

ФОРМУВАННЯ ГРАНИЦІ ПІДКЛАДКА - ПЛІВКА СКЛАДНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЇХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

М.І.Довгошей, О.Б.Кондрат, Н.І.Попович, І.Е.Качер

Ужгородський державний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Здійснено аналіз результатів дослідження особливостей формування перехідного шару на межі підкладка - плівка складного халькогеніду. У рамках валентного наближення розширеним методом Хюккеля розрахована структура псевдоморфного шару в гетероструктурах $Si(GaAs)$ - $Ge-As-S(Se)$ та $NaCl-Zn(Cd)Ga(Al)_2S(Se)_4$. Здійснено аналіз результатів дослідження розподілу компонент в перехідній області методом електронної Оже-спектроскопії. Встановлено вплив перехідного шару й умов його формування на механічні, електрофізичні та оптичні властивості плівок.

Вступ

Тонкі плівки складних халькогенідів є елементами сучасних напівпровідникових структур і широко використовуються в оптоелектроніці, твердотільній мікроелектроніці та лазерній техніці [1-10]. Плівки халькогенідних стекел типу $Ge-As(Sb)-S(Se)$ добре зарекомендували себе в якості захисних, просвітлюючих та відбиваючих покриттів оптичних структур, пасивуючих і контрастуючих шарів елементів оптоелектроніки [2,7-10]. Вони використовуються для зменшення зворотніх струмів кремнієвих діодних структур [2]. Раніше було показано [11-17], що на адгезійні властивості та фізичні характеристики покриттів суттєво впливає перехідний шар, який формується на границі плівка-підкладка. Нами досліджено особливості формування та деякі фізичні властивості перехідних шарів в структурах $Si(NaCl, GaAs)$ – $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$, $NaCl - Zn(Cd)Ga(Al)_2S_4$ та інших.

Метою даної роботи є аналіз та узагальнення результатів виконаних нами досліджень особливостей формування границі підкладка - плівка складного

халькогеніду та вивчення механічних, електрофізичних і оптичних властивостей такої структури.

Особливості формування границі підкладка - плівка

Випаровування всіх складних халькогенідів та халькогалогенідів методами, які забезпечують збереження складу вихідної речовини в парі, супроводжується їх розкладом на елементарні, бінарні та потрійні комплекси в нейтральному або зарядженому стані [2,3,18-21]. Тому формування плівок складних халькогенідів і їх межі з підкладкою, зокрема, відбувається в умовах наявності значної кількості різних фрагментів. Теоретичні розрахунки взаємозв'язку складу і структури перехідного шару, які базуються на законах Рауля і Генрі, недостатні, дають величезні похибки і тому практично не застосовуються. Ефективне вирішення цих проблем базується на псевдоемпіричних оцінках взаємодії елементарних та бінарних комплексів з класичними ідеальними нереконструйованими поверхнями: практично застосовуваними моно-

кристалами $NaCl$, Si , Ge та $GaAs$ [18-20,22-27]. Раніше нами [2,11-15,28] були одержані перші відомості про формування перехідного шару в гетероструктурах Si - аморфна плівка $Ge - As - Se$, а авторами роботи [29] - перехідного шару в структурах Si - плівка $Ge - As - S$.

Основними факторами, які визначають процес утворення перехідної області на границі поділу метал - аморфний напівпровідник [19,30-32], є:

- а) різниця роботи виходу між металом й аморфним напівпровідником;
- б) наявність станів на поверхні аморфного напівпровідника, які утворилися в результаті забруднення їх атомами домішок;
- в) дифузія атомів матеріалу контакту в аморфну плівку і навпаки;
- г) вплив зовнішніх факторів (температури, вологості, випромінювання та інших).

Процес формування перехідних шарів на границі кремній - аморфна плівка типу $Ge-As-Se$ досліджувався рядом авторів [11,12,14,15,19,22,23,30,33,34]. Фундаментально це питання розглянуто в роботах [31,35-41].

Авторами [15,36,42,43] викладені результати розрахунку потенціальних кривих енергії взаємодії атомів Ge , As і Se з 18-атомними кластерами ідеального і "дефектного" Si , що дозволило запропонувати модель перехідного шару. Побудована модель перехідного шару, яка полягає в тому, що у випадку ідеального кристалічного кремнію, атоми As переважно зв'язуються поверхнею підкладки в міжвузля (енергія зв'язку із вузлом Si значно менша); атоми Ge спочатку локалізуються над вузлами Si і в міжвузлях його поверхневого шару, проте потім в результаті теплового збудження вони можуть релаксувати у вільні міжвузля. Цей процес може сповільнюватися при низьких температурах підкладки й при малих енергіях розпилюваної пари. Враховуючи

співвідношення концентрацій атомів Ge , As і Se в паровій фазі, слід очікувати, що при осадженні конденсатів $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ на холодні підкладки перший моношар плівки буде збагачений атомами Ge і As . Підігрів підкладок і високі температури осадження можуть змінити їх співвідношення за рахунок витіснення As атомами Ge із положень над міжвузлями в другий моношар. Встановлено, що введення моношару кисню суттєво змінює характер взаємодії. Так, енергія зв'язку атомів Ge суттєво зменшується від 3,3 до 1,5 еВ (при $R_{zv}=0,25$ нм) при осадженні у міжвузля. Подібний характер зміни взаємодії спостерігається і для атомів As . Для атомів Se взаємодія найбільш слабка і складає ≈ 1 еВ при осадженні на вузли дефектного кристалу; у міжвузля атоми Se не осаджуються.

При наявності моношару кисню [31,41] на поверхні Si суттєво послаблюється взаємодія всіх компонент пари з підкладкою, але зберігаються загальні закономірності взаємодії з атомарно-чистою поверхнею кремнію. Отже, можемо стверджувати, що структура перехідного шару в даному випадку може бути значно збіднена аніонами, які зв'язуються тільки дефектами його структури [31,41].

Для вивчення елементарних процесів взаємодії компонент пари тіогалату цинку з атомами поверхні підкладки $NaCl$ і з осадженим конденсатом здійснено розрахунок енергетичних параметрів формування моношару плівки $ZnGa_2S_4$ на підкладці (енергії зв'язку, силових констант зв'язку). Об'єктом дослідження була взаємодія атомів Zn , Ga , S і молекули S_2 , що входять до складу продуктів лазерної ерозії тіогалату цинку, з локальними центрами поверхні (001) $NaCl$ й атомами вже осадженого конденсату [24,25,44,45].

