

©1994 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ПЛЕНКАХ СУЛЬФИДА СВИНЦА

В.И.Левченко, Л.И.Постнова, В.В.Дикарева

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Беларуси,
220072, Минск, Беларусь
(Получена 12 января 1994 г. Принята к печати 14 апреля 1994 г.)

Методом исследования кинетики изменения коэффициента Холла и холловской подвижности в процессе изотермического отжига на воздухе изучена диффузия кислорода по границам кристаллитов в поликристаллических текстурированных пленках сульфида свинца при различных температурах. Предложена неразрушающая методика определения энергии активации диффузии кислорода по температурной зависимости времени инверсии типа проводимости образца. Обсуждены необходимые условия и перспективы применения предложенной методики.

Введение

Поликристаллические пленки халькогенидов свинца находят применение в фотоприемниках инфракрасного диапазона [1] и термоэлектрических измерительных преобразователях [2]. Давно известно [3], что кислород оказывает сильное влияние на свойства этих пленок. Специальная обработка в атмосфере кислорода используется в технологии фоторезисторов на основе халькогенидов свинца для повышения их чувствительности [4]. Известно также, что диффузия кислорода в значительной мере определяет радиационную деградацию параметров фоторезисторов [5,6]. Вместе с тем, за исключением приблизительных оценок [4], в литературе отсутствуют сведения о параметрах диффузии кислорода в поликристаллических пленках халькогенидов свинца. Причиной этого, вероятно, является сложность экспериментального определения коэффициента диффузии кислорода в тонких поликристаллических пленках классическими методами [7].

В настоящей статье предлагается метод определения энергии активации диффузии кислорода по границам кристаллитов поликристаллических пленок халькогенидов свинца. Метод основан на измерении

зависимостей коэффициента Холла от времени изотермического отжига на воздухе при нескольких температурах отжига. Необходимыми условиями применимости предлагаемого метода является формирование в процессе взаимодействия пленки с кислородом двухслойной $p-n$ -структуры и возможность удаления абсорбированного пленкой кислорода после проведения ряда процессов отжига. Для выполнения первого из указанных условий необходимо, чтобы фронт диффузии кислорода по границам кристаллитов был достаточно равномерным. В относительно широком диапазоне температур это требование, как показали наши исследования на сульфиде свинца, выполняется в сильно текстурированных пленках. Есть основание считать [8], что при низких температурах, вследствие крутого спада диффузионного профиля при малых коэффициентах диффузии [7], это выполняется и в классических пленках, применяемых в поликристаллических фоторезисторах. Выполнение второго условия в нелегированных поликристаллических пленках может быть легко обеспечено отжигом пленки в вакууме. В случае сульфида свинца для этого достаточно двух часов отжига при температуре 400 °С.

1. Эксперимент

Образцы текстурированных пленок сульфида свинца для демонстрации возможностей предлагаемого метода выращивались на монокристаллическом фториде бария ориентации (111) методом осаждения из молекулярных пучков пара, применяемым обычно для выращивания эпитаксиальных пленок. Путем отклонения параметров технологического процесса выращивания от оптимальных в сторону увеличения скорости и снижения температуры роста обеспечивались условия конкуренции эпитаксиального и неэпитаксиального механизмов кристаллизации. В результате, как показали проведенные рентгеновские структурные исследования, получались поликристаллические пленки PbS с сильной преимущественной ориентацией кристаллитов (111) и (100) в направлении нормали к поверхности пленки. Экспериментальные исследования проводились на пленках n -типа проводимости с концентрацией носителей заряда ($5 \cdot 10^{17} \div 10^{18}$) см^{-3} и подвижностью 250–320 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Требуемые тип проводимости и концентрация собственных стехиометрических дефектов обеспечивались регулированием интенсивности пучка серы.

