

**"ЖЕЛТАЯ" ЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ  $\text{CdS}$ . ЛЕГИРОВАННОГО  
КИСЛОРОДОМ МЕТОДОМ ИОННОГО ВНЕДРЕНИЯ**

В. В. Краснопевцев, Ю. В. Милутин, Чан Ким Лой,  
П. В. Шапкин

УДК 537.311.33:546.22\*48

Ионное внедрение кислорода в сульфид кадмия с последующей термообработкой кристалла в парах  $\text{CdS}$  приводит к появлению люминесценции (максимум полосы при  $6090 \text{ \AA}$ ) и фотопроводимости в примесной области спектра.

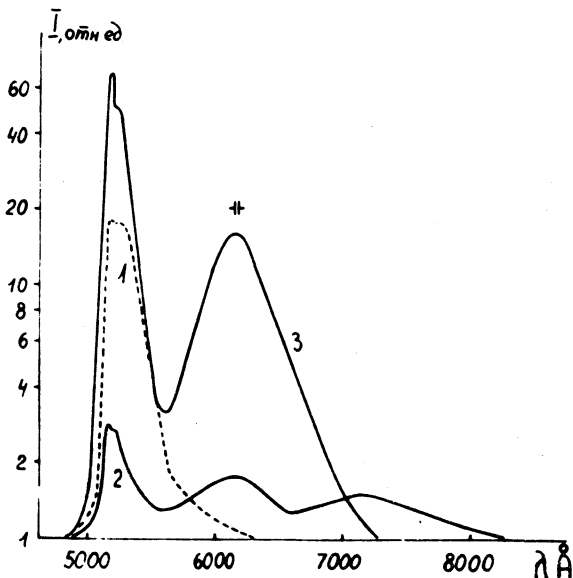
Выяснению природы центров, обуславливающих "желтую" (или "оранжевую") люминесценцию в  $\text{CdS}$ , посвящен ряд работ /1-4/. Максимум интенсивности желтого излучения лежит в области спектра  $6000-6400 \text{ \AA}$ , а его точное положение в этом интервале определяется, по-видимому, особенностями материала. Существенное влияние на интенсивность желтой люминесценции оказывает термообработка  $\text{CdS}$  в различных условиях, и в частности, в атмосфере, содержащей кислород /3,5,6/.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования фотолюминесценции и фотопроводимости высокоомного  $\text{CdS}$  (удельное сопротивление  $10^9-10^{12} \text{ ом.см}$ ), подвергнутого термообработке в различных условиях, а также легированного путем внедрения ионов кислорода. Исходные кристаллы, которые условно можно разделить на три группы, проявляли либо слабое голубое (максимум около  $4900 \text{ \AA}$  при  $77^\circ\text{K}$ ) и интенсивное зеленое ( $5165 \text{ \AA}$ ) излучение (I группа), либо зеленое и желтое (с максимумом при  $6090 \text{ \AA}$ ) (II группа), либо одну желтую люминесценцию (III группа).

Бомбардировка ионами  $\text{I}_6\text{O}$  с энергией до 40 кэВ производилась при комнатной температуре и дозах  $10^{13}-5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Термообработка образцов до и после ионного внедрения осуществлялась при температурах до  $400^\circ\text{C}$  в вакууме (при давлении около  $10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$ ) в воздухе (при давлении одна атм.), в аргоне (при давлении, несколько превышающем одну атм.), в насыщенных парах серы и  $\text{CdS}$ .

Методика записи спектров фотоллюминесценции и фотопроводимости описана в /5/.

