

І.В. Калитчук

## Неоднорідності хімічного складу і електричних параметрів у тонких плівках сульфідів свинцю із участю кисню

*Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Досліджено хімічний склад плівок та його розподіл за товщиною при витримці плівок на повітрі. Вивчено кінетику і профілі ефективних та локальних значень електричних параметрів тонких плівок n-типу. Запропоновані моделі фізико-хімічних процесів взаємодії плівок із киснем, що пояснюють одержані експериментальні результати.

**Ключові слова:** сульфід свинцю, тонкі плівки, дефекти, гаряча стінка.

*Стаття постуила до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.08.2003.*

### I. Вступ

Халькогеніди свинцю знаходять широке застосування у напівпровідниковій техніці [1]. У формуванні властивостей тонких плівок значну роль відіграють дефектна підсистема матеріалу, яку істотно можна змінювати під дією зовнішніх факторів: теплові і електромагнітні поля, радіаційний вплив, взаємодія із атмосферними газами [2]. Незважаючи на ряд публікацій [3-5], присвячених вивченню взаємодії кисню із плівками сульфідів свинцю, на цей час ряд важливих питань ще залишаються нез'ясованими. Це, зокрема, стосується дослідження кінетики взаємодії плівок із киснем, профілю розподілу електричних параметрів, тощо. Такі дослідження, у значній мірі, можуть з'ясувати фізико-хімічні механізми процесів.

Метою даної роботи є детальне вивчення впливу атмосферного кисню на зміну електричних параметрів плівок сульфідів свинцю.

### II. Методика експерименту

Полікристалічні плівки вирощувалися із парової фази методом гарячої стінки [4]. Як підкладки використовували монокристалічний фторид барію орієнтації (111). Вибір технологічного методу одержання плівок і матеріалу підкладок був обумовлений прагненням забезпечити максимальний контроль процесу осадження й одержати необхідну текстуру за рахунок конкуренції епітаксійного і неепітаксійного механізмів росту.

Процес осадження здійснювався із використанням додаткового джерела сірки. Як

вихідні речовини використовувалися попередньо синтезований нелегований сульфід свинцю з контрольованою концентрацією власних стехіометричних дефектів і елементарна сірка. Керування типом провідності і концентрацією носіїв заряду здійснювалося шляхом регулювання потоку пари сірки. Підкладки перед осадженням плівок піддавалися звичайному передепітаксійному іонному травленню. Одержання полікристалічної структури плівок забезпечувалося шляхом відхилення від оптимальних умов епітаксійного росту в бік збільшення швидкості росту і зниження температури росту.

### III. Профіль елементного складу плівок

На рис. 1 подано профіль розподілу компонентів по товщині окисленого полікристалічного шару сульфідів свинцю [3]. Для аналізу Оже-електронних спектрів (ОЕС) використовували відношення інтенсивностей Оже-переходів  $I_S$  (148 eV, IMM)/ $I_{Pb}$  (90 eV, NOO) і  $I_O$  (514 eV, KLL)/ $I_{Pb}$  (90 eV, NOO). Отримані дані вказують на існування неоднорідності шару, в якому можна виділити чотири ділянки.

Верхня ділянка шару, включаючи його поверхню, складає 200 Å, він характеризується ОЕС, аналогічними ОЕС оксиду свинцю, в якому практично відсутні характерні піки сірки. У відповідності з Р-Т-х-діаграмою системи Pb-S-O, можна вважати, що перша ділянка шару являє собою оксид свинцю, що утворюється у процесі окислення сульфідів свинцю при температурі 870 K в атмосфері

