

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР И СВОЙСТВА СУЛЬФИДА СВИНЦА С ИМПЛАНТИРОВАННЫМ КИСЛОРОДОМ

Исследованы спектральные зависимости коэффициентов отражения и поглощения света ($T = 300$ К) сульфидом свинца с примесью кислорода, введенной методом ионной имплантации, подвергнутым после имплантации отжигу в вакууме. Показано, что кислород в этом объекте проявляет акцепторные свойства и образует единственный квазилокальный уровень, расположенный в глубине валентной зоны. Установлено, что акцепторное действие кислорода в сульфиде свинца компенсируется вакансиями серы. Доказана стабильность во времени свойств исследованного материала.

СУЛЬФИД СВИНЦА, КИСЛОРОД, ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ, ВАКУУМНЫЙ ОТЖИГ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР, ТИП ПРОВОДИМОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Введение

Сульфид свинца PbS широко используется в оптоэлектронике для создания источников и приемников инфракрасного излучения. Фотоприемники на основе этого соединения представляют собой, как правило, поликристаллические слои *n*-PbS, выращенные на стеклянных подложках и отожженные в кислородосодержащей среде при температурах 500 – 550 °С. Отжиг слоев сопровождается инверсией типа проводимости от электронного к дырочному ($n \rightarrow p$) в приповерхностных слоях кристаллитов и возникновением фоточувствительности (см. работы [1 – 4] и цитированные в них литературные источники). Несмотря на то, что подобные объекты исследуются уже более полувека, роль кислорода в формировании фотопроводимости и его энергетический спектр в сульфиде свинца так и остались невыясненными. Это обусловлено, прежде всего, сложной морфологией отожженных в кислороде поликристаллических слоев [4], вследствие которой затрудняется процесс исследования их свойств, а также интерпретация полученных при этом данных.

В настоящее время для модификации свойств халькогенидов свинца, в частности PbS, наряду с отжигом в кислородосодержащей атмосфере, используется альтернативный метод легирования кислородом – ионная имплантация в сочетании с постимплантационным отжигом слоев в вакууме в течение одного-двух часов при температуре 250 – 300 °С [5, 6]. При этом также происходит инверсия типа проводимости от электронного к дырочному в приповерхностных слоях пленок с имплантированным кислородом и возникновение явления фоточувствительности. Оказалось, что ионная имплантация может быть с успехом использована и как инструмент для изучения энергетического спектра кислорода в халькогенидах свинца. Применительно к теллуриду (PbTe) и селениду (PbSe) свинца эта задача была решена в работах [6, 7]. В них было установлено, что кислород образует в указанных материалах единственный энергетический уровень, расположенный в глубине валентной зоны выше уровня анионных вакансий. Никаких иных энергетических уровней, которые можно было бы связать с кислородом либо с кислородосо-

держажими комплексами, ни в PbTe, ни в PbSe обнаружено не было.

Авторы работы [6] также предприняли попытку получить экспериментальные данные о свойствах сульфида свинца, имплантированного кислородом и отожженного в вакууме. Они показали, что средняя величина концентрации дырок $\langle p \rangle$ в PbS : O⁺ в пределах области, свойства которой модифицированы за счет ионной имплантации и отжига, составляет $(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а энергетический уровень кислорода E_{O} расположен в глубине валентной зоны, на расстоянии 0,16 эВ от ее потолка (здесь и в дальнейшем, легированные ионами кислорода и отожженные в вакууме образцы будут обозначаться для краткости формулами $n\text{-PbS} : \text{O}^+$ или $p\text{-PbS} : \text{O}^+$, в которых первая буква обозначает тип проводимости в исходном, не легированном кислородом образце).

Данные исследования не имели продолжения и были возобновлены только спустя пятнадцать лет. При этом было поставлено несколько задач, но прежде всего следовало определить, насколько свойства PbS : O⁺ стабильны во времени. Для этого было необходимо повторно изучить спектры оптического отражения R в ионно-имплантированных образцах. В случае положительного ответа на вопрос о стабильности свойств следовало провести подробное исследование спектров оптического поглощения α в PbS : O⁺, с тем чтобы оценить основные параметры ионно-имплантированной области, в частности ее толщину d^* .

В дальнейшем в тексте и на рисунках для удобства будут использованы следующие обозначения толщины исследованных образцов: d_{st} — для исходного образца с проводимостью p -типа; d_p , d_n — для ионно-легированных и отожженных образцов соответственно с дырочным и электронным типами проводимости в исходном состоянии.

Методика эксперимента

Подготовка образцов к исследованиям. Методика подготовки образцов была кратко описана в работе [6]. Ниже приведено более подробное ее описание.

Объектами исследования в настоящей работе служили монокристаллические образцы сульфида свинца, выращенные методами Бриджмена — Стокбаргера и медленного охлаждения расплава, подвергнутые гомогенизирующему отжигу в вакуумированных кварцевых ампулах в течение ста часов при температуре 600 °С. Монокристаллы были легированы либо собственными дефектами кристаллической решетки, либо примесью натрия и сверхстехиометрическим свинцом Pb_{ex}.

Величины концентраций свободных носителей заряда в исследованных образцах были определены холловским методом при температуре 78 К. Поскольку для монокристаллов сульфида свинца характерны значительные по величине неоднородности в пространственном распределении свободных носителей заряда, для экспериментов были отобраны только те образцы, в которых величины слоевых концентраций свободных носителей заряда, определенные методом оптического отражения, отличались от холловских не более, чем на 3 — 5 %.

Оптические поверхности, необходимые для исследования спектров коэффициента отражения, были созданы при помощи механической шлифовки и полировки образцов по методике, детально описанной в работе [8]. Эти поверхности образцов являлись базовыми и в дальнейшем не подвергались механической обработке. Именно в эти поверхности была осуществлена имплантация кислорода на установке «Везувий-1» (энергия ионов — 150 кэВ, плотность ионного тока — 0,2 мкА/см², доза имплантированных ионов кислорода — 3000 мкКл/см², что соответствует поверхностной концентрации кислорода $N_0 = 1,87 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Процесс легирования завершался отжигом имплантированных образцов в кварцевых ампулах (вакуумированных до давления 0,13 Па) в течение двух часов при температуре 300 °С.

