

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР $\text{PbTe}(\text{Zn}^+)$ ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

А. Н. Вейс, А. Ю. Рыданов, Н. А. Суворова

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 26.11.1992. Принята к печати 26.11.1992)

Исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения в монокристаллическом PbTe , имплантированном цинком с дозами $D = 300 \div 10\,000$ мкКл/см², при $T = 300$ К. Выявлены колоколообразные полосы дополнительного поглощения α_1 и α_2 , связанные с радиационными дефектами. Установлено, что при возрастании дозы вводимого цинка частотные зависимости $\alpha_1(\hbar\omega)$ качественно не изменяются. В то же время при увеличении D в полосе α_2 появляется тонкая структура (две компоненты с близкими частотными зависимостями). Показано, что полоса α_1 может быть связана с синглетным, а α_2 — с дублетным термами вакансии халькогена. В широком интервале доз введенного цинка определены энергетические характеристики имплантированных слоев, в том числе ширина запрещенной зоны и величины энергий оптической перезарядки вакансий халькогена.

В настоящее время ионная имплантация все более широко применяется для легирования различных полупроводниковых материалов. Это обуславливает значительный интерес к изучению физических процессов, сопровождающих ионную имплантацию, и энергетического спектра различных радиационных дефектов. В этом плане не являются исключением и халькогениды свинца. Исследования электрофизических [1] и оптических [2] свойств халькогенидов свинца (большая часть PbTe), имплантированных низкими дозами различных ионов ($D \ll 100$ мкКл/см²), позволили выдвинуть предположение о том, что наблюдаемые в них особенности обусловлены вакансиями халькогена (V_{cb}). В экспериментах по исследованию коэффициента оптического поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ [2] было показано также, что энергетический спектр радиационных дефектов в PbTe состоит из двух термов. Однако в [2] не были определены ни кратность вырождения этих термов, ни порядок их расположения на шкале энергий. Такая информация необходима для идентификации наблюдаемых в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ особенностей. Она может быть получена при исследовании спектров оптического поглощения PbTe , имплантированного большими, чем в [2], дозами ионов Zn^+ . Исследования подобных образцов были выполнены в работе [3], однако они оказались недостаточно информативными, поскольку в качестве объектов исследования в этой работе были использованы блочно-монокристаллические пленки PbTe толщиной $d \leq 1$ мкм. Интенсивные интерференционные полосы, наблюдаемые в средневолновой области экспериментальных спектров, не позволили авторам [3] выявить полосы поглощения, связанные с собственными точечными дефектами. Поэтому представлялось целесообразным продолжить исследования, начатые в [3].

Основная цель настоящей работы состоит в изучении энергетического спектра точечных радиационных дефектов в ионно-имплантированном PbTe и поиске дополнительных свидетельств в пользу предположения об их связи с дефектами типа V_{cb} . В качестве объекта исследований выбраны массивные монокристаллы