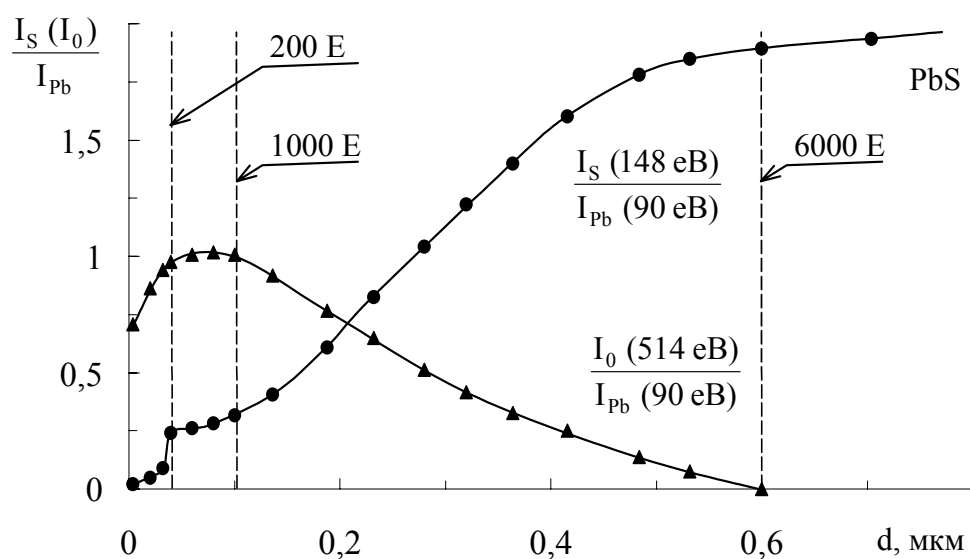


Рис. 1. Профіль розподілу компонентів по товщині окисленої плівки сульфіді свинцю.

кисню. Друга ділянка шару поширюється на глибину від 200 Å до 1000 Å; відношення інтенсивностей Оже-переходів в ОЕС  $I_S/I_{Pb}$  і  $I_O/I_{Pb}$  вздовж всієї цієї ділянки залишаються постійними. Привертають до себе увагу зміна енергій Оже-переходу свинцю з 90 на 86,5 eV. Незмінні концентрації компонентів вздовж всієї ділянки шару і помітна зміна енергії Оже-переходу свинцю можуть бути пов'язані з утворенням хімічної сполуки в системі Pb-S-O. Третя ділянка шару розміщена на глибині від 1000 до 6000 Å від поверхні. Вона характеризується безперервним збільшенням відношення інтенсивностей  $I_S/I_{Pb}$  і зменшенням  $I_O/I_{Pb}$  в ОЕС. Характерною рисою цієї ділянки шару є його помітна неоднорідність за складом, яка не виявлена на верхніх ділянках. Можна припустити, що третя ділянка окисленого полікристалічного шару сульфіді свинцю являє собою двофазну суміш PbO і PbS,

причому концентрація оксиду свинцю безперервно зменшується, а сульфіді свинцю збільшується по товщині шару від поверхні. На глибині понад 6000 Å починається четверта ділянка, ОЕС якої не відрізняється від ОЕС вихідного монокристалічного сульфіді свинцю.

Результати проведеного Оже-електронного мікроаналізу виявляють складну структуру окислених полікристалічних шарів сульфіді свинцю, в якій поряд з однорідними за складом ділянками PbO і PbO·PbSO<sub>4</sub> присутня значна за товщиною неоднорідна за складом двофазна область PbO + PbS.

