

ФОТОЛМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЭЛЕКТРООТРАЖЕНИЕ  $\text{CdS}$ ,  
ЛЕГИРОВАННОГО ПУТЕМ ВНЕДРЕНИЯ ИОНОВ СУРЬМЫ

В. С. Равилов, В. В. Краснослепцев, Д. В. Мельничин,  
М. Харши<sup>ж)</sup>, Чан Ким Лой

УДК 537.311.33: 546.22.48

В результате внедрения в  $\text{CdS}$   $n$ -типа ионов  $\text{Sb}^0$  энергией 80 кэВ (комнатная температура, дозы  $4 \cdot 10^{12}$ – $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) и последующего отжига около  $160^\circ\text{C}$  в спектре люминесценции появляется полоса  $I_1$ ; при  $400^\circ\text{C}$  вместо  $I_1$  возникает зеленое крайное излучение, а в спектре электроотражения обнаруживается максимум при  $5490 \text{ \AA}$ , обусловленный образованием в решетке  $\text{CdS}$  акцепторов.

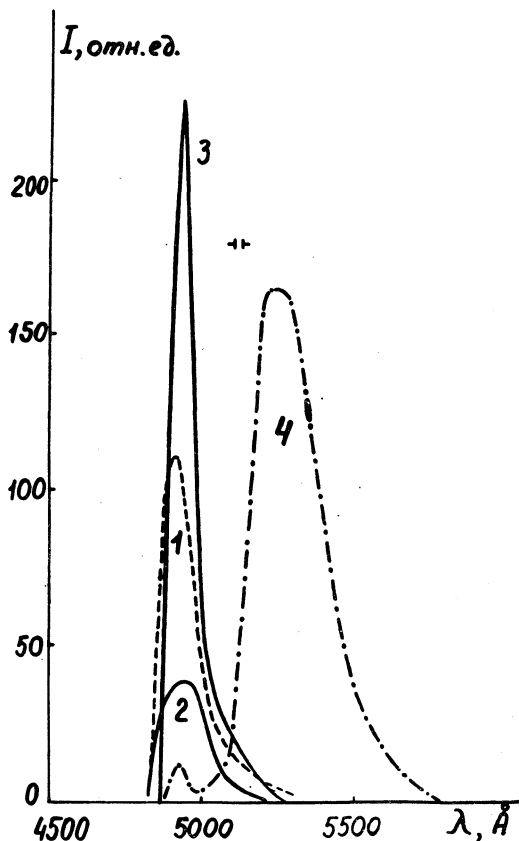
В результате легирования высокоомного  $\text{CdS}$  методом ионного внедрения фосфора в решетке образуется примесный центр, энергетический уровень которого расположен на  $0,72 \text{ эВ}$  ниже потолка валентной зоны. Этот центр, по-видимому, обладает акцепторными свойствами и связан с атомом фосфора, засвеченным вакансией серы /1/. Представляется естественным и важным с точки зрения практического применения  $\text{CdS}$  изучить природу примесных центров, образованных при введении других элементов  $V$  группы периодической системы Д. И. Менделеева. В настоящей работе представлены результаты исследования низкоомного  $\text{CdS}$ , легированного при ионном внедрении сурьмы.

Исходные монокристаллы  $\text{CdS}$   $n$ -типа были получены методом вертикального вытягивания и обладали удельным сопротивлением  $10$ – $30 \text{ ом}\cdot\text{см}$  /2/. Образцы для измерений представляли собой пластинки толщиной  $0,5 \text{ мм}$  с гранями, параллельными оси  $c$ . Бомбардировка ионами  $^{121}\text{Sb}$  с энергией до  $80 \text{ кэВ}$  производилась при комнатной температуре и дозах  $4 \cdot 10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $4 \cdot 10^{13}$  и  $2 \cdot 10^{14}$

---

ж) Институт технической физики Венгерской Академии наук.

$\text{см}^{-2}$ . Последующая термообработка проводилась в парах  $\text{CdS}$  при температурах до  $430^\circ\text{C}$  в течение 15–20 мин при каждой температуре.



