

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И РАДИАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ТИОГАЛЛАТА КАДМИЯ

В. Т. Мак, А. М. Ебрагим

Одесский госуниверситет им. И. И. Мечникова

Исследовано влияние термических отжигов и гамма облучения на электрофизические, фотоэлектрические, люминесцентные и структурные свойства поликристаллических пленок тиогаллата кадмия. Определено энергетическое положение и рекомбинационные параметры чувствительных центров. Установлено, что энергии образования чувствительных центров и основных донорных уровней равны, соответственно, $0,8 \pm 0,1$ и $1,4 \pm 0,1$ эВ.

Показано, что характер происходящих изменений и устойчивость пленок к воздействию облучения зависят от их исходного состояния. Анализируются причины изменений в спектральных распределениях фотопроводимости и ее оптического гашения при облучении. Обосновываются модели дефектов, ответственных за эти явления.

Обнаружены и исследованы две полосы фотолюминесценции с максимумами излучения при 3,348 эВ и 3,307 эВ. Установлено, что соответствующими центрами рекомбинации являются донорно-акцепторные (ДА) пары, которые возникают как при термоотжиге, так и при гамма облучении. Исследована связь между исходным состоянием пленок тиогаллата кадмия и характером влияния гамма облучения на излучательную рекомбинацию ДА пар. Показано, что компонентами ДА пар являются доноры G_a и акцепторы S , разделенные пространственно на расстояние $3a$ и $4a$, где a — постоянная решетки. Определено энергетическое положение донора $E_d - E_c = 0,3$ эВ и акцептора $E_a - E_v = 0,29$ эВ.

Высокая временная стабильность многих характеристик, слабая чувствительность свойств к воздействию ядерных излучений [1], термоотжигам, легированию и ряд других уникальных свойств, в том числе высокая фоточувствительность в широкой спектральной области, оптическая активность и интенсивная фото- и катодолуминесценция вызывают существенный интерес к полупроводниковым соединениям $A^{II}B^{IV}C^{VI}$.

Анализ более полутора сотен известных нам публикаций, посвященных соединениям $a^{II}B^{IV}C^{VI}$, позволяет сделать заключение, что лишь немногие из них были получены и исследованы в виде пленок. В то же время, именно для пленочной микроэлектроники актуальны многие из тех свойств, которыми обладают данные соединения. Поэтому, целью настоящей работы было изготовление и исследование тонких пленок $CdGa_2S_4$.

Поликристаллические пленки были получены при помощи электронно-лучевого распыления поликристаллического тиогаллата кадмия с последующим его осаждением на ситалповые подложки. Толщина пленок составляла 1,2 мкм а их удельная темновая проводимость практически не изменялась от образца к образцу и составляла $(2-3) \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹ см⁻¹ при 293 К.

Исследуемые пленки были фоточувствительны в спектральной области 200 - 400 нм и имели мак-

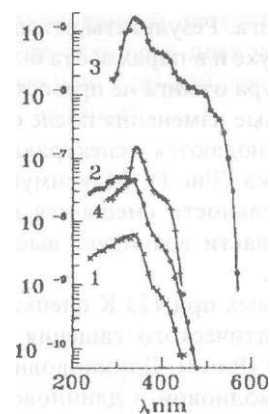


Рис.1. Спектральное распределение фототока при 293 К пленок $CdGa_2S_4$.

- 1 — исходная, необлученная;
2 — исходная, облученная у-фотонными дозой 1-НУ Гй;
3 — отожженная при 773 К, необлученная;
4 — отожженная при 773 К, облученная у-фотонами дозой 11 (У Гй).

симум спектрального распределения, соответствующий зона-зонной генерации фотоносителей, при 336 нм (Рис. 1).

