

УДК 539.234.621.739.14

Б.М. Рувінський, Д.М. Фреїк, М.А. Рувінський, М.О. Галушак
**Вплив випаровування у вакуумі на приповерхневий шар
плівок халькогенідів свинцю**

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. В. Стефаника,
м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Теоретично показано можливість істотної модифікації приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю, поміщених у вакуум при підвищеній температурі, коли при інтенсивному випаровуванні халькогену змінюється стехіометричний склад і тип провідності шару. Досліджено просторово-часовий розподіл концентрацій халькогену і свинцю у приповерхневому шарі. Чисельні розрахунки проведено для випадку плівок PbS р-типу. Отримані результати відповідають існуючим експериментальним даним для відпалених у вакуумі плівок PbS.

Ключові слова: плівки, халькогеніди свинцю, приповерхневий шар, випаровування, вакуум.

Стаття поступила до редакції 12.12.2000; прийнята до друку 12.02.2001

Халькогеніди свинцю широко використовуються в інфрачервоній техніці і різних термоелектричних пристроях. Фізичні властивості плівок цих матеріалів та їх поведінка при термообробці в значній мірі визначаються станом приповерхневого шару [1,2]. При поміщенні плівки у вакуум і підвищенні температури відбувається з поверхні плівки інтенсивне випаровування халькогену (як більш легкої компоненти), і завдяки дифузії має місце швидкий перерозподіл халькогену і свинцю у приповерхневому шарі. При цьому відбувається збіднення приповерхневого шару халькогеном і збагачення свинцем поверхні.

Для опису цього процесу нами розглянуто фізичну модель, яка дозволяє отримати аналітичні вирази для просторово-часового розподілу концентрацій компонентів плівки у приповерхневому шарі.

У наближенні лінійної дифузії маємо такі рівняння для концентрацій халькогену

$n(x, t)$ і свинцю $n_1(x, t)$:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial n_1(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_1(x, t)}{\partial x^2} + D' \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad (2)$$

де D_0 і D – коефіцієнти дифузії халькогену і свинцю відповідно ($D \ll D_0$) і D' – кінетичний коефіцієнт, який характеризує вплив потоку халькогену на дифузію свинцю. Другий доданок у правій частині рівняння (2) враховує механізм дифузії атомів свинцю по вакансіях халькогену. Зауважимо, що нещодавно [3] в PbTe були експериментально виявлені антиструктурні дефекти, пов'язані з локалізацією атомів Pb на вакансіях халькогену.

Для розв'язку рівнянь (1) і (2) використовувались такі граничні умови. У початковий момент часу $t = 0$ концентрації халькогену і свинцю для області $x > 0$, що відповідає напівнескінченному зразку, є однорідними і дорівнюють сталим

значенням $n(x,0) = n_0$ і $n_1(x,0) = n_{10}$ відповідно. На межі поверхні зразка з вакуумом ($x=0$) відбувається випаровування атомів халькогену з вузького поверхневого шару товщиною ℓ із середньою частотою ν . Отже, можна вважати при розв'язуванні

рівняння (1), що в точці $x=0$ зосереджено джерело частинок з потужністю $\nu n(0, t)$.

Розв'язок рівняння (1) має такий вигляд [4]:

$$n(x, t) = n_0 - \int_0^t \frac{\exp[-x^2 / 4D_0(t-t')]}{[\pi D_0(t-t')]^{1/2}} \ell \nu n(0, t') dt' \quad (3)$$

де $n(0, t)$ – концентрація халькогену на самій поверхні півки в момент часу t . З (3) випливає, що $n(0, t)$ задовільняє інтегральному рівнянню:

$$n(0, t) = n_0 - \int_0^t \frac{\ell \nu n(0, t')}{[\pi D_0(t-t')]^{1/2}} dt' \quad (4)$$