Тонкие образцы, необходимые для исследования спектров оптического поглощения, были приготовлены посредством шлифовки их оборотных (не имплантированных) сторон и последующим созданием там оптической поверхности по методике, изложенной в работе [8].

Методика измерений. Измерения коэффициентов отражения R и прозрачности T во всех образцах выполнены при комнатной температуре по точкам. Число проходов по спектру варьировалось от 20 – 30 при измерениях R и до 100 – 180 при измерениях T . Полученные при этом значения R_i , T_i для каждого из фиксированных значений длины волны λ_i были усреднены. Разброс отдельных точек в спектрах коэффициента отражения не превосходил 1 – 2 %, а в спектрах коэффициента прозрачности разброс был на порядок ниже. Полученные таким образом зависимости $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ были сглажены и использованы для расчета коэффициента поглощения, выполненного по формуле

$$\alpha = (1/d) \ln \frac{(1-R)^2 + [(1-R)^4 + 2R^2T^2]^{1/2}}{2T}. \quad (1)$$

Толщина исследованных образцов d была определена с помощью микроинтерферометра МИИ-4 с надежностью $s = 0,90$.

Экспериментальные результаты по отражению света и их обсуждение

Изучение спектров оптического отражения образцов позволяет определять величину средней концентрации дырок $\langle p \rangle$ в ионно-имплантированной области посредством сопоставления данных, полученных в исходных и имплантированных образцах. Уже в первых экспериментах, описанных в работе [6], было замечено, что в результате ионной имплантации кислорода с последующим отжигом образцов в вакууме спектры $R(\lambda)$ трансформируются, причем различным образом. В образцах с низкой концентрацией дырок в исходном состоянии (p_{st}) плазменные минимумы λ_{min} в спектрах $R(\lambda)$ в результате ионной имплантации и отжига смещаются в коротковолновую область спектра, а в образцах с высоким значением p_{st} – в длинноволновую. Это означает, что в образцах первой группы в результате ионной имплантации и отжига концентрация дырок возрастает, а в образцах второй группы – убывает. Эта особенность, наблюдаемая в спектрах $R(\lambda)$, позволила авторам работы [6] считать, что величина $\langle p \rangle$ соот-

ветствует концентрации дырок p_{st} в том из исходных образцов, в котором в результате ионной имплантации и отжига не наблюдается смещения плазменного минимума по шкале энергий, и оценить ее значение как $(4,0 \pm 0,6) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В настоящей работе было выполнено повторное исследование спектров $R(\lambda)$ всех ионно-имплантированных образцов, а также части исходных образцов (в качестве исходных объектов были использованы оборотные, не имплантированные стороны массивных кристаллов p -PbS : O⁺). Эти исследования позволили установить, что во всех исследованных образцах за пятнадцать лет выдержки при комнатной температуре не произошло заметных, превосходящих величины экспериментальных ошибок в пределах $\pm (0,1 - 0,2)$ эВ, изменений в положении плазменных минимумов. Данные, полученные при регистрации спектров $R(\lambda)$, были дополнены исследованиями коэффициента термоэдс в тонких кристаллах n -PbS : O⁺ (измерения этого коэффициента были выполнены с помощью микрозонда). Анализ данных показал, что в результате ионной имплантации и отжига в вакууме в них действительно происходит инверсия типа проводимости $n \rightarrow p$. Это означает, что электрические свойства PbS : O⁺ достаточно стабильны во времени.

Для того, чтобы получить более точную, чем в работе [6], оценку величины $\langle p \rangle$, концентрация дырок в исходных (p_{st}) и ионно-имплантированных (p_{fin}) образцах рассчитывалась по формуле для частоты ω_p плазменных колебаний свободных носителей заряда

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi p e^2}{m_R \epsilon_\infty} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь p – концентрация дырок, m_R – эффективная масса проводимости, ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Величины m_R , необходимые для определения p , были найдены ранее и представлены на рис. 1.

Действительно, в отличие от работы [6], в которой отыскание p_{st} и p_{fin} производилось на основании зависимости $\lambda_{min}(p)$, получен-

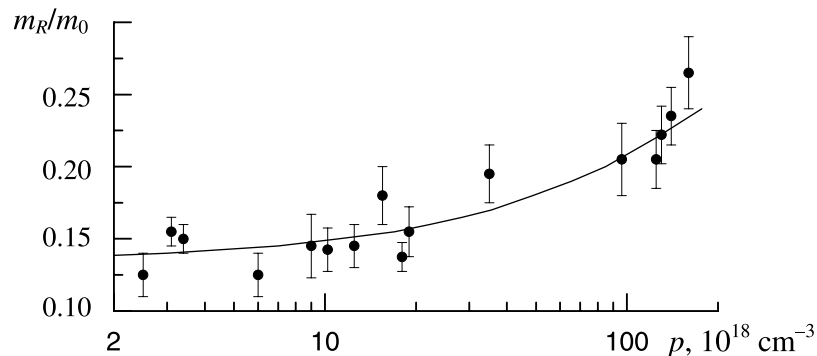


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) зависимости эффективной массы проводимости m_R от холловской концентрации дырок в p -PbS при $T = 300$ К. Расчет в модели Кейна был выполнен при значении эффективной массы плотности состояний в потолке валентной зоны, равной $0,27 m_0$

ной ранее, то есть с использованием единственной точки в спектрах $R(\lambda)$ каждого из исследованных в ней образцов, в настоящей работе величина ω_p была определена путем расчета спектров $R(\lambda)$ по методу, предложенному в работе [9]. При этом учитывался вклад в диэлектрическую функцию со стороны кристаллической решетки PbS, рассчитанный с использованием данных работы [10].