Оціночний розрахунок енергетичних характеристик формування плівки $ZnGa_2S_4$ на поверхні підкладки

здійснювався із застосуванням розширеного методу Хюккеля (РМХ), як одного з напіємпіричних методів МО ЛКАО.

Результати розрахунку дозволяють стверджувати, що моношар конденсату тіогалату цинку на підкладці складатимуть атоми *S*, локалізовані над вузлами хлору кристалічної ґратки підкладки, й атоми *Ga*, локалізовані над міжвузлями поверхні підкладки, причому енергія їх зв'язку з поверхнею *NaCl* приблизно однакова [20]. У випадку збагачення поверхні підкладки атомами *Ga* і *S* може відбуватися інтенсивна дифузія їх всередину кристалу *NaCl*, а також формування псевдоморфного шару *Ga₂S* як у площині поверхні, так і перпендикулярно до неї з можливим подальшим утворенням однорідної плівки *ZnGa₂S₄*. Осадження атомів цинку є енергетично вигідним тільки в послідовних моношарах конденсату досліджуваної плівки на підкладці. Енергетичні параметри адсорбції атомів *Zn*, *Ga*, *S* на кластері поверхні хлориду натрію наведені у таблиці.

Аналогічні закономірності спостерігаються при формуванні плівок *CdAl₂S₄* та *CdAl₂Se₄* [26,27,46-48]. Результати розрахунку елементарних актів конденсації атомів *Cd*, *Al*, *S* і *Se* на підкладках *NaCl* свідчать про різну ступінь електронної спорідненості поверхні [001] *NaCl* з атомами та молекулами пару.

Адсорбція атомів *Cd* найефективніша на вузлах *Na* на віддалі 0,4 нм від поверхні з енергією зв'язку -0,35 еВ. З атомами *Cl* постійного зв'язку не утворюється. Аналогічно проявляє себе й адсорбція атомів алюмінію, який не має постійного адсорбційного зв'язку з іонами хлору поверхні *NaCl*. Такий зв'язок формується тільки з вузлами *Na* на віддалі 0,25 нм з $E_{зв} = -4,5$ еВ та в міжвузлях на віддалі $r = 0,48$ нм від поверхні з $E_{зв} = -3,5$ еВ. Адсорбційна взаємодія атомів *S* та *Se*

ефективна тільки з іонами *Cl* поверхні *NaCl* [47].

Проведені авторами робіт [26,27, 45-47] дослідження дозволяють запропонувати можливу модель формування плівок *CdAl₂S₄* та *CdAl₂Se₄*. При малих енергіях розпилюваних атомів (*Cd, Al, S, Se*) і невисоких температурах підкладки *Cd* і *Al* локалізуються на іонах *Na* з наступною міграцією в міжвузля. Атоми *S* та *Se* локалізуються на іонах хлору з $E_{зв} = -(0,5-1,0)$ еВ на відстані $r = 0,2-0,3$ нм. Більше ймовірним є перехід їх при взаємодії з *Na* на поверхні *NaCl* у міжвузля, де можливим є утворення молекули *AlS(Se)*. Таким чином, *Cd* (і, можливо, *Al*) локалізуються на *Na*, а *S(Se)* - на *Cl* [26,47].

Заслужують на особливу увагу особливості адсорбції компонент пари халькогенідних стекол *Ge-As-Se* на поверхні кристалів арсеніду галію [48]. Розрахунки виконані в рамках валентного наближення для 26-атомного кластера *GaAs* для осадження атомів *Ge*, *As* та *Se* на вузли та в міжвузля ідеальної поверхні *GaAs*. При цьому встановлено, що всі атоми утворюють S-центри адсорбції. Атоми *Ge* та *As* формують міцні зв'язки з вузлами *As* з енергіями - 3,5 еВ, але слабо зв'язуються з вузлами *Ga*. Атоми *Se* зв'язуються майже однаково з вузлами як *Ga*, так і *As* з енергіями близько -2 еВ.

Методика та технологічні умови формування структур

Для одержання плівок та плівкових структур на основі складних халькогенідів та халькогалогенідів застосовувалися розроблені нами та добре описані методи [2-4,19-20]: випаровування із ефузійної комірки, дискретне термічне напылення при заданих температурах випаровувача та підкладок; лазерне розпылення в режимах роботи лазера неперервному та гігантських імпульсів; магнетронне та

електронно-променево розпилення. Так в роботах [19,22,31, 40,49-53] містяться відомості про методику одержання і дослідження гетероструктур аморфна плівка $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ - p - Si . Для одержання гетероструктури використовувалися халькогенідні стекла $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ (ХСОП-5 по ТУ40-УССР-1-87) і монокристалічний епітаксціальний p - Si , легований бором, марки ЭКДБ з орієнтацією (111)[19]. Стекла $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ одержані з використанням Ge марки ОСЧ "В-6", As металічного марки ОСЧ-19-5 і Se марки ОСЧ-17-4, який очищався методом вакуумної дистиляції. Обґрунтовується і викладається методика підготовки підкладок з p - Si до напилення.

Технологічний процес одержання гетероструктур полягав у наступному [2, 3,19]. Перед напиленням плівок підкладки із Si після їх кінцевої очистки прогрівалися у вакуумній камері нагріювальної установки при температурі 450-473 К на протязі 1 години, а потім охолоджувалися до необхідної температури. В залежності від поставленої задачі температура підкладки задавалася в інтервалі від 300 до 400 К з точністю ± 2 К. Швидкість осадження плівок при випаровуванні із ефузійної комірки підбиралася експериментально по величині струму, який протікає через випаровувач, і задавалася в інтервалі від 2,0 до 10,0 нм/с з точністю не гірше 0,1 нм/с. При дискретному термічному випаровуванні швидкість подачі речовини регулювалася зміною напруги живлення електромагніту і вибиралася рівною швидкості випаровування частинок речовини, що забезпечувало одержання плівок потрібного складу [2,19, 35]. Швидкість осадження плівок регулювалася в межах $2,0 \div 4,0$ нм/с і підтримувалася з точністю не гірше 0,2 нм/с. При лазерному випаровуванні тривалість імпульсу в режимі вільної генерації складала 100 мкс, а для режиму гігантських імпульсів - 20 нс. Густина

потужності випромінювання лазера складала приблизно 10^{12} Вт/м². Середня швидкість напилення плівок при частоті повторення імпульсів генератора 50 Гц складала приблизно $0,15 \pm 0,01$ нм/с. Після охолодження підкладок і розгерметизації вакуумної системи на одержаний зразок з боку плівки кріпилася маска з круглими отворами діаметром $1,00 \pm 0,05$ мкм, розташованими на відстані 1-2 мм один від одного. Після повторної відкачки вакуумної системи проводилось термічне напилення контактів із Sb [19,54]. Контакти з In наносилися на Si безпосередньо перед проведенням експерименту.