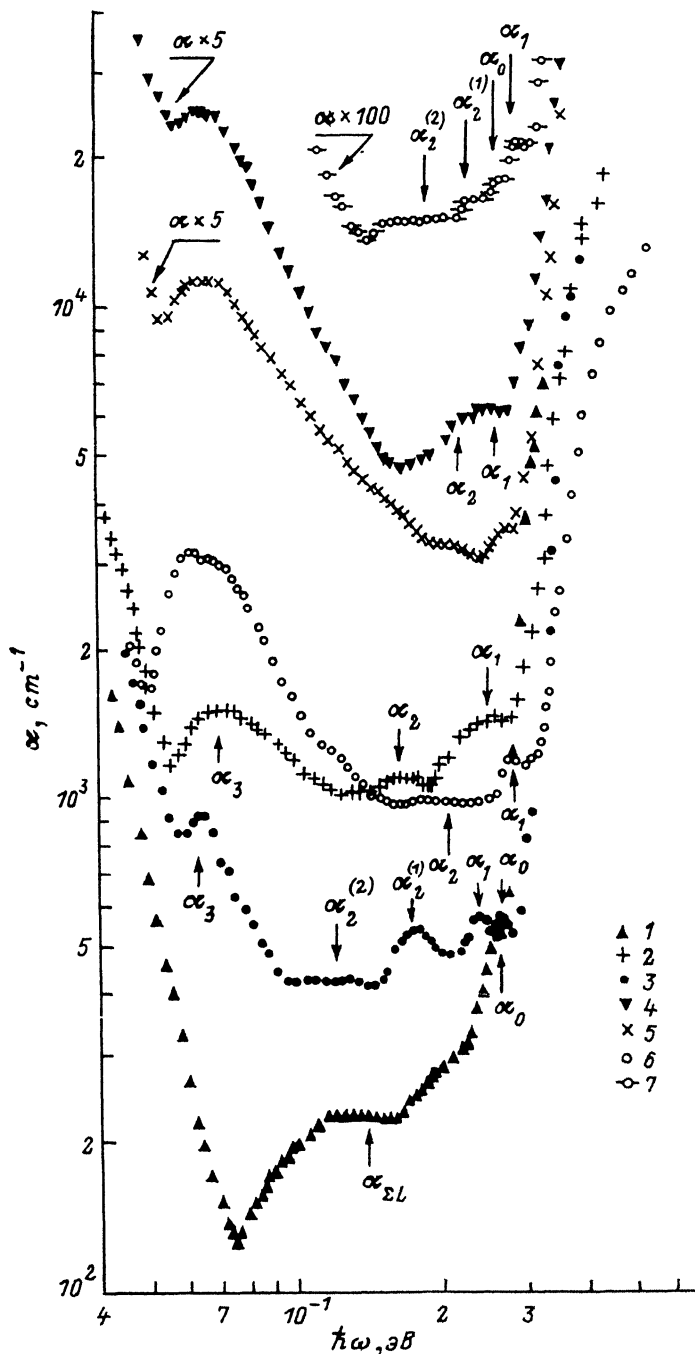
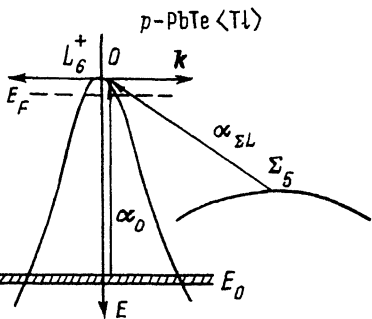


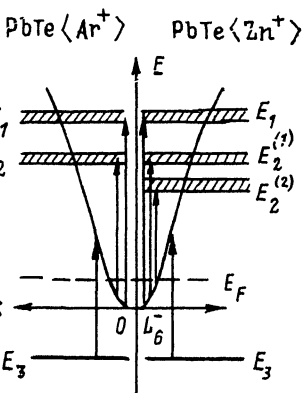
Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α в исходном p -PbTe(Tl) (1), PbTe(Ag⁺) (2) и PbTe(Zn²⁺) (3-7) при 300 К. D , мкКл/см²: 1-0, 2, 3-300, 4, 5-1600, 6, 7-10 000. Состав исходной шихты: 1-4, 6, 7- p -PbTe(Tl), 5- n -PbTe. Толщина образцов d , мкм: 1-4.6, 2-3.9, 3-6.1, 4-2.9, 5-11.7, 6-4.8, 7-24.0.

Рис. 2. Энергетическая схема исходного (вверху) и ионно-имплантированного (внизу) PbTe. Стрелками показаны наблюдаемые оптические переходы. Энергетическим уровням $E_0 \div E_3$ на схеме соответствуют полосы дополнительного поглощения $\alpha_0 \div \alpha_3$.



p -PbTe, легированные таллием ($N_{Tl} \leq 0.05$ ат%). Все эксперименты были выполнены при 300 К.

Процесс ионной имплантации примесей Zn^+ или Ag^+ в предварительно подготовленную оптическую поверхность исследуемых образцов был осуществлен на установке «Везувий-5» (энергия ионов 150 КэВ, плотность ионного тока 1 мкА/см²). Дозы имплантированных примесей варьировались в интервале $300 \div 10\,000$ мкКл/см². Постимплантационный отжиг образцов не производился. Уменьшение толщины проимплантированных образцов до значений $d = 2.2 \div 12.0$ мкм достигалось посредством механической обработки их оборотной (неимплантированной) стороны. Отметим, что при больших значениях d приготовленные для исследований образцы являются слоисто-неоднородными и содержат области с электронным и дырочным типами проводимости. В соответствии с этим в спектрах коэффициента поглощения подобных образцов могут проявиться особенности, свойственные как исходным кристаллам (p -PbTe(Tl)), так и ионно-имплантированному n -PbTe.