Следует отметить, что в большинстве образцов, легированных методом ионной имплантации и отожженных в вакууме, концентрация дырок p_{fin} , определяемая по формуле (2), не соответствует величине $\langle p \rangle$,

поскольку глубина d_{light} проникновения света в материал, которую можно оценить из условия $ad_{light} = 1$ и которая оказывается равной примерно $2 - 3$ мкм, заведомо превышает толщину слоя d^* , обладающего свойствами, модифицированными в процессе ионной имплантации и отжига. Поэтому анализировать следует не сами величины p_{fin} и p_{st} (n_{st} — в случае, если в качестве исходного использован образец с электронной проводимостью), а их разность $\Delta p = p_{fin} - p_{st}$ или сумму $\Delta p = p_{fin} + n_{st}$ (n_{st} — концентрация электронов в исходном образце). Результаты выполненного анализа показаны на рис. 2. Видно, что условие $\Delta p = 0$ ре-

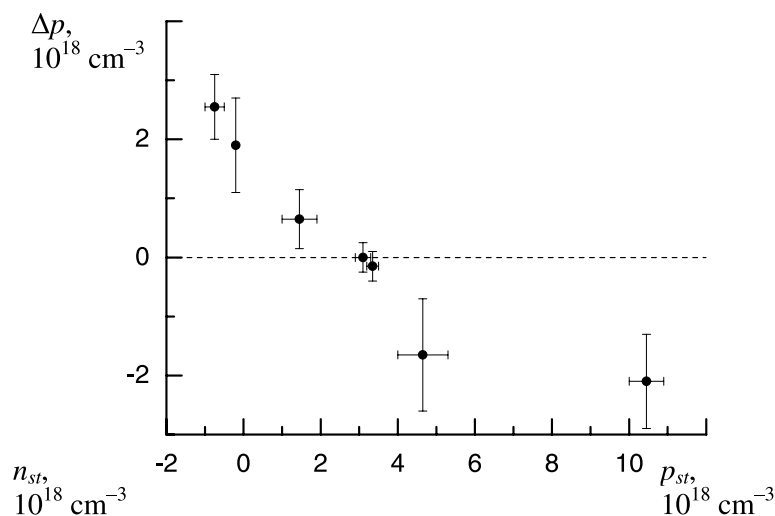


Рис. 2. Зависимость разности концентраций свободных носителей заряда Δp от концентрации носителей заряда p_{st} и n_{st} в исходных образцах сульфида свинца

лизуется в сульфиде свинца при концентрации дырок в исходном образце, равной $(3,25 \pm 0,30) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Путем расчета спектров $R(\lambda)$ были также найдены значения оптических подвижностей u_{opt} (на частотах, сравнимых с ω_p). Среди всех полученных данных наибольший интерес представляют результаты для p -PbS, в котором

$$p_{st} = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \approx \langle p \rangle.$$

Оказалось, что на имплантированной грани массивного образца

$$u_{opt} = (405 \pm 20) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с},$$

а на оборотной, не имплантированной, грани –

$$u_{opt} = (430 \pm 40) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}.$$

Отсюда, с учетом неравенства $d_{light} > d^*$, можно считать, что процесс ионного легирования сульфида свинца кислородом с по-

следующим отжигом образцов не приводит к фатальному уменьшению подвижности свободных дырок в нем, препятствующему использованию материала в оптоэлектронике.

Экспериментальные результаты по поглощению света и их обсуждение

Характеристики тех из исследованных образцов, для которых были получены наиболее информативные результаты, приведены в таблице, а спектры их оптического поглощения показаны на рис. 3, а. Характерной особенностью представленных на нем зависимостей $\alpha(h\nu)$ является присутствие в них многочисленных полос дополнительного поглощения, связанных с оптическими переходами электронов в локальные, квазилокальные и зонные состояния. Идентификацию большинства из них можно провести путем сопоставления экспериментальных данных (рис. 3, а)

Таблица

Результаты определения основных параметров исследованных образцов

Параметр	Единица измерения	Значение параметра			s
		Исходный p-PbS	p-PbS : O ⁺	n-PbS : O ⁺	
p_{st}, n_{st}	10^{18} см^{-3}	$3,5 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,4$	$0,75 \pm 0,25$	0,90
p_{fin}		–	$3,2 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,3$	
d	мкм	$6,95 \pm 0,06$	$5,20 \pm 0,48$	$15,1 \pm 1,6$	
E_O^{opt}	эВ	–	$0,160 \pm 0,007$	$0,165 \pm 0,023$	0,95
Γ_O^{opt}		–	$0,012 \pm 0,003$	$0,009 \pm 0,002$	
E_v^{opt}		$0,238 \pm 0,007$	$0,231 \pm 0,009$	$0,228 \pm 0,007$	
Γ_v^{opt}		$0,027 \pm 0,006$	$0,028 \pm 0,005$	$0,023 \pm 0,011$	
S_v	$\text{см}^{-1} \cdot \text{эВ}$	$35,5 \pm 4,3$	$53,2 \pm 7,6$	$15,3 \pm 1,2$	0,90
ΔE_v	эВ	$0,269 \pm 0,012$	$0,260 \pm 0,007$	$0,258 \pm 0,006$	0,95
$\alpha_{\Sigma L}^{\max}$	см^{-1}	754 ± 38	919 ± 32	105 ± 20	0,90
E_c^{opt}	эВ	$0,069 \pm 0,001$	–	–	0,95
E_g		$0,42 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	–	0,67

Обозначения параметров даны в тексте; s – надежность определения параметра. Величины E_g определены по отрезкам прямых $\alpha^2(h\nu)$ на оси абсцисс.