Наношари In , Pb , Sb , Bi товщиною 10 нм наносилися на невідігріті підкладки n - Si термічним випаровуванням перед напиленням плівок $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ [55].

У роботі [49] описано технологічні режими одержання гетероструктур. Плівки $ZnGa_2S_4$, $CdAl_2S_4$ та $CdAl_2Se_4$ формувалися [20,24,26,27,44-47,56-63] методами лазерного напилення в режимах вільної генерації та гігантських імпульсів, дискретного термічного та магнетронного розпилення.

Енергетичні характеристики процесів формування наношарів складних халькогенідів

У рамках методу зв'язуючих орбіталей квантової хімії і псевдопотенціалів проведено розрахунок енергії електронної спорідненості для ХСН [5,28], що дозволило визначити величину розриву зон провідності $\Delta E_c \approx 0$ і валентної зони $\Delta E_v \approx 0,7$ еВ для гетероструктури ХСН- Si . Побудована імовірна діаграма енергетичних зон гетеропереходу a - $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ - p - Si при умові нехтування ефектами, пов'язаними із станами на границі поділу.

Методом парного наближення виконано розрахунок середньої енергії

зв'язку для стекол системи *Ge-As-Se* [35, 37]. Для стекол *Ge₃₃As₁₂Se₅₅* середня енергія розриву зв'язку складає 2,30 еВ. Приведено дані розрахунку концентрації гомоядерних зв'язків, виконаного згідно рівняння закону діючих мас. Крім того, подано дані розрахунку концентрації радіаційних дефектів, які виникають в результаті високоенергетичного (6,5 MeV) електронного опромінення по ударному механізму. При цьому враховувалися релятивістські ефекти і використано квантово-механічний підхід при визначенні поперечного перерізу розсіяння, який апроксимується формулою Мак-Кінлі-Фешбаха. Відомо, що в халькогенідних матеріалах концентрація власних дефектів складає величину $N_C \approx 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Показано, що при нехтуванні вторинними зміщеннями атомів концентрація радіаційних дефектів зміщення в стеклах системи *Ge-As-Se*, які виникають в результаті їх електронного опромінення інтегральним потоком 10^{21} м^{-2} , складає по відношенню до власних дефектів приблизно 1 %. В стеклах *Ge₃₃As₁₂Se₅₅* розрахункове значення концентрації радіаційних дефектів складає $5,2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Перехідні шари та явища переносу носіїв заряду в гетероструктурах

Дослідження явищ переносу носіїв заряду в гетероструктурі дозволяє одержати одну із основних інформацій про їх енергетичну структуру [2,31]. З роботах [19,64] приведені дані дослідження електрофізичних властивостей гетероструктури *Ge₃₃As₁₂Se₅₅-p-Si*. Подано також дані по дослідженню вольтамперних характеристик (ВАХ) для плівок *Ge₃₃As₁₂Se₅₅*. Їх аналіз показує, що для "сендвіч"-структур, при використанні контактів із *Sb*, ВАХ описується степеневим законом $j \sim V^n$, де j - густина струму, V - напруга, $n=2,7$ [49]. У даному випадку це може свідчити про наявність

струмів, обмежених просторовим зарядом. При використанні контактів із *In* ВАХ описується експоненціальним законом $J \sim \exp(bV)$, де b - деяка стала, що може свідчити про утворення на контакті бар'єру Шотткі [55]. Для планарних структур спостерігалось різке збільшення густини струму, яке пов'язується з граничним заповненням вловлювачів, що дозволило розрахувати їх концентрацію, яка складає $N_1 = 7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ при ширині зони розподілу центрів захвату $\Delta E = 0,025 \text{ eV}$. Досліджена [58] температурна залежність електропровідності плівок з інжектуючими контактами, що дозволило визначити енергію активації провідності (0,15 eV), а також розрахувати значення рухливості по нелокалізованим станам ($2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

Дослідження ВАХ гетероструктур *Ge₃₃As₁₂Se₅₅-p-Si* показало [19], що вони мають випрямляючі властивості, які залежать від типу застосовуваних контактів (рис.1).

При прямому зміщенні перенесення струму в гетероструктурах з інжектуючими контактами (*Sb*) визначається провідністю плівки, а в гетероструктурах з блокуючими контактами (*In*) - висотою бар'єру електрод-аморфна плівка [49].

При зворотньому зміщенні струм в основному обмежується бар'єром на межі поділу кристал-аморфна плівка [13, 19]. Для гетероструктури енергія активації електропровідності складає 1,38 eV.

Встановлено, що конкретний механізм провідності в плівках *Ge₃₃As₁₂Se₅₅* залежить як від температури, так і від частоти [49]. Для частотного діапазону, що описується виразом $\sigma_1 = \text{const} \cdot \omega^\alpha$ ($\alpha=0,5-1$), в температурній області від 294 до 357 К має місце багатофоновна надбар'єрна провідність, зумовлена стрибками по акцепторним D^0 рівням ($\sim 0,6 \text{ eV}$). Провідність, що описується виразом $\sigma_2 = \text{const} \cdot \omega^2$, також пов'язана зі стрибковою провідністю, але по дрібних

рівнях (Д центрах) з малою міжцентровою віддаллю, які розташовані вище валентної зони на 0,17 еВ. Показано, що провідність гетероструктури $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ - p - Si на змінному струмі обумовлена провідністю аморфної плівки $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ [19].

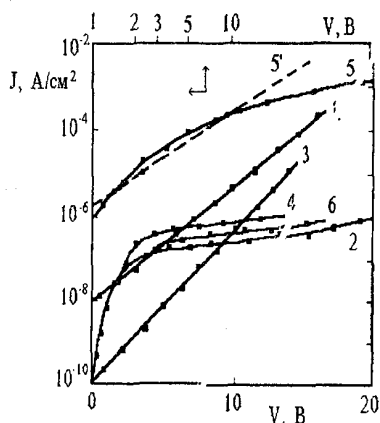


Рис.1 Вольт-амперна характеристика гетероструктури M - $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ - Si - M , де M - In (криві 1-4) і Sb (криві 5,6) при прямому (1,3,5,5') і зворотньому (2,4,6) зміщенні для різної товщини плівки $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ h (мкм): 1,2 - 0,1; 3-6 - 0,5. Пунктиром (крива 5') показана крива 5, побудована в логарифмічному масштабі [31].