Специфика метода требовала проведения большого числа измерений на одном холловском образце. При этом каждое измерение было сопряжено с довольно жесткими термическим, коррозионным и механическим воздействиями. Ввиду этого большое внимание было уделено конструкции и технологии изготовления образцов. Крестообразные образцы с пятью выводами для совмещенных измерений эффекта Холла и электропроводности изготавливались методом фотолитографии. Омические контакты и контактные площадки для быстрой установки образца в измерительное зондовое устройство были выполнены из вольфрама. Необходимые для этого вольфрамовые пленки осаждались методом ионно-плазменного распыления. Конфигурация контактных площадок задавалась маской из фоторезиста.

Холловские концентрация (n, p) и подвижность (μ_H) носителей заряда определялись по результатам совмещенных измерений коэффици-

ента Холла (R_H) и электропроводности (σ) по формулам: $n = 1/eR_H$, $\mu_H = R_H\sigma$. Измерения коэффициента Холла проводились методом постоянных электрического и магнитного полей на высокопроизводительной автоматизированной установке. На этой же установке в едином измерительном цикле четырехзондовым методом измерялась электропроводность. Установка обеспечивала исключение побочных гальвано- и термомагнитных эффектов путем усреднения результатов измерения напряжения Холла при различных направлениях тока и магнитного поля [9]. Для уменьшения случайных ошибок дополнительно проводилось усреднение результатов пяти отдельных измерений.

Кинетика изменения параметров пленки при поглощении кислорода исследовалась методом циклического отжига холловского образца на воздухе в изотермических условиях. После каждого цикла образец охлаждался до комнатной температуры и производились измерения эффекта Холла и электропроводности. Перед проведением серии измерений, соответствующей другой температуре отжига, производилось удаление ранее поглощенного кислорода путем отжига в вакууме при 400 °С.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана кинетика изменения удельного сопротивления, холловской концентрации и холловской подвижности носителей заряда в типичной пленке сульфида свинца при различных температурах отжига на воздухе. Как видно, соответствующие разным температурам отжига кинетические кривые однотипны. Все зависимости холловской концентрации и холловской подвижности при некотором характерном времени отжига t_0 имеют экстремум. В этой же точке изменяется тип проводимости образца. При увеличении температуры отжига наблюдается закономерное уменьшение t_0 . Кинетическая зависимость удельного сопротивления экстремальных точек не имеет. При увеличении температуры отжига изменяется лишь значение времени, соответствующее выходу кривых на участок насыщения.

Все характерные особенности наблюдаемых зависимостей можно объяснить образованием в приповерхностной области и распространением в глубь пленки по мере диффузии кислорода по границам кристаллитов слоя p -типа проводимости. При этом образец становится макроскопически неоднородным по толщине. Для описания его гальваномагнитных свойств может быть использована теория двухслойных структур [10,7]. Согласно этой теории, эффективное значение коэффициента Холла пленки определяется выражением

$$R_H = d \frac{\int_0^d R_H(z) \sigma^2(z) dz}{\left[\int_0^d \sigma(z) dz \right]^2}, \quad (1)$$

где $R_H(z)$, $\sigma(z)$ — функции распределения по толщине пленки коэффициента Холла и электропроводности, d — толщина пленки (рис. 2, вставка).