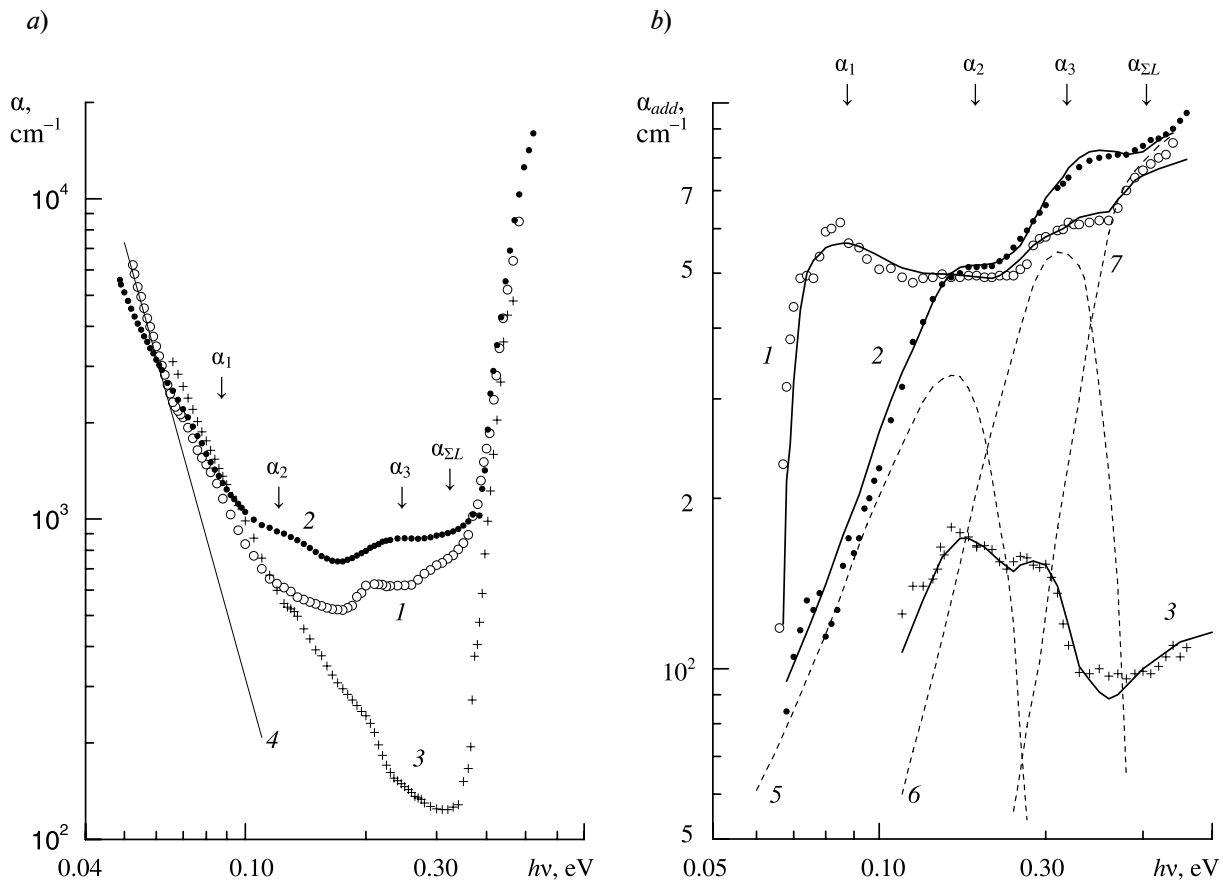


Рис. 3. Экспериментальные (символы) и расчетные (линии) спектры коэффициента поглощения α (a) и дополнительного поглощения α_{add} (b) в сульфиде свинца; $T = 300$ К, параметры образцов приведены в таблице.

1, 2 – образцы p -PbS : Na, Pb_{ex}, соответственно исходный, имплантированный и отожженный; 3 – имплантированный и отожженный n -PbS; 4 – прямая, экстраполирующая поглощение света свободными дырками в исходном p -PbS : Na, Pb_{ex}; 5 – 7 – спектральные зависимости составляющих α_2 , α_3 , $\alpha_{\Sigma L}$ дополнительного поглощения в образце p -PbS:O⁺, рассчитанные по формулам (4) и (5)

между собой, а также с результатами, представленными в работах [11 – 14]. Подобная возможность основана на экспериментально и теоретически установленном факте, что все примесные центры, наблюдаемые в халькогенидах свинца, относятся к разряду глубоких [14, 15]. Поэтому положение образуемых ими энергетических уровней определяется центральной, некулоновской частью примесного потенциала, индивидуальной для каждого центра. Выполненный анализ показал, что полоса α_1 , обладающая резкой красной границей, связана с комплексами, энергетический уровень E_c которых расположен в нижней половине запрещенной зоны (см. рис. 4, на котором

представлены энергетические схемы p -PbS: Na, Pb_{ex}, отвечающие полученным в работе экспериментальным данным), куполообразные особенности α_3 – с вакансиями серы, образующими квазилокальный уровень E_v в глубине валентной зоны, а составляющие $\alpha_{\Sigma L}$ спектров $\alpha(h\nu)$ – с оптическими переходами электронов между неэквивалентными экстремумами валентной зоны Σ_5 и L_6^+ .

Лишь полосы α_2 , связанные с оптическими переходами электронов из квазилокальных состояний E_0 , расположенных в глубине валентной зоны, в распространяющиеся состояния вблизи ее потолка, не находят аналогий среди литературных данных. Необходимо отметить, что указанные

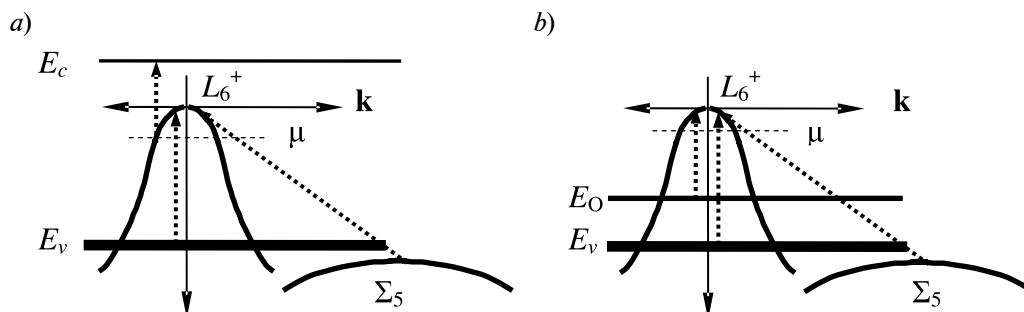


Рис. 4. Энергетическая схема полупроводника p -PbS : Na, Pb_{ex}, до (а) и после (б) осуществления ионной имплантации кислорода и отжига образца в вакууме. Пунктирными стрелками показаны наблюдаемые в нем оптические электронные переходы

полосы присутствуют в спектрах $\alpha(h\nu)$ только тех образцов, которые были имплантированы кислородом и отожжены в вакууме. Поэтому их следует приписать кислороду.