Використовуючи перетворення Лапласа, шукаємо $n(0, t)$ у вигляді:

$$n(0, t) = n_0 - t \int_0^\infty g(\xi) e^{-\xi t} d\xi \quad (5)$$

Після підстановки (5) в (4) отримаємо вираз для $g(\xi)$:

$$g(\xi) = \frac{2n_0 t \alpha}{\sqrt{\pi \xi} [t + \alpha \varphi(\xi, t)]} \quad (6)$$

де

$$\varphi(\xi, t) = \sqrt{\frac{\pi}{\xi}} \left(t + \frac{1}{2} \xi^{-1} \right) \operatorname{erfi}(\sqrt{\xi t}) - \xi^{-1} t^{1/2} e^{\xi t} \quad (7)$$

$$\operatorname{erfi}(\sqrt{\xi t}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\xi t}} e^{u^2} du \quad (8)$$

– інтеграл імовірності уявного аргументу [5],

$$\alpha = \ell \nu (\pi D_0)^{-1/2} \quad (9)$$

Точний розв'язок рівняння (4) при сталому α має вигляд:

$$n(0, t) = n_0 - \frac{2n_0 \alpha t^{1/2}}{\sqrt{\pi}} \psi(t) \quad (10)$$

де

$$\psi(t) = \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{\chi(u, t)} du \quad (11)$$

$$\chi(u, t) = \sqrt{u} + \alpha \sqrt{\pi t} \left(1 + \frac{1}{2} u^{-1} \right) \operatorname{erfi}(\sqrt{u}) - \alpha \sqrt{\frac{t}{u}} e^u \quad (12)$$

Основний внесок в інтеграл (11) дають малі значення u , тому

$$\psi(t) \approx \frac{\sqrt{\pi}}{1 + 2\alpha \sqrt{t}} \quad (13)$$

Отже,

$$n(0, t) \approx n_0 - \frac{2n_0 \alpha \sqrt{t}}{1 + 2\alpha \sqrt{t}} \quad (14)$$

При $2\alpha \sqrt{t} \ll 1$

$$n(0, t) = n_0 \left[1 - \frac{2\ell \nu \sqrt{t}}{\sqrt{\pi D_0}} \right] \quad (15)$$

Формальний перехід в (14) до випадку $2\alpha \sqrt{t} \gg 1$ дає $n(0, t) = 0$, однак в дійсності припущення про сталість α не виконується при достатньо великих значеннях t , коли значення ν суттєво зменшується з часом. Підставляючи (14) в (3), одержимо просторово-часовий розподіл атомів

халькогену у приповерхневому шарі плівки:

$$\frac{n(x, t)}{n_0} = 1 - f(x, t, D_0) . \quad (16)$$

$$f(x, t, D_0) = \frac{\ell v x}{D_0 \sqrt{\pi} [1 + 2\ell v(t / \pi D_0)^{1/2}]^2} \times \left\{ 2x^{-1} (D_0 t)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 t}\right) - \sqrt{\pi} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \right] \right\} . \quad (17)$$

$$\operatorname{erf}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\eta e^{-u^2} du .$$

При $x^2 \ll D_0 t$

$$f(x, t, D_0) \approx \frac{\ell v}{[1 + 2\ell v(t / \pi D_0)^{1/2}]^2} \left[2(D_0 \pi)^{-1/2} t^{1/2} - x D_0^{-1} + x^2 (2D_0)^{-1} (\pi D_0 t)^{-1/2} \right] . \quad (18)$$

Для розподілу атомів свинцю у приповерхневому шарі ($x > 0$; $n_1 = 0$ при $x < 0$) з початковою умовою $n_1(x, 0) = n_{10}$ і при збереженні числа атомів Pb у зразку (густина потоку Pb $J_1(0, t) = 0$ при