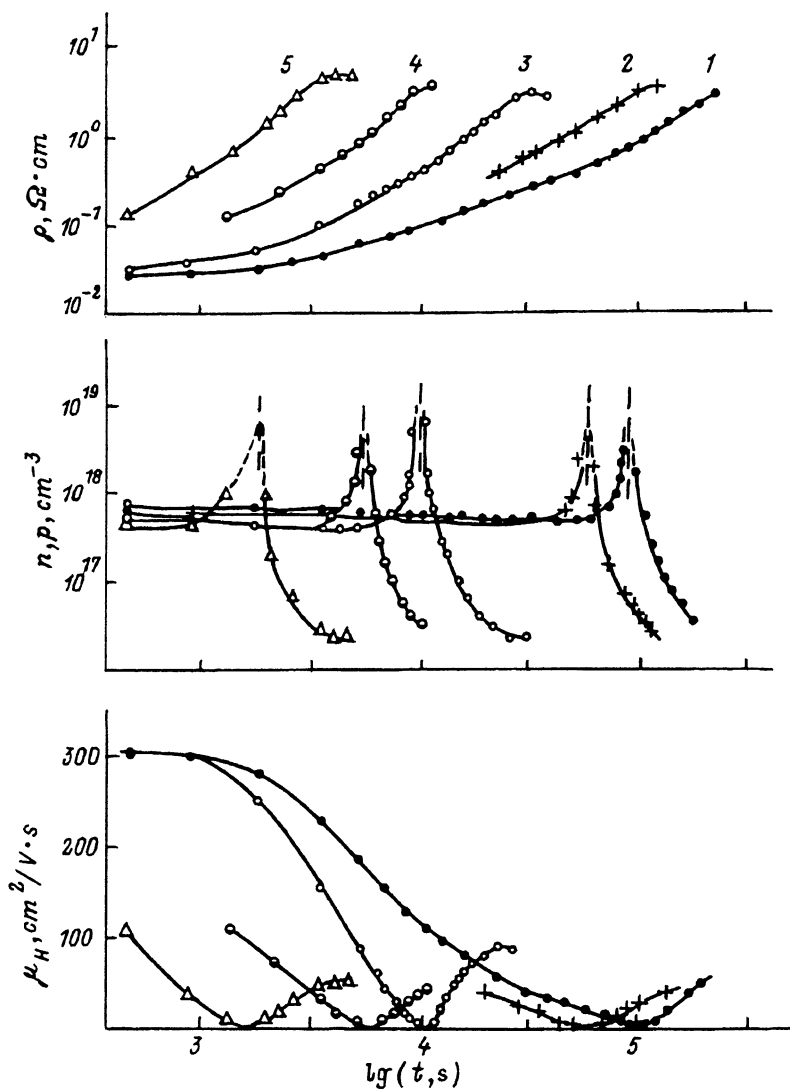


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления (ρ), концентрации (n) и подвижности (μ_H) носителей заряда от времени отжига на воздухе при температурах, °С: 1 — 130, 2 — 140, 3 — 150, 4 — 180, 5 — 200.

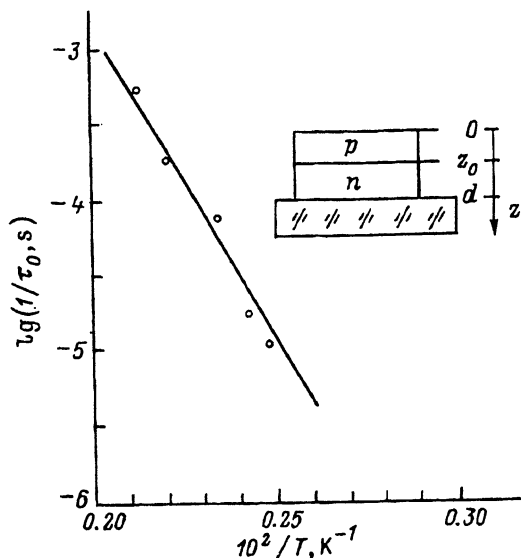


Рис. 2. Температурная зависимость времени отжига, соответствующего инверсии типа проводимости. На вставке — схема образца.

Уравнение (1) показывает, что слои пленки дают вклад в R_H , пропорциональный их коэффициентам Холла и электропроводности. При этом знак этого вклада различен в зависимости от знака $R_H(z)$. При распространении p -слоя в глубь пленки его вклад в R_H растет, а при распространении n -слоя — падает. При некотором положении границы слоев z_0 R_H обращается в нуль. Легко показать, что это происходит при выполнении условия

$$\int_0^{z_0} R_H(z)\sigma^2(z)dz = \int_{z_0}^d R_H(z)\sigma^2(z)dz.$$

При этом $\mu_H = 0$, а $n \rightarrow \infty$, что и наблюдается в экспериментальных зависимостях (рис.1).

Таким образом, t_0 на кинетических кривых представляет собой время, соответствующее определенному положению z_0 фронта диффузии кислорода. Уменьшение t_0 при увеличении температуры отжига означает, что это положение достигается быстрее за счет увеличения коэффициента диффузии. Следовательно, температурная зависимость t_0 содержит информацию о температурной зависимости коэффициента диффузии кислорода.