Вивчено [19,49] вплив величини змінної напруги і частоти на ефективну ємність, динамічну провідність структур In - p - Si - In і гетероструктур $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ - p - Si з товщиною аморфних плівок 0,1 мкм і 0,5 мкм. Для гетероструктури з товщиною плівки 0,5 мкм напруга, при якій відсутня залежність ємності від змінної напруги в частотному діапазоні 0,5-10,0 кГц, складає не більше 0,2 В. Для гетероструктури з плівкою товщиною 0,1 мкм область, де ємність не залежить від напруги, спостерігається при частотах 5 і 10 кГц, причому одночасно обом частотам відповідає максимально допустима напруга 0,1 В. Область, в якій спостерігається залежність ємності від змінної напруги, визначається ємнісною складовою переходу In - p - Si . Провідність гетероструктури, виміряна на змінному

струмі, на ділянках незалежності її від напруги визначається провідністю p - Si . Роль провідності плівки товщиною 0,5 мкм стає визначальною при змінних напругах більше 0,5 В. Роль провідності плівки товщиною 0,1 мкм помітна на частотах 0,5 і 1,0 кГц при змінних напругах менше 0,3 В [19]. Ці висновки підтверджують частотні залежності провідності на змінному струмі, виміряні при різних значеннях змінної напруги. При змінній напрузі більше 0,5 В справедлива залежність $G \sim f^n$, де $n=0,8$, що відповідає частотній залежності провідності плівок $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$. Ємність гетероструктур із збільшенням частоти падає, що характерно для діелектричних плівок, халькогенідних склоподібних напівпровідників і структур метал-окисел-напівпровідник.

Перехідні шари та механічні властивості плівок

Формування перехідних шарів в покриттях різного призначення обумовлено рядом нерівноважних процесів і технологічних аспектів [13,40]: електростатичною поляризаційною взаємодією адсорбованих комплексів з підкладкою, порушенням складу перших моношарів осаджуваної плівки і морфологією поверхні підкладки.

Було проведено дослідження впливу просторової взаємодії електростатичних сил підкладки Si з напилюваною плівкою $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$, з врахуванням кінетичної енергії адсорбованих атомів (молекул), які є елементами парової фази сполуки $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ [65]. Адгезійні дослідження виконані методом нормального відриву ($d > 0,12$ мкм) та скрайбування ($d > 0,03$ мкм). Отримані результати приведені на рис.2. Дослідження виконані на лазерних конденсатах, одержаних в режимах вільної генерації та гігантських імпульсів, а також методом ДТВ. Для приведення результатів вимірів до однорідних

фізичних величин здійснено статистичне накопичення і обробка експериментальних даних, одержаних обома методами вимірів на шарах $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ в інтервалі товщин 0,12-1,5 мкм.

Встановлено [2,13,40], що адгезійна міцність плівок, одержаних методом ЛВ, на порядок вища, ніж ДТВ. Виходячи з теоретичної кінетичної моделі товщина перехідного шару при ДТВ може складати 60 нм, а при лазерному - 30 нм. Товщинні

залежності адгезійної міцності плівок $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ свідчать про її зменшення в бік більших товщин ($d > 0,1$ мкм) порівняно з конденсатами ВГ. При цих же товщинах раніше спостерігався і максимум макронапруг. Зміщення мінімуму на кривій адгезійної міцності ПІ конденсатів обумовлено зміною структури перехідного шару.

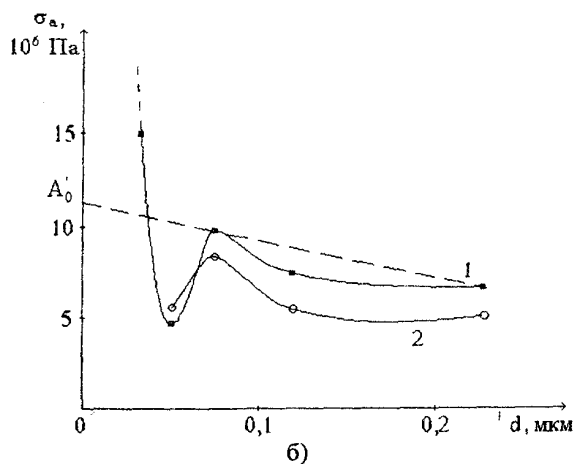
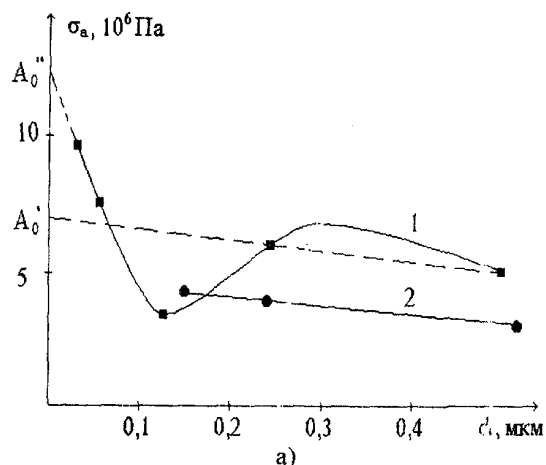


Рис.2. Залежність адгезійної міцності від товщини плівок $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$, одержаних методом лазерного випаровування в режимі вільної генерації (а) і в режимі гігантських імпульсів (б).

Основні параметри структур $Si-Ge_{33}As_{12}Se_{55}$

В роботах [49,55,65-67] приведені результати дослідження вольт-фарадних характеристик (ВФХ) для структури $In-p-Si-In$ та гетероструктури $Ge_{33}As_{12}Se_{55}-p-Si$ з інжектуючими і блокуючими контактами.

На рис.3 приведені вольт-фарадні характеристики (ВФХ), виміряні на частоті 1 кГц для МДН структури $In-SiO_2-Si-SiO_2-In$ і гетероструктур $Ge_{33}As_{12}Se_{55}-p-Si$.

Аналіз показує, що для тонких плівок (0,1 мкм) при від'ємному зміщенні, прикладеному до гетероструктури, з'являється індуктивна складова

комплексної провідності. Наявність окисного шару на межі поділу приводить до спотворення ВФХ. При використанні блокуючих контактів це проявляється в області додатніх зміщень - спостерігається ріст ємності з напругою, що не характерно для ізотипних гетеропереходів. ВФХ гетеропереходу з інжектуючими контактами при додатньому зміщенні обмежується ємністю окисного шару.

