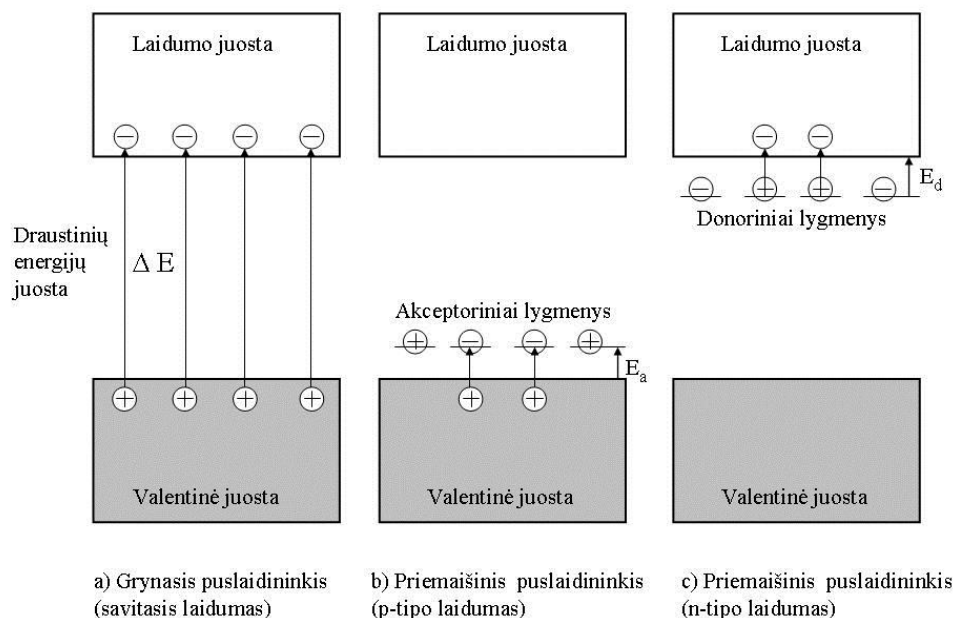


## 7. PUSLAIDININKIŲ PLĖVELIŲ CHEMINIS NUSODINIMAS IR TYRIMAS

### Įvadas

Grynuose puslaidininkiuose (pvz., Si, Ge), sužadinus kovalentinėse jungtyse lokalizuotus valentinius elektronus į laidumo energetinę juostą, valentinėje energijų juostoje lieka nesukompensuoti teigiami krūviai, kurie vadinami skylutėmis (1 a pav.). Laidumas elektros srovei susideda iš elektronų laidumo juostoje judėjimo link teigiamo elektros lauko poliaus ir skylučių valentinėje juostoje judėjimo priešinga kryptimi. Tai puslaidininkiai su savituoju laidumu arba grynieji puslaidininkiai.



1 pav. Energijų juostos ir priemaišiniai lygmenys puslaidininkiuose

Įvedus į puslaidininkį priemaišų (pvz., P, As, Sb arba B, Ga, In į Si ar Ge), jos sukuria diskretinius donorinius ar akceptorinius lygmenis, kurių energija yra draustinių energijų juostoje (arba energijų plyšyje tarp juostų, angl. “band gap“), atitinkamai netoli laidumo ar valentinės juostų (1 b ir c pav). Tokiu atveju, sužadinti elektronus iš valentinės juostos į akceptorinius lygmenis arba iš donorinių lygmenų į laidumo juostą yra žymiai lengviau, negu per visą draustinę juostą. Todėl priemaišinio puslaidininkio laidumas žemose temperatūrose yra didesnis, negu gryno. Elektronai, esantys donoriniuose lygmenyse ar perėję dėl sužadavimo į akceptorinius lygmenis, nesukuria laidumo elektros srovei. Laidumą suteikia arba elektronai, sužadinti iš donorinių lygmenų į laidumo juostą (*n*-tipo priemaišinis laidumas, *n*-tipo priemaišinis puslaidininkis) arba skylutės, atsiradusios valentinėje juostoje dėl dalies elektronų sužadavimo į akceptorinius lygmenis (*p*-tipo priemaišinis laidumas, *p*-tipo

priemaišinis puslaidininkis). Ši sužadavimo energija vadinama donorinių ar akceptorinių lygmenų aktyvacijos energija ( $E_d$ ,  $E_a$ ).