Нет необходимости обосновывать то, хотя для этого и есть некоторые основания, что положение p - n -перехода z_0 и концентрация кислорода на поверхности пленки слабо зависят от температуры. Можно просто, предположив это, определить температурную зависимость коэффициента диффузии D и сравнить ее с теоретической. Хорошее соответствие будет свидетельствовать о справедливости сделанных предположений.

Известно [7], что коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры: $D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$. Обычно, если механизм диффузии не изменяется в исследуемом диапазоне температур, энергия активации диффузии ΔE постоянна [11]. Процесс диффузии из газовой фазы описывается моделью диффузии из постоянного источника.

Поскольку в точке инверсии знака коэффициента Холла фронт диффузии заведомо не достигает подложки при описании диффузионного профиля, соответствующего этому моменту времени, пленку можно считать полуограниченным телом. В этом случае концентрация кислорода на глубине z через время t с момента начала диффузии $c(z, t) = c_0 \operatorname{erfc} y$ (где c_0 — постоянная поверхностная концентрация кислорода, $y = z/2\sqrt{Dt}$, $\operatorname{erfc} y$ — функция дополнения интеграла вероятностей). Если справедливы сделанные выше предположения, то $c[z_0, t_0(T)]/c_0 = \operatorname{const}$ и, следовательно, $y_0 = z_0/2\sqrt{Dt_0(T)} \neq \operatorname{const}$ при всех T . Отсюда $1/t_0(T) = 4y_0 D(T)/z_0^2$. Таким образом, функция $1/t_0(T)$ с точностью до постоянного множителя описывает температурную зависимость коэффициента диффузии.

Зависимость $1/t_0 = f(1/T)$ для исследованной пленки сульфида свинца представлена на рис. 2. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию. Это подтверждает сделанные выше допущения и позволяет по тангенсу угла наклона прямой вычислить энергию активации диффузии кислорода по границам кристаллитов. Расчеты дают значение $\Delta E = 0.86 \text{ эВ}$.

Важным преимуществом предлагаемого метода является то, что в процессе измерений исследуемые образцы не разрушаются. Это позволяет производить исследования различных воздействий, например радиационных, на образце с предварительно изученными диффузионными параметрами. Достоинством метода является и то, что все измерения осуществляются на одном образце, при этом открывается возможность определения энергии активации диффузии даже в том случае, когда вследствие технологического разброса физических свойств трудно подобрать пленки с близкими параметрами. Более того, в этом случае можно выявить вклад невоспроизводимости кристаллической структуры в общую невоспроизводимость свойств образцов.

Очевидно, что лежащая в основе метода идея может быть использована для определения энергии активации диффузии кислорода, а также собственных стехиометрических дефектов по объему и маломуугловым границам в эпитаксиальных пленках халькогенидов свинца.

Список литературы

- [1] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. *Методы исследования полупроводников в применении к галькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS* (М., 1968).
- [2] Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, В.Н. Коломиец. *Пленочные термопреобразователи: физика и применение* (М., 1985).
- [3] Б.Т. Коломиец. Изв. АН СССР. Сер. физ., **16**, 70 (1952).
- [4] С.М. Рывкин. ЖТФ, **22**, 1930 (1952).
- [5] Ш.А. Атакулов, Ф.А. Зайцев, Ю.М. Матаршов, К.Э. Онаркулов, А.Е. Шавров. ФТП, **19**, 2088 (1985).
- [6] Ш.Б. Атакулов, И.М. Коханбаев. ФТП, **21**, 150 (1987).
- [7] Б.И. Болтакс. *Диффузия в полупроводниках* (М., 1961).
- [8] А.П. Анисимова, Т.Р. Глобус, Т.Г. Николаева, А.О. Олеск. ФТП, **21**, 37 (1987).
- [9] Е.В. Кучис. *Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования* (М., 1990).
- [10] R.L. Petritz. Phys Rev., **110**, 1251 (1958).
- [11] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. *Материаловедение полупроводников и металловедение* (М., 1973).