Р и с. 1. Спектры фотолуминесценции  $\text{CdS}$ : 1 – исходный низкоомный кристалл  $n$ -типа; 2 – после внедрения ионов  $\text{Sb}$  с энергией 80 кэВ при дозе  $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ; 3 – после отжига облученного кристалла в парах  $\text{CdS}$  при  $220^\circ\text{C}$ ; 4 – при  $305^\circ\text{C}$

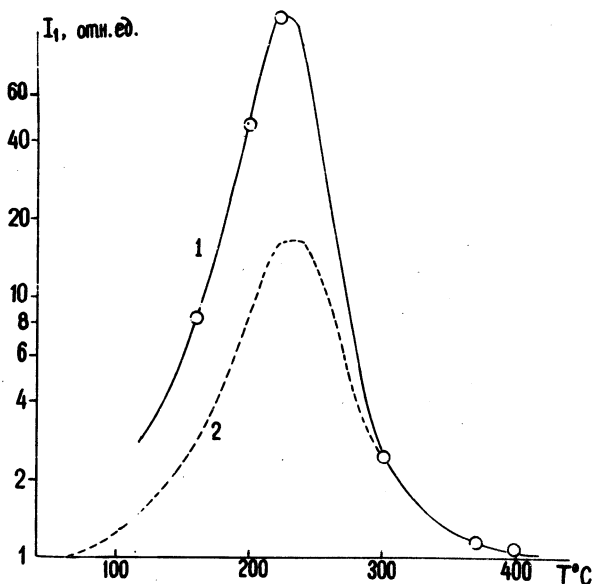
Методика получения спектров фотолуминесценции описана в /1/. Исходные монокристаллы  $\text{CdS}$  при температуре  $77^\circ\text{K}$  обладают голубой луминесценцией, которая отвечает известной полосе излу-

чения  $I_2$  (с максимумом около 4885 Å), обусловленной аннигиляцией экситона, связанного с нейтральным донором /3/ (см. рис.1, кривая 1). После внедрения  $Sb$  (энергия ионов 80 кэв, доза  $4 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ ) интенсивность излучения в максимуме  $I_2$  резко падает (кривая 2, рис.1). Поскольку сопротивление тонкого приповерхностного слоя  $CdS$ , легированного ионами  $Sb$ , увеличивается не менее, чем на два порядка, этот эффект, по-видимому, объясняется тем, что в приповерхностном слое  $CdS$  образуется достаточно большое количество радиационных нарушений, включая дефекты акцепторной природы, которые вызывают компенсацию донорных центров, ответственных за максимум  $I_2$ , и одновременно существенно повышает скорость рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Последующий отжиг облученного  $CdS$  приводит к сильному изменению спектрального распределения излучения. Спектры 3 и 4 (рис. 1) получены для  $CdS$ , подвергнутого термообработке при температурах 220 и 305°C в течение 15 мин (при каждой температуре). С увеличением температуры голубая полоса излучения  $I_2$  смещается в сторону длинных волн. При  $T = 220^\circ C$  максимум нового излучения лежит около 4910 Å, что соответствует известной полосе  $I_1$ , возникающей при аннигиляции экситона на нейтральном акцепторе /3/. В интервале 220–320°C интенсивность  $I_1$  быстро падает, и одновременно с этим появляется новая полоса излучения с максимумом при 5200 Å. При дальнейшем отжиге (вплоть до 400°C) интенсивность зеленой полосы заметно увеличивается, а голубая полоса практически исчезает. Подобная кинетика голубой люминесценции при отжиге (рис.2) наблюдалась в низкомомном  $CdS$ , подвергнутом бомбардировке ионами  $^7Li$  и  $^{23}Na$  с энергией 30–270 кэв при дозах от  $2 \cdot 10^{12}$  до  $5 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ , а также ионами  $^{20}Ne$  /4/.

