

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В PbTe, ИМПЛАНТИРОВАННОМ ЦИНКОМ

Вейс А. Н., Дащевский З. М., Руленко М. П.

Исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения и коэффициент термоэдс в PbTe, имплантированном цинком с дозами $(30 \pm 2) \cdot 10^4$ мкКл/см² при $T=300$ К. Показано, что имплантация PbTe примесью цинка сопровождается образованием твердых растворов Pb_{1-x}Zn_xTe. Выявлены энергетические уровни, связанные с комплексами, расположенные в верхней половине запрещенной зоны. Выполнен анализ полученных данных совместно с результатами, описанными в литературе, и показано, что в материалах с электронным типом проводимости комплексы включают в свой состав вакансии как свинца, так и халькогена.

Одним из необычных эффектов, сопровождающих введение электроактивных примесей в халькогениды свинца, является самокомпенсация их легирующего действия вакансиями свинца V_{Pb} и халькогена V_{xx} [1]. Невысокие энталпии образования V_{Pb} и V_{xx} наряду с положительным температурным коэффициентом изменения ширины запрещенной зоны E_g , приводят к тому, что явление самокомпенсации проявляется в халькогенидах свинца достаточно ярко и позволяет в простой технологии получать образцы с весьма низкими для этих соединений концентрациями свободных носителей тока (10^{16} см⁻³ и менее) при введении значительных количеств легирующих примесей (1 ат % и больше) [1]. Зачастую явление самокомпенсации в халькогенидах свинца сопровождается комплексообразованием. Представления о комплексах привлекались [2] для объяснения электрофизических и оптических данных, полученных в самокомпенсированных образцах. Характерными особенностями проявления комплексов в соединениях A^{IV}B^{VI} являются чрезвычайно слабая чувствительность энергий ионизации уровней, образуемых ими в запрещенной зоне, к сорту вводимых примесей и составу матрицы, близость энергий оптической и термической активации, малые (по сравнению с содержанием легирующих примесей) концентрации комплексов и значительные величины коэффициента дополнительного поглощения, связанного с оптической активацией уровня комплексов [1-4].

Комpleксы в халькогенидах свинца первоначально были выявлены в образцах, легированных примесями III группы. Впоследствии оказалось [5], что заметное количество комплексов может быть создано в халькогенидах свинца методами ионной имплантации. Это открыло новые возможности в исследовании их состава, который в материалах *n*-типа до сих пор не выяснен. В ионно-имплантированном PbTe наряду с резонансными полосами, связанными с собственными дефектами (V_{xx}), были обнаружены уровни в запрещенной зоне, которые были приписаны комплексам [5]. В спектрах коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ эти уровни проявлялись в виде полос дополнительного поглощения α_0 , обладающих резкой красной границей E_{kp} . Однако толщина исследованных в [5] «массивных» кристаллов ($d \approx 3$ мкм) существенно превышала глубину проникновения примесей. Благодаря этому профиль распределения примесей в них не соответствовал профилю распределения собственных дефектов, что затрудняло исследование процессов комплексообразования в ионно-имплантированном PbTe. Поэтому в настоящей работе было продолжено исследование спектров $\alpha(\hbar\omega)$ в PbTe, имплантированном ионами цинка (PbTe<Zn⁺>), с использованием более тонких, чем в [5], ($d=0.3 \div 1.1$ мкм) блочно-монокристаллических пленок.

приготовленных методами вакуумного напыления на подложки из КВг. Имплантация цинка была осуществлена с дозами $D = 10 \div 2 \cdot 10^4$ мкКл/см² ($N_0 = 6.25 \times 10^{13} \div 1.25 \cdot 10^{17}$ см⁻²). Для того чтобы устранить эффекты, связанные с неоднородностью исследованных пленок по толщине, результаты, полученные при анализе спектров коэффициента поглощения в различных пленках, имплантированных одинаковыми дозами (от 3 до 8 образцов), были усреднены с использованием распределения Стьюдента [6] с коэффициентом надежности 0.9.