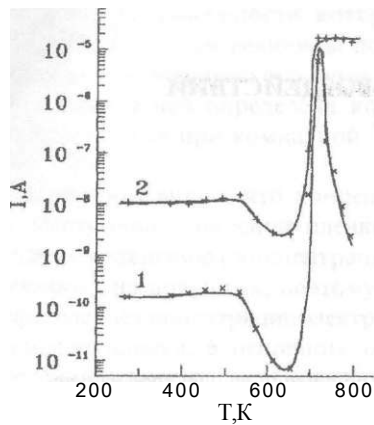


Рис.2. Кривые изохронного отжига дефектов, ответственных за изменение темнового тока (1) и фототока (2).

Попытки обнаружить оптическое гашение фотопроводимости в выращенных пленках тиагаллата кадмия были безуспешными вследствие, по-видимому, низкой концентрации очувствляющих центров и, как следствие, низкой фоточувствительности пленок. Действительно, при используемых в экспериментах интенсивностях собственно-поглощаемого света, отношение фототока к темновому току I_{ϕ}/I_T не превосходило 50 - 60 раз (Рис.2) при 293 К.

Для повышения фоточувствительности пленки $CdGa_2S_4$ отжигались по технологии, примененной в [6] для CdS . На Рис.2 приведена зависимость фототока от температуры пятнадцатиминутного изохронного отжига. Результаты отжига пленок в вакууме, на воздухе и в парах азота были идентичны, если температура отжига не превосходила 800 К.

Значительные изменения после очувствляющего отжига наблюдаются в спектральном распределении фототока (Рис.1). Максимум собственной фоточувствительности смещается до 348 нм, а в примесной области возникает высокая фоточувствительность.

В отожженных при 773 К пленках обнаружено две полосы оптического гашения фотопроводимости — ОГФ (Рис.3). Длинноволновые границы ОГФ коротковолновой и длинноволновой полос равны, соответственно, 610 и 800 нм.

Согласно [11], при отжиге на воздухе кристаллов тиагаллата кадмия, последний вначале теряет адсорбированную влагу (температуры до 518 К), а затем происходит испарение легколетучего компонента. Поскольку при температурах отжига выше 838 К начинается процесс взаимодействия тиагаллата кадмия с атмосферным кислородом [11], что подтвердили и наши эксперименты, то эта область температур отжига на воздухе для получения высокофоточувствительных пленок не использовалась. Как следует из Рис.2, на стадии потери влаги отжиг пленок не приводит к изменению их фоточувствительности. Не изменяется при этих

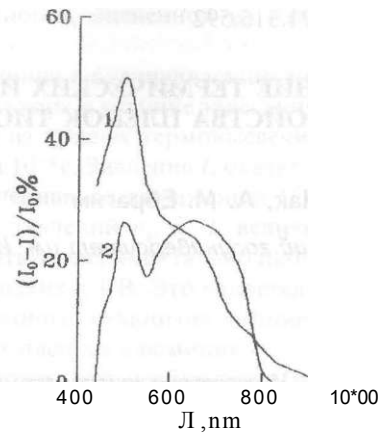


Рис.3. Спектры оптического гашения фотопроводимости при 293 К отожженных при 773 К пленок $CdGa_2S_4$ до (1) и после (2) облучения у-фотонами дозой $110 \cdot 10^5$ Гр.

температурах отжига и темновая проводимость пленок. При дальнейшем повышении температуры отжига можно выделить три процесса. Первый из них протекает при температурах от 540 К до 640 К и ответственен за увеличение фоточувствительности пленок. Второй процесс протекает при температурах 640 - 720 К и приводит к резкому уменьшению фоточувствительности. При этом уменьшение фоточувствительности сопровождается увеличением темновой проводимости пленок на шесть порядков величины (Рис.2). И, наконец, третий процесс протекает при температурах отжига более 720 К. На этой стадии отжига уменьшается темновая проводимость при неизменной фотопроводимости и растет отношение I_{ϕ}/I_T .

