

©1994 г.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АБСОРБЦИИ КИСЛОРОДА ПЛЕНКАМИ СУЛЬФИДА СВИНЦА

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

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Беларуси, 220072, Минск, Беларусь
(Получена 19 ноября 1993 г. Принята к печати 9 декабря 1993 г.)

Исследовано влияние отжига на воздухе на удельное сопротивление, холловскую концентрацию и холловскую подвижность носителей заряда в поликристаллических текстурированных пленках сульфида свинца *n*-типа проводимости. Установлено, что на начальной стадии взаимодействия в результате диффузии кислорода по границам кристаллитов образуется двухслойная *p-n*-структура.

Введение

Поликристаллические пленки халькогенидов свинца с 50-х годов вызывают повышенный интерес в связи с их успешным применением в фотоприемниках инфракрасного диапазона [1,2]. Вследствие этого основные усилия исследователей были направлены на изучение фоточувствительных пленок. Экспериментальному исследованию таких пленок посвящено большое число работ. Разработана теория, хорошо описывающая их физические свойства [3-8]. Специфической особенностью фоточувствительных пленок халькогенидов свинца является то, что границы кристаллитов в них специально насыщены кислородом. Степень этого насыщения обычно достаточно высока. Во всяком случае в теоретических моделях предполагается, что кислород заполняет границы кристаллитов по всей глубине пленки [3].

В настоящее время, однако, интерес к пленкам халькогенидов свинца обусловлен не только возможностью их применения в фоторезисторах. Эти материалы перспективны также для изготовления измерительных термоэлектрических преобразователей. В термоэлектрических приборах специальное насыщение границ кристаллитов не только не требуется, но и вредно. Однако в процессе их изготовления и эксплуатации пленки халькогенидов свинца контактируют с воздухом и взаимодействуют с содержащимся в нем кислородом. Особенностью этого взаимодействия является то, что оно происходит при относительно низких температурах и сопряжено с поглощением пленкой небольшого количества кислорода. В этих условиях можно ожидать,

что в некоторых случаях на начальной стадии взаимодействия кислород диффундирует по границам кристаллитов равномерным фронтом на ограниченную глубину. При этом образуется характерная двухслойная структура. Двухслойные полупроводниковые структуры, как известно [9], обладают специфическими свойствами, которые необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов.

Цель настоящей работы — исследование возможности формирования двухслойных структур описанного выше типа в поликристаллических пленках сульфида свинца. Эта задача актуальна потому, что в литературе имеются сообщения о наблюдении в пленках PbS *n*-типа проводимости приповерхностного слоя *p*-типа не вполне понятной природы [10].

Необходимым условием получения изучаемых структур является достаточная равномерность фронта диффузии кислорода по границам кристаллитов. Мы предполагали, что с наибольшей вероятностью это условие может быть выполнено в случае одновременной преимущественной ориентации кристаллитов каких-нибудь двух кристаллографических ориентаций в направлении нормали к поверхности пленки. При этом границы кристаллитов образуются кристаллитами разной ориентации, что специфично для поликристаллических пленок в отличие от блочных, но являются однотипными. В силу этого можно ожидать, что диффузия кислорода по ним будет достаточно равномерной.

1. Эксперимент

Поликристаллические пленки сульфида свинца выращивались методом осаждения из молекулярных пучков пара, применяемым обычно для выращивания эпитаксиальных пленок. В качестве подложек использовался также применяемый в эпитаксиальной технологии монокристаллический фторид бария ориентации (111). Выбор технологического метода получения пленок и материала подложек был обусловлен стремлением обеспечить максимальную контролируемость процесса осаждения и получить требуемую текстуру за счет конкуренции эпитаксиального и неэпитаксиального механизмов роста.

Процесс осаждения осуществлялся по двухпучковой схеме. В качестве исходных веществ использовались предварительно синтезированный нелегированный сульфид свинца с контролируемой концентрацией собственных стехиометрических дефектов и элементарная сера. Управление типом проводимости и концентрацией носителей заряда осуществлялось путем регулирования потока пара серы. Подложки перед осаждением пленок подвергались обычному предэпитаксиальному ионному травлению. Получение поликристаллической структуры пленок обеспечивалось путем отклонения от оптимальных условий эпитаксиального роста в сторону увеличения скорости роста и снижения температуры роста.

Для оценки кристаллической структуры полученных пленок снимались рентгеновские дифрактограммы и кривые качания. Рентгеновские исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Определение концентрации и подвижности носителей заряда в пленках осуществлялось по результатам совмещенных измерений эффекта

Холла и электропроводности. Измерения эффекта Холла проводились методом постоянного магнитного поля и постоянного тока на автоматизированной установке, обеспечивающей подавление побочных гальвано- и термомагнитных эффектов путем усреднения результатов измерений при различных направлениях электрического и магнитного полей. Образцы для совмещенных измерений эффекта Холла и электропроводности изготавливались методом фотолитографии. В качестве омических контактов использовалась вольфрамовая пленка, напыленная методом ионно-плазменного распыления через маску из фоторезиста.