На рис. 1 представлены спектры фотоллюминесценции  $\text{CdS}$ , полученные при температуре жидкого азота. Кривая 1 соответствует исходному нелегированному кристаллу, обладающему голубым и зеле-



Р и с. 1. Спектры люминесценции  $\text{CdS}$ : 1 - исходный кристалл; 2 - после внедрения ионов  $\text{O}$  с энергией 40 кэв при дозе  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ; 3 - после термообработки при  $400^\circ\text{C}$  в парах  $\text{CaS}$  в течение 30 мин

ным излучением (I группа); кривая 2 -  $\text{CdS}$ , подвергнутому бомбардировке ионами  $\text{O}$  с энергией 40 кэв при дозе  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Из приведенных спектров следует, что после внедрения кислорода интенсивность зеленой люминесценции падает, а в желтой и красной областях появляются полосы с максимумами около 6090 и 7200 Å. После термообработки при  $400^\circ\text{C}$  в парах  $\text{CaS}$  в течение 30 мин последняя полоса исчезает (кривая 3), зеленая люминесценция заметно восстанавливается, а интенсивность желтой полосы, максимум которой совпадает с максимумом желтой люминесценции исходных кри-

таллов II и III групп, резко возрастает; темновое сопротивление образцов при этом обычно увеличивается на два-три порядка.

Внедрение ионов O и последующая термообработка при 400°C в парах CdS приводят к существенному увеличению интенсивности желтой люминесценции в случае кристаллов II группы (с интенсивным зеленым и слабым желтым излучением) и почти не изменяет интенсивность желтого излучения, характерного для CdS III группы. Широкий максимум при 7200 Å возникает также после бомбардировки высокоомного CdS ионами P и Ag [5], однако в этом случае его появление сопровождается падением интенсивности не только зеленой, но и желтой люминесценции.

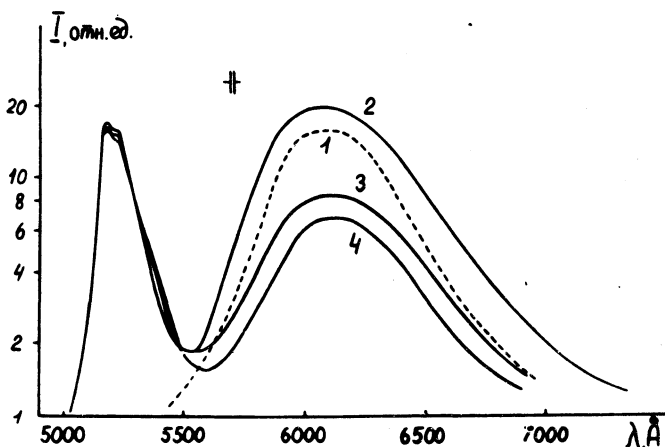
Процесс отжига исходного CdS, так же как и бомбардировка ионами O, по-разному воздействует на различные полосы люминесценции. Термообработка кристаллов при 300°-400°C, независимо от окружающей среды (вакуум, воздух или пары CdS), практически не влияет на люминесценцию в области 6090 Å (для образцов II и III групп). Обработка в воздухе существенно подавляет излучение (I и II группы), которое восстанавливается лишь после травления образцов в растворе  $K_2Cr_2O_7$  в  $H_2SO_4$  в течение 1-2 минут при 90°C. Отжиг кристаллов в парах CdS лишь несколько уменьшает интенсивность зеленой полосы.

Эти данные свидетельствуют о существенной роли кислорода в процессе возникновения центров свечения, отвечающих за полосу желтой люминесценции вблизи 6090 Å. Вместе с тем резкое увеличение темнового сопротивления, сопровождающее появление желтой люминесценции CdS, говорит, по-видимому, об образовании новых компенсирующих акцепторных центров, связанных с атомами кислорода.

Сопоставление данных о люминесценции CdS, подвергнутого бомбардировке ионами кислорода, с аналогичными результатами для сульфида кадмия, выращенного из газовой фазы методом пересублимации порошка CdS в потоке аргона с различным содержанием Cd, позволяет объяснить корреляцию между концентрацией Cd в газовой фазе и интенсивностью желтой люминесценции, а также величиной темнового сопротивления. Эту корреляцию можно увидеть на спектральных кривых фотолюминесценции, представленных на рис.2. Монокристаллы CdS, выращенные в Ar без избыточного Cd, интенсивно излучают только в желтой области (максимум при 6090 Å, см. рис.2, кривая I). С увеличением содержания Cd в Ar интенсивность

желтой люминесценции (см. рис. 2; кривые 2,3,4), а также темное сопротивление  $\text{CdS}$  сначала несколько возрастает и далее заметно уменьшаются.