нехтуванні для невеликих проміжків часу випаровуванням свинцю порівняно з випаровуванням халькогену) маємо такий розв'язок рівняння (2):

$$n_1(x, t) = n_{10} + \frac{D'}{\sqrt{\pi D_0}} \int_0^t \frac{dt'}{\sqrt{t-t'}} \frac{\partial n}{\partial x}(0, t') \exp\left[-\frac{x^2}{4D(t-t')}\right] + \frac{D'}{\sqrt{4\pi D_0}} \int_0^t \frac{dt'}{\sqrt{t-t'}} \int_0^\infty dx' \frac{\partial^2 n(x', t')}{\partial (x')^2} \left\{ \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{4D(t-t')}\right] + \exp\left[-\frac{(x+x')^2}{4D(t-t')}\right] \right\} . \quad (19)$$

Згідно (16)-(18)

$$\frac{\partial n}{\partial x}(0, t') = \frac{\ell v n_0}{D_0 [1 + 2\ell v(t' / \pi D_0)^{1/2}]^2} . \quad (20)$$

З (1) випливає, що

$$\frac{\partial^2 n(x', t')}{\partial (x')^2} = \frac{1}{D_0} \frac{\partial n(x', t')}{\partial t'} \quad (21)$$

Якщо, як звичайно в PbS [6], коефіцієнт дифузії свинцю D є значно менший за коефіцієнт дифузії халькогену D_0 , дифузійна довжина халькогену є набагато більшою, і функцію $\frac{\partial^2 n(x', t')}{\partial (x')^2}$ або

$\frac{1}{D_0} \frac{\partial n(x', t')}{\partial t'}$ можна вважати у другому

інтегралі (19) повільнішою при зміні x' за суму експонент. Тому в другому інтегралі (19) можна наближено покласти, що

$$\frac{\partial^2 n(x', t')}{\partial (x')^2} \approx \frac{\partial^2 n(x, t')}{\partial x^2} . \quad (22)$$

Після підстановки (20) і (21) в (19) перший інтеграл обчислюється для достатньо малих проміжків часу, коли $\frac{\partial n}{\partial x}(0, t') \approx \frac{\partial n}{\partial x}(0, t)$, а другий – в наближенні (22). Остаточо розв'язок рівняння (2) має вигляд:

$$\frac{n_1(x, t)}{n_{10}} = 1 + \frac{D'}{D_0} \frac{n_0}{n_{10}} [\gamma f(x, t, D) - f(x, t, D_0)] , \quad (23)$$

$$\gamma = [1 + 2\ell\gamma(t/\pi D)^{1/2}][1 + 2\ell\gamma(t/\pi D_0)^{1/2}]^{-1},$$

де функція $f(x, t, D)$ визначається формулою (17) при заміні $D_0 \rightarrow D$.

На рис. 1 зображено згідно (16), (17) профілі концентрації атомів сірки у приповерхневому шарі плівок PbS р-типу,

($\sim 10^{-8}$ см) різке скупчення атомів Pb, а у більш глибокому шарі товщиною $\sim 10^{-7}$ см – зменшення відносної концентрації Pb.