Профили распределения концентрации носителей заряда по толщине вычислялись по результатам измерения эффекта Холла при послойном травлении по методике [9,11]. Послойное травление образца осуществлялось химическим методом в травителе на основе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Химическая стойкость вольфрамовых контактов в указанном травителе позволила обойтись без специального маскирования образца. Толщина слоя сульфида свинца измерялась интерференционным методом на интерферометре МИИ-4. Кинетика изменения параметров пленок по мере поглощения кислорода исследовалась методом циклического отжига холловского образца в изотермических условиях на воздухе. После каждого цикла образец охлаждался до комнатной температуры и производились измерения эффекта Холла и электропроводности. Для оценки влияния структурного аспекта многократного термоциклирования на результаты измерений были проведены специальные исследования. Стремление к нулю величины изменения коэффициента Холла и удельного сопротивления при уменьшении длительности цикла изотермического отжига свидетельствовало о незначительном вкладе этого фактора.

2. Результаты и обсуждение

По описанной методике были выращены пленки сульфида свинца n -типа проводимости толщиной 1–2 мкм с концентрацией носителей заряда, регулируемой в диапазоне $3 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Подвижность электронов в пленках, не подвергнутых воздействию кислорода, составляла 180–250 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Рентгеновские исследования показали, что они являются поликристаллическими с сильной преимущественной ориентацией кристаллитов (111) и (100) в направлении нормали к поверхности пленки. Угловая разориентация кристаллитов (111) относительно нормали к поверхности составляла по результатам исследований кривых качания 0.2–0.3 град. Эта величина соответствует значениям, характерным для эпитаксиальных пленок сульфида свинца на фториде бария. Разориентация кристаллитов (100) была порядка 5–8 град, что типично для текстурированных пленок, выращенных на неориентирующихся подложках.

На рис. 1 приведена типичная зависимость удельного сопротивления, холловской концентрации и холловской подвижности носителей заряда в полученных пленках от времени отжига на воздухе при температуре 130 °С. Специфичный характер изменения концентрации и подвижности носителей заряда свидетельствует об образовании в процессе взаимодействия с кислородом двухслойной p - n -структуры. Ее

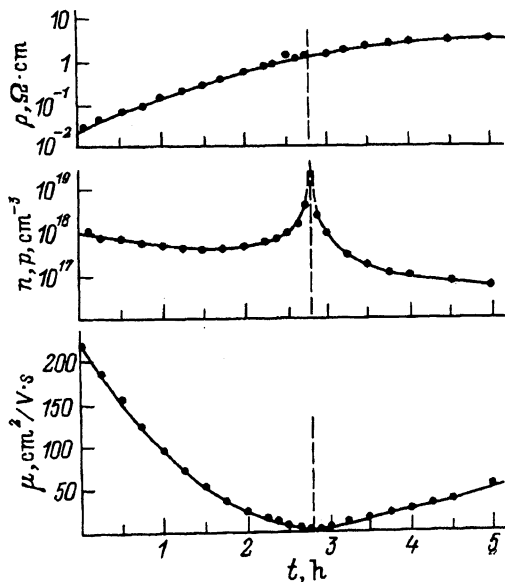


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда от времени отжига на воздухе при температуре 130 °С.

гальваномагнитные свойства хорошо описываются классической теорией двухслойных структур [9].

Наблюдаемые зависимости объясняются образованием в приповерхностной области и распространением в глубь пленки по мере диффузии кислорода по границам кристаллитов слоя p -типа проводимости. Измеряемое на холловских контактах образца напряжение определяется в этом случае разнополярными напряжениями Холла слоев p - и n -типа проводимости. Вклад этих напряжений в результирующее пропорционален их величине и проводимости соответствующих слоев [11]. По мере распространения p -слоя в глубь пленки соотношение толщин, а вследствие этого и проводимостей p - и n -слоев изменяется. В результате преобладавший вначале вклад n -слоя уменьшается, а p -слоя возрастает. Экстремальная точка на зависимостях концентрации и подвижности носителей заряда соответствует равенству вкладов p - и n -слоев. При этом результирующее напряжение Холла U_H и коэффициент Холла R_H равны нулю, а холловская концентрация носителей заряда $n = 1/eR_H$ (e — заряд электрона) стремится к бесконечности. Холловская подвижность $\mu_H = R_H \cdot \sigma$ при этом также обращается в нуль. При дальнейшем расширении p -слоя его вклад в результирующее напряжение Холла начинает преобладать. Это соответствует смене эффективного типа проводимости образца, а также постепенному уменьшению холловской концентрации и возрастанию холловской подвижности носителей заряда. Зависимость удельного сопротивления образца в точке инверсии никаких особенностей не имеет. Она определяется суммой проводимостей слоев, которые изменяются по мере диффузии кислорода монотонно. При достижении фронтом диффузии подложки удельное сопротивление, концентрация и подвижность носителей заряда выходят на участок насыщения. Дальнейший низкотемпературный отжиг образца на воздухе несколько изменяет свойства пленки, но эти изменения уже не связаны с движением фронта диффузии и их исследование выходит за рамки задач данной работы.