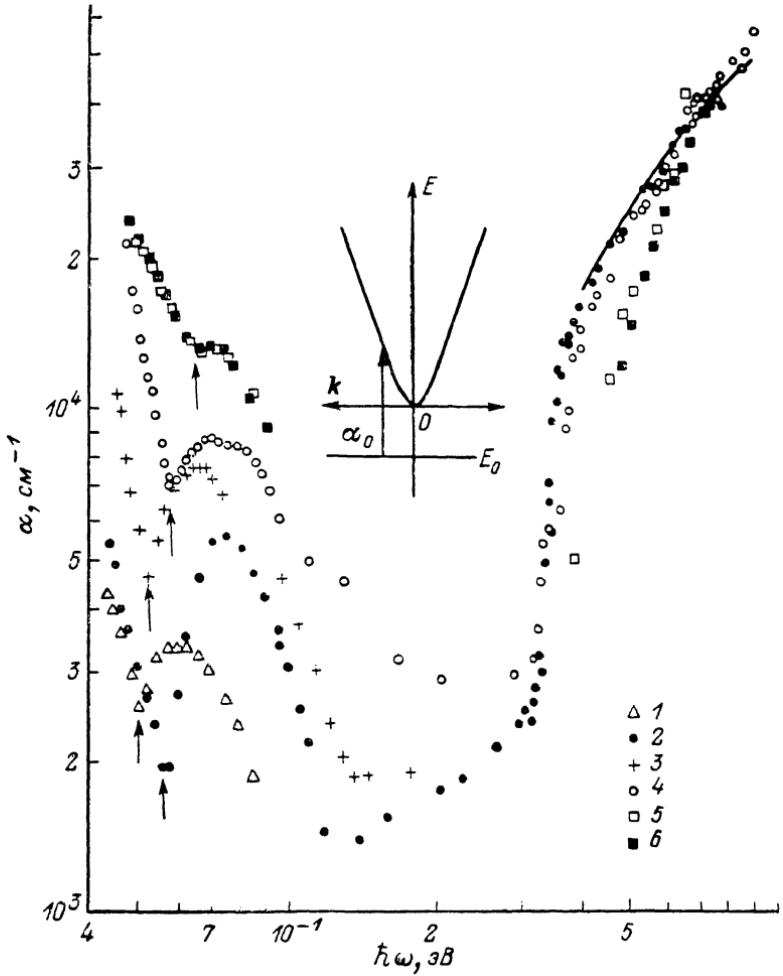


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в $\text{PbTe}(\text{Zn}^+)$ при $T=300$ К. D , мкКл/см²: 1 — 30, 2 — 100, 3 — 500, 4 — 1500, 5 — 16 500, 6 — 20 000. Линия — данные [5] для «чистого» PbTe . На вставке — энергетическая схема $\text{PbTe}(\text{Zn}^+)$.

Некоторые экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, показаны на рис. 1 [в энергетическом интервале $0.1 \leq \hbar\omega \leq 0.3$ эВ, где наиболее сильно проявляются интерференционные эффекты, которые не могут быть корректно исключены в неоднородных по толщине пленках, спектры $\alpha(\hbar\omega)$ подробно не изучались]. Как видно из рис. 1, в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ пленочных образцов, как и ранее в [5], наблюдаются полосы дополнительного поглощения α_0 , обусловленные оптической ионизацией уровня комплексов E_0 . Энергетическое положение уровня E_0 и интенсивность полос дополнительного поглощения могут быть определены непосредственно из спектров $\alpha(\hbar\omega)$ (E_0 — по положению E_{kp}), а также посредством расчета коэффициента дополнительного поглощения по формуле $\alpha_0 \sim (\hbar\omega - E_0)^{1/2}$, применявшейся при обработке результатов [5]. Полученные при этом результаты, показанные на рис. 2, оказались близкими, а величины энергий E_0 соответствовали данным [6] для «массивных» образцов.

На рис. 2 показаны также значения E_g , определенные при анализе края собственного поглощения ионно-имплантированного PbTe в области прямых разрешенных переходов.

Отметим некоторые особенности показанных на рис. 2 данных. Во-первых, ширина запрещенной зоны в PbTe $\langle Zn^+ \rangle$ с ростом дозы облучения монотонно возрастает, свидетельствуя об образовании в процессе ионной имплантации твердых растворов Pb_{1-x}Zn_xTe (согласно [7], в ZnTe $E_g = 2.1 \div 2.3$ эВ при $T = 330$ К).