Снижение интенсивности излучения в области  $6090 \text{ \AA}$  при повышенном содержании  $\text{Cd}$  в  $\text{Ag}$  связано, по-видимому, с относительным уменьшением свободного кислорода в потоке  $\text{Ag}$  /6/, что приво-



Р и с. 2. Фотолюминесценция  $\text{CdS}$ , выращенного из газовой фазы методом пересублимации порошка  $\text{CdS}$  в потоке  $\text{Ag}$ , чистого (кривая I), и с возрастающим содержанием  $\text{Cd}$  (2,3,4)

дит, в свою очередь, к снижению количества центров в решетке, ответственных за желтую люминесценцию. С другой стороны, поскольку междоузельные атомы  $\text{Cd}$  (или вакансии  $\text{S}$ ) являются мелкими донорами /7-9/, то сравнительно невысокое удельное сопротивление  $\text{CdS}$ , выращенного в потоке  $\text{Ag}$  в присутствии значительного избытка  $\text{Cd}$ , указывает либо на увеличение избыточного  $\text{Cd}$  (междоузельных атомов  $\text{Cd}$  или вакансий  $\text{S}$ ) в решетке, либо на раскомпенсацию донорных центров. Таким образом, экспериментально наблюдаемую зависимость интенсивности полосы излучения с максимумом при  $6090 \text{ \AA}$  от избытка  $\text{Cd}$  в  $\text{Ag}$  и корреляцию между желтой люминесценцией и темновым сопротивлением можно объяснить присутствием в  $\text{CdS}$  компенсирующих акцепторных центров, которые включают в себя атомы кислорода, замещающие атомы серы /3/.

кристаллов II группы, и в-третьих, к появлению примесной фотопроводимости в области спектра от 6000 до 8000 Å.

Для монокристаллов  $\text{CdS}$ , выращенных из газовой фазы методом пересублимации порошка  $\text{CdS}$  в потоке аргона с различной концентрацией  $\text{Ca}$ , наблюдается корреляция между концентрацией  $\text{Ca}$  в парах  $\text{Ar}$ , интенсивностью желтой люминесценции и темновым сопротивлением. Сравнение этих результатов с результатами, полученными при исследовании эффектов внедрения ионов кислорода в высокоомный  $\text{CdS}$ , указывает на то, что центры желтой люминесценции представляют собой компенсирующие акцепторы и связаны с атомами кислорода, замещающими атомы серы. Экспериментальные данные, представленные в настоящем сообщении, не противоречат известной модели центра желтой люминесценции, которая предполагает присутствие двухзарядного иона кислорода в узле серы, расположенного рядом с междоузельным однозарядным ионом кадмия /3/.

Авторы признательны И. П. Акимченко за плодотворное обсуждение экспериментальных результатов и В. С. Вавилову за постоянное внимание к работе.

Поступила в редакцию  
4 апреля 1974 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. A. B. Kulp. *Phys. Rev.*, **125**, 1865 (1962).
2. C. E. Bleil, W. A. Albers. *J. Surface Sci.*, **2**, 307 (1964).
3. Н. А. Власенко, Н. И. Витриховский, З. Л. Денисов, В. Ф. Павленко. *Оптика и спектроскопия*, **XXI**, 466 (1966).
4. М. К. Шейнман, И. Б. Ермолович, Г. Л. Беленский. *ФТТ*, **10**, 2628 (1968).
5. В. В. Краснопецев, Чан Ким Лой, П. В. Шапкин. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 10, 54 (1972).
6. S. Kitamura. *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 2343 (1960).
7. K. Sawamoto. *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 1224 (1963); **19**, 318 (1964).
8. R. C. Crandall. *Phys. Rev.*, **169**, 577 (1968).
9. B. Pödör, J. Balazs, M. Harsy. *Phys. stat. sol. (a)*, **3**, 613 (1971).