Исследование температурного гашения фотопроводимости показало, что центры фоточувствительности в отожженных при (540-640) К пленках расположены на 0,5 эВ выше потолка валентной зоны, а отношение коэффициентов рекомбинации дырок и электронов u_n/u_p для них равно $1,7 \cdot 10^5$. Имеющаяся полоса примесной фотопроводимости при 400 нм связана с переходами электронов из уровня Cd_{Ga} , расположенного на 0,5 эВ выше потолка валентной зоны, в зону проводимости [4]. По-видимому, эти же дефекты ответственны за указанные центры чувствительности. Исследование изотермического отжига показало, что кинетика отжига первого порядка, а его энергия активации $(0,8 \pm 0,1)$ эВ. Таким образом, из образующихся при отжиге на первой стадии очувствляющих центров — V и Cd_{Ga} лишь второй имеет энергетический уровень, расположенный на 0,5 эВ выше потолка валентной зоны. Следовательно, можно сделать вывод, что в повышении фоточувствительности пленок при отжиге решающую роль играет именно Cd_{Gr} .

Энергия активации темновой проводимости в исходных и отожженных при температурах до 640 К пленках была 0,3 эВ при низких и 0,7 эВ при высоких температурах, причем величина темно-

вой проводимости в высокотемпературной области на первой стадии отжига уменьшается. Энергия активации отжига этих донорных центров равна $(0,8 \pm 0,1)$ эВ и совпадает с энергией образования центров fotocувствительности Cd_{Ga} . Указанный факт позволяет предположить, что на первой стадии отжига концентрация глубоких донорных центров с $\epsilon = 0,7$ эВ не изменяется, а лишь, вследствие увеличения концентрации вакансий кадмия и Cd_{Ga} , являющихся компенсирующими акцепторами, вклад этих доноров в проводимость при высоких температурах уменьшается. Действительно, при температурах то 540 К до 800 К образуются вакансии кадмия V_{Cd} вследствие улетучивания атомов кадмия из пленок [11]. Это подтверждается появлением примесной фотопроводимости при 2,7 эВ (Рис.1), связанной с вакансией кадмия [12]. Согласно [2], V_{Cd} образует центр чувствительности.

Энергия активации отжига fotocувствительности на первой и на второй стадиях отжига совпадают, что свидетельствует о непрерывном образовании одних и тех же центров fotocувствительности (Cd_{Ga}) на обеих стадиях отжига.

После отжига при температурах (640 - 773) К энергия активации темновой проводимости в интервале температур (77 - 340) К составляет 0,3 эВ. Резкое возрастание темновой проводимости при отжиге на этой стадии, сопровождающееся уменьшением ее энергии активации, свидетельствует об образовании мелких доноров. Ими, возможно, являются междоузельные атомы галлия. Энергия активации отжига этих дефектов равна $(1,4 \pm 0,1)$ эВ, а кинетика их отжига первого порядка. Увеличение темновой проводимости происходит более быстро, чем растет фотопроводимость из-за продолжающегося образования вакансий кадмия, что приводит к уменьшению отношения I_{ϕ}/I_{τ} , наблюдаемому в экспериментах (Рис.2).

При температурах отжига выше 720 К происходит взаимодействие междоузельного галлия с вакансиями кадмия, при котором образуются антиструктурные дефекты Ga_{Cd} . Следует отметить, что с образующимися при отжиге дефектами Ga_{Cd} авторы [2,4] связывают центр медленной рекомбинации, одно из зарядовых состояний которого относительно дна зоны проводимости 1,6 эВ. Такое же значение приводится в работе [4]. Возникновение этих дефектов должно сопровождаться увеличением энергии активации темновой проводимости при одновременном уменьшении самой проводимости, что и наблюдалось в эксперименте. На этой же стадии образуются антиструктурные дефекты Cd_{Gv} ответственные за примесную фотопроводимость при 400 нм [3] (Рис.1) и за ОГФ.