Kristalo laidumą  $\sigma$  galima išreikšti formule:

$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i$$

kur  $e_i$  - krūvio nešėjo (krūvininko) krūvis,  $n$  ir  $\mu$  - atitinkamai krūvio nešėjų koncentracija ir judrumas. Keliant temperatūrą,  $\mu$  nežymiai mažėja dėl svyravimų kristalo gardelėje stiprėjimo. Metaluose krūvio nešėjų (elektronų) koncentracija yra praktiškai pastovi, todėl jų laidumas keliant temperatūrą mažėja dėl krūvininkų judrumo mažėjimo. Pusalaidininkiuose ir dielektrikuose  $n_i$  (elektronų laidumo juostoje ir skylučių valentinėje juostoje skaičius) keliant temperatūrą didėja eksponentiškai, todėl taip pat kinta ir jų laidumas. Priemaišiniams puslaidininkiams žemose temperatūrose dominuoja priemaišinis  $p$  ar  $n$  tipo laidumas su nedidele aktyvacijos energija, kuris prie tam tikros temperatūros įsisotina, sužadinus visus akceptorinius ar donorinius lygmenis. Toliau keliant temperatūrą, pradeda dominuoti ir eksponentiškai didėti savas laidumas. Pusalaidininkio krūvio nešėjų koncentracijos ( $n$ ) ir laidumo ( $\sigma$ ) priklausomybę nuo temperatūros galima išreikšti formulėmis (įskaitant ir galimą krūvininkų rekombinaciją):

$$n = n_0 \cdot e^{-\Delta E/2kT},$$

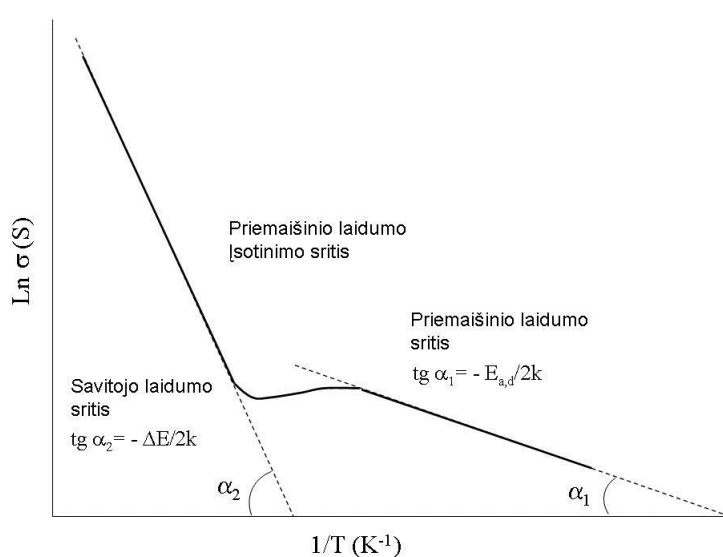
$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\Delta E/2kT},$$

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (\Delta E/2k) \cdot 1/T,$$

kur  $k$  yra Bolcmano konstanta,  $\Delta E$  – draustinės energijų juostos plotis (angl. “band gap“),  $T$  – temperatūra (K).

Priemaišinių puslaidininkių atveju, priklausomybėje  $\ln \sigma - 1/T$ , galima išskirti keletą tiesinių atkarpų (2 pav.), iš kurių nuolinkio galima paskaičiuoti  $\Delta E$ , ir  $E_d$  ar  $E_a$  reikšmes.