При дослідженні ВФХ виявлено гістерезисні явища, пов'язані з захопленням носіїв заряду на поверхневій стани.

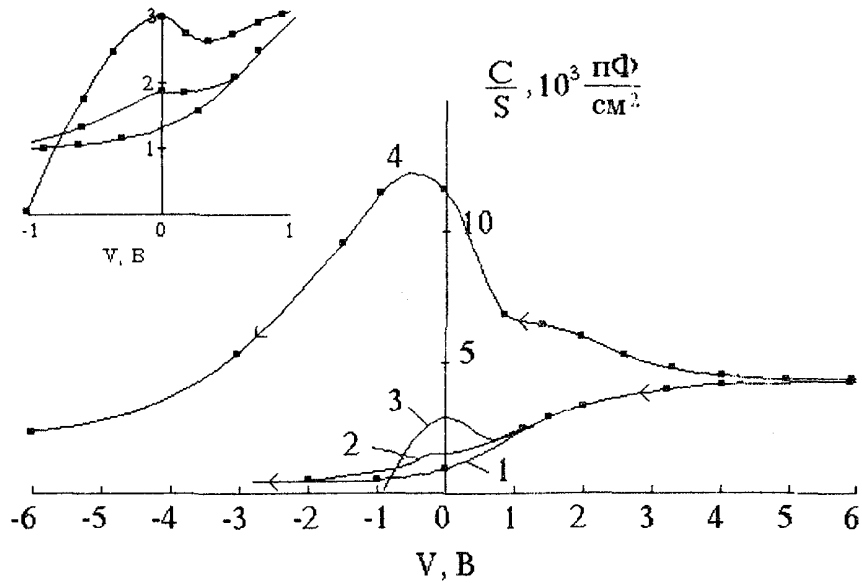


Рис.3 Ільт-фарадні характеристики структури $In-SiO_2-Si$ (крива 1) і гетероструктур $Ge_{33}As_{12}Se_{55}-p-Si$ із блокуючими контактами (In) (крива 2 - $d=0,5$ мкм; крива 3 - $d=0,1$ мкм) і інжектуючими контактами (Sb) (крива 4). Стрілками показаний напрямок зміни напруги. На вставці показана ВФХ збільшеному масштабі.

Визначчі основні параметри досліджуваної гетероструктури: число станів на межі поділу ($1,3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$), розрив краю валентної зони ($0,85 \text{ eV}$) викривлення зон на межі поділу в Si ($0,4 \text{ eV}$) та аморфній плівці $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ ($0,55 \text{ eV}$). Запропонована імовірна діаграма енергетичних зон гетеропереходу із врахуванням поверхневих станів на межі поділу, приведена на рис.4 [49,65]. Відмічено, що коефіцієнт випрямлення гетероструктури з плівкою товщиною $0,5 \text{ мкм}$ при використанні інжектуючих контактів складає $\sim 5 \cdot 10^3$, що, при врахуванні їх високої адгезійної міцності, низьких механічних напруг, а також їх стійкості до корозійних і хімічних реактивів і впливу високоенергетичного електронного опромінення, свідчить про можливість використання таких гетероструктур (крім відомих застосувань) в якості ефективних і надійних випрямлячів, датчиків електромагнітного випромінювання, стабілізуючих покриттів до кремнієвих структур та ін [19].

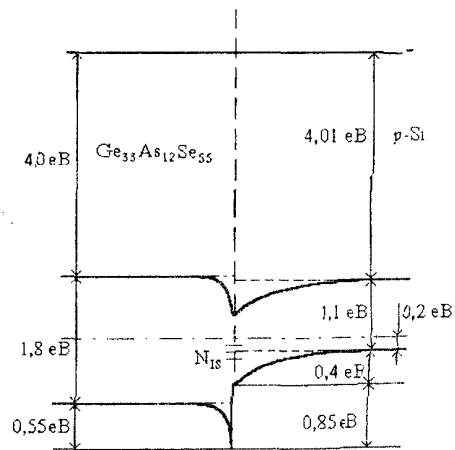


Рис.4. Рівноважна діаграма енергетичних зон гетеропереходу $Ge_{33}As_{12}Se_{55}-p-Si$ із врахуванням станів на межі поділу. Пунктиром показана діаграма станів без врахування станів на межі поділу [19].

Можливості практичного застосування структур підкладка - плівка складного халькогеніду

Нами отримано тонкі плівки нових складних напівпровідників $ZnGa(Al)_2S(Se)_4$, які завдяки своїм властивостям є перспективними для застосування в оптоелектроніці [56-63,68].

Розроблено винахід, який відноситься до оптоелектроніки, зокрема до способів узгодження оптоелектронних пар: випромінювача і приймача оптичного випромінювання і може бути використаний для з'єднання елементів оптопар [69-71].

Запропонований спосіб з'єднання елементів оптопар [69] включає нанесення узгоджуючого середовища з підвищеним показником заломлення n між випромінювачем і приймачем оптичного випромінювання, який відрізняється тим, що в якості узгоджуючого середовища з підвищеним показником заломлення застосовують шар аморфної речовини [9], а саме системи $As-Sb-Se-J$, товщиною $(1.01-1.05)k\lambda/4n$, де λ - довжина хвилі випромінювача, $k=2;4;8;\dots$; $n=\sqrt{n_1n_2}$; n_1 і n_2 - показники заломлення матеріалів випромінювача і приймача відповідно, а далі шар середовища нагрівають до температури розм'якшення й одночасно здійснюють тиск на елементи оптопар до досягнення товщини шару середовища, рівної $k\lambda/4n$. Контроль товщини узгоджуючого шару здійснюють при формуванні оптопар, а одержану оптопару герметизують епоксидним компаундом. Таким чином покращується коефіцієнт передачі оптичного сигналу від випромінювача до приймача за рахунок застосування в оптопарі узгоджуючого шару, який відповідає умові $k\lambda/4n$, де λ - довжина хвилі випромінювача, $k=2;4;8;\dots$. Застосування в якості узгоджуючого шару матеріалів з температурою розм'якшення, меншою за 450 К дає змогу досягти такої товщини шару для певної довжини хвилі випромінювача шляхом стиску оптопар, при якій інтенсивність її роботи найбільш висока. Гранична температура у неперервному режимі роботи оптопар не більше 450 К.