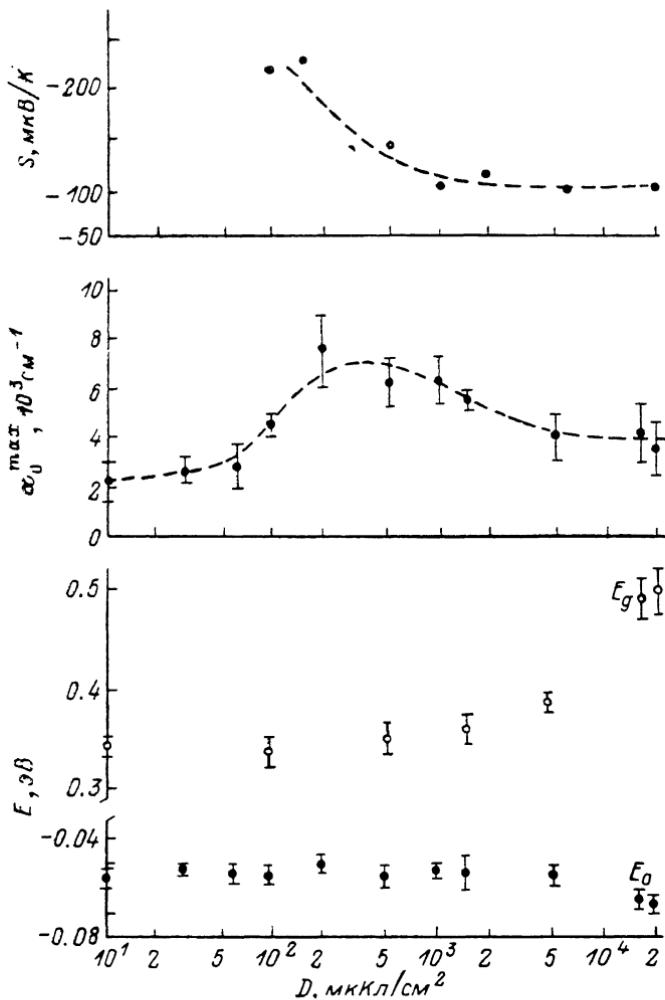


Рис. 2. Зависимости коэффициента термоэдс S , амплитуды полос дополнительного поглощения α_0^{\max} , оптической ширины запрещенной зоны E_g и энергии оптической ионизации уровня комплексов E_0 от дозы облучения в PbTe $\langle Zn^+ \rangle$ при $T = 300$ К.

возрастание E_g в PbTe $\langle Zn^+ \rangle$ нельзя связать с увеличением электронной концентрации в неотожженных образцах, о чем свидетельствуют данные по термоэдс (S) (рис. 2), поскольку изменения E_g , вызванные сдвигом Бурштейна—Мосса, должны быть существенно меньшими [8, 9] даже в том случае, если наблюдаемые изменения в значениях S связывать только с возрастанием электронной концентрации в имплантированных образцах). Во-вторых, энергия оптической ионизации уровня E_0 «не чувствует» изменений E_g , оставаясь постоянной во всех исследованных пленках ($E_0 = 0.056 \pm 0.007$ эВ), а зависимость амплитуды полос дополнительного поглощения α_0^{\max} (D) носит немонотонный характер.

Отжиг пленок в вакууме (в течение 1 ч при $T = 300$ °C) сопровождается резким уменьшением интенсивности полос α_0 и возрастанием значений коэффициента термоэдс, определенных при 300 К. При этом в образцах, имплантированных

высокими дозами ($D \geq 1500$ мКл/см²), тип проводимости независимо от исходного (до имплантации) сохраняется. Дальнейший отжиг подобных образцов не сопровождается заметными изменениями значений S .

Приведенные выше данные совместно с результатами [5] свидетельствуют в пользу представлений о связи полос α_0 с комплексами собственных дефектов. При этом различия в частотных зависимостях коэффициента дополнительного поглощения $\alpha_0 (\hbar\omega)$ в PbTe, имплантированном ионами Zn^+ и Ag^+ , обнаруженные в [5] (величины E_0 не зависели от сорта имплантируемых примесей), возможно, указывают на то, что возникающие в ионно-имплантированном PbTe комплексы могут быть окружены «примесной атмосферой» (составленной либо из имплантируемых атомов, либо из атомов, входящих в состав кристаллического остова). Наличие подобной «атмосферы», не влияя на величины E_0 , может видоизменять волновые функции электронов, локализованных на уровнях E_0 , и влиять тем самым на частотные зависимости $\alpha_0 (\hbar\omega)$.