Polikristaliniams puslaidininkiams, kuriuose yra daug tarpkristalinių sandūrų, apsunkinančių elektronų judėjimą, krūvio nešėjų judrumo priklausomybė nuo temperatūros įgyja taip pat aktyvacinį (eksponentinį) charakterį. Tokiu atveju nustatyta  $\Delta E$  reikšmė



2 pav. Priemaišinio puslaidininkio laidumo priklausomybė nuo temperatūros

atitiks ne draustinių energijų juostos plotį, o bendrą laidumo aktyvacijos energiją.

Draustinių energijų juostos plotį galima apskaičiuoti ir iš elektroninių absorbcijos spektrų, nustatius šviesos bangos ilgį, nuo kurio prasideda elektronų sužadinimas iš valentinės į laidumo juostą (t.y., šviesos absorbcijos juostos pradžia):

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$

kur  $h$  - Planko konstanta (J s),  $c$  - šviesos greitis (m/s),  $\lambda$  - bangos ilgis (m). Paprastai  $\Delta E$  pateikiama elektronvoltais.

**Šio darbo tikslas** yra chemiškai nusodinti ant stiklo puslaidininkinių junginių PbS ir CdS plėveles ir iš laidumo priklausomybės nuo temperatūros bei šviesos absorbcijos spektrų apskaičiuoti jų laidumo aktyvacijos energijas.

## Darbo aprašymas

### 1. Plėvelių cheminis nusodinimas.

Puslaidininkinių plėvelių nusodinimui žinoma daug fizikinių ir cheminių būdų. Šiame darbe naudojamos cheminio nusodinimo metodikos, sukurtos Vilniaus universitete.

#### *PbS plėvelės cheminis nusodinimas.*

Pradžioje nuriebalinamos stiklo plokštelės. Tam jos plaunamos plovikliu, vėliau ~5 min plaunamos tekančiu vandentiekio vandeniu. Tada plokštelės gerai nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir laikomos pamerktos distiliuotame vandenyje.

Įjungiamas termostatas, jam nustatius 52-53°C užduotį. Į termostatuojamą dvigubų sienelių indelį, pro kurį prateka vanduo iš termostato, įpilama nedaug vandens geresniam šiluminiam kontaktui pasiekti. Į ~150 ml talpos stiklinėlę paeiliui įpilama 10 ml 1 M NaOH, 2 ml 1 M natrio citrato, 8 ml 0,1 M švino (II) acetato, 5 ml 10<sup>-4</sup> M alavo (II) chlorido, 17 ml dist. vandens ir 8 ml 1 M tiourėjos (pamaisoma po kiekvieno įpylimo). Į gautą tirpalą stiklinėlėje įdedama nuriebalinta stiklo plokštelė taip, kad ji būtų maksimaliai pasvirusi (geriau pasidengs apatinė pusė). Tada stiklinėlė su plokštele atsargiai įstatoma į termostatuojamą indelį ir paliekama jame, nemaišant tirpalo, vienai valandai. Tada stiklinėlė atsargiai išimama iš termostatuojančio indelio, ir, tirpalui atvėsus, stiklinė plokštelė su pasidengusia tamsia blizgančia plėvele išimama, gerai nuplaunama distiliuotu vandeniu ir paliekama džiūti ore.

Stiklinė po dengimo išplaunama (traukoje) druskos rūgštimi, paskui vandeniu. Prieš darbą ir po jo pipetės gerai išplaunamos distiliuotu vandeniu. Neužteršti tirpalų (pipetes naudoti tik pagal užrašus ant jų).

Plėvelių kokybė labai priklauso nuo tirpalų švarumo ir nuo jų supilstymo tikslumo. Turi būti tiksliai laikomasi nurodytos tirpalų supylimo tvarkos.

