

©1994 г.

НЕКОТОРЫЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ТИОГАЛЛАТА КАДМИЯ

В.Т.Мак, А.А.Ибрагим

Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова,
270100, Одесса, Украина
(Получена 16 декабря 1993 г. Принята к печати 22 декабря 1993 г.)

Выращены поликристаллические пленки тиогаллата кадмия и исследованы их фотоэлектрические свойства. Установлены три стадии изохронного отжига дефектов, определяющих свойства пленок, и предложены модели происходящих при этом процессов. Обнаружены две полосы оптического гашения фотопроводимости. Обсуждается их природа, а также природа возникающих при отжиге центров примесной фотопроводимости.

Существенный интерес к полупроводниковым соединениям $A^{II}B_2^{III}C_4^VI$, проявляемый в последнее время исследователями, обусловлен рядом важных свойств этих материалов. К ним следует отнести в первую очередь достаточно высокую временную стабильность многих характеристик указанных полупроводников, слабую чувствительность их свойств к воздействию ядерных излучений, термоотжигу, легированию и др. В то же время данные материалы обладают высокой фоточувствительностью в широкой спектральной области, оптической активностью и интенсивными полосами фото- и катодолюминесценции.

Анализ более полутора сотен известных нам публикаций, посвященных соединениям $A^{II}B_2^{III}C_4^VI$, 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.

Тиогаллат кадмия $CdGa_2S_4$ в значительной степени близок по своим свойствам к сульфиду кадмия CdS , однако, имея высокую концентрацию стехиометрических вакансий, он может превосходить последний по нечувствительности к воздействию внешних факторов. В то же время, согласно публикациям, пленки тиогаллата кадмия до настоящего времени не были синтезированы. Поэтому цель настоящей работы — изготовление и исследование тонких пленок $CdGa_2S_4$.

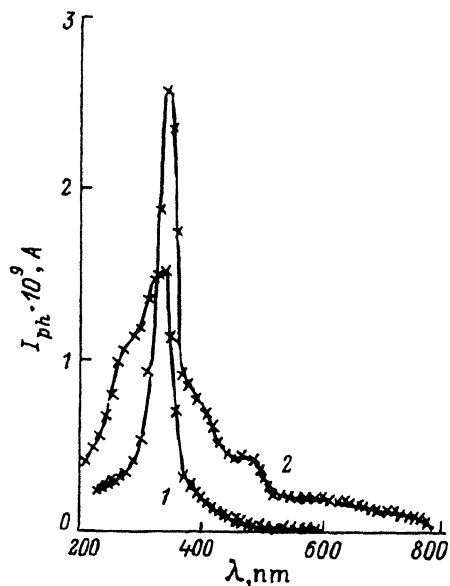


Рис. 1. Спектральное распределение фототока пленок CdGa_2S_4 при 293 К:

1 — неотожженная (ось ординат слева),
 2 — отожженная при 773 К в течение 15 мин (ось ординат справа).

Поликристаллические пленки были получены при помощи электронно-лучевого распыления поликристаллического тиогаллата кадмия с последующим его осаждением на подогреваемые ситалловые подложки. Процесс напыления состоял из многократно повторяемых циклов напыления слоя толщиной 0.02–0.025 мкм и последующей его бомбардировки ионами аргона с энергией 500 эВ. Число циклов было таким, что толщина пленок составляла 2 мкм. Удельная темновая проводимость пленок практически не изменялась от образца к образцу и составляла $(2-3) \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 293 К.

Исследуемые пленки были фоточувствительны в спектральной области 200–400 нм и имели максимум спектрального распределения, соответствующий зона-зонной генерации фотоносителей, при 336 нм (рис. 1). Характерной особенностью приведенного спектрального распределения является наличие коротковолнового «хвоста» фоточувствительности при энергиях фотонов, превосходящих ширину запрещенной зоны тиогаллата кадмия. Последнее обстоятельство связано, возможно, с недостаточно высокой концентрацией поверхностных центров рекомбинации, обычно уменьшающих фоточувствительность полупроводников в области энергий, превосходящих ширину запрещенной зоны. Не исключена также возможность фотопроводимости за счет непрямых переходов электронов на находящиеся в центре зоны Бриллюэна минимумы зоны проводимости.