Спектры электроотражения исследовались при 77°K с помощью методики, описанной в /5/. На рис. 3 представлены спектральные кривые  $\Delta R/R_0$  ( $\Delta R = R - R_0$ ,  $R_0$  и  $R$  – коэффициенты отражения соответственно в отсутствии и в присутствии электрического поля) для  $CdS$ , подвергнутого бомбардировке ионами  $Sb$  с энергией 80 кэв при дозе  $2 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ . Приведенные спектры при указанных значениях модулирующего электрического поля обнаруживают максимумы, обусловленные поглощением света экситонами А, В, С /6/. Вместе с тем в спектре облученного образца появляется новый максимум, который

отстоит от экситонного пика А примерно на 0,04 эв и отвечает исходным донорам. После отжига облученного образца при 410°С в спектре электроостражения наряду с экситонными линиями и узким примесным максимумом обнаруживается еще один максимум, расположенный

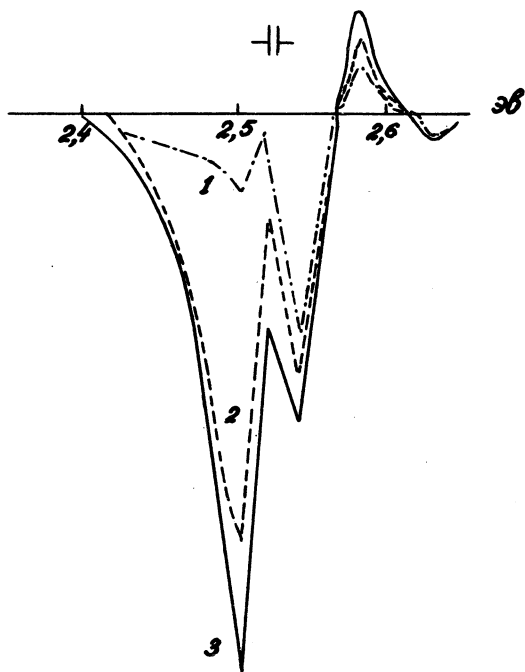


Р и с. 2. Зависимость интенсивности люминесценции  $\text{CaS}$  в максимуме полосы  $I_1$  от температуры отжига: 1 - после внедрения ионов  $\text{Sb}$ ; 2 - после внедрения ионов  $\text{Li}$  и  $\text{Na}$  (по данным /4/).

при энергии фотонов около 2,26 эв, обусловленный, скорее всего, переходами электронов из акцепторного центра (0,28 эв выше потолка валентной зоны) в зону проводимости.

При внедрении ионов  $^{121}\text{Sb}$  в кристаллической решетке  $\text{CaS}$  образуется большое количество радиационных нарушений, включая кластеры нарушений (разупорядоченные области), междоузельные атомы  $\text{S}$  и  $\text{Cd}$  ( $I_{\text{S}}$  и  $I_{\text{Cd}}$ ), вакансии ( $V_{\text{S}}$  и  $V_{\text{Cd}}$ ), их ассоциации друг с другом и примесными атомами  $\text{Sb}$ . Толщина нарушенного легированного слоя  $\text{CaS}$  определяется пробегом ионов и в соответствии с расчетом,

в случае ионов Sb с энергией 80 кэв она достигает примерно  $520 \text{ \AA}$  /7/ (на этой глубине концентрация внедренных ионов, по сравнению с концентрацией в максимуме, уменьшается на два порядка). Сразу



Р и с. 3. Спектры электроотражения низкоомного CdS n-типа, подвергнутого бомбардировке ионами Sb с энергией 80 кэв при дозе  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ : 1 - приложенное электрическое поле  $400 \text{ в. см}^{-1}$ ; 2 -  $600 \text{ в. см}^{-1}$ ; 3 -  $800 \text{ в. см}^{-1}$

после ионной бомбардировки в тонком приповерхностном слое CdS(Sb) наблюдается резкое уменьшение электронной проводимости и интенсивности люминесценции в максимуме  $I_2$ , а в спектре электроотражения появляется новая примесная полоса, связанная с возбуждением электронов из валентной зоны на свободный донорный уровень  $E_C - (0,03-0,05) \text{ эв}$ , который наблюдается в исходном CdS (см. рис. 1 и 3).

