

УДК 621.315.592

Б.М. Рувінський

Профіль розподілу носіїв заряду в полікристалічних плівках PbS при відпалі з поглинанням кисню

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна.
E-mail: ruvinsky@pu.if.ua

Визначено просторово-часовий розподіл концентрації носіїв заряду при відпалі з участю кисню полікристалічних текстурованих плівок PbS n-типу. Встановлено можливість утворення двошарової p-n - структури внаслідок дифузії кисню. Результати розрахунку узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: плівки n-PbS, відпал, кисень, дифузія, профіль розподілу носіїв заряду.

Стаття постуила до редакції 24.02.2002; прийнята до друку 9.04.2002.

Полікристалічні плівки халькогенідів свинцю успішно використовуються у фотоприймачах інфрачервоного діапазону і в термоелектричних приладах [1,2]. У fotocутливих плівках халькогенідів свинцю межі кристалітів спеціально насичують киснем. Для плівок, що використовують у термоелектриці, це насичення є шкідливим. В процесі виготовлення та експлуатації плівки халькогенідів свинцю контактують з повітрям і поглинають кисень при відносно низьких температурах. В [3] було досліджено вплив відпалу в повітрі на електрофізичні властивості полікристалічних текстурованих плівок n-PbS і виявлено утворення двошарової p-n - структури. Припускалось, що на початковій стадії процесу кисень дифундує по межах кристалітів рівномірним фронтом на обмежену глибину. Метою даної роботи є розрахунок просторово-часового розподілу носіїв заряду по товщині плівки, порівняння з експериментом і оцінка коефіцієнту дифузії кисню.

Розглянемо модель, в якій для простоти вважатимемо, що до відпалу у повітрі тонка плівка сульфиду свинцю n-типу є однорідною і характеризується нестехіометричними дефектами типу V_{Pb}^- і V_S^+ з концентраціями n_1^0 і n_2^0 відповідно. Неоднорідність виникає лише в процесі відпалу і пов'язана із взаємодією плівки з киснем повітря. Для заданої температури відпалу у нелегованій плівці врахуємо лише наявність власних іонізованих дефектів [1]: вакансій свинцю і сірки (однозарядних) n_1 і n_2 та міжвузловинних атомів Pb_i^+ і S_i^0 з концентраціями N_1 і N_2 відповідно. Припускаємо, що вирішальну роль у формуванні профілю концентрації носіїв заряду відіграє дифузія іонів кисню O^- , яка відбувається в текстурованих плівках n-PbS на межі кристалітів майже рівномірно.

З умов локальної електронейтральності при абсорбції кисню

$$n + m + n_1 = p + n_2 + N_1 \quad (1)$$

і нестехіометричності ($n_1 = N_1 + n_1^0$ і $n_2 = N_2 + n_2^0$) маємо, що

$$n - p = n_2 - n_1^0 - m, \quad (2)$$

де m – концентрація кисню O^- . З урахуванням лінійного рекомбінаційного механізму для концентрації $m(x,t)$ будемо мати рівняння

$$\frac{\partial m}{\partial t} = D \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} - \alpha m, \quad (3)$$

де α – коефіцієнт лінійної рекомбінації, D – коефіцієнт дифузії іонів кисню. Початкові та крайові умови визначаються співвідношеннями

$$m(x,0)=0, \quad 0 < x < d, \quad (4)$$

$$m(0,t) = m_1, \quad m(d,t) = m_2, \quad t > 0. \quad (5)$$

Тут m_1 і m_2 – сталі величини, причому $m_2 > m_1$, $x=0$ відповідає межі підкладка-плівка, d – товщина плівки.