#### IV. Кінетика взаємодії кисню із плівками

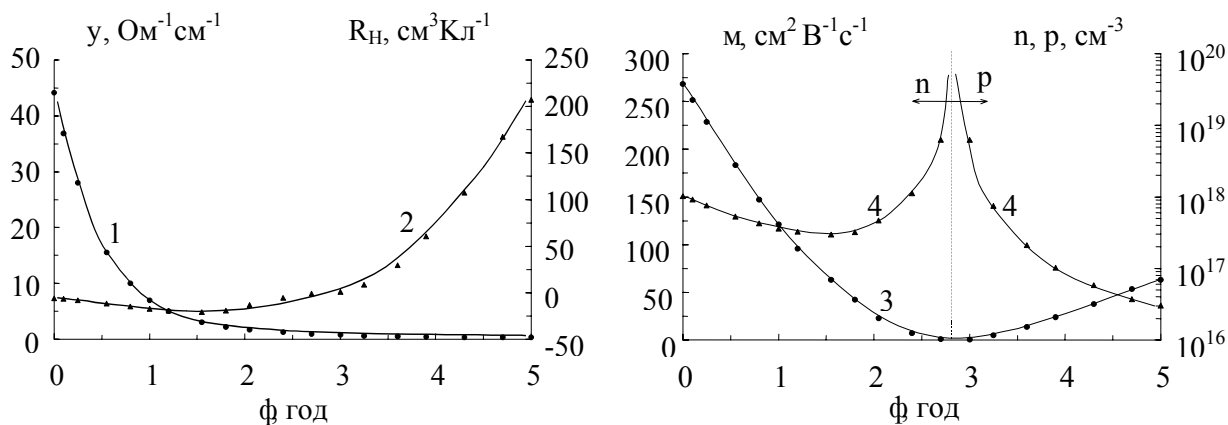


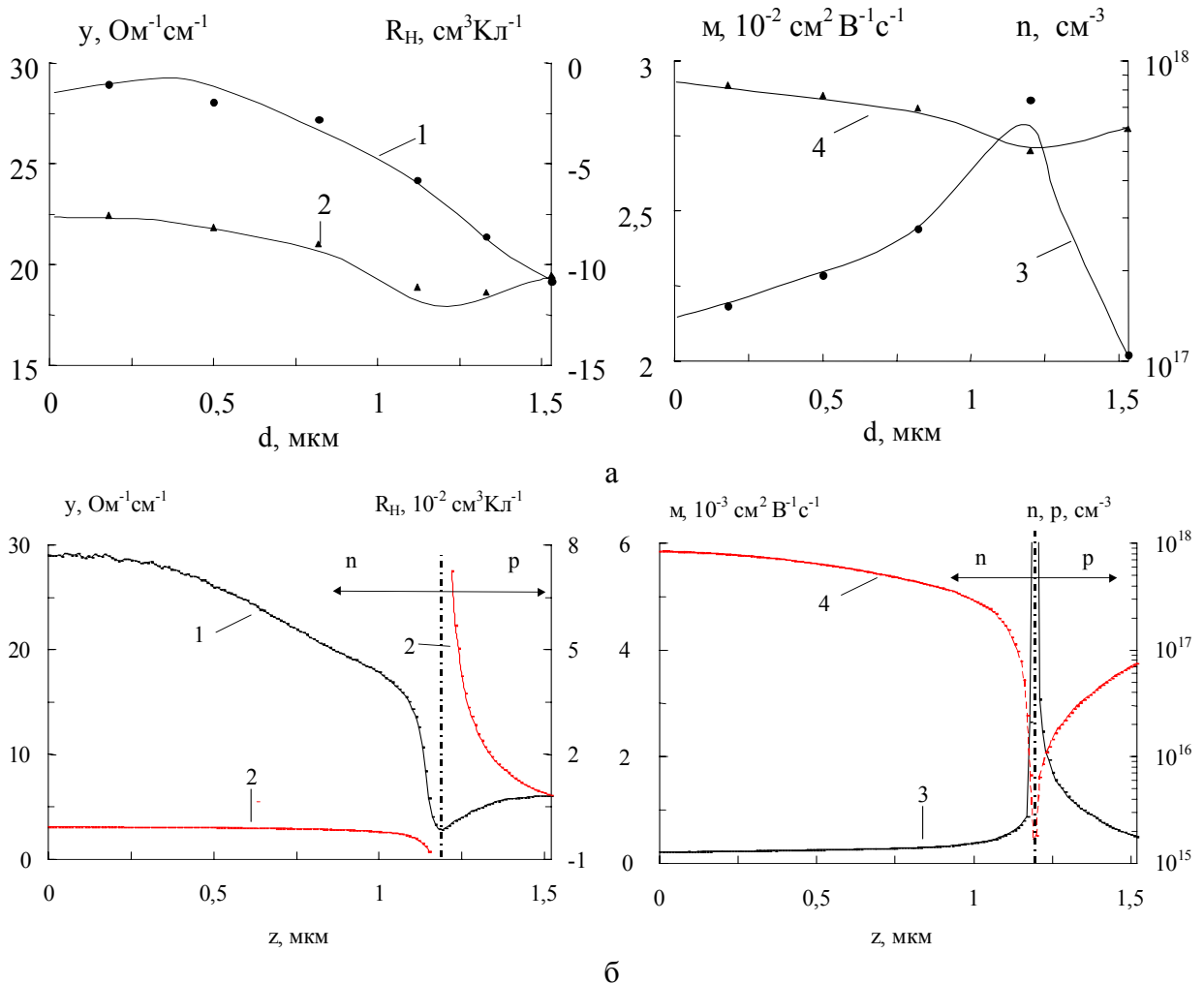
Рис. 2. Залежності питомої електропровідності ( $\sigma$  – 1), коефіцієнта Холла ( $R_H$  – 2), рухливості ( $\mu$  – 3) і концентрації ( $n(p)$  – 4) носіїв струму плівок від часу відпалу на повітрі при температурі 500 К [3].