Однією з основних задач сучасного оптичного приладобудування є підвищення

коефіцієнта корисної дії кожного активного елементу, який застосовується в оптичних пристроях. Керувати коефіцієнтами відбивання від границі підкладка-плівка можна створенням перехідного шару товщиною 0,2-1 мкм [2,72-78]. Нами [76] з цією метою використовувалися нові широкозонні напівпровідники $Cd(Zn)Ga_2S_4$, прозорі в широкому діапазоні довжин хвиль, зокрема в УФ та видимій області спектру, стійкі до хімічних реагентів, нерозчинні в воді [68]. Методом лазерного напилення одержано плівки з внутрішнім перехідним шаром, який складається з суміші матеріалів підкладки і плівки.

У літературі майже не описані плівкові матеріали, які були б прозорими в області близького ультрафіолету. Досліджувані нами тонкі шари тіогалату цинку відповідають перерахованим вимогам і тому можуть застосовуватися в якості просвітлюючих покриттів до оптичних елементів на основі кристалів парателуриту TeO_2 , ніобату літію $LiNbO_3$, а також сапфіру Al_2O_3 , зокрема в діапазоні малих довжин хвиль (від 0.3 мкм), де просвітлювані кристали і досліджувані нами плівки є прозорими. Коефіцієнт відбивання перерахованих оптичних кристалів без просвітлення становить $R=17-19\%$, коефіцієнт пропускання - $T = 80 - 82\%$. Застосування плівок тіогалату цинку в якості одношарового просвітлюючого покриття для таких оптичних кристалів дає змогу зменшити коефіцієнт відбивання до $R = 10 - 11\%$. Проте одношарові просвітлюючі покриття мають ряд недоліків (вузьку область низького відбивання, обмеженість вибору матеріалів). Для того, щоб максимально наблизити відбивання від поверхні розглядуваних оптичних кристалів до нуля, розроблено двошарові просвітлюючі покриття. В якості внутрішнього низькозаломлюючого шару нами був вибраний фторид кальцію CaF_2 із показником заломлення $n=1.437$ [133], який відноситься до класу матеріалів, що широко використовуються в оптоелектроніці завдяки своєму низькому оптичному поглинанню в широкому діапазоні довжин хвиль. Проте

фторид кальцію відноситься до класу гігроскопічних матеріалів, поглинання якими водяної пари приводить до збільшення оптичної поглинаючої здатності елементу на їх основі і до його механічного руйнування. Таким чином, при застосуванні матеріалів типу CaF_2 в оптиці особливого значення набуває захист їх поверхні від водяної пари та інших хімічних реагентів. Так як плівки тіогалату цинку є нерозчинними у воді, вони можуть виконувати функцію як просвітлюючого, так і захисного покриття оптичних матеріалів.

В роботі [76] приведені результати вимірювання пропускання T і відбивання R плівок $CdGa_2S_4$, напилених на підкладки KDP традиційним методом дискретного термічного напилення. Для нього характерна середня швидкість частинок пари порядку 1 м/с. Добре помітно вплив інтерференції на форму кривих $T(\lambda)$ та $R(\lambda)$. На аналогічних залежностях $T(\lambda)$ та $R(\lambda)$ для плівки, одержаної описаним вище методом лазерного напилення в режимі ГІ без екрану із середньою енергією частинок пари до 10^5 м/с, зникає інтерференція.

Пояснення цього явища може бути дано на основі існуючих уявлень про те, що при напиленні плівки із застосуванням лазера високої потужності на поверхні вишаровувано матеріалу в області фокусування випромінювання утворюється плазмовий факел, який продовжує інтенсивно розігріватися лазерним випромінюванням. Продуктами розльоту цієї плазми є нейтральні та іонізовані частинки із середніми швидкостями 10^3 - 10^5 м/с. Взаємодія таких частинок з поверхнею підкладки викликає інтенсивний процес ревіпарування поверхневого мікрошару. У свою чергу, ревіпарені частинки, взаємодіючи з частинками падаючого потоку, утворюють поблизу поверхні термалізований шар, який складається із суміші частинок вихідного матеріалу і ревіпарених частинок. Змішування газових потоків від підкладки і від плазмового факелу приводить до того, що плівка, яка конденсується з термалізованого шару, складається із суміші матеріалів підкладки і випаровуваного лазерним випромінюванням

зразка. При цьому, очевидно, що масова концентрація компонент по глибині шару не постійна і змінюється від 100% матеріалу підкладки до 100% матеріалу мішені при достатній тривалості процесу напилення.

Таким чином, регулюючи температуру термалізованого шару зміною енергії частинок пари і густини газового потоку від мішені, можна керувати товщиною неоднорідного перехідного шару. Таке керування дає можливість покращення властивостей інтерференційних шарів у тому випадку, якщо не вдається виконати умову нульового відбивання від плівки на заданій довжині хвилі. Досягаючи на внутрішній границі системи плівка-підкладка плавного узгодження їх показників заломлення з певною товщиною неоднорідного перехідного шару можна досягнути рівності коефіцієнтів відбивання від внутрішньої та зовнішньої поверхні плівки, тобто забезпечити нульове відбивання [73].

Ця ідея була перевірена на підкладці $InAs$, яка просвітлювалась плівкою $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$. Така плівка має ряд незаперечних переваг: високу механічну й оптичну міцність, стійкість до атмосферної взаємодії. Однак така структура не забезпечує нульового просвітлення в мінімумі інтерференції, причому значення показника заломлення плівки $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ нижче від оптимального. Тому коефіцієнт відбивання від внутрішньої межі вищий, ніж це необхідно для забезпечення нульового відбивання.

Просвітлення $InAs$ було здійснено в два етапи: спочатку лазерним розпиленням була осаджена неоднорідна плівка товщиною 0,2-0,25 мкм, а потім вона була доведена до товщини 1,35 мкм осадженням вихідного скла дискретним термічним напиленням. Це приводило до зменшення залишкового відбивання в мінімумі спектральної залежності майже вдвічі.

У процесі досліджень плівок $ZnGa_2S_4$ на кристалах KDP була встановлена залежність, подібна до залежності для плівок $CdGa_2S_4$. Одержаний результат свідчить про можливість створення інтерференційних плівок з великою спектральною шириною просвітлення за

з допомогою лазерних джерел високої імпульсної потужності.

Висновки

1. На межі кремній - аморфна плівка $Ge-As-Se(S)$ утворюються перехідні шари.

2. Фізичні процеси в структурах кремній - аморфна плівка халькогеніду визначаються їх структурою, складом та товщиною.