Отримані в даній роботі результати справедливі лише на початковій стадії, коли

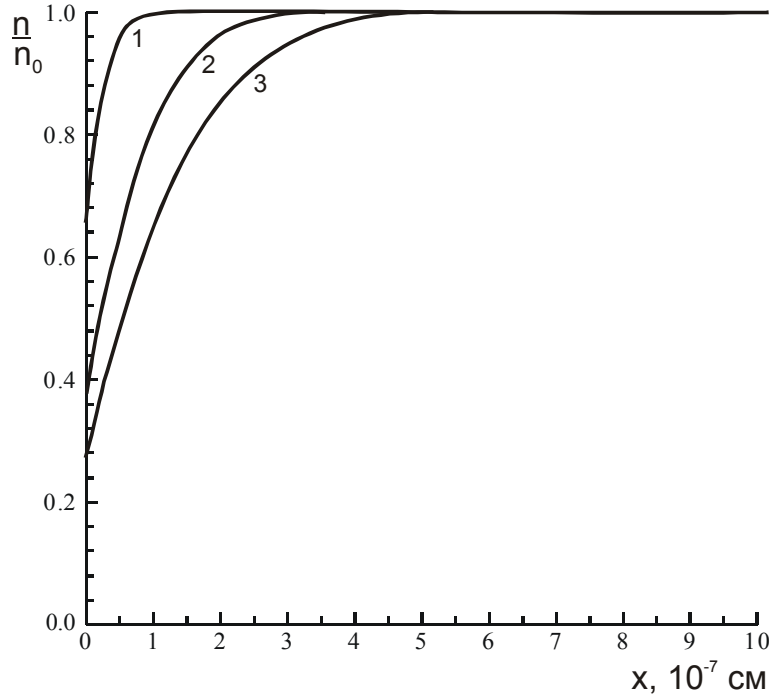


Рис. 1. Залежність відносної концентрації сірки $n(x, t)/n_0$ у приповерхневому шарі плівки PbS у вакуумі протягом часу $t=0,2$ с (1); 2 с (2); 5 с (3).

помічених у вакуум при температурі $T=610$ К (коефіцієнт дифузії сірки $D_0 = 4,56 \cdot 10^{-5} \exp(-\varepsilon_0/kT)$ см²/с, $\varepsilon_0=1,22$ еВ [6], $\ell=5,935$ Å [7], $v \approx D_0/\ell^2 = 1,1$ с⁻¹) при витримці у вакуумі протягом невеликих проміжків часу, коли можна вважати, що v не залежить від n . Видно, що збіднення сіркою приповерхневого шару плівки PbS є істотним і важливим при формуванні її фізико-хімічних властивостей.

Відносну зміну концентрації атомів свинцю при тих же умовах показано на рис. 2, згідно (23), де прийнято, що $(n_0/n_{10})=1$, коефіцієнт дифузії свинцю $D = 2,6 \cdot 10^{-5} \exp(-\varepsilon/kT)$ см²/с, $\varepsilon=1,35$ еВ [6], $D' \approx D$. На відміну від розподілу сірки маємо у досить вузькому шарі біля поверхні

переважає випаровування халькогену. В подальшому із збідненням поверхні халькогеном і збагаченням свинцем частота випаровування халькогену v сильно зменшується, оскільки відбувається перебудова ґратки і енергія зв'язку халькогену зростає. Потоки випаровування обох компонентів плівки стають сумірними і стабілізуються. З цього моменту припиняється зміна стехіометричного складу і досягається квазістаціонарний стан з граничним значенням товщини приповерхневого шару з порушеною на самій поверхні стехіометрією в бік надлишку металу. Опис становлення квазістаціонарного стану приповерхневого шару плівки вимагає врахування явної залежності $v(n)$ та ряду інших фізичних факторів, що виходить за межі даної статті.