Досліджено вплив відпалу на повітрі на питомий опір, холлівську концентрацію і холлівську рухливість носіїв заряду в полікристалічних плівках сульфїду свинцю n-типу провідності. Встановлено, що на початковій стадії взаємодії в результаті дифузії кисню вздовж границь кристалїтів утвориться двошарова p-n-структура.

На рис. 2 приведено типові залежності кінетичних параметрів отриманих у плівках від часу відпалу на повітрі при температурі 500 К.

Залежності, що спостерігаються, пояснюються утворенням у приповерхневій області і поширенням у глибину плівки в міру дифузії кисню по границях кристалїтів шару p-типу провідності. Вимірювана на холлівських контактах зразка напруга визначається в цьому випадку різнополярними напругами Холла шарів p- і n-типу провідності. Внесок цих напруг пропорційний їхній величині і провідності відповідних шарів [111]. У міру поширення p-шару в глибину плівки співвідношення товщин, а внаслідок цього і провідностей p- і n-шарів змінюється. У результаті внесок n-шару, що спочатку переважав, зменшується, а p-шару зростає. Екстремальна точка

на залежностях концентрації і рухливості носіїв заряду відповідає рівності внесків p- і n-шарів. При цьому результуюча напруга Холла  $U_H$  і коефіцієнт Холла  $R_H$  дорівнюють нулю, а холлівська концентрація носіїв заряду  $n = 1/eR_H$  (e – заряд електрона) прямує до нескінченності. Холлівська рухливість  $\mu_n = R_H \cdot \sigma$  при цьому також перетворюється в нуль. При подальшому розширенні p-шару його внесок у результуючу напругу Холла починає переважати. Це відповідає зміні ефективного типу провідності зразка, а також поступовому зменшенню холлівської концентрації і зростанню холлівської рухливості носіїв заряду. Залежність питомого опору зразка в точці інверсії ніяких особливостей не має. Вона визначається сумою провідностей шарів, що монотонно змінюються в міру дифузії кисню. При досягненні фронтом дифузії підкладки питомий опір, концентрація і рухливість носіїв заряду виходять на ділянку насичення. Подальший низькотемпературний відпал зразка на повітрі трохи змінює властивості плівки, але ці зміни уже не зв'язані з рухом фронту дифузії.



**Рис. 3.** Профілі розподілу ефективних (а) і локальних (б) значень питомої провідності ( $\sigma$ -1), коефіцієнта Холла ( $R_H$ -2), рухливості ( $\mu$ -3) і концентрації ( $n$ -4) носіїв заряду плівок PbS витриманих на повітрі ( $z = 0$  відповідає границі розділу підкладки-плівка).

