

ФІЗИКА

Б.М.Рувінський

ПРОСТОРОВО-ЧАСОВИЙ РОЗПОДІЛ КОМПОНЕНТІВ ПРИПОВЕРХНЕВОГО ШАРУ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ СВИНЦЮ ПРИ ВАКУУМНОМУ ВІДПАЛІ

Показано, що при поміщенні плівок халькогенідів свинцю у вакуум при підвищеній температурі внаслідок процесів випаровування і дифузії відбувається зміна стехіометричного складу і типу провідності приповерхневого шару. Визначено просторово-часовий розподіл компонентів плівки у приповерхневому шарі. Результати чисельних розрахунків, проведених для випадку плівок PbS р-типу, відповідають існуючим експериментальним даним

В роботі [1] було досліджено модифікацію приповерхневого шару плівок халькогенідів свинцю, поміщених у вакуум при підвищеній температурі, під час переважаючого інтенсивного випаровування халькогену (як більш легкої компоненти) на початковій стадії процесу відпаду. Було показано, що при цьому, завдяки дифузії, відбувається швидкий перерозподіл халькогену і свинцю у приповерхневому шарі плівок, де враховано також механізм дифузії атомів свинцю по вакансіях халькогену.

При достатньо тривалому вакуумному відпаді слід прийняти до уваги і процеси випаровування свинцю з поверхні плівки та їх змінний характер для халькогену і свинцю, які суттєво впливають на просторово-часовий розподіл концентрацій компонентів приповерхневого шару плівки. Розглянемо фізичну модель, яка дозволяє врахувати вказані ефекти і узагальнити результати роботи [1] шляхом вибору відповідних граничних умов.

Рівняння дифузії для концентрацій халькогену $n(x,t)$ і свинцю $n_1(x,t)$ мають такий вигляд:

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_1(x,t)}{\partial t} &= -\frac{\partial J_1(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_1(x,t)}{\partial x} + D' \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} \right) = \\ &= D \frac{\partial^2 n_1(x,t)}{\partial x^2} + D' \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (2)$$

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 додатковий механізм дифузії атомів свинцю по вакансіях халькогену. Функція $n(x, t)$, яка входить в (2), визначається з рівняння (1). 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. Процеси випаровування відбуваються на межі поверхні зразка з вакуумом ($x = 0$) від вузького поверхневого шару ($x > 0$) товщиною l і характеризуються частотами, залежними, взагалі кажучи, від часу і концентрації компонентів плівки на поверхні внаслідок можливої перебудови ґратки у приповерхневому шарі і зміни енергії зв'язку атомів з поверхнею при достатньо великих проміжках часу відпаду. Відповідні частоти покладемо рівними $v_0 - \frac{j_0(t)}{ln(0, t)}$ для атомів

халькогену і $v_1 - \frac{j_1(t)}{ln_1(0, t)}$ для атомів свинцю, де $v_{0,1}$ та $j_{0,1}(t)$ – деякі характерні сталі та певні функції. Прийнемо такі крайові умови для рівнянь (1) і (2):

$$\frac{\partial n}{\partial x}(0, t) - \frac{ln(0, t)}{D_0} \left(v_0 - \frac{j_0(t)}{ln(0, t)} \right) = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial x}(0, t) - \frac{ln_1(0, t)}{D} \left(v_1 - \frac{j_1(t)}{ln_1(0, t)} \right) + \frac{D'}{D} \frac{\partial n}{\partial x}(0, t) = 0. \quad (4)$$

Останній доданок в (4) пов'язаний з механізмом дифузії атомів Pb по вакансіях халькогену.