Результаты качественного анализа оптических спектров были подтверждены данными, полученными путем расчета частотных зависимостей дополнительного поглощения $\alpha_{add}(h\nu)$ в исследованных образцах. Для этого спектры $\alpha_{add}(h\nu)$ были выделены из экспериментальных кривых $\alpha(h\nu)$ посредством вычитания поглощения свободными носителями заряда α_{fc} , экстраполированного в область коротких длин волн по закону $\alpha_{fc} \sim (h\nu)^{-n}$. В двойном логарифмическом масштабе, в котором представлены экспериментальные данные на рис. 3, а, зависимости α от $h\nu$ изображаются прямыми линиями с наклоном $-n$. Именно это обстоятельство позволяет выполнить экстраполяцию поглощения свободными носителями заряда по линейному закону, используя экспериментальные точки, расположенные в длинноволновой области спектров $\alpha(h\nu)$. Пример подобной экстраполяции представлен на рис. 3, а линией 4. Необходимо отметить, что для всех исследованных образцов величины наклона n варьировались в пределах разброса экспериментальных точек. Некоторые из полученных при этом данных показаны на рис. 3, б символами.

Расчет отдельных составляющих спектров оптического поглощения был выполнен по формулам

$$\alpha_1 = A(h\nu)^{-3} \sqrt{h\nu - E_c^{opt}}; \quad (3)$$

$$\alpha_{2(3)} = B \int_0^\infty E^{1/2} \left[\exp\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) + 1 \right] \times \quad (4)$$

$$\times \exp\left(-\frac{h\nu - E_{v(O)}^{opt} + E}{2\Gamma_{v(O)}^2}\right) dE;$$

$$\alpha_{\Sigma L} = C(h\nu)^{-1} \times$$

$$\times \int_u^\infty E^{1/2} (E + h\nu - \Delta E_v)^{1/2} f(E) dE, \quad (5)$$

приведенным в работах [13, 16, 17]. В формулах (3) – (5) E_c^{opt} , $E_{v(O)}^{opt}$ – энергии оптической ионизации центров, связанных с комплексами, вакансиями серы (примесью кислорода) соответственно; $\Gamma_{v(O)}$ – энергетическая ширина соответствующих квазилокальных полос; ΔE_v – величина энергетического зазора между неэквивалентными экстремумами валентной зоны; μ – химический потенциал дырок; $f(E)$ – фермиевская функция; A , B и C – коэффициенты пропорциональности, величина которых выбирается при подгонке результатов расчета к экспериментальным данным.

Результаты расчета отдельных компонент дополнительного поглощения в имплантированном и отожженном в вакууме образце p -PbS: Na, Pb_{ex} ($p_{st} = (3,5 \pm 0,4) \cdot 10^{18}$ см⁻³, $d_p = (5,20 \pm 0,48)$ мкм) показаны на рис. 3, б кривыми 5 – 7 (в абсолютных единицах), а суммы отдельных компонент в каждом из исследованных образцов представлены на этом же рисунке кривыми 1 – 3. Хорошее согласие между экспериментальными зависимостями $\alpha_{add}(h\nu)$ и расчетными кривыми позволило определить

величины энергетических параметров локализованных и квазилокальных состояний, выявленных в PbS. Эти данные приведены в таблице.

Среди всех результатов, приведенных в таблице, наибольший интерес представляют данные для вакансий серы (E_v^{opt}) и межподзонных переходов электронов в валентной зоне (ΔE_v), полученные в p -PbS:O⁺ и n -PbS:O⁺. Принципиальное различие между этими образцами состоит в том, что в первом из них проводимостью p -типа обладает весь объем монокристалла, тогда как во втором — тем же типом проводимости обладает только та область толщиной d^* , свойства которой были модифицированы в процессе ионного легирования и отжига. Несмотря на это, величины указанных энергетических параметров в этих образцах близки к соответствующим данным, полученным в исходном p -PbS (см. таблицу). Отметим, что исходный образец также обладает проводимостью p -типа, поэтому близость величин E_v^{opt} и ΔE_v в исходном и легированном кислородом p -PbS : Na, Pb_{ex} (представлены в таблице) не удивительна. Можно предполагать, что $d_p < d^*$, поэтому вклад области толщиной d^* , свойства которой модифицированы в результате ионного легирования и отжига материала, не будет слишком большим. Напротив, близость параметров E_v^{opt} и ΔE_v в n -PbS:O⁺ и исходном p -PbS имеет принципиальное значение. На этом основании можно считать, что величина объемной концентрации кислорода N_0/d^* в той области n -PbS:O⁺, свойства которой модифицированы за счет ионного легирования и отжига, не может быть очень высокой. В противном случае область, обладающую в n -PbS : O⁺ проводимостью дырочного типа, следовало бы рассматривать как твердый раствор PbS-PbO, один из компонентов которого, а именно PbO, обладает большой шириной запрещенной зоны (согласно данным работы [18], величина E_g в PbO равна 2 — 3 эВ). В этом случае можно было бы ожидать заметного уменьшения величин E_v^{opt} и ΔE_v в n -PbS:O⁺, по сравнению с их значениями в исходном p -PbS, за счет возрастания ширины запрещенной зоны в твердом растворе. Од-

нако этого не происходит. Незначительное уменьшение величин E_v^{opt} и ΔE_v в n -PbS:O⁺, по сравнению с данными для исходного образца, однако не превосходящее величин экспериментальных погрешностей, можно, при желании, рассматривать только как тенденцию к уменьшению величин обсуждаемых энергетических параметров при переходе от p -PbS к n -PbS:O⁺. На этом основании можно предполагать, что объемная концентрация кислорода в n -PbS:O⁺ вряд ли превышает 0,5 ат. %, или $1 \cdot 10^{20}$ см⁻³. С одной стороны, это может быть следствием распыления материала матрицы, а значит и внедряемого в нее кислорода в процессе ионного легирования. Подробно указанное явление рассмотрено в работах [19, 20]. С другой стороны, невысокие значения N_0/d^* могут быть обусловлены достаточно большими величинами d^* .