Навіть при обмеженні лише розглядом дифузії кисню внаслідок просторово-часової залежності $m(x,t)$ виникають також неоднорідності в розподілі різних власних дефектів в плівці, з яких ми врахуємо для плівки PbS n-типу неоднорідність концентрації n_2 вакансій сірки за допомогою рівняння

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = g - (\beta + \tilde{\alpha}m)n_2, \quad (6)$$

$$n_2(x,0) = n_{20},$$

де g – швидкість теплового утворення вакансій сірки; β і $\tilde{\alpha}$ – коефіцієнти рекомбінації ($\tilde{\alpha}$ пов'язано з рекомбінацією $V_S^+ + O^- \leftrightarrow O_S^0$); g , β , $\tilde{\alpha}$ і n_{20} вважаємо сталими. Точний розв'язок крайової задачі (3)-(5) має вигляд:

$$m(x, t) = \frac{1}{\text{sha}} \left[m_1 \cdot \text{sha} \left(1 - \frac{x}{d} \right) + m_2 \text{sha} \frac{x}{d} \right] + \sum_{s=1}^{\infty} B_s e^{-\gamma_s t} \sin \frac{\pi s}{d} x, \quad (7)$$

$$B_s = -\frac{2\pi s}{[a^2 + (\pi s)^2]} [m_1 - (-1)^s m_2], \quad \gamma_s = \alpha + \left(\frac{\pi s}{d} \right)^2 D, \quad a = \sqrt{\frac{\alpha}{D}} d. \quad (8)$$

Розв'язок рівняння (6) можна записати так:

$$n_2(x, t) = n_{20} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau(x, t')}\right) + g \int_0^t \exp\left(-\int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau(x, t'')}\right) dt', \quad (9)$$

$\tau^{-1}(x, t) = \beta + \tilde{\alpha} m(x, t)$,
де $m(x, t)$ визначається виразом (7). У другому члені в

(9) для достатньо великих значень t у підінтегральній функції використовуємо наближення:

$$\exp\left\{-\tilde{\alpha} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{B_s}{\gamma_s} e^{-\gamma_s t'} \sin \frac{\pi s}{d} x\right\} \approx 1 - \tilde{\alpha} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{B_s}{\gamma_s} e^{-\gamma_s t'} \sin \frac{\pi s}{d} x. \quad (11)$$

Тоді після інтегрування одержимо:

$$\begin{aligned} n_2(x, t) \approx n_{20} \exp\left\{-\delta(x)t - \tilde{\alpha} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{B_s}{\gamma_s} (1 - e^{-\gamma_s t}) \sin \frac{\pi s}{d} x\right\} + \\ + g \exp\left\{\tilde{\alpha} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{B_s}{\gamma_s} e^{-\gamma_s t} \sin \frac{\pi s}{d} x\right\} \left\{ \frac{1}{\delta(x)} (1 - e^{-\delta(x)t}) - \right. \\ \left. - \tilde{\alpha} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{B_s}{\gamma_s} \sin \frac{\pi s}{d} x \cdot \frac{1}{\delta(x) - \gamma_s} (e^{-\gamma_s t} - e^{-\delta(x)t}) \right\}, \quad (12) \end{aligned}$$

де

$$\delta(x) = \beta + \frac{1}{\text{sha}} \left[m_1 \text{sha} \left(1 - \frac{x}{d} \right) + m_2 \text{sha} \frac{x}{d} \right]. \quad (13)$$