За допомогою методу функцій Гріна [2] знайдемо точні розв'язки крайових задач (1), (3) і (2), (4):

$$n(x, t) = n_0 \left\{ 1 - \frac{h}{\sqrt{\pi D_0 t}} \int_0^{\xi} d\xi \int_0^{\eta} \exp \left[-\frac{(x + \xi + \eta)^2}{4D_0 t} - h\eta \right] d\eta \right\} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_0}} \int_0^t \frac{j_0(t') dt'}{(t-t')^{1/2}} \left\{ \exp \left[-\frac{x^2}{4D_0(t-t')} \right] - h \int_0^{\eta} \exp \left[-\frac{(x + \eta)^2}{4D_0(t-t')} - h\eta \right] d\eta \right\}. \quad (5)$$

$$n_1(x, t) = n_{10} \left\{ 1 - \frac{h_1}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^{\xi} d\xi \int_0^{\eta} \exp \left[-\frac{(x + \xi + \eta)^2}{4D t} - h_1 \eta \right] d\eta \right\} + \frac{1}{\sqrt{\pi D}} \int_0^t \left[D' \frac{\partial n}{\partial x}(0, t') + j_1(t') \right] \frac{dt'}{(t-t')^{1/2}} \left\{ \exp \left[-\frac{x^2}{4D(t-t')} \right] - \right.$$

$$\begin{aligned}
 & - h_1 \int_0^x \exp \left[-\frac{(x+\eta)^2}{4D(t-t')} - h_1 \eta \right] d\eta \left\} + \frac{D'}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{1/2}} \times \right. \\
 & \left. \int_0^x \frac{\partial^2 n(\xi, t')}{\partial \xi^2} \left\{ \exp \left[-\frac{(x-\xi)^2}{4D(t-t')} \right] + \exp \left[-\frac{(x+\xi)^2}{4D(t-t')} \right] - 2h_1 \times \right. \right. \\
 & \left. \left. \int_0^\xi \exp \left[-\frac{(x+\xi+\eta)^2}{4D(t-t')} - h_1 \eta \right] d\eta \right\} d\xi, \quad (6)
 \end{aligned}$$

де $h = (v_0/D_0, h_1 = (v_1/D) \quad (7)$

Зауважимо, що в роботі [1], де було досліджено лише початкову стадію процесу відпалу, в (3) було прийнято, що $J_0 \equiv 0$, а в (4) – $v_1 = 0$ і $j_1(t) \equiv 0$, оскільки взагалі припускалось збереження числа атомів Рв у фазку (відбувався лише їх перерозподіл у приповерхневому шарі при інтенсивному випаровуванні халькогену). Розглядаючи тепер достатньо великі проміжки часу, будемо вважати $J_0(t)$ і $j_1(t)$ сталими величинами $j_0 \neq 0$ і $j_1 \neq 0$. При сталому J_0 інтеграли в (5) обчислюються точно, і ми маємо просторово-часовий розподіл атомів халькогену у приповерхневому шарі плівки:

$$\frac{n(x,t)}{n_0} = f(x,t, D_0, J_0, h), \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
 f(x,t, D_0, J_0, h) = & \exp(hx + h^2 D_0 t) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} + h\sqrt{D_0 t} \right) + \\
 & + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) + \frac{J_0}{n_0 D_0 h} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) - \exp(hx + h^2 D_0 t) \times \right. \\
 & \left. \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} + h\sqrt{D_0 t} \right) \right], \quad (9)
 \end{aligned}$$

де $\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$ – інтеграл імовірності, $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$.

З (1) випливає, що

$$\frac{\partial^2 n(\xi, t')}{\partial \xi^2} = \frac{1}{D_0} \frac{\partial n(\xi, t')}{\partial t'} \quad (10)$$

Якщо, як звичайно в PbS [2], коефіцієнт дифузії свинцю D є значно менший за коефіцієнт дифузії халькогену D_0 , T_0 дифузійна довжина халькогену є набагато більшою, ніж для свинцю, і функцію

$\frac{\partial^2 n(\xi, t')}{\partial \xi^2}$ (або $\frac{1}{D_0} \frac{\partial n(\xi, t')}{\partial t'}$) можна вважати в (6) повільнішою при зміні

за суму експонент в останньому інтегралі. Тому в (6) можна покласти, що

$$\frac{\partial^2 n(\xi, t')}{\partial \xi^2} \approx \frac{\partial^2 n(x, t')}{\partial x^2} \quad (11)$$