3. Плівки $ZnGa_2S_4$, $ZnAl_2S_4$ та $ZnGa_2Se_4$ є ефективними матеріалами для створення оптичних структур для роботи в близькому ультрафіолеті.

4. Провідність гетероструктури $Ge_{33}As_{12}Se_{55}-p-Si$ на змінному струмі зумовлена провідністю аморфної плівки $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$. В температурному діапазоні від 100 до 373 К на частоті 10 кГц має місце багатофоновна надбар'єрна провідність з енергією активації 0,56 еВ, а на частоті 1 МГц має місце стрибкова провідність з енергією активації 0,17 еВ.

5. На основі дослідження вольт-фарадних характеристик гетероструктур $Ge_{33}As_{12}Se_{55} - p-Si$ визначено число станів на межі поділу ($1,3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$), розрив краю валентної зони (0,85 еВ), викривлення зон в аморфній плівці (0,55 еВ) і викривлення зон в кремнії (0,4 еВ), що дозволило побудувати рівноважну діаграму енергетичних зон гетеропереходу з врахуванням станів на межі поділу.

1. Алфёров Ж.И., ФТП, 32(1),3 (1998).

2. С.В.Свечников, В.В.Химинец, Н.И. Довгошей, Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике (Наукова думка, Киев, 1992), 296.

3. Н.И.Довгошей, Тонкие пленки новых сложных полупроводников (Ужгород, 1985),110.

4. Н.И.Довгошей, Кристаллические и аморфные пленки новых сложных полупроводников (Ужгород, 1986), 110.

5. А.Н.Борец и др.,Сложные стеклообразные халькогениды (получение, свойства и

применение), (Вища школа, Львов, 1987), 186.

6. В. В. Химинец, Квантовая электроника, 25, 63 (1983).

7. Довгошей Н.И., Вестник АН УССР, 1, 95 (1983).

8. Ю.Ю.Фирцак и др., Обзоры по электронной технике (М.: ЦНИИ Электроника, 1980),109.

9. Ю.С.Акимов и др., Халькогенидные стёкла и их применение в оптоэлектронике (Обзоры по электронной технике, Москва, ЦНИИ Электроника, 1973), 69.

10. И.П.Шаркань и др., Полупроводниковые материалы для оптоэлектроники, (Научнотехн. обзор, серия VI, НТИ "Поиск", Москва, 1983), 66.

11. N.I.Dovgoshej and al., Abst. Sixth International Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials. (Praha, Czech Republic, 1994),90.

12. V. P. Svitlinets and al., Sixth Intern. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials: Abstracts (Praga, Czech Republic, 1994), 89.

13. Н.И.Довгошей и др., Вакуумная техника и технология, 6(2), 39 (1996).

14. Л.Г.Кеслер и др., Изв. АН СССР. Сер. Неорг. мат., - 27(7), 1361 (1991).

15. N.I.Dovgoshej and al., Proc. Inter. workshop on advanced technologies of multicomponent solid films and structures (Uzhgorod, 1994), 76.

16. Л.И.Александров, Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых плёнок (Наука, Новосибирск, 1985), 224.

17. Н.И.Довгошей, Н.И.Попович, Medzinárodná vedecká konferencia "Physical Education Today and after 2000" (Prešov, 1998), 22.

18. І.Е.Качер, Особливості формування та основні фізичні властивості плівок $CdGa_2S(Se)_4$. Автореферат дис. канд. фіз.-мат. наук,Ужгород, 1996,23 с.

19. О.Б.Кондрат, Формування гетероструктур $Ge_{33}As_{12}Se_{55} - p-Si$, механічні властивості та особливості переносу носіїв заряду в них, Автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук, Чернівці, 1998, 16 с.

20. Н.І.Попович, Процеси формування та основні оптичні властивості тонких плівок тіогалату цинку, Автореф. дис... канд. фіз.-мат. наук, Чернівці, 2000, 16 с.
21. Н.Ю.Баран, Взаимосвязь условий получения, структурных характеристик и физических свойств аморфных плёнок Ge-As-Se и Ge-As-Se-J, Дис... канд. физ.-мат. наук, Ужгород, 1979, 139 с.
22. Н.И.Довгошей и др., Тонкие плёнки в электронике: Матер. VI Междунар. симпозиума (Москва-Киев-Херсон, 1995),103.
23. Н.И.Довгошей и др., Труды Украинского Вакуумного общества (Харьков, 1995), 262.
24. N. Popovich and al., Proceeding of SPIE, 3359, 90 (1997).
25. Н.И.Довгошей и др., Third Intern. conf. MPSL'99 (Sumy, Ukraine, 1999),9.
26. N.I.Dovgoshej and al., Proceeding of SPIE, 3890, 121 (1998).
27. N.I.Dovgoshej and al., Functional materials, 6(3), 428 (1999).
28. N.D.Savchenko and al., Труды Украинского Вакуумного общества (Харьков, 1997), 262.
29. Ю.Ю.Бабинец и др., УФЖ, 37 (3), 357 (1992).
30. Н.И.Довгошей и др., Квантовая электроника, 40, 43 (1991).
31. N.I.Dovgoshej and al., Functional materials, 6 (3), 437 (1999).
32. Л.Н.Александров, Переходные области эпитаксиальных полупроводниковых плёнок (Наука,Новосибирск, 1978), 212.
33. N.D.Savchenko and al., Proc. Internat. Workshop on Adv. Technologies of Multicomp. Solid Films and Structures (Uzhgorod, 1994), 82.
34. N.Dovgoshej and al., Internat. conf. "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics": Abstracts (Uzhgorod, 1996), 26.
35. N.Savchenko and al., Proceeding of SPIE, 3359, 308 (1997).
36. A.Kondrat and al., 10th Inter. conf. on thin films: Abstracts book (Madrid, 1996), 84.
37. A.Kondrat and al., Intern. conf. "Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics": Abstracts (Uzhgorod, 1996), 123.
38. N.I.Dovgoshej and al., Proceeding of SPIE, 3890, 512 (1999).
39. A.B.Kondrat, Inter. workshop on advanced technologies of multicomponent solid film and their application in photonics. Book of abstracts (Uzhgorod, 1996), 39.
40. Н.И.Довгошей и др., Вакуумная техника и технология, 8 (2), 29 (1998).
41. N.Savchenko and al., Inter. workshop on advanced technologies of multicomponent solid film and their application in photonics: Book of abstracts (Uzhgorod, 1996), 71.
42. N. I. Dovgoshej and al., Inter. workshop "Physics and technology of nanostructured multicomponent materials":Abstracts (Uzhgorod, 1998), 92.
43. N. Savchenko and al., Proceeding of SPIE, 3359, 87 (1998).
44. N. Popovich and al., Int. workshop on advanced technologies of multicomponent solid films and structures and their application in photonics. Book of abstracts (Uzhgorod, 1996), 47.
45. N. Dovgoshej and al., Functional materials, 6 (3), 446 (1999).
46. Л.М.Дурдинец, Н.И.Довгошей, Перспективные материалы,5,31 (1999).
47. Л. М. Дурдинец, Сб. "Фізика і технологія плівок". VI міжнародна конференція. Частина I (Ів.-Франківськ, 1997),17.
48. N. Dovgoshej and al., Modification of properties of Surface Layers of Non-Semiconducting Materials Using Particle Beam. International Conference (Sumy., 1999), 73.
49. О.Б.Кондрат, Деп. у ДНТБ України 27.04.1998. - № 200-Ук98.
50. Бобонич Е. П. та ін., Патент України № 25587 А від 30.10.1998р.
51. О.Б.Кондрат та ін., Вопросы атомной науки и техники, сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники, 6(7), 248 (1998).
52. О.Б.Кондрат та ін., Вопросы атомной науки и техники, сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники, 6(7), 208 (1998).