### ***CdS plėvelės cheminis nusodinimas.***

Ijungiamas termostatas, nustačius jame 67-68°C užduotį. Į 50 ml stiklinėlę paeiliui įpilama 20 ml dist. vandens, 1 ml 1 M NaOH, 5 ml 1 M natrio citrato, 0,5 ml 1 M kadmio chlorido, 5 ml 1 M tiourėjos (pamaisoma po kiekvieno įpylimo). Į taip paruoštą tirpalą kampu įdedama nuriebalinta stiklo plokštelė. Stiklinėlė su plokštele atsargiai įstatoma į termostatuojamą indelį ir paliekama jame, nemaišant tirpalo, 1,5 - 2 val. Stiklinėlė atsargiai iškeliamą iš termostatuojamo indelio, stiklo plokštelė su pasidengusia geltona plėvele išimama iš tirpalo, gerai nuplaunama distiliuotu vandeniu ir paliekama džiūti ore.

## **2. PbS plėvelės varžos priklausomybė nuo temperatūros**

Inertinėje atmosferoje (N<sub>2</sub>) matuojama PbS plėvelės varžos priklausomybė nuo temperatūros. Matavimo schema duota 3 paveiksle, o visos naudojamos įrangos bendras vaizdas duotas 4 paveiksle.

Schema apima:

vamzdinę krosnį ir joje įstatytą specialų laikiklį su kontaktais ir termopora;

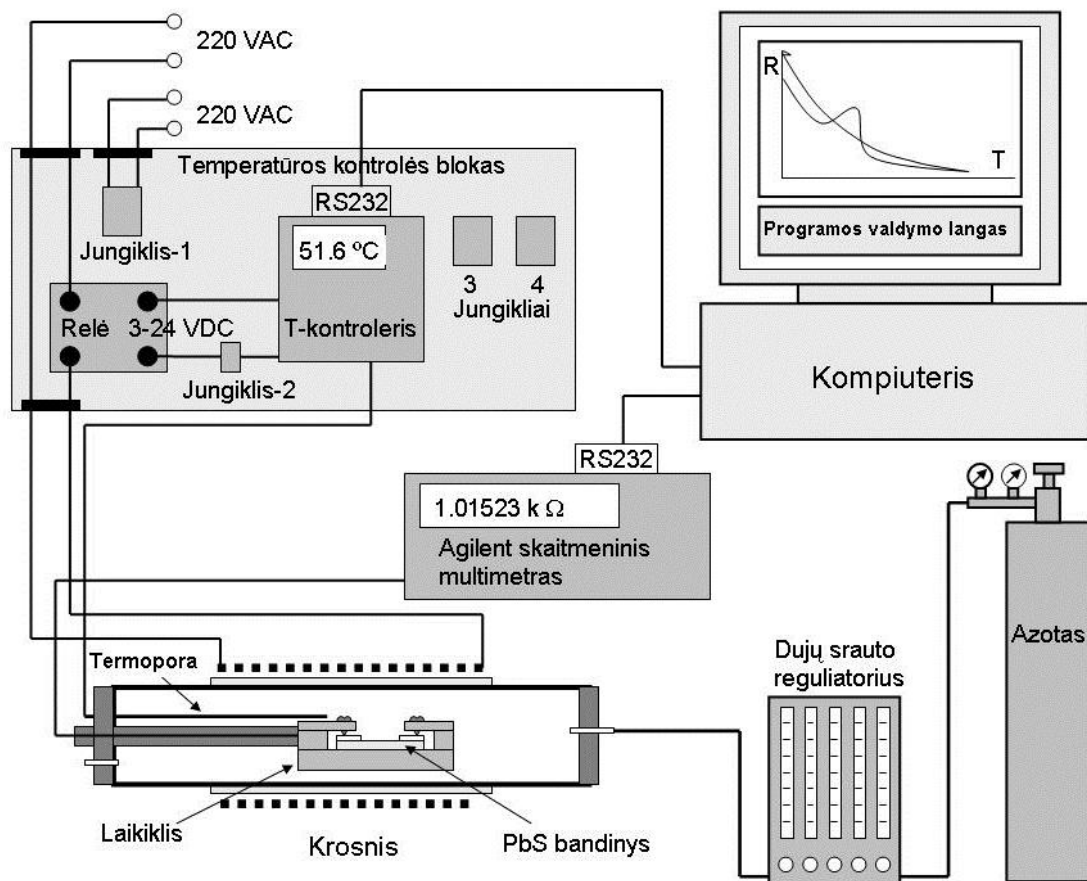
temperatūros kontrolės bloką;

dujų srauto reguliatorių ir dujų balioną;