Після підстановки (10), (11) в (6) і інтегрування при сталому $j_1 \gg D' \frac{\partial n}{\partial x}$ (для достатньо великих проміжків часу відпалу) знайдемо просторово-часовий розподіл атомів свинцю:

$$\frac{n_1(x, t)}{n_{10}} = f(x, t, D, j_1, h_1) + \frac{D' n_0}{D_0 n_{10}} [f(x, t, D_0, j_0, h) - 1] - \frac{D' n_0}{D_0 n_{10}} \int_0^t \frac{\partial f(x, t', D_0, j_0, h)}{\partial t'} \exp[h_1 x + h_1^2 D(t - t')] \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D(t-t')}} + h_1 \sqrt{(t-t')} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D(t-t')}} \right) dt' \quad (12)$$

де функція $f(x, t, D, j_1, h_1)$ визначається формулою (9) при зміні: $D_0 \rightarrow D$, $j_0 \rightarrow j_1$, $h \rightarrow h_1$. Оцінка останнього інтеграла в (12) свідчить, що його величиною можна знехтувати на відстанях $x \ll (2D_0 t)^{1/2}$, де $D_0 \gg D$.

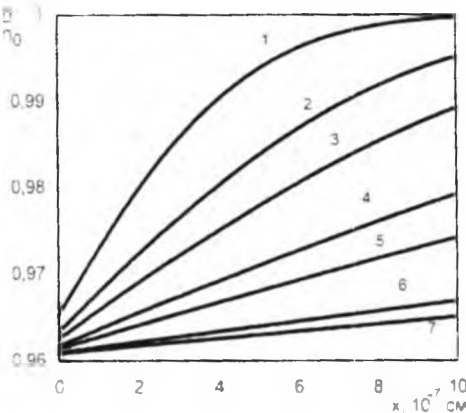


Рис. 1 Залежність відносної концентрації сірки $n(x, t) / n_0$ в приповерхневому шарі плівки PbS у вакуумі протягом часу $t = 20$ с: (1): 60с (2): 120с (3): 360с (4): 720с (5): 3600с (6): 7200с (7): 7200с

Враховуючи, що при випаровуванні з приповерхневого шару товщиною h суттєве значення мають дифузійні процеси, покладемо, що

$$v_1 \approx D_0 / l^2, \quad v_2 \approx D / l^2 \quad (13)$$

Тоді з (7) будемо мати:

$$h \approx h_1 \approx l^{-1} \quad (14)$$

На рис.1 зображено згідно (8), (9) і (14) профілі концентрації атомів сірки у приповерхневому шарі плівки PbS р-типу, поміщених у вакуум при температурі $T=610\text{K}$ (коефіцієнт дифузії сірки $D_{\text{S}} = 4.56 \cdot 10^{-7} \exp(-\varepsilon_0/kT)$ $\text{см}^2/\text{с}$, $\varepsilon_0 = 1.22$ eV [3], $l = 5.935 \text{ \AA}$ [4], $j_{\text{S}} = 2j_{\text{S}_2} = 1.2 \cdot 10^{13}$ $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ [3,5]) при витримці у вакуумі протягом різних проміжків часу. Видно, що відбувається збіднення сіркою приповерхневого шару плівки PbS, причому форма профілів істотно змінюється з часом відпалу.

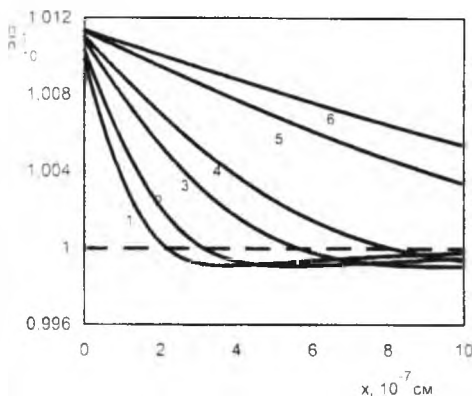


Рис. 2 Залежність відносної концентрації свинцю $n_1(x,t)/n_0$ у приповерхневому шарі плівки PbS у вакуумі протягом часу $t=60\text{с}$ (1); 120с (2), 360с (3); 720с (4); 3600с (5); 7200с (6)