53. Е. П. Бобонич та ін., Позитивне рішення від 26.10.1998р. по заявці № 97105030 від 14.10.1997р.
54. М. І. Довгошей та ін., Фізика і хімія твердого тіла, 1(1)б 113 (2000).
55. М. І. Довгошей та ін., Фізика і хімія твердого тіла, 1(1), 119 (2000).
56. I. Kacher and al., Int. workshop on advanced technologies of multicomponent solid films and structures. Proceedings (Uzhgorod, 1994), 41.
57. Н.И.Довгошей, И. Э. Качер, Н.И.Попович, Материалы VI Межд. Симпоз. "Тонкие пленки в электронике", Том 1, (Херсон, 1995), 230.
58. Н.И.Довгошей и др., Труды Украинского вакуумного общества, 1, 260 (1995).
59. Н.И.Попович и др., VI Міжн. конф. "Фізика і технологія тонких плівок" (матеріали). I частина (Ів.-Франківськ, 1997), 9.
60. Н.И.Попович, Н.И.Довгошей,И.Э. Качер, Письма в ЖТФ, 24(6), 85 (1998).
61. И.Э.Качер и др., Вопросы вакуумной науки и техники, 7(8), 222 (1998).
62. I. E. Kacher and al., Functional materials, 6(3), 443 (1999).
63. N.Porovich, I.Kacher, N.Dovgoshej, Proceedings of SPIE, 3890, 479 (1998).
64. N. D. Savchenko and al., Functional materials, 6(3), 432 (1999).
65. Л. Г. Кеслер и др., Деп. в УкрИНЭИ. № 861 - Укр.92. от 10.6.92.
66. О.Б.Кондрат та ін., "Фізика і технологія тонких плівок", VII Міжн. конф., Ч.1, (Ів.-Франківськ, 1999), 15.
67. М.І.Довгошей, О.Б.Кондрат, Р. М. Повч, Визначення параметрів МДН-структур, (Видавництво УжДУ, Ужгород, 1999), 16.
68. А. Н. Георгобиани, С. И. Радауцан, И. М. Тигиняну, ФТП, 19(2), 193 (1985).
69. Н.І.Попович та ін., Патент України по заявці № 98095086 від 29.09.1998 р.
70. Патент Франції № 1498176, кл.Н01, 1966.
71. Патент США № 3431421, НКІ 250/211, 1966 .
72. Э.Риттер, Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений, Сб. : Физика тонких пленок, т.8, (Мир, Москва, 1978), 7.
73. И.Э.Качер и др., Расчет и исследование оптических двухслойных отражающих структур на основе широкозонных ХСП, В сб. "Метрологическое обеспечение производства и прикладные научные исследования", (Изд-во ПО " Система " ВНИИМИУС, Киев-Ужгород, 1989), 20.
74. В.В.Онопко и др., Изв. АН СССР. Серия неорганич. материалы, 22(11), 1804 (1986).
75. И.Э.Качер, В.Н.Жихарев, Ю.Я.Томаш польский, Поверхность: физика, химия, механика, 1, 49 (1994).
76. И.Э. Качер и др., УФЖ., 31(1), 37 (1986).
77. И.Э. Качер, Н.И. Довгошей, Ю. Ю. Фирцак, Квантовая электроника, 22, 101 (1982).
78. И.Э.Качер, И.М.Миголинец, Н.И.Довгошей, Квантовая электроника, 26, 45, (1984).

THE FORMATION OF BOUNDARY SUBSTRATE - MULTICOMPONENT CHALCOGENIDE FILM AND ITS HETEROSTRUCTURES PROPERTIES

N.I.Dovgoshej, O.B.Kondrat, N.I. Popovich, I.E.Kacher

Uzhgorod State University, 88000, Uzhgorod, Pidgirna st., 46

The studies' review of transition layer spatial formation on boundary substrate - multicomponent chalcogenide film is presented. The pseudomorphous layer structure was calculate for heterostructures $Si(GaAs)-Ge-As-S(Se)$ and $NaCl-Zn(Cd)Ga(Al)_2S(Se)_4$ by the widened method of Hukel. The distribution of components in transitional region was studied by electrone Auger-spectroscopy. The influence of transitional layer and cohditions of its formation on mechanical, electrophysical and optical properties of films was analysed.



Микола Іванович Довгошей - професор кафедри твердотільної електроніки Ужгородського державного університету

Народився в 1934 р. закінчив радіо-фізичний факультет Київського державного університету в 1957 р., кандидатську захистив у 1969р., докторську у 1988 р., доктор фізико-математичних наук, професор. Лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, академік АН ВШ України



Олександр Борисович Кондрат - старший науковий співробітник НДІ ФХТТ

Народився в 1969 р., закінчив фізичний факультет УжДУ в 1993р. , кандидатську захистив у 1999 р.



Наталія Іванівна Попович - науковий співробітник НДІ ФХТТ

Народилася в 1972 р., закінчила фізичний факультет УжДУ університет УжДУ в 1994р. , кандидатську захистила у 2000



Ігор Емануїлович Качер – старший науковий співробітник НДІ ФХТТ

Народився в 1951 р., закінчив фізичний факультет УжДУ в 1973 р , кандидатську захистив у 1996р