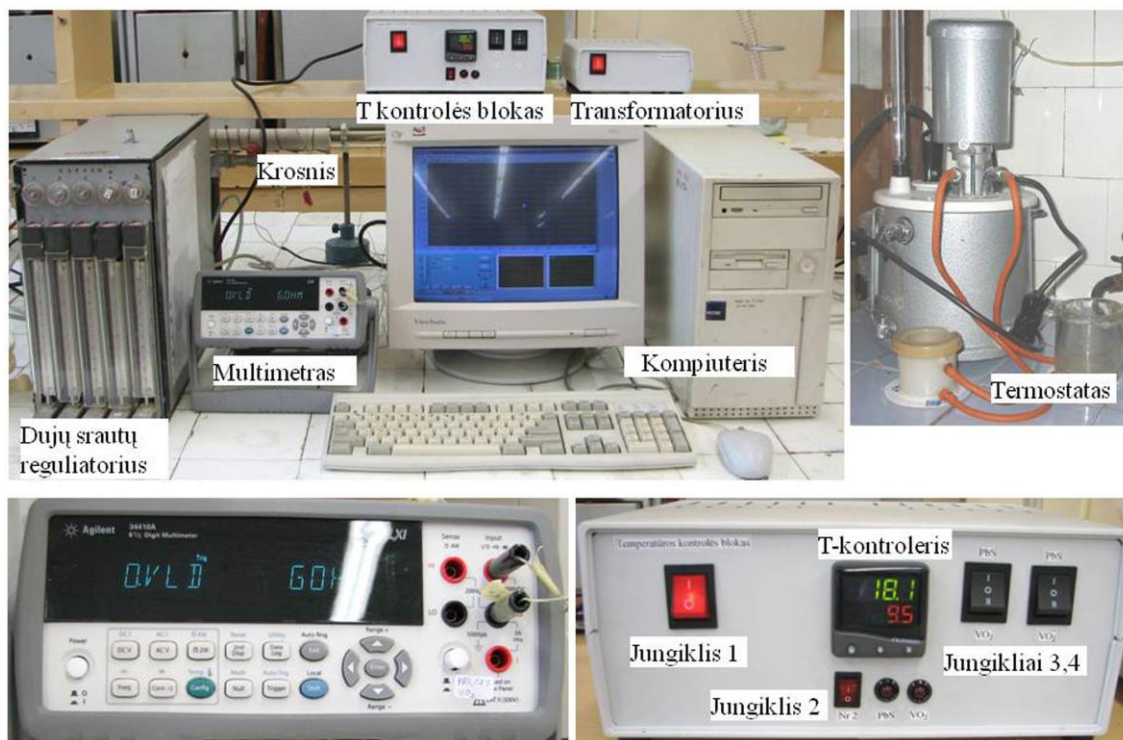
Agilent skaitmeninį multimetą varžos matavimui;

kompiuterį duomenų registravimui ir apdorojimui specialia programa.

Švino sulfidu padengta stiklo plokštelė kaitinama krosnyje tam tikru tolygiu greičiu, nuo kambario temperatūros iki 300 °C, ir tolygiu greičiu ataušinama. Temperatūros (T) matavimui bei jos reguliavimui naudojami termopora ir temperatūros kontroleris (T-kontroleris). T-kontroleris matuoja termoporos, esančios prie pat laikiklio su PbS bandiniu, įtampą ir savo displejuje pateikia jai atitinkančią temperatūrą (°C). Tuo pačiu, šis kontroleris reguliuoja krosnies temperatūros kilimą tam tikru greičiu, pagal jam užduotą vidinę programą (pvz., 300 °C/val arba 5 °C/min). PbS sluoksnio varža (R) matuojama Agilent skaitmeniniu multimetru, prie kurio yra prijungti kontaktai nuo plėvelės.