В процессе последующей термообработки происходит частичный захват  $I_S$  и  $I_{Cd}$  собственными вакансиями, замещение ими "чужих" вакансий, замещение вакансий  $V_S$  и  $V_{Cd}$  внедренными атомами Sb, миграция различных дефектов вглубь кристалла и т.п. Такая картина является весьма упрощенной, поскольку наряду со сравнительно простыми дефектами решетки в легированном слое присутствуют и сложные ассоциации нарушений.

Очень интересный факт наблюдается при отжиге в интервале температур 100–300°C, когда в легированном слое  $CdS(Sb)$  появляется и далее исчезает полоса люминесценции  $I_1$ ; ее интенсивность достигает максимального значения около 200°C (см. рис. 2). Следует отметить, что изменение интенсивности этой полосы люминесценции при отжиге носит явный активационный характер и говорит, по-видимому, о наличии двух стадий отжига, одна из которых приводит к возникновению и росту полосы люминесценции  $I_1$ , а другая – к ее исчезновению. Аналогичный результат, полученный в  $CdS$ , подвергнутом бомбардировке ионами лития и натрия /4/, по мнению авторов этой работы, объясняется образованием нейтрального акцепторного центра, который представляет собой атом щелочного металла в узле Cd. Так как появление полосы  $I_1$  в процессе отжига при 100–200°C наблюдается при внедрении Li, Na, K и Sb, то представляется маловероятным, чтобы излучение  $I_1$  было связано с акцепторным центром, включающим в себя атом щелочного металла. Вместе с тем низкая температура отжига полосы  $I_1$  говорит о высокой подвижности (о небольшой энергии активации при миграции) соответствующих акцепторных центров. Можно предположить, что этими акцепторами являются междоузельные атомы S, которые при температурах от 100 до 200°C становятся нейтральными вследствие перераспределения на ловушках захваченных электронов в процессе отжига, а после 200°C диффундируют вглубь кристалла. Низкая энергия активации при миграции  $I_S$  и большая глубина залегания энергетического уровня в запрещенной зоне (около 1,1 эВ ниже потолка валентной зоны) не противоречат этому предположению /8/.

После термообработки при 400°C кристаллическая структура легированного слоя  $CdS(Sb)$  существенно восстанавливается. Одновременно с аннигиляцией  $I_S, V_S$  и  $I_{Cd}, V_{Cd}$ , а также миграцией подвижных компонент радиационных нарушений, и в частности,  $I_S$  вглубь кристалла происходит захват внедренных атомов Sb избыточными ва-

кансиями  $S$  с образованием акцепторных центров, что ведет к компенсации (или к перекомпенсации) исходных доноров. Так как сопротивление слоя  $cds(sb)$  после термообработки при  $400^{\circ}C$  существенно повышается, то энергетический уровень, соответствующий новым акцепторам, лежит достаточно глубоко в запрещенной зоне. Следует подчеркнуть, что предполагаемое объяснение кинетики люминесценции в полосе  $I_1$  в процессе отжига носит в значительной мере предположительный характер и нуждается в дальнейшем экспериментальном подтверждении.

Авторы признательны Э. Лендвай из Института технической физики Венгерской Академии наук за монокристаллы сульфида кадмия, В. С. Иванову за предоставленную возможность провести измерения электроотражения.

Поступила в редакцию  
27 июня 1973 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. В. В. Краснопецев, Чан Ким Лой, П. В. Шапкин. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 10, 54 (1972).
2. M. Harsy, J. Balazs, P. Sviszt, B. Pöddör, E. Lendvay. J. Crystal Growth, 2, 209 (1971).
3. D. G. Thomas, J. J. Hopfield. Phys. Rev. Letts., 2, 316 (1961).
4. B. Tell, W. M. Gibson, J. W. Rogers. Appl. Phys. Letts., 17, 315 (1970).
5. В. С. Вавилов, С. Г. Джоева, В. Б. Стопачинский. ФТП, 3, 381 (1969).
6. B. B. Snavely. Phys. Rev., 16, 730 (1968).
7. W. S. Johnson, J. F. Gibbons. Projected Range Statistics in Semiconductors. Stanford, USA, 1970.
8. B. A. Kulp, R. H. Kelley. J. Appl. Phys., 32, 1290 (1961).