Попытки обнаружить оптическое гашение фотопроводимости в выращенных пленках тиогаллата кадмия были безуспешными вследствие, по-видимому, низкой концентрации очувствляющих центров и, как следствие, низкой фоточувствительности пленок. Действительно, при использованных в экспериментах интенсивностях собственного поглощаемого света отношение фототока к темновому току I_{ph}/I_d не превосходило 50–60 (рис. 2) при 293 К.

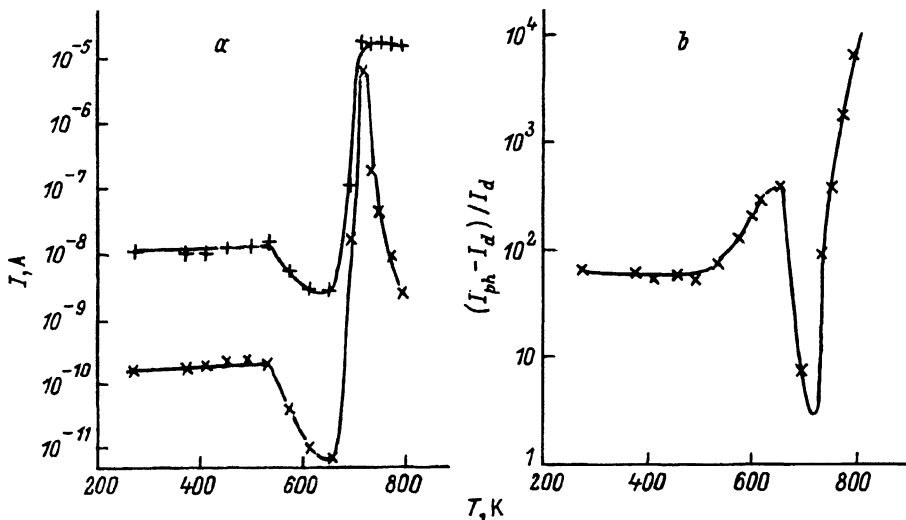


Рис. 2. Кривые изохронного отжига дефектов, ответственных за изменение фототока I_{ph} и темнового тока I_d (а). Зависимость $(I_{ph} - I_d)/I_d$ от температуры отжига (б) получена из соответствующих значений I_{ph} и I_d .

Термический отжиг полученных по аналогичной технологии пленок сульфида кадмия позволил повысить его фоточувствительность на несколько порядков величины [1]. Подобный прием был использован для повышения фоточувствительности пленок тиогаллата кадмия. На рис. 2,а приведена зависимость фототока от температуры 15-минутного изохронного отжига. Результаты отжига пленок 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). Исчезновение фоточувствительности в коротковолновой части спектра сопровождается возникновением значительной фоточувствительности в примесной области и смещением максимума собственной фоточувствительности до 348 нм.

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

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

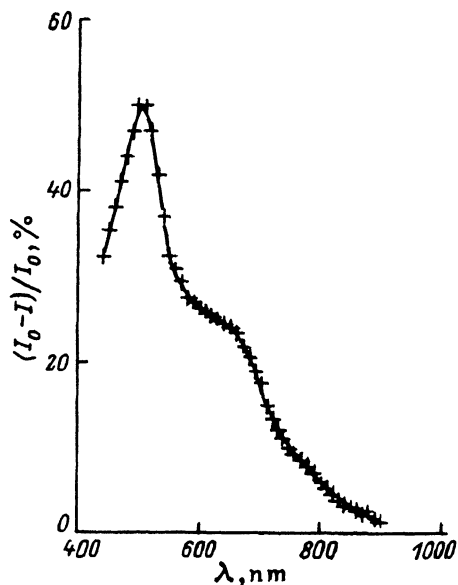


Рис. 3. Спектральное распределение оптического гашения фототока при 293 К отожженных при 773 К в течение 15 мин пленок CdGa_2S_4 .

делить три процесса. Первый из них протекает при температурах от 540 до 640 К и ответствен 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 6 порядков величины (рис. 2, а). 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_{ph}/I_d .

На каждой из выделенных стадий отжига происходит, по-видимому, следующее. При температурах от 540 до 800 К образуются вакансии кадмия V_{Cd} вследствие улетучивания атомов кадмия из пленок [2]. Это подтверждается появлением примесной фотопроводимости при 2.7 эВ (рис. 1), связанной с вакансией кадмия [3]. Согласно [4], V_{Cd} образует центр чувствительности.