Некоторые из полученных в работе экспериментальных результатов показаны на рис. 1. Спектр коэффициента поглощения исходного образца характерен для p -PbTe(Tl) в отсутствие сильной самокомпенсации. В рассматриваемом спектре наблюдаются две особенности: полоса α_0 , связанная с таллием [4], и составляющая α_{SL} , обусловленная оптическими переходами электронов между неэквивалентными экстремумами валентной зоны (L_6^+ и Σ_5), рис. 2. В спектрах оптического поглощения ионно-имплантированных кристаллов появляются новые особенности, обусловленные ионной имплантацией и свидетельствующие о существовании в PbTe(Zn^+) локализованных α_3 и квазилокальных α_1, α_2 состояний. Их положение на шкале энергий в образцах с низкими дозами внедренных ионов не зависит от сорта имплантированных примесей (Zn^+, Ag^+).

Помимо указанных составляющих в спектрах коэффициента поглощения достаточно толстых образцов присутствуют полосы α_0 . Они исчезают из спектров $\alpha(\hbar\omega)$ при уменьшении толщины исследованных кристаллов (зависимости 6 и 7 на рис. 1, толщина образцов 4.8 и 24 мкм соответственно) или при замене материала — матрицы на n -PbTe (зависимость 5 на рис. 1). Появление в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ достаточно толстых кристаллов полос α_0 , связанных с таллием, который, как известно [5], образует квазилокальный уровень на фоне разрешенных состояний валентной зоны, свидетельствует об их слоевой неоднородности. Из результатов экспериментов следует, что в подобных образцах наряду с проимплантированными слоями n -типа сохраняются области исходного материала с дырочным типом проводимости значительной толщины. Анализ закономерностей

в проявлении полос α_0 в зависимости от толщины исследованных образцов позволяет предполагать, что глубина p - n -перехода в ионно-имплантированных структурах p -PbTe(Tl)— n -PbTe(Zn⁺) при больших дозах может достигать 5 мкм и более. Столь значительная глубина залегания p - n -переходов, по-видимому, обусловлена существованием «хвостов» распределения радиационных дефектов в глубине ионно-имплантированных структур.

Выше было отмечено, что процесс ионной имплантации обуславливает появление полос дополнительного поглощения $\alpha_1 + \alpha_3$. Полосы α_3 впервые были выявлены в монокристаллах PbTe(Zn⁺(Ar⁺)) [2] с дозой введенных примесей 100 мкКл/см². Впоследствии они были более подробно изучены в блочно-монокристаллических пленках PbTe(Zn⁺) [3]. На основании полученных там данных полосы α_3 были приписаны комплексам собственных дефектов. Поэтому в настоящей работе особенности α_3 подробно не изучались. Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 1, показывает, что энергетическое положение уровней E_3 , ответственных за появление полос α_3 в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$, а также особенности частотных зависимостей $\alpha_3(\hbar\omega)$ в PbTe(Zn⁺) и PbTe(Ar⁺) ($D = 300$ мкКл/см²) хорошо согласуются с результатами [2, 3]. Интенсивность полос α_3 в монокристаллах оказалась существенно ниже, чем в пленочных образцах [3]. Сопоставление интенсивности полос α_3 в монокристаллах с соответствующими результатами для пленок, полученных в [3], позволяет предполагать, что комплексы сосредоточены в приповерхностных слоях ионно-имплантированных образцов толщиной не более 2 мкм.