Таким образом, наблюдаемые в экспериментах полосы фотопроводимости при 336 нм, 400 нм и 460 нм соответствуют оптическим переходам электронов в зону проводимости из валентной зоны, из антиструктурного дефекта Cd_{Gv} и из I'_{Cl} соответственно. Учитывая, что в ряде работ [2-4] цент-

ры чувствительности в кристаллах тиогаллата кадмия связываются с антиструктурными дефектами Cd_{Ga} и Ga_{Cd} , полосы оптического гашения фотопроводимости в исследуемых пленках мы связываем с оптическим переходом дырки из уровня Ga_{Cd} в валентную зону (полоса с длинноволновой границей гашения 610 нм) и с переходом дырки в донорно-акцепторной паре из уровня Ga_{Cd} на уровень Cd_{Ga} с последующим термическим ее возбуждением в валентную зону (полоса с длинноволновой границей гашения 800 нм). Последнее предположение подтверждается значительным уменьшением гашения фотопроводимости светом из длинноволновой полосы при понижении температуры при слабом изменении гашения светом из коротковолновой полосы.

Как видно из рис.3, длинноволновая полоса ОГФ сложная. Не исключено, что одна из компонент ОГФ в этой полосе обусловлена переходом дырки из уровня V_{Cd} валентную зону.

При отжиге вследствие испарения Cd уменьшается доля CdS и возрастает доля Ga_2S_3 , что может приводить к изменению ширины 33 полупроводника. Именно с уменьшением ширины запрещенной зоны пленок тиогаллата кадмия при отжиге и связано, по-видимому, смещение собственной фотопроводимости от 336 нм до 348 нм.

Характерной особенностью спектров фотолюминесценции (ФЛ) пленок, отличающих их от спектров ФЛ монокристаллов, было наличие двух узких полос излучения в ультрафиолетовой области спектра при 3,348 эВ (γ_1) и 3,307 эВ (γ_2), которые приведены на Рис.4 и о которых отсутствует информация в опубликованной литературе. Интенсивность излучения исходных пленок в этой области была значительно меньшей, чем в отожженных (кривые 1 и 2 на рис.4).

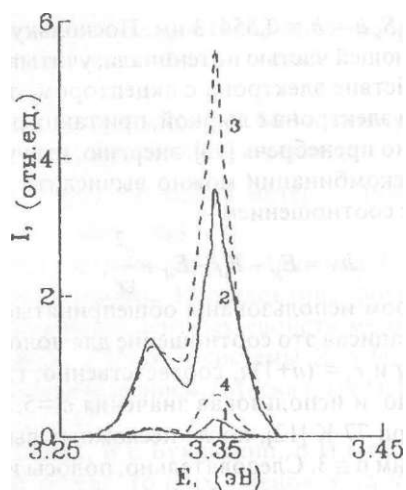


Рис. 4. Спектральное распределение фотолюминесценции исходных (1,3) и отожженных при 760 К (2,4) пленок $CdGaS$, до (1,2) и после (3,4) гамма облучения дозой $1(V \text{ Гц})$

Положение максимумов ФЛ вблизи края фундаментального поглощения свидетельствует о том, что соответствующий центр свечения расположен вблизи разрешенной зоны, а взаимная корреляция интенсивностей коротковолнового и длинноволнового максимумов при термообработках и облучениях одновременно с малой полушириной полос ФЛ (менее 0,01 эВ) позволяют предположить, что за анализируемую ФЛ ответственны донорно-акцепторные (ДА) пары с различным расстоянием между компонентами.

Из известных литературных данных наиболее близко к зоне проводимости расположен донорный уровень вакансии серы (V_S) [5]. Его энергия ионизации E_d - 0,3 эВ. Как отмечалось выше, энергия активации темновой проводимости исходных пленок в области низких температур и отожженных пленок в области температур 77 К - 300 К была 0,3 эВ, причем после отжига концентрация дефектов, ответственных за эту проводимость, возрастала. Отжиг пленок тиогаллата кадмия сопровождается испарением из них кадмия [8,9], что приводит к возрастанию концентрации междоузельных атомов галлия [Ga] и серы [S]. Поэтому можно предположить, что донором в анализируемых ДА парах является Ga_P а не V_S . С другой стороны, наиболее вероятным акцептором в ДА парах, ответственных за ультрафиолетовую ФЛ, являются S, поскольку остальные возможные акцепторные дефекты в $CdGa_2S_4$ (Cd_{Qa} , V_{Cd} и др.) расположены на значительном удалении (более 1 эВ) от валентной зоны [5,8].