3 pav. PbS plėvelės varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo schema.



4 pav. Darbe naudojamos įrangos bendras vaizdas ir kai kurių įrangos dalių padidintas vaizdas.

Matavimo metu, plačiose ribose keičiantis PbS plėvelės varžai, multimetro varžų skalė persijungia automatiškai. T-kontroleris ir skaitmeninis multimetras turi RS232 jungtis, per kurias matavimo duomenys perduodami į kompiuterį. Speciali LabView programa registruoja duomenis ir pateikia juos įvairiame grafiniame pavidale (R/T, T/laikas, R/laikas). Pagrindiniame grafiniame lange abscisių ašyje atidėta krosnies temperatūra, o ordinačių ašyje – varža. Programos valdymo lange esančiais klavišais galima keisti grafinius langus, varžos diapazonus, ašių mastelius, išsaugoti duomenis ir t.t.

Matavimui naudojamas ~8x11,2 mm dydžio pavyzdys (išpjautas iš stiklo plokštelės, padengtos PbS plėvele). Pavyzdys įstatomas į laikiklį su kontaktais, laikiklis įstumiamas į vamzdinę krosnį. Paleidus per krosnį tekėti azoto dujas, krosnis įjungžiama kaisti, o kompiuteryje paleidžiama veikti programa, surenkanti matavimo duomenis (iš multimetro ir temperatūros kontrolerio).

Išmatavus visą R/T priklausomybę (krosnies kaitimo ir aušimo metu), grafikas kompiuterio ekrane parodomas laborantui arba dėstytojui. Sustabdomas duomenų surinkimas ir matavimo duomenys išsaugomi kaip Excel failas. ***Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje.*** Išjungžiama krosnis, sustabdomas azoto srautas per krosnį, iš krosnies ištraukiamas laikiklis ir išimamas bandinys.

Išsaugoti matavimo duomenys atsidaromi su Excel arba Origin programa. Padaromas varžos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Tai bus “originalus“ grafikas, kurį reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su darbo aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima pasidaryti  $\ln \sigma - 1/T$  grafiką ( $\sigma$  - elektros laidumas,  $1/R$ ) ir apskaičiuoti PbS laidumo aktyvacijos energijas (eV).  $\ln \sigma - 1/T$  grafikui ir laidumo aktyvacijos energijų skaičiavimui naudoja kreivę, nubrėžtą plėvelės aušimo metu.

PbS plėvelės varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo detalus aprašymas duotas atskirame priede prie įrangos.

Išmatuojama Rentgeno spindulių difraktograma.

Paaiškinami gauti rezultatai, padaromos išvados.

### **3. CdS plėvelės spektrofotometrinis tyrimas**

CdS plėvelei išmatuojamas šviesos absorbcijos spektras 400-750 nm srityje, naudojant spektrofotometro optinių tankių skalę. Paskaičiuojamas CdS draustinės energijos juostos plotis ( $\Delta E$ , eV). Detalus darbo su spektrofotometru aprašymas yra prie prietaiso.

Dėstytojui nurodžius išmatuojama Rentgeno spindulių difraktograma.

Paaiškinami gauti rezultatai, padaromos išvados.

#### **4. Klausimų temos darbo gynimui**

Metalai, puslaidininkiai, dielektrikai, jų energetinių juostų struktūra, laidumas elektros srovei, jo priklausomybė nuo temperatūros.

Darbe naudota įranga, matavimo principai.

Darbe atlikto plėvelių cheminio nusodinimo iš tipalų principai.

Kiti medžiagų gavimo plėvelių formoje būdai.