Как уже было показано в [2], с точечными собственными дефектами связаны полосы α_1 и α_2 дополнительного поглощения. Об этом свидетельствует независимость энергетического положения и частотных зависимостей полос α_1 и α_2 от сорта имплантируемых ионов (Zn⁺, Ar⁺) в образцах с низкими значениями D (рис. 1). Этот результат соответствует данным [2]. Однако при больших дозах внедренных ионов в поведении полос α_1 и α_2 появляются различия, которые не могли наблюдаться в образцах, имплантированных низкими дозами цинка [2]. Как видно из рис. 1, увеличение дозы имплантированного цинка до 10^4 мкКл/см² не сопровождается какими-либо качественными изменениями в частотных зависимостях $\alpha_1(\hbar\omega)$. Напротив, при возрастании дозы введенного цинка до 300 мкКл/см² в полосе α_2 появляется тонкая структура (две компоненты $\alpha_2^{(1)}$ и $\alpha_2^{(2)}$). На основании этого можно заключить, что ответственным за появление полосы α_1 является синглет, а за α_2 — дублет, расположенный по шкале энергий ниже синглета. Энергетическое расстояние между указанными термами при 0 К, согласно [2], не превосходит 40 мэВ. В совокупности эти данные соответствуют результатам теоретического исследования особенностей энергетического спектра V_{cb} в халькогенидах свинца [6] и могут рассматриваться в качестве дополнительного свидетельства в пользу высказанного в [2] предположения о связи полос α_1 и α_2 с вакансиями халькогена.

Энергетическое положение обнаруженных в PbTe квазилокальных уровней, обуславливающих появление полос α_1 и α_2 в экспериментальных спектрах, было определено при помощи расчета коэффициента дополнительного поглощения и сопоставления расчетных зависимостей $\alpha_1 + \alpha_2^{(1)} + \alpha_2^{(2)}$ с экспериментальными точками. Для этого полосы, связанные с различными квазилокальными состояниями, были выделены из экспериментальных кривых посредством вычитания экстраполированной в длинноволновую область спектра составляющей, обусловленной поглощением на свободных носителях, и составляющей $\alpha_3(\hbar\omega)$, а также края основного поглощения, экстраполированного в коротковолновую область спектра. Экстраполяция зависимости $\alpha_3(\hbar\omega)$ в каждом из исследованных образцов была осуществлена при помощи расчета коэффициента дополнительного поглощения по формуле $\alpha_3 \sim (\hbar\omega)^{-3} (\hbar\omega - E_3)^{1/2}$, применявшейся при обработке

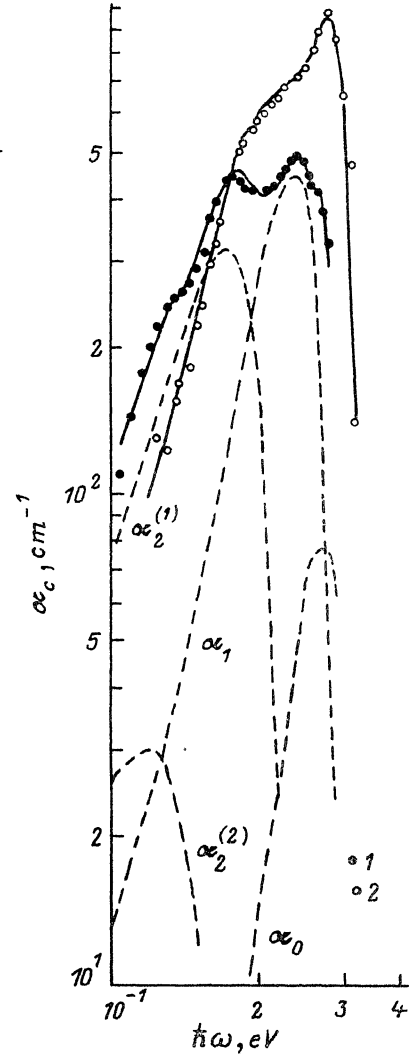
Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента дополнительного поглощения α_c в $\text{PbTe}(\text{Zn}^+)$ при 300 К. D , мкКл/см^2 : 1 — 300, 2 — 10 000. Точки — эксперимент, линии — расчет. Пунктиром показаны составляющие дополнительного поглощения в образце № 1, рассчитанные по формуле (1) работы [9].

результатов [2] для $\text{PbTe}(\text{Zn}^+)$. Расчет частотных зависимостей $\alpha_3(\hbar\omega)$ в $\text{PbTe}(\text{Ar}^+)$, как и в [2], был выполнен согласно выражению (3) работы [7]. Экстраполяция края фундаментального поглощения в длинноволновую область спектра была произведена двумя способами: согласно правилу Урбаха и в соответствии с формулой $\alpha \sim (\hbar\omega - E_{gi})^2$ [8], используемыми для описания частотных зависимостей края собственного поглощения в халькогенидах свинца при $\alpha < 3000 \text{ см}^{-1}$ (E_{gi} — ширина запрещенной зоны для непрямых переходов).