## V. Вплив кисню на напрямлені неоднорідності електричних параметрів

Утворення в плівках сульфїду свинцю при взаємодїї з киснем шару р-типу провідності підтверджується результатами визначення профїлю концентрації носіїв заряду методом вимірювання ефекту Холла при пошаровому травленні (рис. 3б, -крива 4). Ефективні і локальні значення електричних параметрів плівок визначали згідно методики, яка описана у роботі [7]. Напряму росту координати  $z$  на рис. 3б відповідає напрямку від границі плівка-підкладка до поверхні плівки.

Отримані експериментальні результати виявляють, що в полікристалічних плівках сульфїду свинцю n-типу провідності на початковій стадії взаємодїї з киснем може утворюватися двошарова структура з специфічними фізичними властивостями. Достатньо впевнено можна стверджувати, що утворення цієї структури пов'язано з дифузїєю кисню вздовж границь кристалїтів від поверхні плівки до підкладки. Швидкістю об'ємної дифузїї при таких низьких температурах через її малість можна знехтувати. Спостережувані ефекти неможливо пояснити і дифузїєю кисню вздовж малокутових меж кристалїтів. Про це свідчать спеціально проведені нами дослідження на епітаксійних плівках з великим вмістом дефектів такого типу.

## VI. Висновки

1. Зроблено аналіз результатів Оже-електронного дослідження профїлю розподїлу компонентів по товщині окисленої плівки сульфїду свинцю.
2. досліджено кінетику зміни електричних параметрів плівок n-PbS при відпалї на повітрі.
3. Визначено розподїл по товщині інтегральних і локальних значень електричних параметрів плівок n-PbS, витриманих на повітрі.
4. Встановлено, що при витримці на повітрі плівок n-PbS на її поверхні утворюється шар із р-типом провідності і, таким чином, формується n-p-структура.
5. запропонована фізико-хімічна модель взаємодїї плівок n-PbS із атмосферним киснем, яка ґрунтується на дифузїї іонів кисню по міжзеренних границях полікристалічного матеріалу.

Автор висловлює вдячність проф. **Фреїку Д.М.** за постановку задачі дослідження і надані консультації.

**Калитчук І.В.** – аспірант кафедри фізики твердого тіла.

- [1] Ю.И. Равич, В.А. Ефимова, В.А. Смирнова. *Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS*. Наука, М., 384 с. (1968).
- [2] Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів, М.О. Галушак, М.В. Пиц, Г.Д. Матеїк. *Кристалохїмія і термодинаміка дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ, 164 с. (1999).
- [3] А.М. Гаськов, А.А. Гольденвейзер, И.А. Соколов, В.П. Зломанов, А.В. Новоселові. Оже-електронный микроанализ окисленного поликристаллического слоя сульфида свинца. // *Кристаллография*, **269**(3), сс. 607-609 (1983).
- [4] В.И. Левченко, Л.И. Постнова, В.В. Дикарева. Некоторые особенности абсорбции кислорода пленками сульфида свинца // *ФТП*, **28**(5), сс. 861-866 (1994).
- [5] Рувінський Б.М. Профїль розподїлу носіїв заряду в полікристалічних плівках PbS при відпалї з поглинанням кисню // *Фїзика і хїмія твердого тіла*, **3**(2), сс. 265-267 (2002).
- [6] Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.И. Межиловская. *Физика и технология полупроводниковых пленок*. Вища школа, Львов 152 с (1988).
- [7] А.Д.Фреїк. Фїзика і інженерія атомних дефектів у тонких плівках халькогенїдів свинцю // *Фїзика і хїмія твердого тіла*, **4**(2), сс. 191-212 (2003).

I.V. Kalytchuk

## **Heterogeneity of Chemical Composition and Electrical Parameters on Lead Sulphide Thin Films with Oxygen**

*Physical-Chemical Institute of the 'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

The chemical composition of films and his distributing by thickness at self-control of tapes on air is explored. Kinetics and types of effective and local values of the n-type thin films electric parameters is trained. The models of physical and chemical processes of interaction of films with oxygen are offered, that the got experimental results are explained.