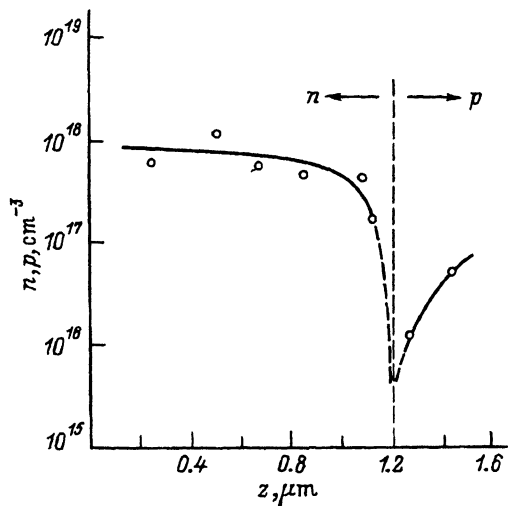


Рис. 2. Профиль распределения концентрации носителей заряда по толщине пленки, отожженной на воздухе при температуре 130°C в течение 1.5 ч.

Образование в получаемых нами пленках сульфида свинца при взаимодействии с кислородом слоя p -типа проводимости подтверждается результатами определения профиля концентрации носителей заряда методом измерения эффекта Холла при послойном травлении (рис. 2). Направление возрастания координаты z на рис. 2 соответствует направлению от границы пленка-подложка к поверхности пленки.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что в поликристаллических пленках свинца n -типа проводимости на начальной стадии взаимодействия с кислородом может образовываться двухслойная структура со специфическими физическими свойствами. С большой долей уверенности можно утверждать, что образование этой структуры связано с диффузией кислорода по границам кристаллитов от поверхности пленки к подложке. Скорость объемной диффузии при таких низких температурах, как известно [12], пренебрежимо мала. Наблюдаемые эффекты нельзя объяснить и диффузией кислорода по малоугловым границам кристаллитов. Об этом свидетельствуют специально проведенные нами исследования на эпитаксиальных пленках с большим содержанием дефектов такого типа.

Представленные в данной статье результаты получены на поликристаллических пленках специально подобранной структуры. Однако есть основания считать, что двухслойные структуры обсуждаемого здесь типа могут образовываться в классических поликристаллических пленках. Об этом свидетельствуют экспериментальные результаты исследования отжига пленок селенида свинца со стеклообразным защитным покрытием [13]. Авторы приводят зависимости концентрации и подвижности носителей заряда от времени отжига, поразительно похожие на полученные нами. Эти результаты можно просто и логично объяснить образованием двухслойной структуры в результате поглощения абсорбированного на границах кристаллитов фоточувствительной пленки кислорода защитным покрытием, т.е. процессом, обратным рассматриваемому в нашей работе.

В заключение мы хотели бы обратить внимание на необходимость учета возможности образования несанкционированных p - n -структур

при интерпретации результатов холловских измерений параметров поликристаллических пленок. Как видно из рис. 1, измеряемые при этом эффективные значения подвижности и концентрации могут очень сильно отличаться от параметров макроскопически однородных пленок.

Список литературы

- [1] С.М. Рывкин. ЖТФ, **22**, 1930 (1952).
- [2] Б.Т. Коломиец. Изв. АН СССР. Сер. физ., **16**, 70 (1952).
- [3] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **18**, 359 (1984).
- [4] Ш.Б. Атакулов, В.В. Осипов, Л.Н. Неустроев. ФТП, **18**, 2235 (1984).
- [5] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **20**, 59 (1986).
- [6] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. ФТП, **20**, 66 (1986).
- [7] Л.Н. Неустроев, К.Э. Онаркулов, В.В. Осипов. Микроэлектроника, **15**, 244 (1986).
- [8] Л.Н. Неустроев, В.В. Осипов. Поверхность. Физика, химия, механика, вып. 8, 12 (1987).
- [9] R.L. Petritz. Phys. Rev., **110**, 1251 (1958).
- [10] А.Н. Ковалев, Ф.И. Маняхин. Поверхность. Физика, химия, механика, вып. 2, 117 (1986).
- [11] Е.В. Кучис. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования, М. (1990).
- [12] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS, М. (1968).
- [13] А.П. Анисимова, Т.Р. Глобус, Т.Г. Николаева, А.О. Олеск. ФТП, **21**, 37 (1987).

Редактор В.В. Чалдышев