Как оказалось, оба способа позволяют удовлетворительно описать частотные зависимости края фундаментального поглощения при $\hbar\omega \leq E_g^{\text{opt}}$ (E_g^{opt} — оптическая ширина запрещенной зоны). При этом, разумеется, амплитуда полос α_0 зависит от избранного способа экстраполяции. Однако величины энергий квазилокальных полос оказались малочувствительными к способу экстраполяции частотных зависимостей края основного поглощения и изменились при этом не более чем на $10 \div 15 \text{ мэВ}$.

Полученные таким образом спектральные зависимости коэффициента дополнительного поглощения $\alpha_c = \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2^{(1)} + \alpha_2^{(2)}$ показаны на рис. 3 точками. Линиями на этом же рисунке представлены расчетные спектры α_c и отдельные компоненты дополнительного поглощения. Расчет отдельных составляющих α_c был выполнен по формуле (1) работы [9]. Необходимые для этого значения энергии Ферми E_F были найдены при помощи исследования спектров коэффициента отражения $R(\lambda)$, посредством сопоставления экспериментально определенных значений длин волн λ_{min} , соответствующих плазменным минимумам в спектрах $R(\lambda)$, с расчетными, полученными в рамках кейновской модели непараболичности [8]. В расчетах были использованы параметры модели, взятые из [10] и скорректированные по формуле (6.39) из [8] с учетом зависимости $E_g^{\text{opt}}(D)$, рис. 4. При этом оказалось, что величины электронных концентраций n в исследованных образцах не превышают $(3 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Возможность применения подобного метода оценки n (а следовательно, и E_F) в приповерхностных областях изучаемых структур обусловлена высокими значениями α при $\lambda = 25 \div 30 \text{ мкм}$ ($\hbar\omega = 0.041 \div 0.045 \text{ эВ}$), где наблюдаются плазменные минимумы в спектрах $R(\lambda)$, достигающими $(5 \div 10) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Поэтому условие $\alpha d = 1$ выполняется на глубине $1 \div 2 \text{ мкм}$. Отметим, что в образцах с низкими D оцененные по положению плазменных минимумов величины n хорошо согласуются с холловскими концентрациями электронов, определенными в [11] в тонких пленках $\text{PbTe}(\text{Zn}^+)$.



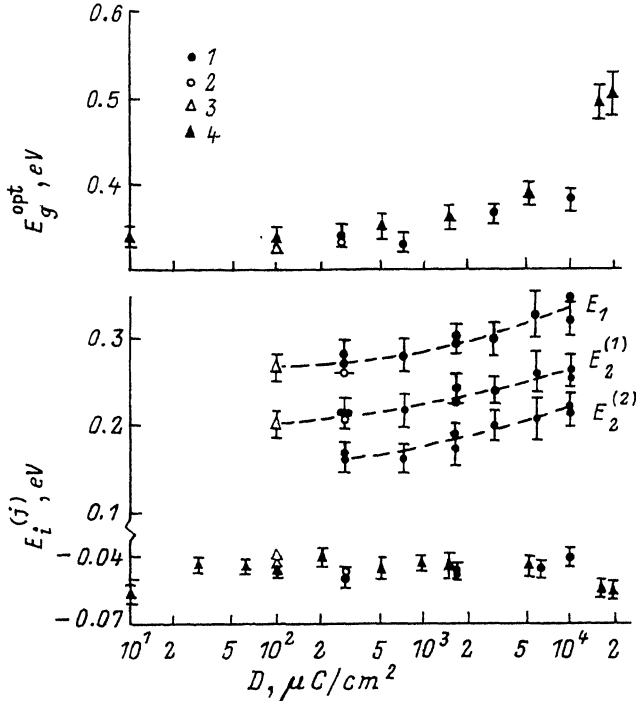


Рис. 4. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} и энергий оптической перезарядки вакансий и комплексов от дозы внедренных ионов. 1, 2 — наши данные: 1 — PbTe(Zn^+), 2 — PbTe(Ar^+), 3 — данные [2], 4 — данные [3].