Відносну зміну концентрації атомів свинцю при тих же умовах показано на рис.2, згідно наближеної формули

$$\frac{n_1(x,t)}{n_{10}} \approx f(x,t,D,j_1,h_1) + \frac{D'}{D_0} \frac{n_0}{n_{10}} [f(x,t,D_0,j_0,h) - 1] \quad (15)$$

яка випливає з (12) при $x \ll 2.4 \cdot 10^{-6}$ см (коефіцієнт дифузії свинцю $D = 2.6 \cdot 10^{-4} \exp(-\varepsilon/kT)$ $\text{см}^2/\text{с}$, $\varepsilon = 1.35$ eV [3], $D' = D \cdot n_0/n_{10} = 1$, $h = h_1 = l^{-1}$, $j_1 = 0.61 \cdot 10^{14}$ $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ [5]). На відміну від розподілу сірки маємо безпосередньо біля поверхні скупчення атомів Pb, а у більш глибокому шарі – зменшення відносної концентрації Pb. Із збільшенням часу відпалу спадає різкість скупчення біля поверхні, а саме скупчення і зменшення концентрації атомів Pb поширюється від поверхні у більш глибокий шар плівки. З'ясована зміна стехіометричного складу приповерхневого шару плівки має своїм наслідком зміну типу провідності поверхні плівки р-PbS, що спостерігалось експериментально в роботі [6], де відзначалось збіднення приповерхневого шару плівки

сіркою і зростання на поверхні відносної концентрації свинцю, що призводить до появи на поверхні області n-типу провідності.

It is shown that the changes of the stoichiometric composition and type of conductivity of the near-surface layer of lead chalcogenides films placed under high temperature in vacuo occur owing to the evaporation and diffusion process. The space-time distribution of film's components in the near-surface layer is determined. The results of numerical calculations, fulfilled for a case of PbS films of p-type, correspond to existent experimental data.

1. Рувінський Б.М., Фрейк Д.М., Рувінський М.А. Вплив випаровування у вакуумі на приповерхневий шар плівок халькогенідів свинцю // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2. – №2. – С. 241-246.
2. Арсенин В.Я. Методы математической физики. – М.: Наука. 1984. – 384 с
3. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца: PbTe, PbSe, PbS. – М.: Наука. 1968. – 384 с.
4. Фрейк Д.М., Галушак М.А. Физика и технология полупроводниковых пленок. – Львов: Вища школа. 1988. – 152 с.
5. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. Пер. с англ. – Т.1. – М.: Сов. радио. 1977. – 662 с.
6. Левченко В.Н., Постнова Л.Н. Влияние вакуумного отжига на электрофизические свойства пленок сульфида свинца // Изв. РАН. Неорган. материалы. – 1996. – Т.32. – №9. – С.1066-106

В.В. Прокопів

МОДЕЛЬ КВАЗІХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ УТВОРЕННЯ ВЛАСНИХ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ТЕЛУРИДУ ОЛОВА

Запропонована модель квазіхімічних реакцій утворення власних атомних дефектів у кристалах телуриду олова у припущенні існування двозарядних дефектів на Шотткі. На основі розробленої моделі знайдено залежності концентрації дефектів і дірок від температури та парціального тиску пари телуру при реалізації об'ємно-температурного відпалу

Вступ

В нелегованому телуриді олова тип і концентрація вільних носіїв заряду зумовлені власними точковими дефектами кристалічної ґратки, вакансіями металу і халькогену та міжвузловими атомами [1]. Ступінь відхилення від стехіометрії визначається умовами вирощування та обробки матеріалу (температура, тиск, склад пари). Характерною особливістю телуриду олова є те, що він зберігає р-тип провідності у матеріалах, збагачених як металом, так і халькогеном. На цей час відсутня єдина думка про переважаючий вид і зарядовий стан дефектів, які визначають відхилення від стехіометрії в телуриді олова.