Сведения о величине d^* можно получить, если сопоставить между собой амплитуды межподзонного поглощения $\alpha_{\Sigma L}^{\max}$ в исходном и ионно-легированном сульфиде свинца (их значения приведены в таблице). При этом следует учесть, что межподзонные переходы электронов в валентной зоне халькогенидов свинца представляют собой трехчастичный процесс, в котором наряду с фотоном и электроном участвует и третья частица — фотон или дефект решетки, обеспечивающие выполнение закона сохранения квазиимпульса. Это означает, что величины коэффициента межподзонного поглощения $\alpha_{\Sigma L}$ в них должны зависеть не только от концентрации свободных дырок, но и от количества фононов и дефектов кристаллической решетки. В свою очередь, из вышеизложенного следует, что во всех трех образцах, перечисленных в таблице, величины $\alpha_{\Sigma L}$ могут быть различными. Это обстоятельство делает задачу точного определения величины d^* неразрешимой. Грубую оценку d^* можно получить только в том случае, если считать дефектность и протяженность областей, свойства которых модифицированы в процессе ионного легирования, одинаковыми в p -PbS:O⁺ и n -PbS:O⁺, а электрофизические параметры этих областей — однородными в пределах

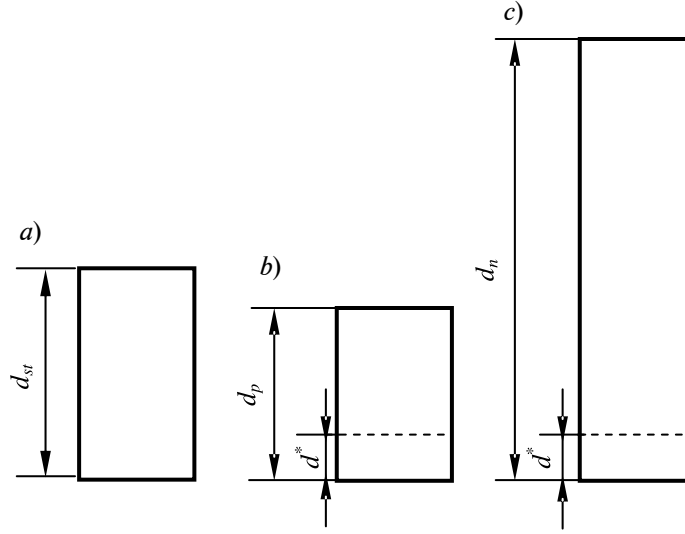


Рис. 5. Поперечные сечения исследованных в работе образцов:
 а – исходного $p\text{-PbS} : \text{Na}, \text{Pb}_{ex}$, $d_{st} = 6,95 \pm 0,06$ мкм; б – того же, но ионно-имплантированного и отожженного в вакууме, $d_p = 5,20 \pm 0,48$ мкм; в – ионно-имплантированного и отожженного в вакууме $n\text{-PbS}$, $d_n = 15,1 \pm 1,6$ мкм (см. таблицу)

их объема. Поперечные сечения исследованных образцов, поясняющие суть сделанных допущений, показаны на рис. 5.

В рамках принятых упрощений величину d^* можно оценить по очень простой формуле:

$$d^* = \frac{d_p(\alpha_{st}^{\max} - \alpha_p^{\max}) + d_n\alpha_n^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}}, \quad (6)$$

в которой α_{st}^{\max} , α_p^{\max} и α_n^{\max} – амплитуды полос $\alpha_{\Sigma L}$ в исходном $p\text{-PbS}$, $p\text{-PbS} : \text{O}^+$ и $n\text{-PbS} : \text{O}^+$ соответственно.

Оценка погрешности в полученной по формуле (6) величине параметра d^* , в соответствии с результатами работы [21], может быть выполнена согласно выражению

$$\begin{aligned} (\Delta d^*)^2 = & (\Delta d_p)^2 \left[1 + \left(\frac{\alpha_p^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}} \right)^2 \right] + \\ & + (d_p)^2 \left[\left(\frac{\Delta \alpha_p^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}} \right)^2 + \frac{(\alpha_p^{\max})^2}{(\alpha_{st}^{\max})^4} (\Delta \alpha_{st}^{\max})^2 \right] + \\ & + \left(\frac{\alpha_n^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}} \right)^2 (\Delta d_n)^2 + (d_n)^2 \left[\left(\frac{\Delta \alpha_n^{\max}}{\alpha_{st}^{\max}} \right)^2 + \right. \\ & \left. + \frac{(\alpha_n^{\max})^2}{(\alpha_{st}^{\max})^4} (\Delta \alpha_{st}^{\max})^2 \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Расчет показал, что в исследованных образцах $d^* = (0,96 \pm 0,62)$ мкм с надежностью 0,90. Этот результат свидетельствует о том, что снижению объемной концентрации кислорода в ионно-легированном сульфиде свинца может способствовать не только распыление образцов в процессе ионной имплантации, но и значительная глубина его проникновения в материал.

Продолжим обсуждение экспериментальных данных, представленных на рис 3, а. Сопоставление этих данных между собой позволяет выявить заметные различия в спектрах оптического поглощения исходного и ионно-имплантированного сульфида свинца, которые дают возможность судить о механизме легирующего действия кислорода в PbS. Прежде всего отметим, что в результате ионной имплантации и отжига в энергетическом спектре сульфида свинца появляется новый квазилокальный уровень E_0 , расположенный в глубине валентной зоны, который может быть связан с кислородом. Никаких других энергетических уровней, которые можно было бы приписать кислороду или кислородосодержащим комплексам, в энергетическом спектре PbS не выявлено. Более того, в результате ионной имплантации примеси кислорода и

пост-имплантационного отжига образцов разрушаются центры, образующие энергетический уровень E_c в запрещенной зоне исходного p -PbS: Na, Pb_{ex} , приписанный в работах [11 – 13] комплексам, составленным атомом акцепторной примеси (Na или Tl) и вакансией халькогена. Исчезновение этих энергетических уровней в результате ионного легирования и отжига сульфида свинца указывает на то, что атомы кислорода занимают места в подрешетке халькогена, «залечивая» анионные вакансии. Однако это не приводит к исчезновению вакансий серы в отожженном p -PbS : Na, Pb_{ex} , легированном ионами кислорода. Более того, их количество возрастает, о чем свидетельствует увеличение интегральных сечений поглощения вакансиями серы:

$$S_v = A \int_0^{\infty} \alpha_v(h\nu) d(h\nu), \quad (8)$$

при переходе от p -PbS к p -PbS : O^+ (A – коэффициент пропорциональности).