Учитывая, что наименьшие искажения элементарной ячейки будут при расположении междоузельных атомов галлия и серы в стехиометрических пустотах, можно предположить, что расстояние между компонентами ДА пар кратно минимальному расстоянию между стехиометрическими пустотами, которое равно постоянной решетки (а либо б) тиогаллата кадмия. Для исследуемых пленок $CdGa_2S_4$ - $b = 0,55413$ нм. Поскольку короткодействующей частью потенциала, учитывающей взаимодействие электрона с акцептором, дырки с донором и электрона с дыркой, при таких расстояниях можно пренебречь [13], энергию, излучаемую при ДА рекомбинации можно вычислить в соответствии с соотношением

$$h\nu = E_{\gamma} - E_j - E_a + \frac{e^2}{\epsilon r},$$

в котором использованы общепринятые обозначения. Записав это соотношение для полос l_1 и l_2 , при $r_1 = na$ и $r_2 = (n+1)a$, соответственно, где n — целое число, и используя значения $\epsilon = 5,78$ и $\epsilon = 3,787$ эВ при 77 К [12], после несложных вычислений получим $n = 3$. Следовательно, полосы излучения l_1 и l_2 обусловлены ДА рекомбинацией пар, расстояние между донором и акцептором в которых $r_1 = 3a$ и $r_2 = 4a$, соответственно. Из этих же вычислений находится положение энергетического уровня изолированного акцептора $E = 0,29$ эВ.

Как неотожженные, так и отожженные тонкие пленки тиогаллата кадмия подвергались облучению гамма фотонами Co^{60} . Дозовые зависимости темновых и фототоков для неотожженных и отожженных пленок $CdGa_2S_4$ приведены на рис.5. Видно, что в обоих случаях предположение о повышенной радиационной стойкости тиогаллата кадмия не оправданы. При этом характер происходящих при облучении процессов зависит от исходного состояния пленок. Неотожженные пленки более устойчивы к воздействию облучения. Изменения их фотопроводимости незначительны, а их темновая проводимость уменьшается лишь в 5 раз при дозах гамма фотонов до 10^6 Гр. При этом для отожженных пленок изменения указанных параметров достигают 3-4 порядков величины при той же дозе облучения.

Существенные изменения при облучении происходят в спектральном распределении фотопроводимости. У неотожженных пленок одновременно с увеличением фоточувствительности к собственнопоглощаемому свету ($\lambda_{\text{так}} = 336$ нм) увеличивается величина фототока в примесной области при 400 нм (Рис.1). Для отожженных пленок при облучении происходят иные процессы: одновременно с уменьшением фоточувствительности к собственнопоглощаемому свету уменьшается величина фототока в полосе примесной фотопроводимости (Рис. 1). Анализ дозовой зависимости величины $I_{\tau} / I_{\text{ш}}$ (отношение фототока при 400 нм к фототоку при 336 нм) [10] исходных и отожженных пленок тиогаллата кадмия, характеризующей изменение концентрации центров примесной фотопроводимости при 400 нм, показали, что на величину фототока при 400 нм оказывают влияние два процесса, происходящих при облучении: увеличение у неотожженных и уменьшение у отожженных пленок времени жизни неравновесных носителей заряда и уменьшение у обоих типов пленок концентрации дефектов, ответственных за фотопроводимость при 400 нм. Кроме указанных изменений в спектре фотопроводимости, у отожженных пленок после облучения гамма фотонами дозой 10^4 Гр исчезает примесная фотопроводимость в полосе 460 нм (Рис.1). Указанная полоса фотопроводимости отсутствует также у неотожженных пленок как до, так и после облучения.

Гамма облучение по-разному влияет и на полосы ОГФ. Монотонное уменьшение гашения в коротковолновой полосе коррелирует с уменьшением величины фоточувствительности пленок и примесной фотопроводимости в полосе 400 нм. Гашение же в длинноволновой полосе увеличивается при увеличении дозы облучения (Рис.3).

Рентгендифрактометрические исследования показали, что в процессе облучения происходят твердофазные структурные изменения поликристаллических пленок тиогаллата кадмия, подобные описанным в [7]. Это влечет за собой изменение концентрации и структуры точечных дефектов, что

проявляется в спектрах проводимости и ОГФ. Коррелируемые изменения величины фототока в полосе примесной фотопроводимости 400 нм и оптического гашения фотопроводимости при 610 и 800 нм позволяют предположить, что неассоциированные антиструктурные дефекты Cd_{Ga} и Ga_a при облучении могут образовывать донорно-акцепторные комплексы. Следствием этого является уменьшение примесной фотопроводимости при 400 нм и ОГФ при 610 нм, а также увеличение гашения фотопроводимости в полосе 800 нм.

Анализ дозовых зависимостей, величины I_{τ} и $I_{\text{ш}}$ [10], показывает, что наблюдаемые изменения фоточувствительности можно связать с изменениями концентрации дефектов Ga_{Cd} лишь в отожженных (высокофоточувствительных) пленках. В то же время, в неотожженных пленках в увеличении фоточувствительности при облучении основную роль играют, по-видимому, иные, конкурирующие с уменьшением концентрации указанных дефектов, процессы. Об этом свидетельствует отсутствие ОГФ в полосах 610 и 800 нм в неотожженных пленках до и после облучения и уменьшение примесной фотопроводимости при 400 нм в них после облучения.

Облучение гамма фотонами дозой 10^4 Гр по-разному влияет на полосы ФЛ I_1 и I_2 , исходных и отожженных пленок. Интенсивность излучения полосы I_1 исходных пленок возрастает в 30-35 раз, а полосы I_2 — в 10-12 раз (кривые 1 и 3 на Рис.4). После такой же дозы облучения интенсивность излучения полосы отожженных пленок уменьшается в 5-6 раз, а полосы I_2 — в 10-12 раз (кривые 2 и 4 на рис.4).

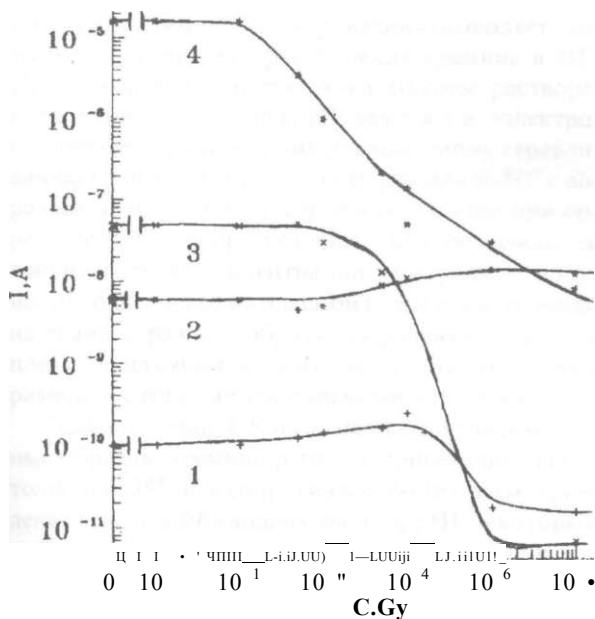


Рис.5. Дозовые зависимости теплового (1,3) и фототоков (2,4) исходных (1,2) и отожженных при 773 К (3,4) пленок $CdGa_2S_4$ измеренные при 293 К.

