленках CdGa,S₄ II Неорган, матер. — 1995. — Т. 31, В. 4. — С. 524—526.
- Мак В. Т., Ебрагим А. А. Влияние гамма облучения на фотоэлектрические свойства тонких пленок тиогаллата кадмия *II* ЖТФ. — 1995. — Т. 65, В. 8. — С. 1179—1185.
- 5. Мак В. Т., Ебрагим А. А. Дефектообразование в по-

ликристаллинеских пленках тиогаллата кадмия при термообработках // Сб. 5 Междунар. конф. ФТПП-95. — Ив. Франковое, 1995. — С. 132.

- Мак В. Т., Ебрагим А. А. Дефектообразование в поликристаллических пленках тиогаллата кадмия при гамма облучении. // Сб. 5 Междунар. конф. ФТПП-95. — Ив.Франковск, 1995. — С. 133.
- Мак В. Т., Ебрагим А. А. О природе центров ультрафиолетовой фотолюминесценции поликристаллических пленок тиогаллата кадмия // Письма в ЖТФ. — 1995. — Т. 21, В. 18. — С. 65—67.
- Мак В. Т. Радиационно-стимулированные процессы в пленках полупроводниковых соединений А"В^{V1}. — 1991. — С. 35—37.