

Энергетический спектр селенида свинца, имплантированного кислородом

© А.Н. Вейс, Н.А. Суворова

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 марта 1999 г. Принята к печати 13 апреля 1999 г.)

С монокристаллических и прессованных образцах $\text{PbSe}:\text{O}^+$ исследованы коэффициент термоэдс и спектры оптического отражения и поглощения при 300 К. Выявлен квазилокальный уровень, связанный с кислородом, расположенный в валентной зоне $\text{PbSe}:\text{O}^+$.

Как известно [1–3], межкристаллитные прослойки обуславливают необычные и зачастую невозпроизводимые свойства поликристаллических пленок халькогенидов свинца на диэлектрических подложках (размер кристаллитов $\lesssim 1$ мкм), отожженных в атмосфере кислорода или на воздухе. Поэтому экспериментальное изучение энергетического спектра кислорода в халькогенидах свинца следует проводить в образцах, легированных методом ионной имплантации и отожженных в вакууме. При этом оказывается возможным использовать монокристаллы, исключив тем самым влияние межкристаллитных прослоек на результаты измерений. Подобные эксперименты были выполнены на PbTe [4]. Они показали, что с примесью кислорода в PbTe может быть связан квазилокальный уровень, расположенный в глубине валентной зоны. Никаких других особенностей, которые могли бы быть приписаны кислороду, в энергетическом спектре PbTe , в том числе и в его запрещенной зоне, обнаружено не было.

В настоящей работе продолжены исследования, начатые в [4]. Объектом исследований служит селенид свинца. Цель работы состоит в том, чтобы выявить в энергетическом спектре PbSe , имплантированного кислородом, локализованные состояния, связанные с вводимой примесью, и установить тип дефектов, обуславливающих их появление. На $\text{PbSe}:\text{O}^+$ подобных исследований ранее не выполнялось.

Для достижения поставленной цели в настоящей работе, как и в [4], были исследованы спектры оптического отражения R и коэффициента поглощения α . Эти эксперименты были дополнены измерениями коэффициента термоэдс S зондовым методом непосредственно в тонких образцах. Все эксперименты были выполнены при температуре $T = 300$ К.

В экспериментах были использованы как монокристаллы, выращенные по методу Бриджмена–Стокбаргера, так и поликристаллические образцы, приготовленные методом горячего прессования. Оптические свойства прессованных образцов, как показали многочисленные эксперименты, не отличаются заметным образом от свойств монокристаллов. При среднем размере зерен 100 мкм и толщине образцов ~ 10 мкм приграничные области занимают малую долю поверхности и объема образцов и поэтому не вносят заметного вклада в наблюдаемые оптические свойства. Применительно к PbSe об этом

свидетельствуют результаты работы [5], в которой были подробно исследованы и проанализированы свойства исходных образцов (как монокристаллов, так и прессованных), использованных в настоящей работе.

В части исходных образцов варьировалась концентрация анионных вакансий V_{ch} . С целью ее повышения в шихту, в соответствии с [5–7], было введено олово в количестве 2 ат%, либо примесь натрия (до 0.2 мол% NaSe) и сверхстехиометрический свинец. Все исходные образцы были подвергнуты гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 100 ч при температуре $T_a = 650^\circ\text{C}$ и имели дырочный тип проводимости. Величины холловских концентраций дырок p_H в них составляли $(1 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Ионная имплантация кислорода, как и в [4], производилась со стороны предварительно подготовленной оптической поверхности PbSe на установке ИЛУ-1 (энергия ионов 100 кэВ, ионный ток 0.5 мкА/см^2). Дозы (D) имплантированных ионов изменялись в интервале $1000 \div 4250 \text{ мкКл/см}^2$. Постимплантационный отжиг образцов производился в вакууме в течение 1 или 2 ч при $T_a = 300^\circ\text{C}$. После ионной имплантации и отжига толщина экспериментальных образцов была уменьшена до $3 \div 14$ мкм посредством механической шлифовки и полировки с тыльной стороны (противоположной той, где проводилась имплантация).