Если обратиться к литературным данным, можно видеть, что комплексы, подобные обнаруженным в ионно-имплантированном PbTe, наблюдались и ранее

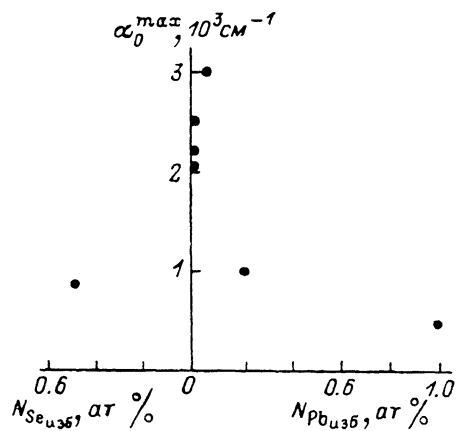


Рис. 3. Зависимость амплитуды полос дополнительного поглощения, связанных с комплексами, в $Pb_{1-x}Me_xSe$ ($Me : Sn, Ge; x \leq 0.02$) по данным [4].

в PbTe, легированном примесями III группы (Ga, Al, В) [3], а также в $Pb_{1-x}Me_xSe$ ($Me : Sn, Ge; x \leq 0.02$) [4]. В последнем случае при помощи введения в образцы сверхстехиометрических свинца (Pb_{136}), селена (Se_{136}), а также посредством сложного легирования примесью натрия и Pb_{136} оказалось возможным изменять доминирующий тип собственных дефектов в исследованных образцах (о величинах концентрации V_{xx} в них можно было судить по изменениями интенсивности полос поглощения, связанных с синглетным и дублетным термами вакансий). При этом оказалось (рис. 3), что заметное отклонение состава образцов от стехиометрического в какую-либо сторону (избытка V_{xx} либо V_{Pb}) сопровождалось существенным снижением интенсивности полос α_0 . Эти данные указывают на то, что в состав комплексов должны входить как V_{Pb} , так и V_{xx} . Подобному предположению не противоречат данные рис. 2. Снижение интенсивности полос α_0 , наблюдаемое в $PbTe<Zn^+>$ при дозах, превышающих ≈ 1000 мКл/см², обусловлено эффективным уменьшением концентрации вакансий свинца по сравнению с концентрацией V_{xx} за счет образования твердых растворов $Pb_{1-x}Zn_xTe$.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные совместно с результатами [3-5] позволяют предполагать, что комплексы, наблюдаемые как в ионно-имплантированном PbTe, так и в халькогенидах свинца с электронным типом проводимости, могут включать в свой состав вакансии свинца и халькогена. Возможно, что комплексы окружены «примесной атмосферой», наличие которой, не влияя заметным образом на величины энергий ионизации образуемых комплексами уровней, может видоизменять характер частотных зависимостей составляющих коэффициента поглощения, связанных с оптическими переходами электронов между уровнями E_0 и зоной проводимости.

Авторы выражают признательность В. И. Кайданову за участие в обсуждении результатов работы.

Список литературы

- [1] Кайданов В. И., Равич Ю. И. // УФН. 1985. Т. 145. В. 1. С. 61—86.
- [2] Вейс А. Н., Кайданов В. И., Крупицкая Р. Ю., Мельник Р. Б., Немов С. А. // ФТП. 1980. Т. 14. В. 12. С. 2349—2355.
- [3] Вейс А. Н., Яфаев Р. Р. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 3. С. 475—478.
- [4] Вейс А. Н. // ДАН СССР. 1986. Т. 289. В. 6. С. 1355—1360.
- [5] Беспалова Н. С., Вейс А. Н., Дащевский З. М. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 11. С. 2091—2094.
- [6] Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений. М., 1970. 104 с.
- [7] Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И. К. Кикоина. М., 1976. 1006 с.
- [8] Драбкин И. А., Елисеева Ю. Я., Нельсон И. В. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 7. С. 1382—1384.
- [9] Драбкин И. А., Морговский Л. Я., Нельсон И. В., Равич Ю. И. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 7. С. 1323—1326.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Получена 1.08.1989
Принята к печати 1.09.1989