Это обстоятельство однозначно свидетельствует о том, что кислород в сульфиде свинца обладает акцепторным действием, которое компенсируется анионными вакансиями.

Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что свойства имплантированного кислородом и отожженного в вакууме сульфида свинца достаточно стабильны во времени. Показано, что кислород в сульфиде свинца проявляет акцепторные свойства и образует единственный энергетический уровень, расположенный в глубине валентной зоны. Установлено, что акцепторное действие кислорода в ионно-легированном и отожженном в вакууме сульфиде свинца компенсируется вакансиями серы.

Работа поддержана Минобрнауки Российской Федерации (государственное задание).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Зарифьянц Ю.А., Курылев В.В. Роль поверхностных комплексов в фоточувствительности физических слоев PbS // Физика и техника полупроводников. 1973. Т. 7. Вып. 3. С. 598–600.
- [2] Неустроев Л.Н., Осипов В.В. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. Фотопроводимость. Сравнение с экспериментом // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. Вып. 1. С. 66–71.
- [3] Ковалев А.Н., Маняхин Ф.И. Свойства и механизм фотопроводимости поликристаллических слоев сульфида свинца // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 2. С. 117–126.
- [4] Ковалев А.Н., Маняхин Ф.И., Пархоменко Ю.Н. и др. Профиль распределения компонентов в приповерхностном слое поликристаллических пленок сульфида свинца // Поверхность. Физика, химия, механика. 1987. № 11. С. 90–95.
- [5] Дашевский З.М., Евменьев Л.А., Мазур В.А. и др. Влияние ионной имплантации цинка и кислорода на свойства блочно-монокристаллических пленок теллурида свинца // Тез. докл. III Школы по актуальным вопросам физики полуметаллов и узкозонных полупроводников. Тирасполь, 24–30 августа 1987. С. 92.
- [6] Вейс А.Н., Дашевский З.М., Руленко М.П. Энергетический спектр халькогенидов свинца, имплантированных кислородом // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. Вып. 12. С. 2331–2334.
- [7] Вейс А.Н., Суворова Н.А. Энергетический спектр селенида свинца, имплантированного кислородом // Физика и техника полупроводников. 1999. Т. 33. Вып. 10. С. 1179–1182.
- [8] Уханов Ю.И. Оптика полупроводников. Конспект лекций по курсу «Физика полупроводников» в 4-х кн. Кн. 1. Л.: Изд-во ЛПИ им. М.И. Калинина, 1970. 104 с.
- [9] Кухарский А.А., Субашиев В.К. Определение некоторых параметров сильно легированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. Вып. 3. С. 753–757.
- [10] Dixon J.R., Riedl H.R. Optical dispersion of lead sulfide in infrared // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. No. 4 A. Pp. 1283–91.
- [11] Вейс А.Н., Кайданов В.И., Крупицкая Р.Ю. и др. Особенности эффекта Холла и спектров коэффициента поглощения в сильно компенсированных образцах халькогенидов свинца // Физика и техника полупроводников. 1980. Т. 14. Вып. 12. С. 2349–2356.
- [12] Вейс А.Н., Крупицкая Р.Ю. Примесные состояния таллия в сульфиде свинца по данным



ИК-поглощения // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23. Вып. 1. С. 185–187.

[13] Вейс А.Н., Леонова И.М. Исследование процессов дефектообразования в дырочном сульфиде свинца // Труды СПбГТУ. 2008. № 507. С. 222–228.

[14] Вейс А.Н. Оптическая спектроскопия глубоких локальных и квазилокальных состояний в халькогенидах свинца // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2008. № 2 (54). С. 42–51.

[15] Кайданов В.И., Равич Ю.И. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа $A^{IV}B^{VI}$ // Успехи физических наук. 1985. Вып. 1. С. 55–86.

[16] Вейс А.Н., Немов С.А. Исследование коэффициента поглощения теллурида свин-

ца, легированного таллием // Физика и техника полупроводников. 1979. Т. 13. Вып. 12. С. 2384–2388.

[17] Haga E., Kimura H. Free carrier absorption in III – V semiconductors. IV. Inter-conduction band transitions // J. Phys. Soc. Japan. 1964. Vol. 19. No. 9. Pp. 1596–1606.

[18] Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л.: Энергия, 1979. 141 с.

[19] Плешивцев Н.В. Катодное распыление. М.: Атомиздат, 1968. 343 с.

[20] Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа, 1984. 320 с.

[21] Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974. 108 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ВЕЙС Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников и нанoeлектроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.
alnveis@mail.ru

Veis A.N. THE ENERGY SPECTRUM AND SOME PROPERTIES OF LEAD SULPHIDE IMPLANTED WITH OXIGEN.

Spectral dependencies of optical reflection and absorption coefficients in lead sulfide implanted with oxygen ions and annealed in vacuum have been investigated at $T = 300$ K. It was found that the average value of hole concentration within the sample space area where properties were modified by ion implantation and vacuum annealing was equal to $(3.25 \pm 0.30) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. The depth of the space in question was estimated and its quantity was shown to make the tenths of micrometers. It was demonstrated that because of annealing process oxygen ions occupied places in the chalcogen sublattice healing anion vacancies. It was also found that vacuum annealing of lead sulfide with implanted oxygen did not cause elimination of all anion vacancies. Moreover, the concentration of sulfur vacancies increased considerably in comparison with its value in the initial samples non-subjected to ion implantation. This fact testifies that oxygen in lead sulfide possesses acceptor action which is compensated by chalcogen vacancies. It was established that in the lead sulfide, the only quasi-local energy level, being located in the valence band at the energy distance of 0.16 eV from its top, was connected with oxygen impurity. No other energy levels which one could connect with oxygen or with the complexes containing oxygen in lead sulfide was revealed. The storage stability of properties of investigated material was demonstrated.

LEAD SULFIDE, OXYGEN, ION IMPLANTATION, ANNEALING, ENERGY SPECTRUM, CONDUCTIVITY TYPE.