Некоторые из полученных в работе экспериментальных результатов показаны на рис. 1 в сравнении с данными для исходных образцов, взятыми из [5]. Сопоставление результатов, представленных на рис. 1, с данными [4] показывает, что изменения в спектрах коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\omega)$, наблюдаемые в PbSe и PbTe в процессе ионной имплантации и отжига, подобны. Как и в PbTe [4], имплантация примеси кислорода в селенид свинца сопровождается инверсией типа проводимости $p \rightarrow n$ и появлением в спектрах α составляющих, связанных с синглетным (α_1) и дублетным (α_2) термами вакансии халькогена и с комплексами (α_3) [8]. Энергетическая схема неотожженного $\text{PbSe}:\text{O}^+$ показана на рис. 2.

Отжиг образцов в вакууме сопровождается обратной инверсией типа проводимости от электронного к дырочному. Прежде всего на это указывают результаты исследования коэффициента термоэдс. Знак S во всех образцах вновь становится положительным. Существенные изменения возникают и в спектрах оптического

поглощения. Как видно из рис. 1, в этих спектрах появляются две колоколообразные особенности α_4 и α_5 , которые свидетельствуют о том, что в глубине валентной зоны отожженного в вакууме $\text{PbSe}:\text{O}^+$ возникают два квазилокальных уровня E_4 и E_5 (см. энергетическую

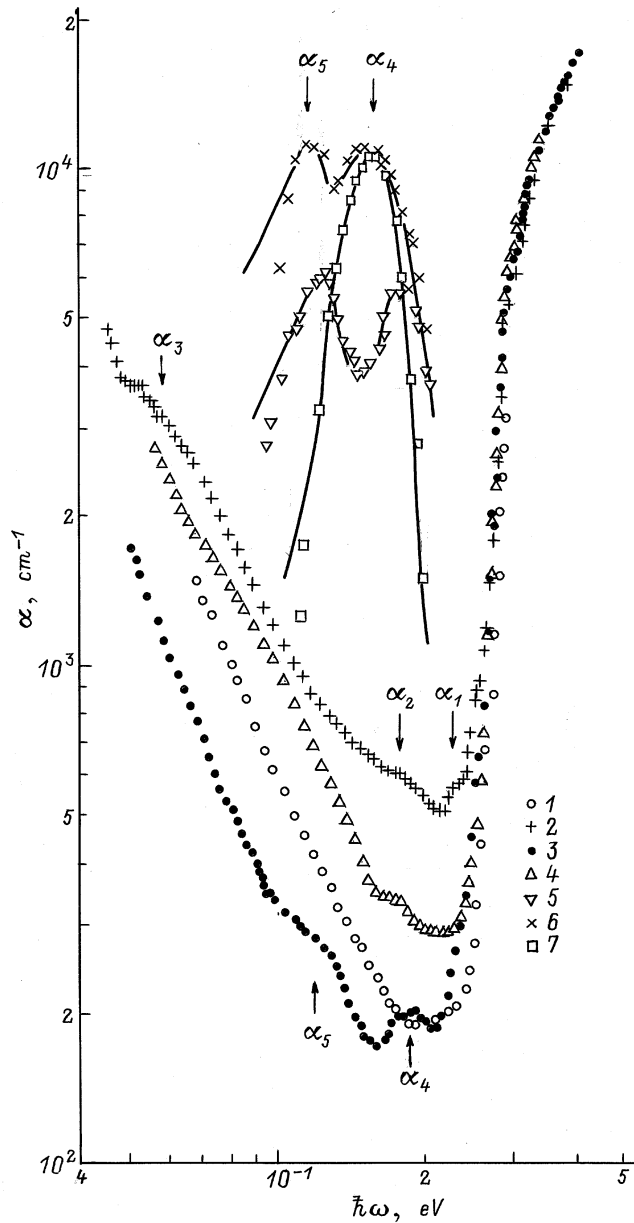


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α (1–4) и коэффициента дополнительного поглощения α_{ad} (5–7) в $\text{PbSe}:\text{O}^+$ (1–5) и $\text{Pb}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Se}:\text{O}^+$ (6, 7) при $T = 300$ К. 1, 7 — исходные образцы [5], (2–6) — образцы, имплантированные ионами O^+ , до (2) и после (3–6) отжига в вакууме. Доза имплантированных ионов D , $\text{мкКл}/\text{см}^2$: 1, 7 — 0; 2 — 1000; 3, 5, 6 — 2000; 4 — 4250. Холловские концентрации дырок в исходном состоянии p_H , 10^{18}см^{-3} : (1–5) — 2.8; (6, 7) — 3.0. Толщина образцов d , мкм : 1 — 9.1; 2 — 3.6; 3, 5 — 5.0; 4 — 6.9; 6 — 10.0; 7 — 4.5. Для зависимостей 5–7 значения α_{ad} увеличены в 50 раз. Точки — эксперимент, линии — расчет по формуле (1) работы [8].

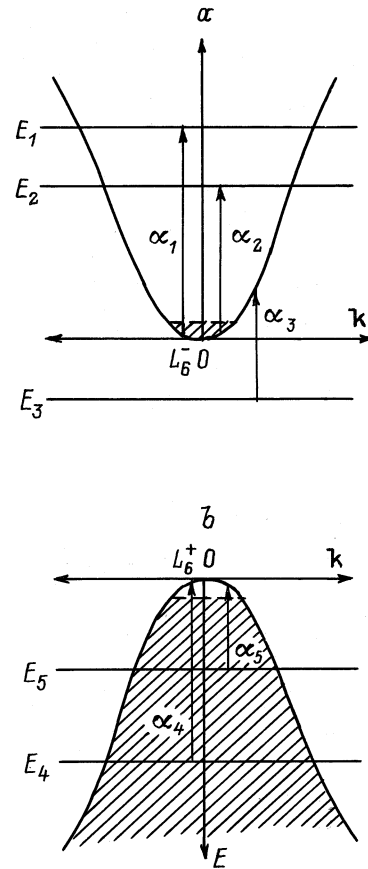


Рис. 2. Энергетические схемы $\text{PbSe}:\text{O}^+$ до (а) и после (б) отжига в вакууме. Вертикальными стрелками показаны электронные переходы между зонными и локализованными состояниями $E_1 - E_5$, обуславливающие появление полос дополнительного поглощения в оптических спектрах.

схему на рис. 2). Первая из упомянутых особенностей (α_4) наблюдалась в селениде свинца и ранее [5,7] и была приписана анионным вакансиям. Вторая (α_5) не находит аналогов среди литературных данных. Это позволяет приписать ее действию кислорода.

Энергетическое положение обнаруженных в $\text{PbSe}:\text{O}^+$ квазилокальных уровней было определено при помощи расчета частотных зависимостей коэффициента дополнительного поглощения α_{ad} . Необходимые величины энергии Ферми в исследованных образцах были оценены из результатов исследования коэффициента термоэдс и спектров отражения $R(\hbar\omega)$. Анализ этих данных показал, что величины p_H во всех образцах, имплантированных примесью кислорода и отожженных в вакууме, находятся в интервале $(2.2 \div 2.8) \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$. Поэтому при расчете спектров α_{ad} были использованы выражения, справедливые для случая статистики невырожденного газа свободных носителей тока.

Выделение полос α_{ad} из экспериментальных спектров и расчет их частотных зависимостей были произведены по методике, подробно описанной в [5,7,9]. Некоторые из полученных при этом результатов представлены на

рис. 1. Точками показаны экспериментальные спектры $\alpha_{ad} = \alpha_4 + \alpha_5$, линиями — результаты расчета, выполненного по формуле (1) работы [8]. Оказалось, что энергии оптической перезарядки различных локальных и квазилокальных состояний в $\text{PbSe}:\text{O}^+$ составляют: $E_1^{\text{opt}} = (0.270 \pm 0.015)$ эВ, $E_2^{\text{opt}} = (0.195 \pm 0.020)$ эВ, $E_3^{\text{opt}} = -(0.050 \pm 0.005)$ эВ, $E_4^{\text{opt}} = (0.200 \pm 0.015)$ эВ, $E_5^{\text{opt}} = (0.140 \pm 0.010)$ эВ. При помощи расчета была оценена также полуширина квазилокальных полос на уровне 0.606 от максимума функции плотности резонансных состояний: $\Gamma_{1.5} = (0.009 \pm 0.005)$ эВ, $\Gamma_2 = (0.013 \pm 0.008)$ эВ, $\Gamma_3 = 0$, $\Gamma_4 = (0.017 \pm 0.007)$ эВ. Отметим, что приведенные выше значения E_4^{opt} , E_5^{opt} , Γ_4 и Γ_5 были получены посредством усреднения данных для 8 образцов, выполненного по методике, изложенной в [10], с использованием распределения Стюдента с коэффициентом надежности $\delta = 0.95$.

Сопоставление результатов, полученных для $\text{PbSe}:\text{O}^+$, с известными значениями энергий оптической перезарядки различных центров в селениде свинца показывает, что величины $E_1^{\text{opt}} \div E_4^{\text{opt}}$ хорошо согласуются с данными для вакансий халькогена и комплексов [5,7,8]. В то же время значения E_5^{opt} действительно не находят аналогий среди литературных данных. Это не противоречит предположению о связи полос α_5 с кислородом, высказанному на основании качественного анализа спектров $\alpha(\hbar\omega)$. Об этом же свидетельствуют и возрастание интенсивности полос α_5 , наблюдаемое при увеличении дозы имплантированных ионов.

Предположение о природе центра, ответственного за появление уровня E_5 в энергетическом спектре $\text{PbSe}:\text{O}^+$, может быть сделано на основании анализа зависимости интегральных сечений поглощения S_5 в полосах α_5 $\{S_5 = \int_0^\infty \alpha_5(\hbar\omega)d(\hbar\omega)\}$ от дозы имплантированных ионов. В том случае, если уровень E_5 связан с точечным дефектом, величины S_5 должны изменяться пропорционально D . Для комплексов характера более сильная зависимость S_5 от D [11]. Очевидно, что высказанные соображения относительно характера зависимости $S_5(D)$ будут справедливы лишь в том случае, если средние величины r_H в имплантированной области остаются постоянными при вариациях дозы имплантированных ионов. Именно такая ситуация, как это было отмечено выше, имеет место в исследованных образцах. При этом, однако, должны быть учтены различия в толщине исследованных образцов. В ионно-имплантированных кристаллах, из-за неоднородного распределения примесей по глубине, интенсивность полос α_5 (следовательно, и величина сечений S_5) должна изменяться не только при вариациях дозы введенного кислорода, но и при изменении толщины исследуемых образцов.

В работе [12] было показано, что распределение примесей по глубине, возникающее в халькогенидах свинца в результате ионной имплантации и отжига, близко к гауссову. Оно отличается от распределения Гаусса наличием протяженного "хвоста", простирающегося в глубь ионно-имплантированных кристаллов. Концентра-

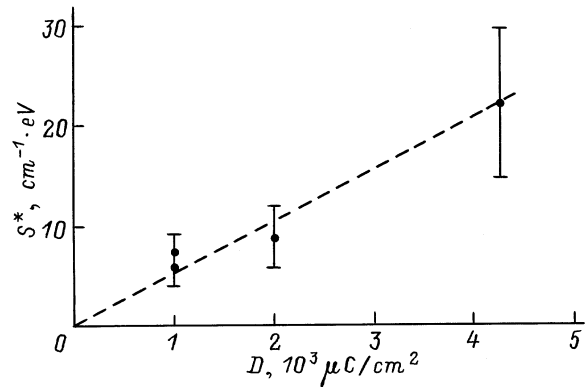


Рис. 3. Зависимость интегральных сечений поглощения S^* , приведенных к толщине $d^* = 5.0$ мкм в PbSe , не содержащем в шихте примесей Na или Sn, имплантированном кислородом и отожженном в вакууме, от дозы D введенных ионов.

ция примесей в хвосте значительно (более чем на порядок) ниже, чем в максимуме распределения. Это обстоятельство позволяет аппроксимировать концентрационный профиль распределения кислорода в отожженном $\text{PbSe}:\text{O}^+$ гауссианом. В рамках этого предположения можно показать, что отношение измеренных в эксперименте значений коэффициента поглощения в полосах α_5 к их значениям в образце, однородно легированном по глубине, с концентрацией кислорода, равной концентрации примеси в максимуме гауссова распределения, составляет

$$k(d) = \left(d\Gamma_x\sqrt{2\pi}\right)^{-1} \int_0^d \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\Gamma_x^2}\right) dx. \quad (1)$$

Здесь x_0 — глубина залегания максимума распределения примеси, Γ_x — полуширина распределения на уровне 0.606 от максимума, d — толщина исследуемого образца.

Отметим, что при $d \gg x_0, \Gamma_x$ величины $k(d)$ оказываются не зависящими ни от x_0 , ни от Γ_x . Благодаря этому удастся выполнить достаточно корректное сопоставление экспериментальных данных, полученных в достаточно толстых образцах, поскольку в ионно-имплантированных и отожженных в вакууме халькогенидах свинца, согласно [12,13], глубина проникновения примесей не превосходит 1 мкм. Отсюда следует, что для сопоставления данных, полученных в образцах различной толщины, достаточно при помощи формулы (1) привести их к одному значению $d^* \gg x_0, \Gamma_x$ ($S_5^* = S_5 k(d^*) k^{-1}(d)$). В настоящей работе для d^* выбрано значение 5.0 мкм. Полученная при этом зависимость $S_5^*(D)$ в образцах, не содержащих примесей натрия или олова, показана на рис. 3. Выбор подобных образцов для анализа обусловлен тем, что концентрация вакансий халькогена в них в исходном состоянии, согласно [5], невелика и не превышает $(2 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Поэтому возможные вариации ее величины от образца к образцу не оказывают заметного влияния на концентрацию

центров, образующих уровень E_5 . Из рис. 3 видно, что зависимость $S_5^*(D)$ может быть аппроксимирована прямой, проходящей через начало координат. Это позволяет предполагать, что уровень E_5 связан с точечным дефектом.

В заключение отметим две особенности в экспериментальных данных, общие для PbSe и PbTe [4], имплантированных кислородом. Во-первых, интенсивность полос α_5 , как это видно из рис. 1, возрастает при увеличении концентрации анионных вакансий в исходных образцах. Этот результат может рассматриваться в качестве дополнительного подтверждения высказанного выше предположения о связи уровня E_5 с точечным дефектом. Он согласуется с существующими представлениями, согласно которым примесь кислорода занимает место в подрешетке халькогена, залечивая вакансии. Во-вторых, отжиг образцов в вакууме не позволяет полностью устранить собственные дефекты, возникающие в процессе ионной имплантации. Об их существовании в отожженном PbSe:O⁺ свидетельствуют полосы α_4 , связанные с V_{ch} . Обычно отжиг ионно-имплантированных халькогенидов свинца в вакууме (в течение 25 мин при $T_a = 250^\circ\text{C}$) приводит к полному устранению всех радиационных дефектов, в том числе и V_{ch} [12]. По-видимому, эта особенность характерна для всех халькогенидов свинца, легированных ионами кислорода. Она может быть обусловлена акцепторным действием вводимой примеси, которое и компенсируется анионными вакансиями.

Авторы признательны И.О. Усову и И.Б. Захаровой, выполнившим ионное легирование и отжиг образцов.

Список литературы

- [1] Л.В. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **18**, 359 (1984).
- [2] Л.В. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **20**, 59 (1986).
- [3] В.В. Тетеркин, Ф.Ф. Сизов, Н.О. Таштанбаев, В.Б. Орлецкий, В.Д. Фотий. Тез. докл. III Всес. конф. "Материаловедение халькогенидных полупроводников" (Черновцы, 1991) ч. 1, с. 88.
- [4] А.Н. Вейс. ФТП, **31**, 1419 (1997).
- [5] А.Н. Вейс., Н.А. Суворова. ФТП, **32**, 445 (1998).
- [6] Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник, С.А. Немов, Ю.И. Равич. ФТП, **14**, 74 (1980).
- [7] А.Н. Вейс., Н.А. Суворова. ФТП, **30**, 2089 (1996).
- [8] А.Н. Вейс. ДАН СССР, **289**, 1355 (1986).
- [9] А.Н. Вейс., А.Ю. Рыданов, Н.А. Суворова. ФТП, **27**, 701 (1993).
- [10] О.Н. Кассандрова, В.В. Лебедев. *Обработка результатов наблюдений* (М., Наука, 1970).
- [11] А.Н. Вейс, Е.В. Глебова, Н.А. Ерасова. ФТП, **19**, 2055 (1985).
- [12] L. Palmetschofer. Appl. Phys. A, **34**, 139 (1984).
- [13] З.М. Дашевский, Л.А. Евменьев, В.А. Мазур, М.П. Руленко. Тез. докл. III школы по актуальным вопросам физики полуметаллов и узкозонных полупроводников, Тирасполь, 1987 (Кишинев, 1987) с. 92.

Редактор Л.В. Шаронова

The energy spectrum of lead selenide implanted with oxygen

A.N. Veis, N.A. Suvorova

St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The thermoelectric power and both optical absorption and reflection spectra of PbSe single crystals as well as of pressed PbSe samples implanted with oxygen and annealed in vacuum have been investigated at the temperature of 300 K. A quasi-local level related to oxygen was found in PbSe:O⁺ valence band.