У прийнятому наближенню просторово- часовий розподіл концентрації носіїв заряду

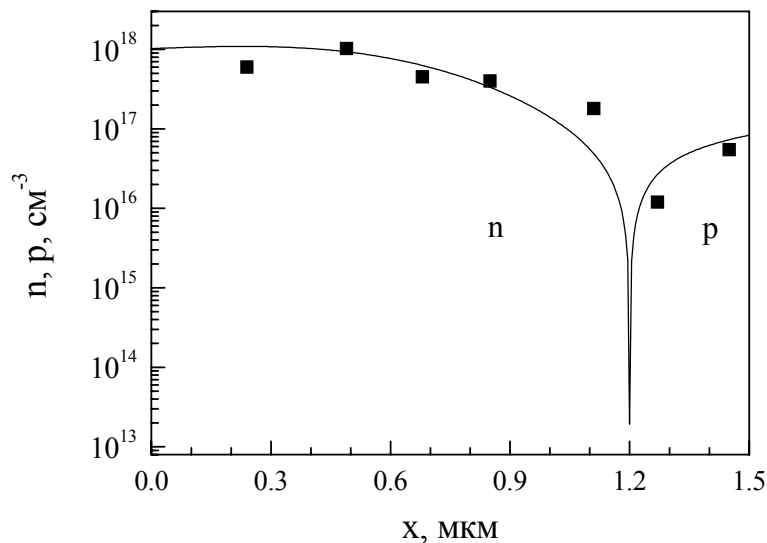


Рис. 1. Профіль розподілу концентрації носіїв заряду по товщині плівки n-PbS, відпаленої в повітрі при температурі 403 К протягом 1,5 год. (суцільна крива – розрахунок, ■ – експеримент [3]).

визначається формулою (2) з урахуванням (7), (8) і (12), (13).

При $t \geq 1,5$ год. можна обмежитись першим членом ряду з $s=1$ в (7) і (12). Аналіз отриманого просторово-часового розподілу концентрації носіїв заряду, згідно (2), (7), (8), (12) і (13), свідчить про принципову можливість утворення двошарової р-п – структури в полікристалічних плівках PbS n-типу, що вперше спостерігалось експериментально в [3]. Так, для характерних значень параметрів плівки (при абсорбції кисню протягом часу $t = 1,5$ год) $d = 1,5 \cdot 10^{-4}$ см, $n_{20} = 1,4 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, $n_1^0 = 4,3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$, $m_1 = 0,1 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, $m_2 = 0,8 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, $g = 5 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$, $\beta = 5 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$, $\alpha = 0,15 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $\bar{\alpha} = 1,56 \cdot 10^{-20}$ см 3 с $^{-1}$, $a = 2,24$, $\gamma_1 = 4,45 \cdot 10^{-4}$ с $^{-1}$ отримаємо криву розподілу концентрації носіїв заряду по товщині плівки, близьку до експериментальних результатів для полікристалічної плівки n-PbS, відпаленої в повітрі при температурі 403 К протягом 1,5 год.

(рис. 1). Напрямок зростання координати x на рис. 1 відповідає напрямку від межі плівка-підкладка до поверхні плівки. Експериментальні дані отримано методом вимірювання ефекту Холла при пошаровому травленні зразків. Відповідність теоретичних і експериментальних результатів дає змогу отримати з (8) оцінку коефіцієнта дифузії іонів кисню в плівці n-PbS:

$$D = \frac{\alpha d^2}{a^2} = 6,73 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}. \quad (14)$$

Можна вважати, що це значення коефіцієнта дифузії пов'язано з механізмом [4] дифузії кисню по межах кристалітів від поверхні текстурованої плівки до підкладки в умовах достатньої рівномірності фронту дифузії.

Б.М. Рувінський – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М. (1968).
- [2] Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые материалы на основе соединений A^{IV}B^{VI}*. Наука, М. (1975).
- [3] В.И. Левченко, Л.И. Постнова, В.В. Дикарева. Некоторые особенности абсорбции кислорода пленками сульфида свинца // *ФТП*, **28**(5), сс.861-866 (1994).
- [4] А.М. Гаськов, А.А. Гольденвейзер, И.А. Соколов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. Оже-электронный микроанализ окисленного поликристаллического слоя сульфида свинца // *ДАН СССР*, **269**(3), сс.607-609 (1983).

B.M. Ruvinskii

The Profile of the Carrier Distribution in Polycrystalline PbS Films under the Annealing with Oxygen Absorption

Vasyl Stefanyk Precarpathian University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000,
E-mail: ruvinsky@pu.if.ua

The space-time distribution of the carrier concentration in the polycrystalline textured PbS films of the n-type under the annealing with oxygen absorption was determined. A possibility of the formation of two-layer p-n structure because of oxygen diffusion was established. The results of calculation are in agreement with the experimental data.