#### **5. Literatūra**

1. J. Chem. Education, 1991, V. 68, Nr 10.
2. A.R. West. Basic Solid State Chemistry, John Wiley and Sons, 2000.
3. A.R. West. Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley and Sons, 1984 (arba 2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).
4. G. Brauer. Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 1975, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (arba 6 tomų vertimas į rusų kalbą, 1985, Mir, Maskva).

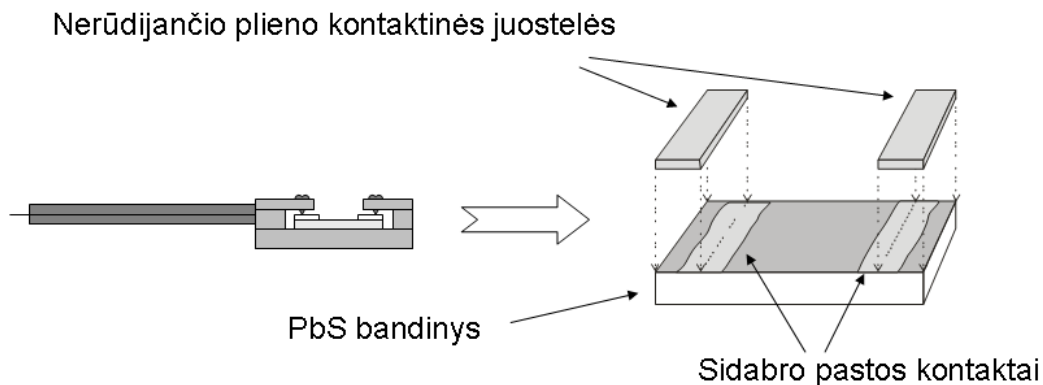
## Priedas

### PbS plėvelės varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo detalus aprašymas

Matavimo schema ir bendras įrangos vaizdas duoti pagrindiniame darbo aprašyme.

Įjungiami (jei dar neįjungti) temperatūros kontrolės blokas (jungiklis 1, bloko kairiame viršutiniame kampe) ir multimetras, kad prietaisai įšiltų. Temperatūros kontrolės blokas ir multimetras naudojami dviem darbams (PbS plėvelės ir vanadžio oksidų varžų priklausomybėms nuo temperatūros matuoti). Todėl jie turi būti perjungti vienam ar kitam matavimui. Multimetras turi dvi įėjimo kontaktų poras – prietaiso priekyje (PbS) ir užpakalinėje sienelėje ( $\text{VO}_2$ ). PbS atveju, temperatūros kontrolės bloko jungikliai 3 ir 4 perjungiami į viršutinę padėtį „PbS“, o multimetro įėjimo kontaktų padėties jungiklis perjungiamas į padėtį „PbS“.

Ant ~15 x 25 mm dydžio pavyzdžio (PbS plėvelės gerąja puse į viršų) kraštų užtepamos kontaktinės sidabro pastos juostelės taip, kaip parodyta bendro darbo aprašymo 1 paveiksle. Bandinys (PbS plėvelė kontaktais į viršų) įstatomas į laikiklį, uždedamos dvi nerūdijančio





1 pav. Sidabro pastos kontaktinių juostelių užtepimo ant PbS plėvelės vaizdas.

plieno plokštelės ir, priveržiant varžtelius (ne per stipriai, kad nesuskiltų stiklo plokštelė), gaunamas elektrinis kontaktas.

Laikiklis įstumiamas į vamzdinę krosnį taip, kad stiklinė plokštelė būtų vamzdžio viduryje. Prieš tai patikrinama ar gerai įstatyta termopora. Atsukamas azoto dujų baliono pagrindinis čiaupas, reduktoriaus rankenėlė sukama (pagal laikrodžio rodyklę) tol, kol reduktoriaus manometras parodys slėgį 1-1.5 atm (Bar). Per vamzdinę krosnį paleidžiamas





tekėti dujinio azoto srautas, nustačius daugiakanaliniame reguliatoriuje srautą, atitinkantį 50 padalų rotametre.

Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (PbS v3.0.vi). Ji yra ekrano darbalaukyje. Programa paleidžiama veikti, paspaudus programos paleidimo klavišą , kuris yra lango viršuje kairėje, žemiau meniu punkto „Edit“ . Šalia paleidimo klavišo turi užsižiebtį programos vykdymo indikatorius .

Temperatūros kontrolės bloko T-kontroleryje įvedami krosnies valdymo programos parametrai. Programoje turi būti 3 etapai: krosnies kaitinimas 600 °C/val. greičiu iki užduotos temperatūros (300 °C), užduotos temperatūros palaikymas tam tikrą laiką (pvz., 2 min) ir krosnies aušinimas 300 °C/val. greičiu. Iš tikrųjų šie parametrai jau bus įvesti laboranto, beliks tik paleisti programą veikti.

Praėjus ne mažiau 5 min. nuo azoto dujų paleidimo per krosnį, paleidžiama veikti T-kontrolerio programa. Programos paleidimo seka nurodyta 1 lentelėje. Atlikus paskutinį etapą, programa pradeda veikti. Iškart nuspaudžiamas žemiau T-kontrolerio esantis jungiklis 2 ir krosnis pradeda kaisti.

Tada kompiuteryje kuo greičiau paleidžiamas duomenų rinkimas, nuspaudžiant su pele klavišą „Start“, esantį programos lango apačioje kairėje. Matavimo programa pradeda brėžti varžos priklausomybės nuo temperatūros grafiką savo atskirame lange R/T. Kituose dviejuose programos languose tuo pačiu metu brėžiamos priklausomybės T/laikas ir R/laikas. Bet kuri iš trijų langų galima išdidinti, išvedant į pirmą planą, ant jo pelės kairinį klavišą paspaudus du kartus. Išmatavus visą R/T priklausomybę (krosnies kaitimo ir aušimo metu), grafikas kompiuterio ekrane parodomas laborantui arba dėstytojui. Duomenų rinkimas kompiuteryje sustabdomas klavišu „Stop“. Matavimo duomenys išsaugomi kaip Excel failas, paspaudžiant lango apačioje esantį klavišą „Save“. Atsidariusiame naujame lange klavišu  pasirenkama direktorija ir surenkamas failo vardas (D/Work/Duomenys direktorijoje, failo vardas – studento pavardė) ir, uždarius pasirinkimo langą, būtinai dar kartą nuspaudžiamas žemiau esantis klavišas „save“ . Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje.

Tada temperatūros kontrolės bloke **būtinai išjungiamas jungiklis 2**. T-kontroleryje sustabdomas kaitinimo/aušinimo programos veikimas. Tai padaroma seka, nurodyta 2 lentelėje. Sustabdomas azoto srautas per krosnį, iš krosnies ištraukiamas laikiklis ir išimamas bandinys.

Išsaugoti matavimo duomenys nusikopijuojami į diskelį ir gretimame kompiuteryje atsidaromi su Excel arba Origin programa. Padaromas varžos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Tai

bus “originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima pasidaryti  $\ln \sigma - 1/T$  grafiką ir apskaičiuoti PbS laidumo aktyvacijos energijas (eV). Tai turės būti pateikta darbo aprašyme.

1 lentelė. Krosnies kaitinimo/aušinimo programos paleidimo seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	Ekrane pasirodo
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	tunE oFF
▼	LEUL 1
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	LEUL P
▲	ProG 1 (jei skaičius kitas, * laikant nuspaudus, su ▼ arba ▲ pakeisti į 1)
▲	run oFF
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▲	run on
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame ekrane pakaitomis mirksi užrašas “SPr“ ir temperatūros reikšmė

2 lentelė. Krosnies kaitinimo/aušinimo programos sustabdymo seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	Ekrane pasirodo
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	tunE oFF
▼	LEUL 1
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	LEUL P
▲ ir dar kartą ▲	run on
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	run oFF
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame ekrane matosi temperatūros reikšmė