Как видно из рис. 3, расчетные зависимости $\alpha_c(\hbar\omega)$ достаточно хорошо воспроизводят особенности экспериментальных кривых. Это позволяет определить величины оптических энергий квазилокальных уровней, обнаруженных в исследованных образцах, и полуширину резонансных полос $\Gamma_i^{(j)}$. Энергии оптической перезарядки вакансий халькогена $E_i^{(j)}$ в PbTe показаны на рис. 4. Незначительное увеличение оптических энергий термов, связанных с V_{cb} , наблюдаемое при возрастании D , возможно, обусловлено влиянием цинка, при имплантации которого в PbTe могут образовываться твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [3]. Полуширина квазилокальных полос, связанных с V_{cb} , во всех исследованных образцах оказалась одинаковой $\Gamma_i^{(j)}/k_0T = 0.7 \pm 0.2$, не зависящей в пределах экспериментальных ошибок от дозы имплантированных ионов. Посредством расчета были определены также величины энергий оптической перезарядки примесных центров таллия $E_0 = 0.295 \pm 0.025$ эВ и полуширина резонансной полосы T1 в исследованных образцах соответствуют имеющимся литературным данным [4].

На рис. 4 показаны также значения оптической ширины запрещенной зоны E_g^{opt} в монокристаллическом PbTe(Zn^+). Величины E_g^{opt} были найдены посредством анализа частотных зависимостей $\alpha(\hbar\omega)$ в области края фундаментальной полосы (при $\alpha > 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) в соответствии с формулой $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g^{\text{opt}})^{1/2}$ [8]. Для сравнения здесь же приведены результаты [3] для пленок. Как видно из рис. 4, данные для монокристаллов PbTe(Zn^+) качественно согласуются с результатами, полученными в пленках. И в монокристаллах, и в пленках PbTe(Zn^+) при

увеличении дозы облучения величины E_g^{opt} возрастают. Незначительное превышение значений E_g^{opt} в пленках над соответствующими данными для монокристаллов обусловлено двумя причинами: растяжением пленок из-за различий в коэффициентах термического расширения пленок и подложек и большей толщиной монокристаллических образцов (последнее обстоятельство, как уже отмечалось выше, может обуславливать слоистую неоднородность достаточно толстых образцов, а следовательно, и различие их электрофизических и оптических свойств по глубине).

Таким образом, исследование спектров оптического поглощения в монокристаллическом $\text{PbTe}(\text{Zn}^+)$ позволило получить новые свидетельства в пользу высказанного ранее [2] предположения о связи полос α_1 и α_2 в спектрах $\alpha(\hbar\omega)$ ионно-имплантированного теллурида свинца с вакансиями халькогена. Выполненные исследования показали также, что обнаруженное в пленках $\text{PbTe}(\text{Zn}^+)$ возрастание оптической ширины запрещенной зоны при увеличении дозы вводимых ионов и появление уровней комплексов (E_3) не связаны с какими-либо специфическими особенностями блочно-монокристаллических пленок, а обусловлены действием цинка в матрице теллурида свинца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Н. Heinrich. Lect. Not. Phys., 133, 407 (1980).
- [2] Н. С. Беспалова, А. Н. Вейс, З. М. Дашевский. ФТП, 21, 946 (1987).
- [3] А. Н. Вейс, З. М. Дашевский, М. П. Руленко. ФТП, 24, 126 (1990).
- [4] А. Н. Вейс, В. И. Кайданов, Р. Ю. Крупицкая. ФТП, 22, 349 (1988).
- [5] В. И. Кайданов, Ю. И. Равич. УФН, 145, 51 (1985).
- [6] Б. А. Волков, О. А. Панкратов. ЖЭТФ, 88, 280 (1985).
- [7] И. А. Драбкин, Ю. Я. Елисева, Г. Ф. Захарюгина, И. В. Нельсон, Ю. И. Равич. ФТП, 8, 1947 (1974).
- [8] Ю. И. Равич, Б. А. Ефимова, И. А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца: PbTe , PbSe , PbS , 383. М. (1968).
- [9] А. Н. Вейс. ДАН СССР, 289, 1355 (1986).
- [10] А. Н. Вейс, В. И. Голубева, Ю. И. Уханов. ФТП, 9, 176 (1975).
- [11] Н. С. Лидоренко, З. М. Дашевский, С. А. Казьмин, В. И. Кайданов, М. П. Руленко. ДАН СССР, 305, 844 (1989).

Редактор Т. А. Полянская