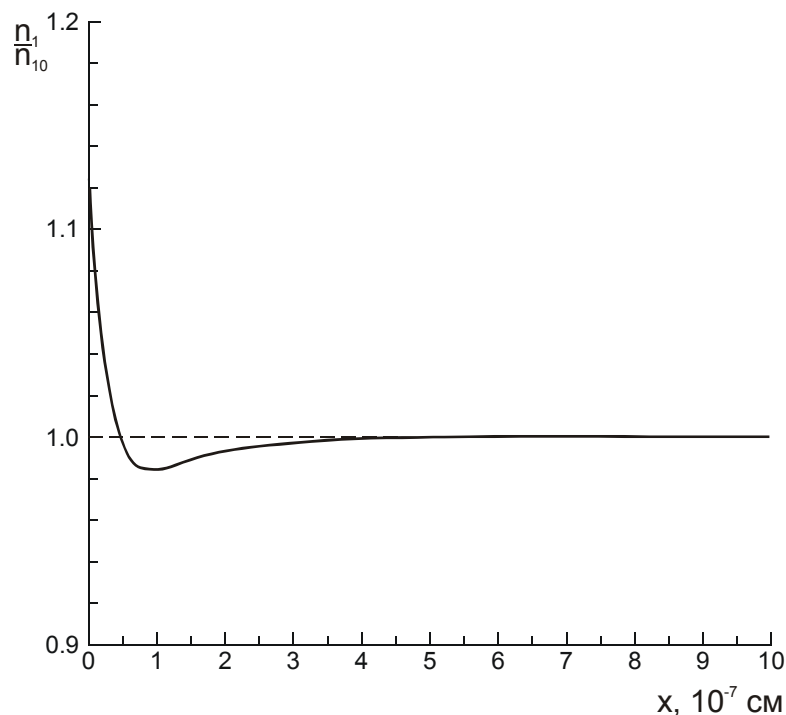


Рис. 2. Залежність відносної концентрації свинцю $n_1(x,t)/n_0$ у приповерхневому шарі плівки PbS у вакуумі протягом часу $t=5$ с.

Зміна стехіометричного складу приповерхневого шару плівки у вакуумі має своїм наслідком зміну типу провідності цього шару, що спостерігалось експериментально для плівок р-PbS [1]. Збіднення приповерхневого шару плівки сіркою і зростання на поверхні відносної концентрації свинцю призводить за досить короткий проміжок часу до появи на поверхні області n-типу провідності. Протягом достатньо тривалого

ізотермічного вакуумного відпалу плівки і утворення біля поверхні градієнта концентрації вакансій сірки V_S^+ і електронів відбувається дифузійне поширення n-області від поверхні плівки до підкладки і виникає двошарова р-n-структура [1,2], параметри якої можна змінювати також за допомогою зовнішніх постійних електричного та магнітного полів [8].

- [1] В.Н. Левченко, Л.Н. Постнова. *Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства пленок сульфида свинца* // Изв. РАН. Неорганич. материалы, **32(9)**, сс. 1066-1068 (1996).
- [2] Д.М. Фрейк, Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський, Г.Д. Матеїк. *Профіль концентрації носіїв струму у тонких плівках PbS при ізотермічному відпалі* // УФЖ, **43(1)**, сс. 77-79 (1998).
- [3] В.Ф. Мастеров, С.И. Бондаревский, Ф.С. Насрединов, Н.П. Серегин, П.П. Серегин. *Антиструктурные дефекты в полупроводниках типа PbTe* // ФТП, **33(7)**, сс. 772-773 (1999).
- [4] А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. *Уравнения математической физики*. М.: Наука (1972).
- [5] А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И. Маричев. *Интегралы и ряды*. М.: Наука (1981).
- [6] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. М.: Наука (1968).
- [7] Д.М. Фрейк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Львов: Вища школа (1988).
- [8] Б.М. Рувінський, М.А. Рувінський. Вплив електричного і магнітного полів на процес ізотермічного відпалу у вакуумі тонких плівок PbS // *Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. Хімія*, **1**, сс. 85-93 (1998).

B.M. Ruvinskii, D.M. Freik, M.A. Ruvinskii, M.O. Galuschak

Modification of the near-surface layer of lead chalcogenides films in vacuo

*Physics-chemical institute at Vasyl Stefanyk Precarpathian University,
Shevchenko Str., 57, Ivano-Frankivsk, 76000*

The possibility of essential modification of the near-surface layer of lead chalcogenides films placed under high temperature in vacuo is theoretically shown, when the stoichiometric composition and type of conductivity of a layer changes with the intense of evaporation of chalcogen. The space-time distribution of chalcogenide's and lead's concentrations in the near-surface layer is investigated. The numerical calculations are fulfilled for a case of PbS films of p-type. The main results correspond to experimental data of a vacuum annealing of PbS films.