Резкое возрастание темновой проводимости при отжиге на второй стадии, при 640–720 К (рис. 2, а), сопровождается уменьшением ее энергии активации, что свидетельствует об образовании мелких доноров. Таковыми, возможно, являются межузельные атомы галлия. Увеличение темновой проводимости происходит более быстро, чем растет фотопроводимость из-за продолжающегося образования вакансий кадмия, что приводит к уменьшению отношения I_{ph}/I_d , наблюдаемому в экспериментах (рис. 2, б).

На третьей стадии отжига происходит взаимодействие межузельного галлия с вакансиями кадмия, при котором образуются антиструктурные дефекты Ga_{Cd} . Следует отметить, что с образующимися при отжиге дефектами Ga_{Cd} авторы [4,5] связывают центр медленной рекомбинации, одно из зарядовых состояний которого относительно дна зоны проводимости — 1.6 эВ. Такое же значение приводится в рабо-

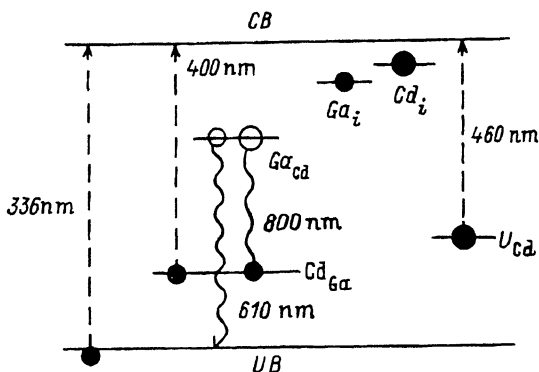


Рис. 4. Энергетическая диаграмма отожженных пленок CdGa_2S_4 . Пунктирные линии — электронные переходы, приводящие к собственной и примесной фотопроводимости, волнистые — переходы дырок, приводящие к оптическому гашению фототока.

те [6]. Возникновение этих дефектов должно сопровождаться увеличением энергии активации темновой проводимости при одновременном уменьшении величины проводимости, что и наблюдалось в наших опытах. На этой же стадии образуются антиструктурные дефекты Cd_{Ga} , ответственные за примесную фотопроводимость при 400 нм [6] (рис. 1).

Оптические переходы, соответствующие образовавшимся при отжиге дефектам, приведены на рис. 4. Наблюдаемые в экспериментах полосы фотопроводимости при 336, 400 и 460 нм соответствуют оптическим переходам электронов в зону проводимости из валентной зоны, антиструктурного дефекта Cd_{Ga} и V_{Cd} . Учитывая, что в ряде работ [4–6] центры 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 с уровня Ga_{Cd} в валентную зону (полоса с длинноволновой границей гашения 610 нм) и с переходом дырки из уровня Ga_{Cd} на уровень Cd_{Ga} с последующим термическим ее возбуждением в валентную зону. Последнее предположение подтверждается исчезновением гашения фотопроводимости светом из длинноволновой полосы при понижении температуры, в то время как наблюдается слабое изменение гашения светом из коротковолновой полосы.

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

Испарение кадмия при отжиге эквивалентно изменению состава по разрезу $\text{CdS-Ga}_2\text{S}_3$ и должно приводить также к смещению в длинноволновую сторону максимумов полос фотолуминесценции. Предварительные эксперименты подтверждают это предположение.

Список литературы

- [1] В.Т. Мак, В.Е. Буковский, В.И. Стеценко. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **27**, 457 (1991).
- [2] В.М. Славинец, В.М. Головей, Г.Н. Шпырко, М.И. Головей. Монокрист. матер., № 11, 137 (1983).
- [3] В.Е. Тазлеван. *Сложные полупроводники* (Кишинев, 1988) с. 163.

- [4] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, В.С. Дону, И.М. Тигиняну. *Тез. докл. II Респ. конф. по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках* (Одесса, 1982) с. 86.
- [5] А.Н. Георгобиани, И.М. Тигиняну. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **25**, 1880 (1989).
- [6] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. *ФТП*, **19**, 193 (1985).

Редактор В.В. Чалдышев