Анализируя изменения интенсивностей полос ФЛ I_1 и I_2 , следует учитывать изменения времени жизни неравновесных носителей заряда (τ). Поскольку для качественного анализа само значение времени жизни несущественно, то можно воспользоваться изменениями фототока, который пропорционален величине τ (в области линейных люксамперных характеристик). Сравнивая динамику изменения интенсивностей полос ФЛ и величины фототока после отжига и облучений (Рис.5), легко прийти к заключению, что при облучении гамма фотонами ^{60}Co в поликристаллических пленках тригаллата кадмия создаются ДА пары типа $[Ga_5]$, независимо от исходного состояния пленки. В то же время, благодаря незначительному изменению τ неравновесных носителей в исходных пленках интенсивность ФЛ полос I_1 и I_2 в них значительно возрастает после облучения. В отожженных же пленках τ носителей заряда в результате облучения сильно падает, что вызывает уменьшение интенсивности ФЛ исследуемых полос, которое не может быть скомпенсировано за счет увеличения при облучении концентрации ДА пар.

Литература

1. Л.Б.Гальчинская, В.М.Кошкин, В.М.Кумаров, В.П.Кулик, М.И.Руденко, П.М.Рябка, У.А.Улманис, В.И.Шаховцов, В.Л.Шиндич. Эффект радиационной устойчивости полупроводников со стехиометрическими вакансиями. // ФТТ. — 1972. — Т. 14. — В.2. — С.646-648.

2. А.Н.Георгобиани, С.И.Радауцан, В.С.Дону, И.М.Тигиняну. О природе центров фоточувствительности в монокристаллах $CdGa_2S_4$. 2 Республ. конф. по фотоэл. явлен, в пп. Тез.докл. Одесса. — 1982. — С.86.

3. А.Н.Георгобиани, С.И.Радауцан, И.М.Тигиняну. Широкозонные полупроводники $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$: оптические и фотоэлектрические свойства и перспективы применения. // ФТП. — 1985. — Т. 19. — В.2. — С.193-213.

4. А.Н.Георгобиани, И.М.Тигиняну. Антиструктурные дефекты в халькогенидных полупроводниках $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$. // Неорган, матер. — 1989. — Т.25. — В.11. — С.1880-1883.

5. А.Н.Георгобиани, З.П.Илюхина, С.И.Радауцан, И.М.Тигиняну. Исследование фотоэлектрических и люминесцентных свойств монокристаллов $CdGa_2S_4$, $ZnIn_2S_4$ и системы ZnS/In , полученной ионным внедрением. (Москва, 1981), Препринт № 259, — С.47.

6. В.Т.Мак, В.Е.Буковский, В.И.Стеценко. Вакуумный отжиг тонких пленок CdS . Изв.АН СССР. Неорг. матер. — 1991. — Т.27. — В.3. — С.457-460.

7. Мак В.Т., Буковский В.Е., Рахлин М.Я. Твердофазная перекристаллизация пленок CdS при облу-

- чений. // ФТТ. — 1989. — Т.34. — Вып.9. — С. 251-253.
8. В.Т.Мак, А.М.Ебрагим. Исследование природы собственных дефектов в поликристаллических пленках $CdGa_2S_4$. // Неорг.матер. — 1995. — Т.31. — В.4. — С. 524-526.
9. В.Т.Мак, А.М.Ебрагим. Некоторые фотоэлектрические свойства поликристаллических пленок тиогаллата кадмия. //ФТП. — 1994. — Т.28. — В.Ю. — С. 1714-1719.
10. В.Т.Мак, А.М.Ебрагим. Влияние гамма облучения на фотоэлектрические свойства тонких пленок тиогаллата кадмия. //ЖТФ. — 1995. — Т.65. — В.8. — С. 179-185.
11. Славинец В.М., Головей В.М., Шпырко Г.Н., Головей М.И. Термическая устойчивость соединений $AgGaS_2(Se)_2$ и $CdGa_2S_4(Se)_A$ при нагревании на воздухе. // Монокристаллические материалы. 1983. — № 11, — С. 137-139.
12. Тазлеван В.Е. Сложные полупроводники. Кишинев:Штиинца. — 1988. — 163С.
13. F.E.Williams. // J.Phys.and Chem.Solids. 12, 265(1960).