REFERENCES

[1] Yu.A. Zarif'yants, V.V. Kurylev, Rol' poverkhnostnykh kompleksov v fotochuvstvitel'nosti fizicheskikh sloev PbS [The role of surface complexes in photosensitivity of PbS physical layers], Semiconductors. 7 (3) (1973) 598–600.

[2] L.N. Neustroev, V.V. Osipov, K teorii fizicheskikh svoystv fotochuvstvitel'nykh polikristallicheskikh plenok tipa PbS. Fotoprovodimost'. Sravnenie s eksperimentom [On the theory of the

physical properties of photosensitive polycrystalline PbS films. Photoconductivity. Comparison with experiment], Semiconductors. 20 (1) (1986) 66–71.

[3] A.N. Kovalev, F.I. Manyakhin, Svoystva i mekhanizm fotoprovodimosti polikristallicheskikh sloev sul'fida svintsa [Properties and mechanism of photoconductivity of polycrystalline layers of lead sulfide], Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika. 2 (1986) 117–126.

- [4] **A.N. Kovalev, Yu.N. Manyakhin, F.I. Parkhomenko et al.** Profil' raspredeleniya komponentov v pripoverkhnostnom sloe polikristallicheskikh plenok sul'fida svintsya [Distribution of components in the surface layer of polycrystalline films of lead sulfide]. *Poverkhnost'. Fizika, khimiya, mekhanika.* 11 (1987) 90–95.
- [5] **Z.M. Dashevskij, L.A. Evmen'ev, V.A. Mazur et al.**, Vliyanie ionnoj implantatsii tsinka i kisloroda na svoystva blochno-monokristallicheskikh plenok tellurida svintsya [Effect of ion implantation of zinc and oxygen on the properties of block-single-crystal films of lead telluride], *Tez. dokl. III shkoly po aktual'nym voprosam fiziki polumetallov i uzkozonykh poluprovodnikov*, August 24–30 1987, Tiraspol', p. 92.
- [6] **A.N. Veis, Z.M. Dashevskij, M.P. Rulenko**, Energeticheskij spektr khal'kogenidov svintsya, implantirovannykh kislorodom [The energy spectrum of lead chalcogenides implanted with oxygen], *Neorg. mat.* 28 (12) (1992) 2331–2334.
- [7] **A.N. Veis, N.A. Suvorova**, Energeticheskij spektr selenida svintsya, implantirovannogo kislorodom [The energy spectrum of lead selenide implanted with oxygen], *FTP.* 33 (10) (1999) 1179–1182.
- [8] **Yu.I. Ukhanov**, *Optika poluprovodnikov [Semiconductor Optics]*, Vol. 1., Izd. LPI im. M.I. Kalinina, Leningrad, 1970.
- [9] **A.A. Kukharskij, V.K. Subashiev**, Opredelenie nekotorykh parametrov sil'no legirovannykh poluprovodnikov iz spektral'nogo khoda koeffitsienta otrazheniya [Determination of some parameters of heavily doped semiconductors from the spectral variation of the reflection coefficient], *FTT.* 8 (3) (1966) 753–757.
- [10] **J.R. Dixon, H.R. Riedl**, Optical dispersion of lead sulfide in infrared, *Phys. Rev.* 140 (4 A – P) (1965) 1283–1291.
- [11] **A.N. Veis, V.I. Kajdanov, R.Yu. Krupitskaya et al.** Osobennosti efekta Kholla i spektrov koeffitsienta pogloshcheniya v sil'no kompensirovannykh obraztsakh khal'kogenidov svintsya [Features of the Hall effect and the spectra of the absorption coefficient in strongly compensated samples of lead chalcogenides], *FTP.* 14 (12) (1980) 2349–2356.
- [12] **A.N. Veis, R.Yu. Krupitskaya**, Primesnye sostoyaniya talliya v sul'fide svintsya po dannym IK-pogloshcheniya [Thallium impurity states in lead sulfide according to the IR absorption], *FTP.* 23 (1) (1989) 185–187.
- [13] **A.N. Veis, I.M. Leonova**, Issledovanie protsessov defektoobrazovaniya v dyrochnom sul'fide svintsya [Investigation of the processes of defect formation in p-type lead sulfide], *Trudy SPbGTU.* 507 (2008) 222–228.
- [14] **A.N. Veis**, Opticheskaya spektroskopiya glubokikh lokal'nykh i kvazilokal'nykh sostoyanij v khal'kogenidakh svintsya [Optical spectroscopy of deep local and quasi-local states in lead chalcogenides], *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics.* 2 (54) (2008) 42–51.
- [15] **V.I. Kajdanov, Yu.I. Ravich**, Glubokie i rezonansnye sostoyaniya v poluprovodnikakh tipa $A^{IV}B^{VI}$ [Deep and resonant states in $A^{IV}B^{VI}$ semiconductors], *UFN.* 1 (1985) 55–86.
- [16] **A.N. Veis, S.A. Nemov**, Issledovanie koeffitsienta pogloshcheniya tellurida svintsya, legirovannogo talliem [The study of the absorption coefficient of lead telluride doped with thallium], *FTP.* 13 (12) (1979) 2384–2388.
- [17] **E. Haga, H. Kimura**, Free carrier absorption in III – V semiconductors. IV. Inter-conduction band transitions, *J. Phys. Soc. Japan.* 19 (9) (1964) 1596–1606.
- [18] **V.A. Izvozhnikov, O.A. Timofeev**, Fotoprovodnyashchie oksily svintsya v elektronike [Photoconductive lead oxides in electronics], *Energiya*, Leningrad, 1979.
- [19] **N.V. Pleshivtsev**, Katodnoe raspylenie [Cathode sputtering], *Atomizdat*, Moscow, 1968.
- [20] **I.A. Abroyan, A.N. Andronov, A.I. Titov**, *Fizicheskie osnovy elektronnoj i ionnoj tekhnologii [Physical basis of electron and ion technology]*, Vysshaya shkola, Moscow, 1984.
- [21] **A.N. Zajdel'**, Oshibki izmerenij fizicheskikh velichin [Errors of measurement of physical quantities], *Nauka*, Leningrad, 1974.

THE AUTHORS

VEIS Alexander N.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikeskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation