

Корсунська Н.О., Маркевич І.В.,  
Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю.,  
Савкіна Р.К., Смірнов О.Б.,  
Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю.,  
Мельничук О.В.

# Вплив термічно та радіаційно стимульованих процесів дифузії на властивості матеріалів мікроелектроніки та приладів на їх основі

Корсунська Н.О., Маркевич І.В., Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю.,  
Савкіна Р.К., Смірнов О.Б., Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В.

Вплив термічно та радіаційно стимульованих  
процесів дифузії на властивості матеріалів  
мікроелектроніки та приладів на їх основі

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

**Корсунська Н.О., Маркевич І.В., Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю.,  
Савкіна Р.К., Смірнов О.Б., Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В.**

**ВПЛИВ ТЕРМІЧНО ТА РАДІАЦІЙНО  
СТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЇ  
НА ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ  
МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ ТА ПРИЛАДІВ  
НА ЇХ ОСНОВІ**

**Ніжин – 2019**

УДК 537.9;538.9;544.032  
К69

*Затверджено до друку Вченою радою  
університету імені Миколи Гоголя  
(протокол № 12 від 27.06.2018 р.)*

**Рецензенти:**

БЛОНСЬКИЙ Іван Васильович, чл.-кор. НАНУ, д. ф.-м. н., професор,  
Інститут фізики НАНУ, м. Київ.

ЮХИМЧУК Володимир Олександрович, д. ф.-м. н.,  
Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАНУ, м. Київ.

ТОРЧИНСЬКА Тетяна Вікторівна, д. ф.-м. н., професор,  
Національний політехнічний інститут, м. Мехіко, Мексика.

**Корсунська Н. О., Маркевич І. В., Борковська Л. В., Хоменкова Л. Ю.,  
Савкіна Р.К., Смірнов О.Б., Венгер Є. Ф., Мельничук Л. Ю., Мельничук О. В.**

К69 Вплив термічно та радіаційно стимульованих процесів дифузії на властивості матеріалів мікроелектроніки та приладів на їх основі / Н.О. Корсунська, І.В. Маркевич, Л.В. Борковська, Л.Ю. Хоменкова, Р.К. Савкіна, О.Б. Смірнов, Є.Ф. Венгер, Л.Ю. Мельничук, О.В. Мельничук. – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2019. – 211 с.

ISBN 978-617-527-196-4

Наведено результати досліджень трансформації структурних, оптичних, електричних та люмінесцентних властивостей напівпровідникових та діелектричних матеріалів внаслідок термічної, ультразвукової та радіаційної обробки. Описані методи виготовлення матеріалів. Приділяється увага процесам термічної дифузії домішок та власних дефектів, їх дифузії під дією світла, а також дрейфу дефектів в електричному полі; взаємодії об'ємних дефектів; утворенню різного типу радіаційних дефектів, а також процесам фазово-структурних перетворень в різних сполуках та їх твердих розчинах. Розглянуто вплив цих процесів на стабільність роботи приладів на основі таких матеріалів та визначено чинники, що відповідають за процеси деградації приладів.

Для студентів, аспірантів фізичних факультетів, а також для науковців, які працюють у галузі фізики твердого тіла.

The results of the investigation of the transformation of structural, optical, electrical and luminescent properties of semiconductor and dielectric materials as a result of thermal, ultrasonic and radiation treatments are presented. Methods of materials manufacturing are described. Attention is paid to the processes of thermal diffusion of impurities and intrinsic defects, their diffusion under illumination, and also the drift of defects in the electric field; interaction of bulk defects; the formation of different types of radiation defects, as well as processes of phase-structural transformations in various compounds and their solid solutions. The influence of these processes on the stability of the devices on the basis of such materials is considered and the factors responsible for degradation of devices are determined.

For students, graduate students of physical faculties, as well as scientists working in the field of solid state physics.

ISBN 978-617-527-196-4

**УДК 537.9;538.9;544.032**

© Корсунська Н.О., Маркевич І.В., Борковська Л.В.,  
Хоменкова Л.Ю., Савкіна Р.К., Смірнов О.Б.,  
Венгер Є. Ф., Мельничук Л. Ю., Мельничук О. В., 2019  
© НДУ ім. М. Гоголя, 2019

## ПЕРЕДМОВА

---

Розвиток сучасної напівпровідникової мікроелектроніки пов'язаний з підвищенням функціональної складності і ступеня інтеграції мікросхем, збільшенням їх швидкодії та радіаційної стійкості. Це стимулює вдосконалення існуючих матеріалів та пошук нових, а також розробку технологічних процесів, які дозволять розширити функціональні можливості приладів та області їх застосування. Досконала робота приладів зумовлена стабільністю характеристик матеріалів, які в них використовуються. Для цього необхідно досліджувати не тільки характеристики матеріалів, що застосовуються для виготовлення приладів, а також вплив на ці властивості різних чинників.

Сьогодні є актуальним створення високоефективних та дешевих приладів для систем оптичного зв'язку, джерел білого світла, детекторів високоенергетичного випромінювання, елементів пам'яті тощо. Увагу дослідників сконцентровано на розробці світловипромінюючих матеріалів на основі елементарних напівпровідників (таких, як кремній та германій), а також сполук  $A_2B_6$  та  $A_3B_5$ . При цьому дослідження проводяться для матеріалів різної розмірності, як об'ємних, так і нано- та мікрокристалічних. Існує багато робіт, присвячених дослідженню впливу структурних параметрів та розмірності на властивості нано- та мікрокристалічних матеріалів, в тому числі нанокристалітів, нанотрубок, наночарів, нано- та мікропорошків.

Одним із процесів, які використовуються при виготовленні приладів, є процес легування. Взагалі, він включає процеси дифузії і вбудовування домішки в кристалічну ґратку, що, в свою чергу, зумовлює ті чи інші властивості матеріалів. Так, тип домішки може впливати на спектр люмінесценції, а її концентрація і просторовий розподіл – на інтенсивність випромінювання. При цьому домішка може вводитися дифузійно з поверхні в синтезований раніше матеріал або безпосередньо в процесі синтезу. Проте і в останньому випадку додатковий відпал може призводити до суттєвого просторового перерозподілу домішки в матеріалі. На її концентрацію і розподіл може впливати не тільки температура легування і наявність активаторів, але й швидкість нагрівання до температури відпалу і відхилення матеріалу від стехіометрії. Разом з цим, наявність зовнішніх або внутрішніх електричних полів (у випадку заряджених домішок і дефектів) може також призводити до їх перерозподілу в матеріалі, а опромінення – до протікання процесів фотолізу, а також утворення чи розпаду комплексів. В останньому випадку суттєву роль також відіграють дифузійні процеси. Зазначимо, що деякі домішки або власні дефекти можуть мати досить велику рухливість при відносно низьких температурах і, навіть, при кімнатній.

У цій монографії наводяться результати, одержані авторами при дослідженні впливу термічно та радіаційно стимульованих процесів дифузії на властивості матеріалів та приладів на їх основі. Перші два розділи книги присвячено дослідженню перебудови дефектів у напівпровідниках  $A_2B_6$ , які є важливими для створення оптоелектронних приладів, в тому числі люмінофорів, що випромінюють у широкій області спектра, і фотоприймачів ультрафіолетового діапазону.

В першому розділі на прикладі сульфїду кадмію розглянуто вплив легування різними домішками на оптичні, структурні та люмінесцентні властивості матеріалу, а також процеси взаємодії об'ємних дефектів з електричним полем та ультразвуковими коливаннями.

У другому розділі наводяться результати досліджень різних типів дифузійних процесів, які спостерігалися в порошках та монокристалах сульфїду цинку і структурах на їх основі. Розглянуто не тільки дифузїю домішок при легуванні матеріалів різної розмірності, а також процеси дрейфу дефектів і домішок у зовнішніх та внутрішніх електричних полях.

Розділ 3 присвячено дослідженню тонких плівок оксидів алюмінію та гафнію, легуваних кремнієм та германієм. Розглянуто роль домішок у стабілізації певної кристалічної фази матеріалів, а також вплив термічних обробок на процеси структурних перетворень в цих матеріалах та утворення напівпровідникових нанокристалїтів, що впливає на оптичні, електричні та люмінесцентні властивості матеріалів. Крім цього, наведено їх можливе використання в мікроелектронних приладах в якості діелектриків, альтернативних до оксиду кремнію, а також в елементах пам'ятї.

У розділі 4 наводяться дані щодо радіаційно стимульованих процесів виникнення дефектів в напівпровідниках  $A_3B_5$  різної розмірності та їх вплив на параметри матеріалів, а також на стабільність структур на їх основі.

Робота виконувалась у рамках теми № 89452 «Вплив легування на структурні, оптичні та електрон-фононні властивості та стабільність анізотропних кристалів» при фїнансовій підтримці Міністерства освіти і науки України.

# РОЗДІЛ 1

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ ОБ'ЄМНИХ ДЕФЕКТІВ З ЕЛЕКТРИЧНИМ ПОЛЕМ ТА УЛЬТРАЗВУКОВИМИ КОЛИВАННЯМИ В НАПІВПРОВІДНИКАХ $A_2B_6$

---

### **1.1. Дрейф дефектів у зовнішньому електричному полі як метод експресного легування та очищення кристалів, а також метод дослідження локальних центрів в напівпровідниках**

Однією з основних проблем напівпровідникової електроніки є отримання матеріалів з певними властивостями. Найбільш поширеним засобом зміни характеристик напівпровідника у бажаному напрямку є його легування тими чи іншими домішками. Отже, вдосконалення методів легування, дослідження особливостей дифузії домішок та впливу на цей процес різних чинників, з'ясування природи дефектів, що утворюються, та їх впливу на характеристики матеріалу мають важливе практичне значення. Наші дослідження показали, що вирішення цих завдань у багатьох випадках може бути суттєво полегшене завдяки використанню зовнішнього електричного поля. Це дозволяє знизити температуру легування, безпосередньо виявити локальні центри, утворені домішковими атомами, а також прискорює і спрощує визначення параметрів дифузії досліджуваних дефектів.

Звичайно, щоб з'ясувати, які локальні центри пов'язані з відповідною домішкою, цю домішку вводять у напівпровідник у процесі вирощування або дифузії з поверхні і потім порівнюють характеристики легованого і нелегованого матеріалу. Обидва процеси потребують, як правило, досить високих температур, коли є високою імовірність утворення власних дефектів ґратки, тип і концентрація яких залежить від температури, оточуючого середовища та типу домішки, внаслідок чого характеристики одного і того ж матеріалу, легованого в різних умовах, можуть бути суттєво різними. Відокремити зміни характеристик, обумовлені різними дефектами, що одночасно виникають у процесі легування, а також ідентифікувати створені ними локальні центри дозволяє розроблений нами метод, заснований на дрейфі дефектів в електричному полі. Якщо напівпровідник знаходиться під дією електричного поля за певної температури, то відбувається перерозподіл концентрації дефектів, які є йонізованими і рухливими при цій температурі, вздовж зразка: донори дрейфують до катода, а акцептори – до анода. Таким чином, змінюючи полярність прикладеної напруги, можна багаторазово вилучати дефекти, що дрейфують, з будь-якої частини зразка, а потім знову вводити їх туди і порівнювати характеристики однієї і тієї ж області кристала за наявності і відсутності даних дефектів. Змінюючи температуру дрейфу, можна досліджувати дефекти, які мають різну рухливість.

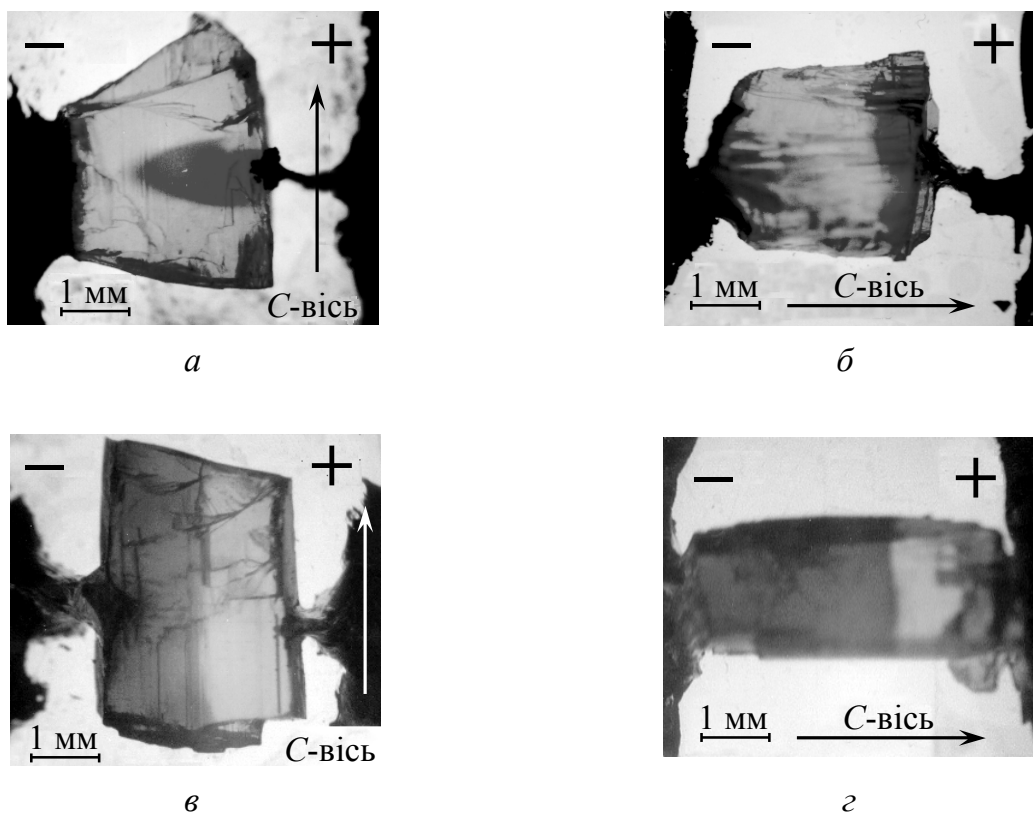
У даному розділі висвітлено результати, як легування «чистих»

кристалів CdS міддю і сріблом, так і екстракцію цих домішок з легованих кристалів під дією електричного поля, і встановлено оптимальні режими обох процесів. За допомогою методу, що базується на ефекті дрейфу дефектів в електричному полі, встановлено вплив локальних центрів, пов'язаних з Cu і Ag, на фотоелектричні та люмінесцентні характеристики кристалів CdS; виявлено роль домішкових атомів у фотостимульованих реакціях дефектів у кристалах CdS:Cu, CdS:Ag; досліджено дифузію домішок I групи (Li, Cu, Ag) у кристалах CdS в різних кристалографічних напрямках; виявлено анізотропію дифузії міді та срібла; знайдено і досліджено ефект «аномального» дрейфу в кристалах CdSe.

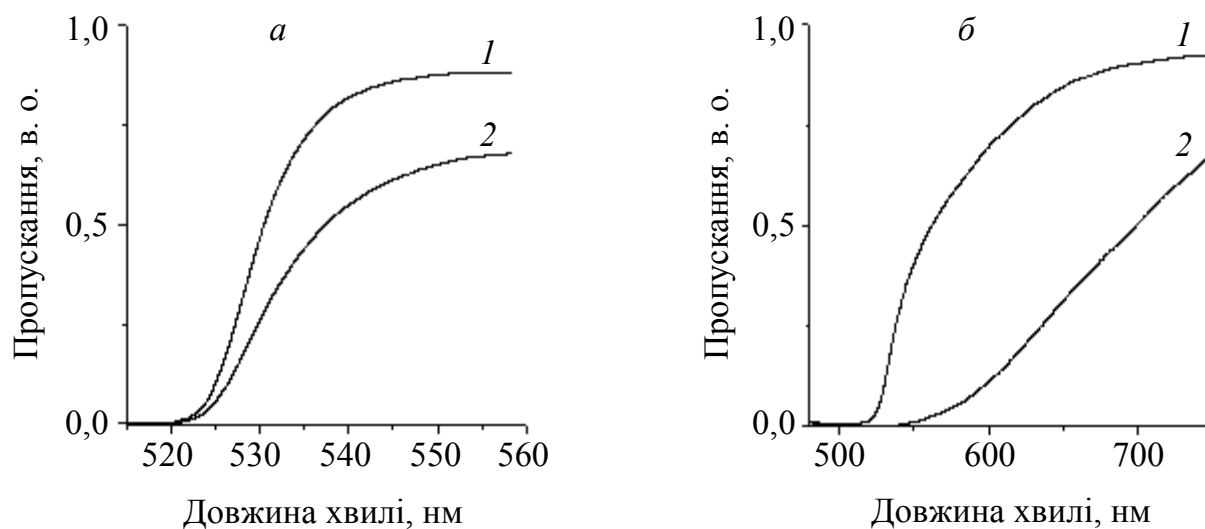
### **1.1.1. Низькотемпературне експресне легування кристалів сульфїду кадмію міддю і сріблом та екстракція цих домішок за допомогою електричного поля**

Дослідження проводились на номінально нелегованих високоомних ( $\rho = 10^6 - 10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) монокристалах сульфїду кадмію, які були вирощені методом сублімації з газової фази. Вихідні кристали мали ясно-жовтий колір. Кристали розколювались на окремі зразки розмірами приблизно  $5 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$  (вісь *C* була направлена вздовж найбільшої грані). На протилежні грані зразка (базисні або призматичні) наносились електроди з чистого індію. В один з електродів вводилась домішка – мідь або срібло. Зразок монтувався на слюді, закріплювався горизонтально і нагрївався до температури  $T_d$  з діапазону 550 – 750 К. Після стабілізації температури до зразка прикладалось електричне поле  $E_d = 50 - 300 \text{ В/см}$ . Зразок витримувався під полем протягом часу  $\tau_d$ , після чого кристал охолоджувався до кімнатної температури і поле відключалось. В тому разі, коли електрод з домішкою був анодом, через кілька десятків секунд після включення поля біля цього електрода утворювалась темна смуга, яка з часом поширювалась у бік катода (рис. 1.1, *a, б*). Швидкість цього процесу зростала з підвищенням температури і при 650 К досягала 1 мм/хв для міді і 0,15 мм/хв для срібла при  $E_d = 100 \text{ В/см}$ . Після охолодження темна область набувала червоно-коричневого (якщо домішкою була мідь) або ясно-коричневого (якщо домішкою було срібло) кольору, тоді як решта кристала залишалась ясно-жовтою. Між забарвленою і незабарвленою частинами зразка спостерїгалась різка межа. Забарвлення зразка супроводжувалось появою довгохвильового «хвоста» в спектрах поглинання (рис. 1.2, *a, б*). У разі, коли електрод з домішкою правив за катод, ніякої зміни в забарвленні кристала не спостерїгалось. Утворення і розширення забарвленої області біля електрода з домішкою мало місце при температурі  $T_d$  і в тому випадку, коли електричне поле було відсутнє. Але цей суто термічний процес був значно (більш як на порядок) повільнішим.

Якщо забарвлений зразок знову нагрївався до температури  $T_d$  і до нього прикладалось поле зворотної полярності, то темна смуга починала скорочуватись і з часом весь кристал набував ясно-жовтого кольору (рис. 1.2, *в, г*), при цьому спектр поглинання повертався до вихідного стану.



**Рис. 1.1.** Легування кристала CdS міддю (*a, б*) та екстракція срібла (*в, г*) перпендикулярно (*a, в*) і паралельно (*б, г*) *C*-осі: *a, б*)  $T_d = 620$  К,  $E_d = 70$  В/см,  $\Delta t_d = 10$  хв (*a*) і  $\Delta t_d = 40$  хв (*б*); *в, г*)  $T_d = 670$  К,  $E_d = 300$  В/см,  $\Delta t_d = 90$  хв (*в*) і  $\Delta t_d = 25$  хв (*г*)



**Рис. 1.2.** Спектри пропускання кристалів CdS при  $T = 300$  К до (1) і після (2) введення Ag (*a*) і Cu (*б*)

Отже, прикладання електричного поля не тільки суттєво прискорює процес легування, але також дозволяє очищувати кристал від попередньо введеної домішки. Дійсно, коли електричне поле прикладалось при підвищеній температурі до кристала, легovanого в процесі росту або дифузією з поверхні (в цьому випадку обидва електроди були з чистого

індію), то через деякий час біля анода утворювалась світла смуга, яка поширювалась з часом до катода, і нарешті майже весь кристал «знебарвлювався» і набував ясно-жовтого кольору нелегованого CdS, лише біля самого катода залишалась тонка темна смужка. При зворотному напрямку поля зразок знову забарвлюється.

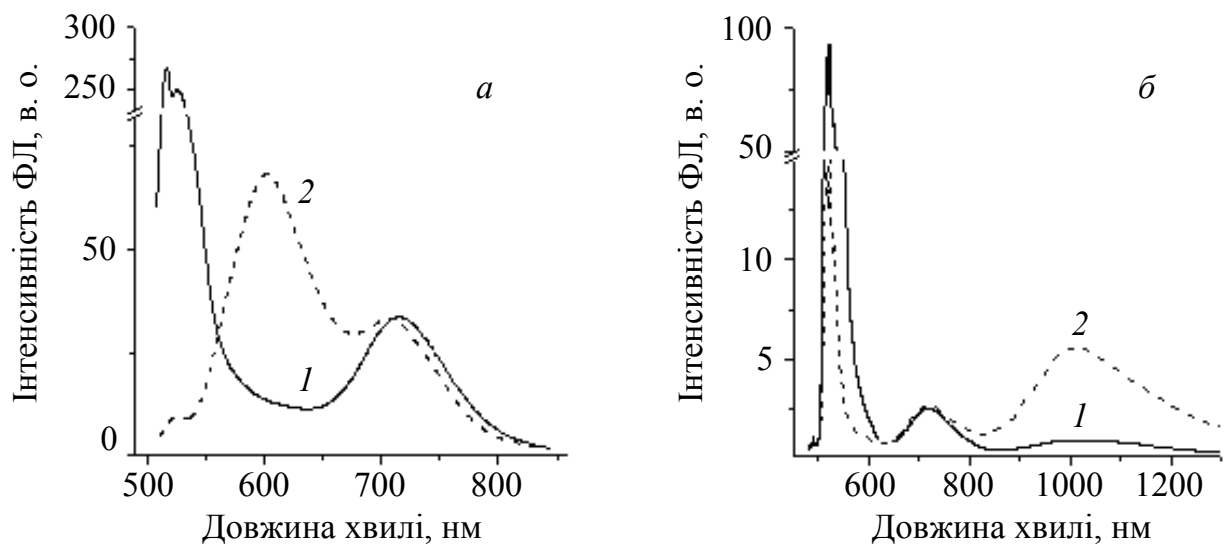
Таким чином, змінюючи полярність електричного поля, можна багаторазово легувати кристал і вилучати з нього домішки. Залежності швидкостей обох процесів від температури та кристалографічного напрямку наведені в розділі 1.1.4.

### **1.1.2. Локальні центри, пов'язані з міддю і сріблом, в кристалах сульфідів кадмію**

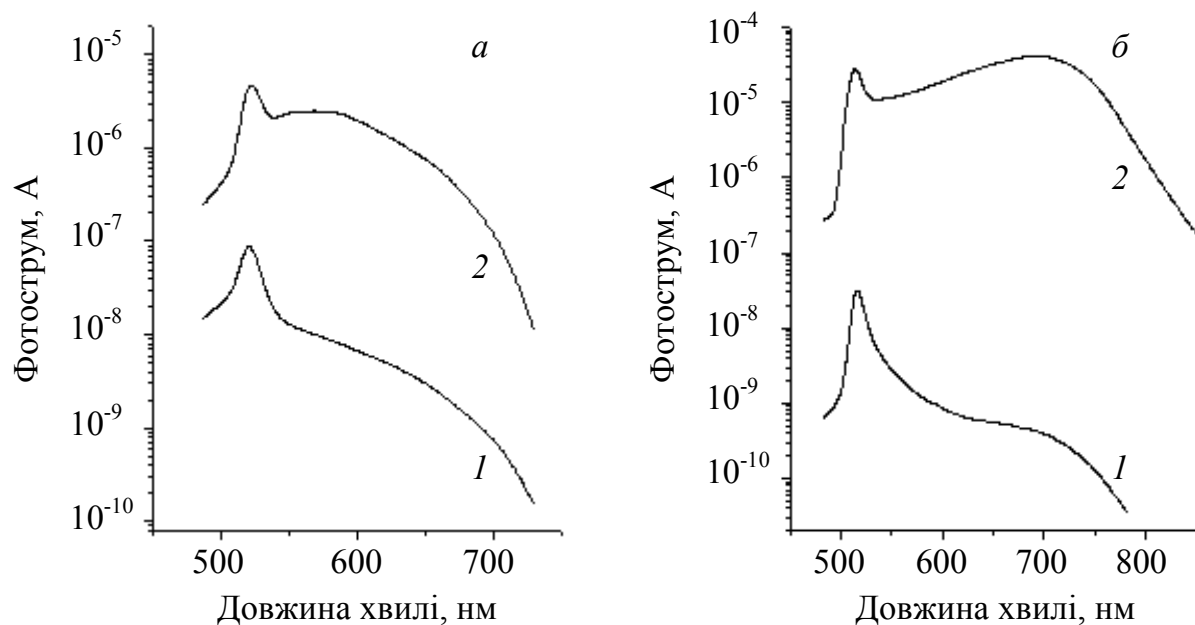
Атоми Cu і Ag у кристалах CdS можуть заміщувати Cd в ґратці або знаходитись у міжвузловинах, утворюючи центри акцепторного ( $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ ,  $\text{Ag}_{\text{Cd}}$ ) або донорного ( $\text{Cu}_i$ ,  $\text{Ag}_i$ ) типу відповідно [1]. Перші являють собою випромінювальні центри рекомбінації, тоді як останні мають проявляти себе у високоомному кристалі як електронні пастки [1, 2]. З метою ідентифікації локальних центрів, пов'язаних з Cu та Ag, вимірювались спектри фотолюмінесценції (ФЛ), фотоструму (ФС) та термостимульованого струму (ТСС) однієї й тієї ж області зразка до і після введення домішки, а також після її екстракції.

У спектрах ФЛ вихідних кристалів при 77 К спостерігалась інтенсивна крайова зелена смуга  $\lambda = 515$  нм, а також менш інтенсивна червона смуга  $\lambda = 715$  нм. Внаслідок легування кристалів зелена смуга згасала і в спектрах ФЛ починали домінувати нові смуги  $\lambda = 1000$  нм і  $\lambda = 610$  нм після введення міді і срібла відповідно, при цьому інтенсивність червоної смуги практично не змінювалась (рис. 1.3, а, б). Гасіння зеленої смуги обумовлене перепоглинанням зеленого випромінювання кристалом внаслідок зміщення краю поглинання в бік довгих хвиль при легуванні. В спектрах фотоструму суттєво посилювались домішкові максимуми відповідно в області 700 нм (для Cu) та в області 600 нм (для Ag) (рис. 1.4, а, б). Після екстракції домішок вихідні спектри ФЛ та ФС відновлювались.

Відомо, що смуга ФЛ  $\lambda = 1000$  нм в сульфіді кадмію обумовлена рекомбінацією вільного електрона на глибокому акцепторі  $E_c = 1,2$  eV – так званому «очутливлюючому»  $r$ -центрі рекомбінації [2, 3]. Різке зростання інтенсивності цієї смуги після введення міді та її практичне зникнення після екстракції домішки свідчить про те, що  $r$ -центри в легованих міддю кристалах являють собою акцептори  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ . Що стосується жовто-гарячої люмінесценції в кристалах CdS, то в області 570 – 640 нм спостерігали цілий ряд смуг, деякі з яких відносили до самоактивованого випромінювання, а інші пов'язували з різними домішками, в тому числі і з сріблом [1, 2, 4]. Рекомбінаційні центри, що відповідають за ці смуги, також відомі як центри чутливості [2, 4]. Отримані нами результати доводять, що саме смуга  $\lambda = 610$  нм, яка з'являється внаслідок легування кристала сріблом і згасає після його екстракції, пов'язана з акцепторами  $\text{Ag}_{\text{Cd}}$ .



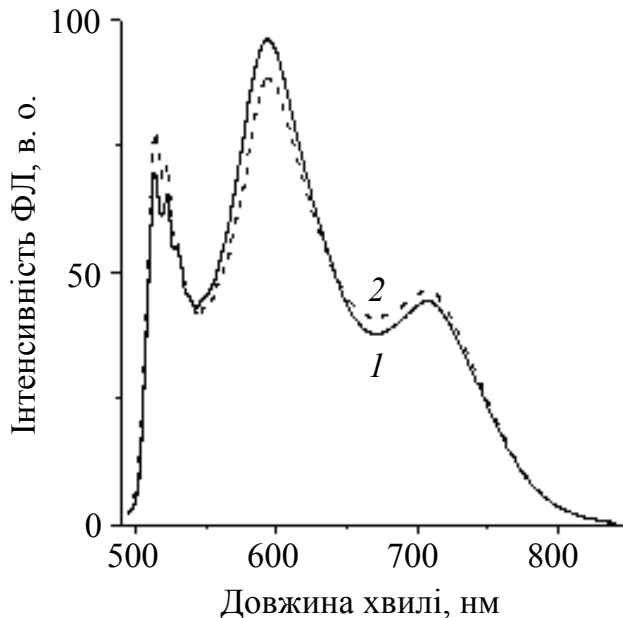
**Рис. 1.3.** Спектри фотолюмінесценції кристалів CdS при  $T = 77$  К до (1) та після (2) прикладання електричного поля; анод містив: а) Ag; б) Cu



**Рис. 1.4.** Спектри фотоструму кристалів CdS при  $T = 300$  К до (1) та після (2) введення домішок: а) Ag; б) Cu

У деяких з досліджуваних кристалів у вихідному стані поряд з зеленою та червоною смугами спостерігалась також інтенсивна смуга  $\lambda = 590$  нм. Щоб перевірити, чи впливає електричне поле на інтенсивність жовто-гарячої, а також інших самоактивованих смуг, на такі кристали наносились електроди з чистого індію і до них прикладалось поле  $E_d = 300$  В/см при  $T_d = 750$  К протягом 20 – 30 хвилин. Виявилось, що за таких умов інтенсивність жодної з самоактивованих смуг не змінювалась (рис. 1.5). Це означає, що власні дефекти, які обумовлюють самоактивовану ФЛ в CdS, не є рухливими при  $T \leq 750$  К. Таким чином, за допомогою електричного поля можна розділити близькі смуги ФЛ, пов'язані з власними дефектами і рухливими домішками.

Відзначимо, що при легуванні кристалів CdS міддю або сріблом звичайним способом (у процесі вирощування чи дифузії з поверхні), поряд із смугами  $\lambda = 1000$  або  $\lambda = 610$  нм виникає інтенсивна червона смуга [1 – 4]. Отримані результати свідчать про те, що ця смуга, скоріш за все, обумовлена власними дефектами, які утворюються в процесі легування.



**Рис. 1.5.** Спектри фотолумінесценції кристалів CdS при  $T = 77$  К до (1) та після (2) прикладання електричного поля, де анод – чистий In

Утворення акцепторів  $Cu_{Cd}$  або  $Ag_{Cd}$  має привести до зростання інтенсивності домішкових максимумів ФС  $\lambda = 600$  та  $\lambda = 700$  нм, що обумовлені, як відомо, фотозбудженням електронів з цих акцепторів до  $C$ -зони [2 – 4], а також, оскільки обидва акцептори є центрами фоточутливості, до підсилення фоточутливості в області власного поглинання. Саме це спостерігається в експерименті. Після екстракції Cu та Ag з кристала вихідні спектри ФЛ та ФС відновлюються (рис. 1.4, а, б).

Для виявлення центрів залипання електронів  $Cu_i$ ,  $Ag_i$  вимірювались спектри термостимульованого струму (ТСС) в області 77 – 400 К до і після введення домішки, а також після її екстракції. В спектрах ТСС вихідних кристалів спостерігалось, як правило, кілька піків, при цьому спектри були дещо різними в різних кристалах. Після введення домішки величина ТСС зростала у всьому досліджуваному діапазоні температур, проте не спостерігалась поява жодного нового піка (рис. 1.6). Таким чином, міжвузловинні атоми міді та срібла не виявляються у легованих кристалах. З другого боку, напрям дрейфу від анода до катода вказує на те, що мідь та срібло мігрують в ґратці сульфїду кадмію саме як донори  $Cu_i$ ,  $Ag_i$ , тоді як акцептори  $Cu_{Cd}$ ,  $Ag_{Cd}$  утворюються внаслідок наступної реакції  $Cu_i + V_{Cd} = Cu_{Cd}$  або  $Ag_i + V_{Cd} = Ag_{Cd}$ . Відсутність міжвузловинних атомів міді та срібла в легованому кристалі означає, що рівновага в цих реакціях суттєво зміщена праворуч, тобто вакансії кадмію є ефективними пастками для міжвузловинних атомів міді та срібла. Слід зазначити, що аналогічна ситуація спостерігається при введенні Cu в германій і кремній [5].

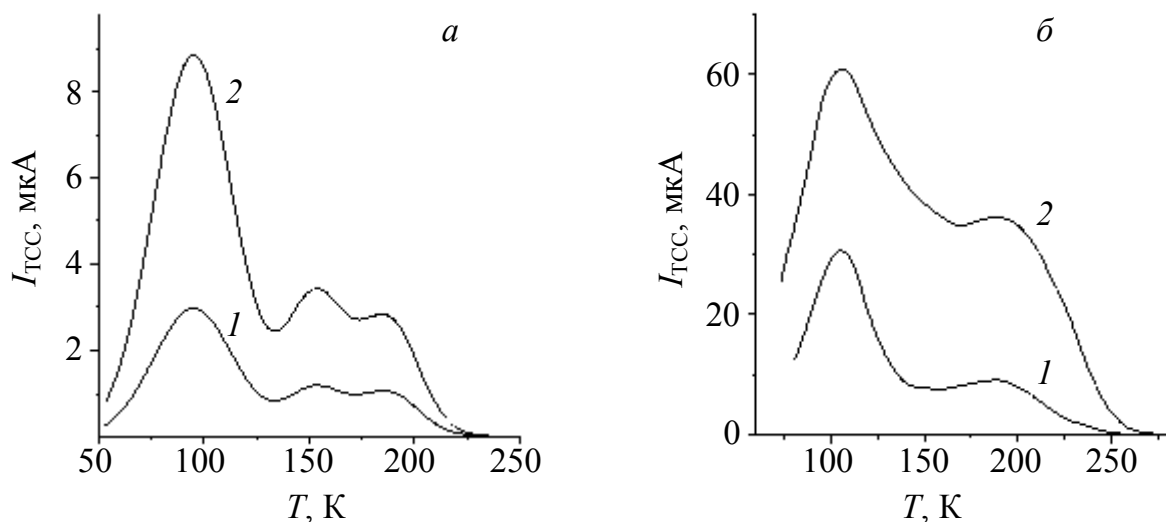


Рис. 1.6. Спектри ТСС кристалів CdS до (1) та після (2) введення: а) Ag; б) Cu

### 1.1.3. Участь домішок Cu та Ag у фотостимульованих реакціях дефектів у кристалах CdS

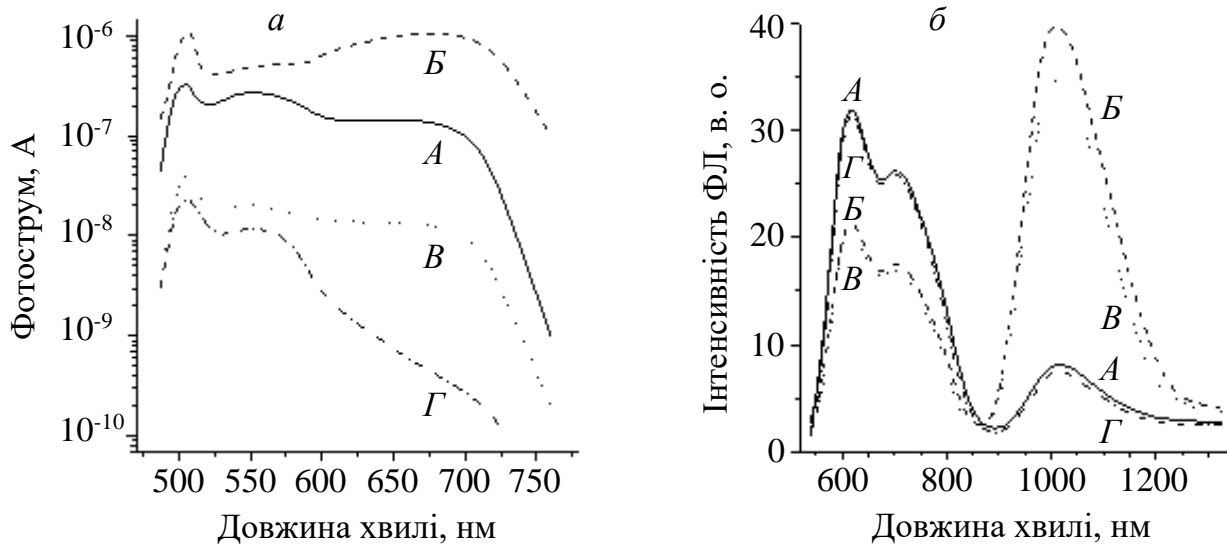
Раніше було показано, що в чистих і легованих кристалах сульфїду кадмію мають місце фотостимульовані реакції дефектів (ФСРД), що приводять до зміни характеристик кристала [6]. Зокрема, широковідомою і добре дослідженою є реакція деградації fotocутливості в кристалах CdS:Cu [6]. Було показано, що ця реакція полягає в утворенні асоціатів, які відіграють роль центрів швидкої рекомбінації і до складу яких входять власні дефекти  $Cd_i$  [6]. Проте, залишилось нез'ясованим, чи беруть участь в цьому процесі атоми домішки. В кристалах CdS:Ag такі реакції дотепер не були відомі і вперше спостерігались у даній роботі.

У кристалах CdS, легованих сріблом як звичайним способом, так і за допомогою дрейфу в електричному полі, було виявлено дві ФСРД. Перша з них протікає при  $T > 270$  К і приводить до зростання fotocутливості кристала (очутливіюча реакція). Друга, внаслідок якої спостерігається падіння fotocутливості (реакція деградації), має місце при  $T > 320$  К. Як очутливіюча реакція, так і реакція деградації є оборотними: fotocутливість зразка повертається до вихідного стану після прогріву до 400 – 430 і 500 – 520 К відповідно і подальшого охолодження у темряві. Таким чином зразок може знаходитись у будь-якому з чотирьох станів:

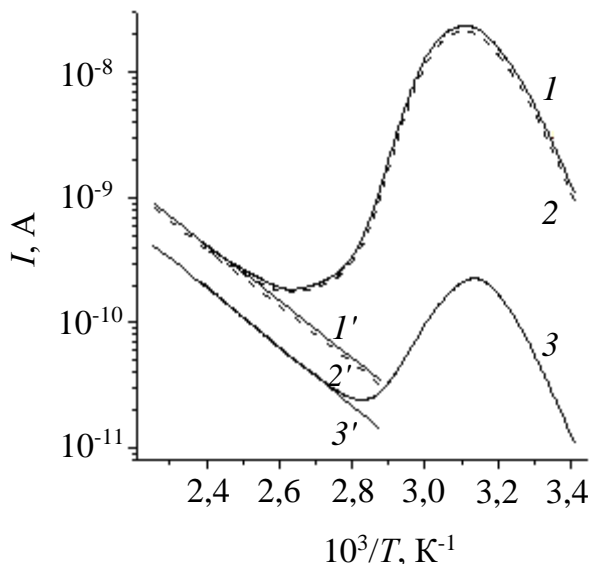
- А. вихідний стан (охолодження від 500 – 520 К в темряві);
- Б. очутливлений стан (опромінення при 320 – 270 К);
- В. стан з обома реакціями одночасно (опромінення при 420 – 270 К);
- Г. стан з самою реакцією деградації (опромінення при 500 – 420 К).

Обидві реакції приводять до різкої зміни інтенсивності домішкового максимуму ФС в області 700 нм ( $r$ -центрального максимуму), при цьому при переході із стану А в стан Б цей максимум зростає, тоді як в стані Г він значно слабкіший порівняно зі станом А (рис. 1.7, а). Очутливіюча реакція супроводжується також зростанням інтенсивності  $r$ -центральної смуги люмінесценції. При цьому спостерігається однакове зменшення інтенсив-

ності червоної та жовтогарячої смуг (рис. 1.7, б, криві А, Б). Однак, реакція деградації, приводячи до значного зниження fotocутливості, практично не впливає на спектр ФЛ (рис. 1.7, б, криві А, Г). Рівноважна провідність, навпаки, не змінюється після проведення очутливлюючої реакції і суттєво зменшується після реакції деградації (рис. 1.8). У спектрах ТСС в області 300 – 550 К спостерігається лише один пік, величина якого не змінюється після очутливлюючої реакції і зменшується після реакції деградації у стільки ж разів, у скільки змінюється величина  $r$ -центрального максимуму ФС (рис. 1.8).



**Рис. 1.7.** Спектри фотоструму (а) та фотолюмінесценії (б) кристалів CdS:Ag при  $T = 90$  К у різних станах (А, Б, В, Г)



**Рис. 1.8.** Температурні залежності термостимульованого (1 – 3) та рівноважного (1' – 3') струмів кристала CdS:Ag у станах: А (1, 1'), Б (2, 2') і Г (3, 3')

Зростання ФС в  $r$ -центровому домішковому максимумі  $I_r$  означає, що внаслідок очутливлюючої реакції зростає «світлова» концентрація електронів на  $r$ -центрах  $n_r$ . Дійсно,  $I_r = n_r \tau_r$  [2], де  $\tau_r = 1/C_m p_r$  – час життя вільного електрона;  $C_m$  – коефіцієнт захвату електрона  $r$ -центром,  $p_r = p_{ro} + p_r$  – концентрація дірок на  $r$ -центрах;  $p_{ro}$  – дірки, що відповідають електронам,

захопленим електронними пастками;  $p_{r'}$  – дірки, що відповідають вільним електронам. Два процеси можуть приводити до зростання  $n_r$ : 1) поява нових мілких донорів, тоді як концентрація  $r$ -центрів залишається незмінною; 2) одночасна поява  $r$ -центрів та мілких донорів, що їх компенсують. Перший процес має привести до зростання як рівноважної провідності, так і  $\tau_r$  завдяки зменшенню  $pr$ . Другий процес не повинен вплинути на рівноважну провідність та  $\tau_r$  і збільшення  $I_r$  може відбутися тільки за рахунок зростання  $n_r$  внаслідок утворення нових скомпенсованих  $r$ -центрів. Оскільки величина ТСС, яка є пропорційною  $\tau_r$ , не змінюється після реакції (рис. 1.8, криві 1, 2), це означає, що  $\tau_r$  також залишається незмінним. Отже, можна зробити висновок, що зростання  $I_r$  внаслідок очутливлюючої ФСРД обумовлене одночасним утворенням в рівних концентраціях  $r$ -центрів та мілких донорів, що їх компенсують.

Зміни в спектрах ФЛ після проведення очутливлюючої ФСРД також можна пояснити зростанням  $n_r$ . Інтенсивність  $r$ -центрної смуги ФЛ  $W \sim g_r$ , де  $g_r = C_{rp}n_r / (C_{rp}n_r + S \cdot C_{ip}n_i)$  – частка рекомбінаційного потоку дірок через  $r$ -центри;  $C_{rp}$ ,  $C_{ip}$  – коефіцієнти захвату дірки  $r$ -центром та будь-яким іншим  $i$ -центром рекомбінації;  $n_i$  – концентрація електронів на  $i$ -центрах [2]. Збільшення  $n_r$  має привести до зростання частки рекомбінаційного потоку через  $r$ -центри і ослабленню його через усі інші центри, при цьому зменшення всіх  $g_i$  має бути однаковим. Саме цей ефект спостерігається в дійсності (рис. 1.7, б, криві А, Б). Після реакції деградації рівноважна провідність та ТСС зменшуються (рис. 1.8, криві 1, 3; 1', 3'). Отже, очевидно, внаслідок цієї ФСРД падає концентрація мілких донорів, які компенсують  $r$ -центри, що приводить до зростання  $p_{ro}$  і, таким чином, до падіння  $\tau_r$ , але майже не позначається на інтенсивності ФЛ (рис. 1.7, б, криві А, Г). Це означає, що  $g_r$  практично не змінюється під час реакції деградації і зміна фоточутливості відбувається виключно за рахунок зменшення  $\tau_r$ .

Порівняння наведених вище результатів з отриманими раніше для кристалів сульфїду кадмію, легованих міддю, показує, що механізми реакцій деградації в кристалах CdS:Cu і CdS:Ag подібні. Як було показано в [6], донори, які беруть участь в реакції деградації в кристалах CdS:Cu, являють собою атоми Cd<sub>i</sub> і зникнення їх в процесі реакції зумовлене утворенням кластерів, що містять ці атоми. Залишилось нез'ясованим, проте, чи входять до цих кластерів атоми домішки. Порівняння параметрів реакції в обох типах кристалів дозволяє припустити, що ці атоми також беруть участь в реакції. Дійсно, той факт, що реакція у кристалах CdS:Cu протікає при більш низьких температурах ( $T \geq 320$  К), ніж в кристалах CdS:Ag ( $T \geq 250$  К), може бути пов'язаний з меншим коефіцієнтом дифузії срібла в порівнянні з міддю [1]. Для того, щоб безпосередньо перевірити це припущення, було досліджено ФСРД до і після введення домішок, а також після їх екстракції. Виявилось, що після екстракції домішок як реакція деградації в кристалах CdS:Cu, так і обидві реакції в кристалах CdS:Ag зникають і спостерігається лише слабка очутливлююча реакція, яка є характерною для нелегованих кристалів [6].

Після повторного введення домішок ФСРД відновлюються. Таким чином, можна стверджувати, що наявність деяких дефектів, пов'язаних з міддю та сріблом, є необхідною умовою протікання досліджуваних реакцій. Ці дефекти, скоріш за все, відіграють роль центрів коагуляції атомів  $Cd_i$ .

Слід зазначити, що реакція деградації в кристалах  $CdS:Ag$  є найбільш високотемпературною з усіх ФСРД, які коли-небудь спостерігались у сульфіді кадмію. Вона приводить до значної зміни фоточутливості і практично не руйнується за кімнатної температури. Очевидно, ця реакція може бути використана для запису світлових сигналів при підвищеній температурі. Оскільки реакція є зворотною і записану інформацію може бути цілком стерто при 500 – 550 К, один і той же прилад може бути використаний багатократно.

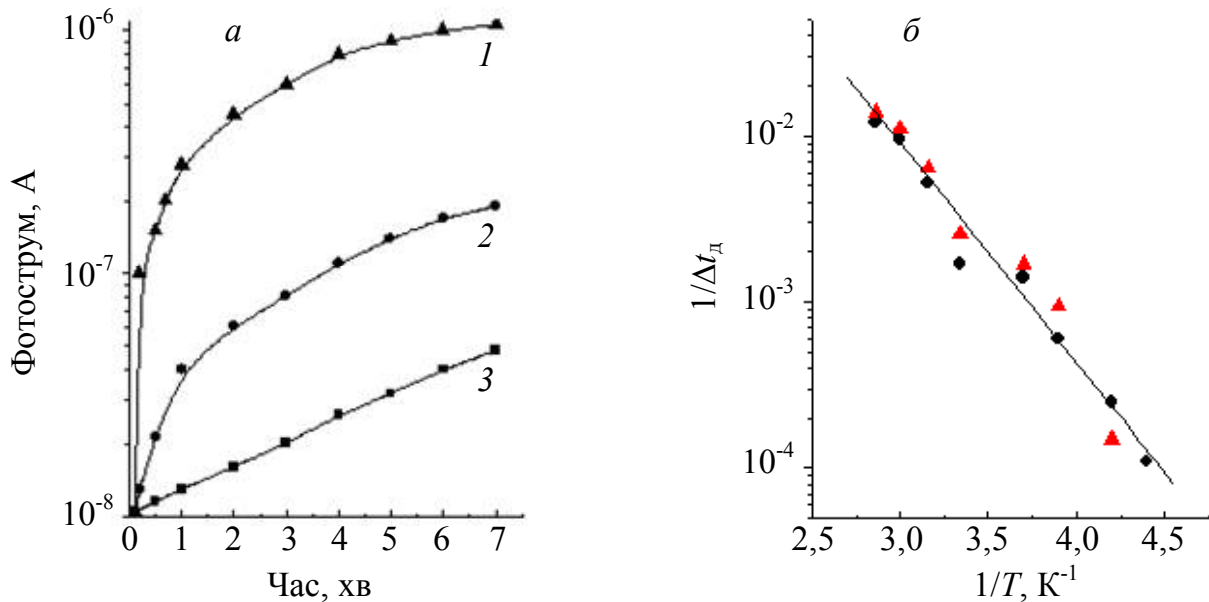
#### **1.1.4. Особливості дифузії домішок 1 групи (Li, Cu і Ag) у кристалах CdS. Анізотропія дифузії**

##### **1.1.4.1. Дифузія літію**

Літій вводився в об'ємні кристали сульфиду кадмію дифузією з поверхні при  $T = 1100$  К. У спектрах люмінесценції легованих кристалів при 4,2 К спостерігались лінії екситонів, зв'язаних на нейтральних акцепторах  $Li_{Cd}$   $\lambda = 488,85$  нм і нейтральних донорах  $Li_i$   $\lambda = 486,68$  нм, а також крайова зелена люмінесценція, обумовлена рекомбінацією носіїв у парах, що складаються з акцептора  $Li_{Cd}$  і мілкового донора [1, 6]. У спектрах ТСС спостерігався пік при  $T = 65$  К, обумовлений скомпенсованими донорами  $Li_i$  [6]. Дія електричного поля  $E_d = 100 - 300$  В/см при  $T_d = 230 - 350$  К приводила до збільшення біля катода і зменшення біля анода інтенсивності лінії  $\lambda = 486,68$  нм, а також величини пов'язаного з міжвузловинним літійем піка ТСС [6]. Проте перерозподіл донорів  $Li_i$  краще контролювати за зміною фотоструму  $I_\phi$  в приелектродних областях. У процесі дрейфу спостерігається збільшення біля катода фоточутливості кристала внаслідок накопичення мілких донорів, що приводить до зростання  $\tau_r$ . Біля анода, звідки екстрагувались донори  $Li_i$ , фоточутливість, відповідно, зменшувалась.

Кінетику дрейфу  $Li_i$  та її залежність від температури визначали з кінетики зростання  $I_\phi$  біля катода за різних температур. У високоомних кристалах  $CdS$  незначна зміна концентрації мілких донорів може призводити до значного змінювання  $I_\phi$  [6], що забезпечує високу чутливість застосовного методу. Крім того, в цьому випадку вимірювання можна проводити безпосередньо в процесі дрейфу. Дрейф  $Li_i$  досліджували в кожному із зразків як паралельно, так і перпендикулярно до  $C$ -осі. Зростання  $I_\phi$  в прикатодній області було помітним уже через кілька секунд після прикладання поля. Швидкість дрейфу при різних  $T_d$  оцінювали за інтервалом часу  $\Delta t_d$ , протягом якого  $I_\phi$  в прикатодній області досягав певного, однакового для різних  $\tau_d$ , значення (рис. 1.9, а). Зазначимо, що для вимірювань відбирали зразки, в яких у вихідному стані залежність  $I_\phi$  від

температури в досліджуваному інтервалі температур була відсутня і зміна  $I_{\phi}$  таким чином була обумовлена лише зміною концентрації донорів. Енергії активації дифузії  $E_{a\parallel}$  паралельно і  $E_{a\perp}$  перпендикулярно  $C$ -осі визначали з температурних залежностей  $1/\Delta t_d$  (рис. 1.9, б). Виявилось, що швидкість дифузії міжвузловинного літію не залежить від кристалографічної орієнтації, при цьому  $E_{a\parallel} = E_{a\perp} = (0,3 \pm 0,03)$  еВ.



**Рис. 1.9.** а) Залежність фотоструму  $I_{\phi}$  в прикатодній області від часу дії поля  $E_d$  для кристала CdS:Li; 1 –  $T = 300$  К; 2 –  $T = 265$  К; 3 –  $T = 240$  К; б) температурна залежність швидкості дрейфу Li в кристалах CdS:Li паралельно (кружечки) і перпендикулярно (трикутнички)  $C$ -вісі

Для того, щоб з'ясувати, чи відбувається під дією електричного поля перелокалізація центрів  $Li_{Cd}$ , порівнювали спектри ФЛ кристалів CdS:Li до і після прикладання поля  $E = 500$  В/см при  $T = 300 - 750$  К. Виявилось, що дія поля навіть при  $T = 750$  К протягом 30 хв не позначається на інтенсивності екситонної лінії  $\lambda = 488,85$  нм, а також інтенсивності чи формі спектра зеленої крайової люмінесценції. Отже, у кристалах CdS:Li в досліджуваному діапазоні температур спостерігається міграція лише міжвузловинних атомів домішки. Тому, на відміну від міді та срібла, низькотемпературне експресне введення в кристали CdS акцепторів  $Li_{Cd}$  не може бути здійснене.

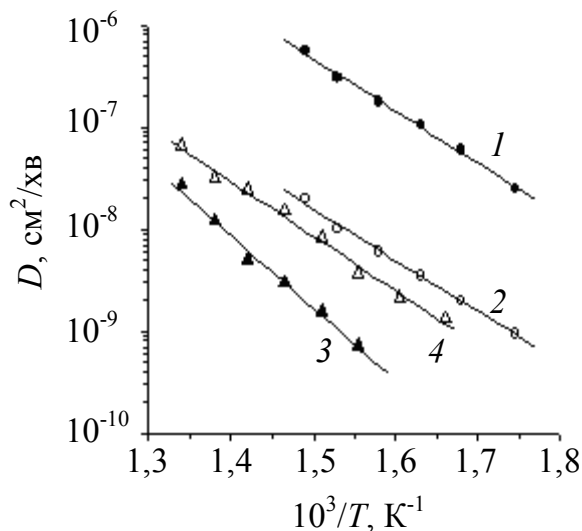
### 1.1.4.2. Дифузія міді і срібла

Коефіцієнти дифузії міді та срібла в кристалах CdS визначали згідно співвідношення Ейнштейна:

$$D = \mu k T_d / q,$$

де  $\mu = L_d / T_d \Delta t_d$  – рухливість йона домішки;  $T_d$  – температура дифузії;  $\Delta t_d$  – час дифузії;  $L_d$  – довжина дифузії;  $k$  – стала Больцмана;  $q$  – заряд йона, що дрейфує. Довжина дифузії визначалась як довжина забарвленої (у разі

легування) або знебарвленої (у разі екстракції домішки) області з точністю до 0,1 мм. Дрейф проводили паралельно і перпендикулярно до  $C$ -осі як на різних, так і на одному й тому ж зразку. Швидкість переміщення межі між забарвленою і незабарвленою областями зразка залежала від напрямку поля по відношенню до  $C$ -осі (рис. 1.10) і зростала з підвищенням температури. Енергії активації паралельно  $E_{a\parallel}$  і перпендикулярно  $E_{a\perp}$  до  $C$ -осі визначались з температурних залежностей відповідних коефіцієнтів дифузії  $D_{\parallel}$  і  $D_{\perp}$  (рис. 1.10). Виявилось, що дифузія обох домішок є анізотропною, але напрями анізотропії для міді і срібла протилежні. Швидкість дифузії міді перпендикулярно до  $C$ -осі більш як на порядок перевищує швидкість її дифузії паралельно до  $C$ -осі, при цьому енергії активації дифузії в обох напрямках практично співпадають:  $E_{a\parallel} = E_{a\perp} = (0,95 \pm 0,05)$  еВ. Для срібла швидкість дифузії перпендикулярно до  $C$ -осі є, навпаки, в кілька разів меншою, ніж паралельно до  $C$ -осі, а енергії активації дифузії дещо різні:  $E_{a\parallel} = (1,1 \pm 0,05)$  еВ,  $E_{a\perp} = (1,35 \pm 0,05)$  еВ. Параметри дифузії для обох процесів – введення домішок та їх екстракції – співпадали.

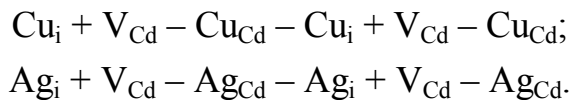


*Рис. 1.10.* Температурні залежності коефіцієнтів дифузії Cu (криві 1, 2) і Ag (криві 3, 4) у кристалах CdS паралельно (криві 2, 3) і перпендикулярно (криві 1, 4) до  $C$ -вісі

Отримані дані було порівняно зі швидкостями термодифузії міді і срібла в різних кристалографічних напрямках. Для цього на призматичну грань нелегованого кристала наносили маленьку круглу пляму з міді або срібла, після чого кристал відпалювали при 900 К без прикладання поля. Внаслідок такого відпалу навколо плями утворювалась легувана область у формі еліпса, витягнутого перпендикулярно до  $C$ -осі у випадку міді і вздовж  $C$ -осі у випадку срібла. Слід зазначити, що параметри дифузії міді, отримані при дослідженні дрейфу в електричному полі, включаючи співвідношення  $D_{\perp}/D_{\parallel} > 10$ , співпадають з даними роботи [7], отриманими для термодифузії. Анізотропія дифузії срібла в кристалах CdS спостерігалась вперше у даній роботі.

Як було показано в підрозділі 1.1.2, вакансії кадмію являють собою ефективні пастки для мігруючих міжвузловинних йонів міді і срібла, внаслідок чого ці йони є метастабільними центрами і практично відсутні в

стані рівноваги. Той факт, що параметри дифузії цих домішок, отримані при дослідженні їх введення в кристал, з одного боку, і екстракції з кристала, з другого боку, виявились однаковими дозволяє стверджувати, що легування іде за схемою



При цьому енергія активації дифузії, по всій імовірності, визначається бар'єром, який має подолати атом домішки для того, щоб вийти з вузла в міжвузловину. Цим можна пояснити однакову енергію активації дифузії міді в різних кристалографічних напрямках. Різниця в енергіях активації дифузії срібла може бути пов'язана з деяким вкладом в цю величину енергії активації дифузії безпосередньо іонів  $\text{Ag}_i$ .

### 1.1.4.3. Природа анізотропії дифузії в кристалах сульфїду кадмію

Анізотропія дифузії дефектів у кристалічній ґратці може бути пов'язана як із структурою самої ґратки, так і з взаємодією (пружною або електростатичною) між атомами чи йонами, які мігрують, та іншими дефектами. Останніми можуть бути дислокації, які можуть як прискорювати, так і гальмувати процес дифузії або локальні центри, створені домішками і власними дефектами [1, 5, 7]. Проведені дослідження показали, що в сульфїді кадмію залежність швидкості дифузії від кристалографічного напрямку є різною для різних домішок: дифузія літію є ізотропною, тоді як мідь і срібло мають більшу швидкість дифузії перпендикулярно і паралельно до  $C$ -осі відповідно. Таким чином, можна стверджувати, що анізотропія дифузії домішок в сульфїді кадмію обумовлена не структурою кристалічної ґратки, а їх взаємодією з дефектами.

Несподіваним виявився той факт, що анізотропія дифузії міді і срібла є протилежною за знаком. Дійсно, обидві домішки мігрують по міжвузловинах, мають однаковий за знаком і величиною заряд і відрізняються лише за величиною радіуса ( $0,96 \text{ \AA}$  для  $\text{Cu}^+$  і  $1,13 \text{ \AA}$  для  $\text{Ag}^+$ ). Виходячи з цього, можна було б думати, що механізми дифузії цих йонів повинні бути однаковими і параметри їх дифузії мають відрізнятися лише кількісно у відповідності з розмірами йонів. Проте, отримані співвідношення  $D_{\parallel} < D_{\perp}$  для  $\text{Cu}$  і  $D_{\parallel} > D_{\perp}$  для  $\text{Ag}$  свідчать про те, що механізми дифузії цих домішок різні. Отже, можна стверджувати, що анізотропія дифузії міді і срібла в сульфїді кадмію не є наслідком електростатичної взаємодії домішкових йонів з існуючими у кристалі дефектами.

Раніше було встановлено, що мідь і срібло в сульфїді кадмію мігрують уздовж дислокацій [1, 5 – 7]. У роботі [7] збільшення щільності дислокацій, паралельних  $C$ -осі, від  $1 \cdot 10^5$  до  $7,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$  приводило до прискорення дифузії міді вздовж цього напрямку в 3 рази. Отже, можна припустити, що анізотропія дифузії в сульфїді кадмію обумовлена різною щільністю дислокацій вирощування в базисній і призматичній площинах. Щоб перевірити це припущення було визначено щільність дислокацій на базисних

і призматичних гранях досліджуваних кристалів до і після легування. Щільність дислокацій оцінювали за кількістю ямок травлення. Ямки травлення на базисній поверхні (0001), що відповідають дислокаціям, паралельним  $C$ -осі, мали гексагональну форму. Для всіх досліджених кристалів їхня щільність лежить в інтервалі  $(0,8 - 2) \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Ямки травлення на призматичній поверхні (1120), що відповідають дислокаціям, перпендикулярним до  $C$ -осі, мали характерну форму «човників». Щільність цих ямок не перевищувала  $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Введення домішок не приводило до збільшення щільності дислокацій. Таким чином, в кристалах сульфїду кадмію щільність дислокацій вирощування в призматичній площині  $N_{d\parallel}$  суттєво більша, ніж в базисній  $N_{d\perp}$ . Ці результати співпадають з існуючими літературними даними [6].

Виходячи з того, що для необроблених кристалів сульфїду кадмію є характерним співвідношення  $N_{d\parallel} > N_{d\perp}$ , а також з експериментально отриманої залежності швидкості дифузії від  $N_d$  [6, 7], можна очікувати більшої швидкості дифузії паралельно  $C$ -осі. З другого боку, відомо, що в гексагональних кристалах  $A_2B_6$  дислокації, що лежать в базисній площині, на відміну від тих, які лежать у призматичній, є електрично активними [6]. Слід очікувати, що електрично активні дислокації будуть діяти як центри гетерування заряджених власних дефектів та залишкових домішок. Відомо, зокрема, що мілкі донори  $Cd_i^+$  «стікають» на дислокації, утворюючи низькоомні включення у високоомному кристалі [6]. Такі сильно декоровані дислокації можуть відігравати роль каналів швидкої дифузії. В цьому випадку більша швидкість дифузії може спостерігатись у напрямку, перпендикулярному до  $C$ -осі. Ці два фактори можуть по різному впливати на дифузію різних домішок, зумовлюючи тим самим анізотропію того чи другого знаку. Співставлення наведених міркувань та отриманих експериментальних даних приводить до таких висновків:

1. Літій мігрує рівномірно через весь об'єм кристала і щільність дислокацій як паралельних, так і перпендикулярних до  $C$ -осі, не впливає на швидкість його дифузії;

2. Анізотропія дифузії срібла в  $CdS$  зумовлена більшою щільністю дислокацій у призматичній площині порівняно з базисною;

3. Анізотропія дифузії міді обумовлена тим, що в базисній площині її міграція прискорюється деяким чинником, дія якого перевершує вплив щільності дислокацій на цей процес; можна припустити, що таким чинником є взаємодія атомів міді з кадмієм, яким декоровані дислокації, перпендикулярні до  $C$ -осі.

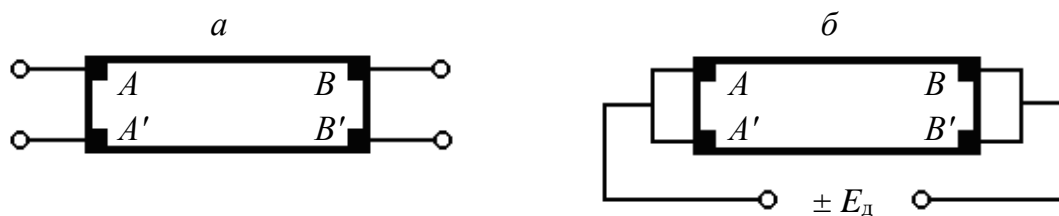
Той факт, що швидкість дифузії міді і срібла в сульфїді кадмію суттєво залежить від кристалографічного напрямку, необхідно враховувати в технологічному процесі виготовлення приладів на основі цього матеріалу.

### 1.1.5. «Аномальний» дрейф дефектів у кристалах $CdSe$

Якщо в напівпровіднику присутні рухливі заряджені дефекти, за умов прикладання зовнішнього електричного поля відбувається перерозподіл їх

концентрації вздовж зразка. При цьому акцептори дрейфують до анода, а донори – до катода. В напівпровіднику *n*-типу це має призводити до збільшення провідності біля катода і зменшення її біля анода. Саме такий «нормальний» дрейф ми спостерігали раніше для чистих і легованих літєм кристалів сульфїду кадмію, де мілкі донори  $Cd_i$  і  $Li_i$  екстрагувались із прианодної області і накопичувались біля катода [6]. У деяких випадках, проте, спостерігається «аномальний» ефект, коли акцептори накопичуються біля катода. Такий ефект, на перший погляд, має місце при легуванні CdS міддю і сріблом. В цьому випадку, проте, дрейф домішок в електричному полі відбувається по міжвузловинах, де вони являють собою донори  $Cu_i$ ,  $Ag_i$ , з наступним їх вбудовуванням у вузли ґратки і утворенням акцепторів  $Cu_{Cd}$ ,  $Ag_{Cd}$ . Інший випадок «аномального» дрейфу ми спостерігали в номінально нелегованих кристалах CdSe.

Досліджували пластинчасті кристали селенїду кадмію, вирощені методом синтезу з високочистих вихідних матеріалів. Кристали з середніми розмірами  $10 \times 2 \times 0,2 \text{ мм}^3$  були високоомними ( $\rho = 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) і мали високу фоточутливість. На бокові грані кристала наносились електроди з чистого індію, як показано на рис. 1.11. Для проведення дрейфу електроди *A*, *A'* і *B*, *B'* закорочувались і вздовж зразка прикладалось електричне поле  $E_d = 50 - 100 \text{ В/см}$ , зразок нагрівали до 400 К, витримували 0,5 – 5 хв і швидко охолоджували до 300 К. Після цього поле  $E_d$  відключали, бокові електроди розмикали і між ними з боку як анода, так і катода, виміряли спектри ФС і ФЛ, а також темновий струм  $I_T$ , який відповідає рівноважній провідності.

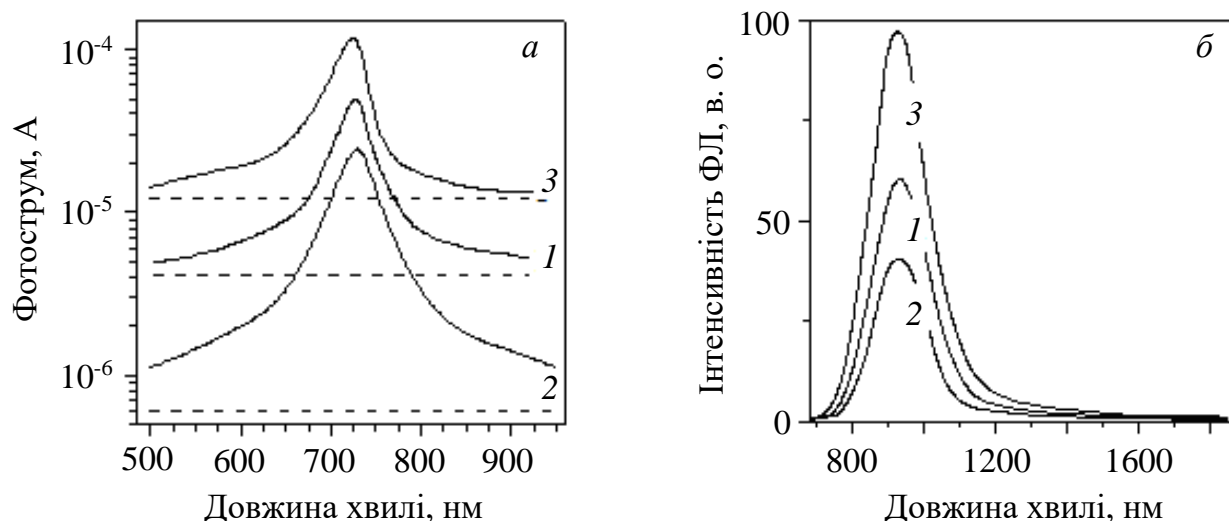


**Рис. 1.11.** Вигляд зразка, змонтованого для вимірювань темної провідності та спектрів фотоструму (*a*) і для проведення дрейфу дефектів (*б*)

Виявилось, що внаслідок дії поля  $I_T$  суттєво зменшується біля катода і зростає в прианодній області. Цей ефект є добре помітним уже при  $T_d = 370 \text{ К}$  і  $\Delta t_d = 0,5 \text{ хв}$ . З часом область з підвищеною рівноважною провідністю поширюється в бік катода, і нарешті весь зразок набуває порівняно високої провідності, крім вузької смуги біля катода, провідність якої є значно меншою такої у вихідному стані. Зростання провідності в прианодній області супроводжується збільшенням фоточутливості, а в прикатодній області фоточутливість зменшується (рис. 1.12, *a*). У спектрі ФЛ спостерігається лише одна смуга  $\lambda = 930 \text{ нм}$ , інтенсивність якої зростає біля анода і падає біля катода (рис. 1.12, *б*).

Якщо зразок знову нагріти і прикласти до нього поле протилежної полярності, то область з високою провідністю утворюється біля нового анода, а високоомна область – біля нового катода. Таким чином можна

багаторазово змінювати провідність і інші характеристики однієї і тієї ж частини кристала, при цьому результати добре відтворюються. Зміни, отримані завдяки прикладанню електричного поля при підвищеній температурі, зберігаються при 300 К протягом багатьох місяців.



**Рис. 1.12.** Спектри фотоструму (а) і фотолюмінесценції (б) кристалів CdSe при  $T = 300$  К (а) і  $77$  К (б), що вимірювались між електродами 1, 2 до (крива 1) та після (криві 2, 3) дії електричного поля, коли електроди 1, 2 правили за катод (крива 2) і анод (крива 3).  $E_d = 100$  В/см,  $T_d = 400$  К,  $\Delta t_d = 1$  хв. Рівень темного струму наведено пунктирними прямими

Зростання провідності більшої частини кристала і різке її падіння в прикатодній області безпосередньо свідчать про те, що під дією поля відбувається екстракція деяких акцепторів з прианодної області і їх накопичення біля катода. Зростання фоточутливості і інтенсивності єдиної смуги ФЛ в першому випадку і падіння цих величин в останньому дозволяють зробити висновок, що ці акцептори являють собою «швидкі» центри безвипромінювальної рекомбінації. Щоб пояснити явище, яке спостерігається, треба припустити, що в процесі дрейфу ці акцептори перетворюються на донори, які повинні бути йонізованими за температур дрейфу і мати більшу швидкість дифузії, ніж відповідні акцептори. Таке перетворення може відбуватися внаслідок двох процесів:

1) Зміна положення атома в ґратці. Оскільки міжвузловинні атоми в напівпровідниках [1, 5], в тому числі сульфіді і селеніді кадмію [6], мають значно більшу рухливість, ніж домішки заміщення або вакансії, в цьому випадку треба розглядати лише перехід атома з вузла у міжвузловину.

2) Подвійна йонізація дефекту, внаслідок чого знак його заряду змінюється з  $(-)$  на  $(+)$ . Таким центром, зокрема, може бути від'ємний U-центр, подібний до  $B_i$  в Si [8].

В першому випадку центром, що дрейфує, може бути лише домішковий атом. У другому випадку, взагалі кажучи, це може бути як домішковий, так і власний дефект. Характерною відзнакою такого дефекту, проте, є його

висока рухливість, яка забезпечує помітну перелокалізацію дефектів протягом кількох десятків секунд вже при 370 К. З власних дефектів тільки  $Cd_i$  має достатню рухливість [1, 6], але цей дефект ні за яких обставин не може бути акцептором. Отже, можна зробити висновок, що дефектами, які відповідають за «аномальний» дрейф у CdSe, є атоми неконтрольованої домішки. Ці домішкові атоми повинні мати такі властивості: а) утворювати стабільні центри в вузлах Cd підґратки і метастабільні – у міжвузловинах; б) мати велику рухливість в метастабільному стані; в) в стабільному стані бути центрами безвипромінювальної рекомбінації. Слід зазначити, що такими домішками не можуть бути мідь, срібло чи літій, які, заміщуючи кадмій, утворюють випромінювальні центри [1, 6]. Крім того, мідь та срібло мають недостатню рухливість у ґратці CdSe [1, 5].

### 1.1.6. Узагальнення результатів

Внаслідок дослідження дрейфу дефектів у зовнішньому електричному полі в кристалах CdS, CdSe отримано такі результати:

1. Проведено низькотемпературне експресне легування кристалів сульфїду кадмію міддю та сріблом під дією зовнішнього електричного поля. Показано, що швидкість дифузії цих домішок залежить від кристало-графічного напрямку, при цьому мідь швидше мігрує перпендикулярно до *C*-осі, тоді як срібло – паралельно *C*-осі. При 650 К і електричному полі 100 В/см швидкість входження міді перпендикулярно до *C*-осі становить 0,5 – 1,0 мм/хв, а швидкість входження срібла паралельно *C*-осі – 0,1 – 0,15 мм/хв.

2. Показано, що за допомогою дрейфу дефектів в електричному полі можна очистити кристали CdS від Cu та Ag. Проведено екстракцію цих домішок з попередньо легованих кристалів.

3. Визначено параметри дифузії міді та срібла в CdS у різних кристалографічних напрямках. Показано, що коефіцієнти і енергії активації дифузії, знайдені в процесі легування і екстракції, співпадають. Зроблено висновок, що енергія активації дифузії цих домішок визначається висотою бар'єра для виходу атома домішки з вузла у міжвузловиння.

4. Показано, що в рівноважному стані атоми міді і срібла знаходяться у вузлах кадмієвої підґратки, утворюючи випромінювальні центри рекомбінації, що обумовлюють смуги люмінесценції 1000 і 610 нм відповідно, тоді як міжвузловинні атоми  $Cu_i$ ,  $Ag_i$  є метастабільними центрами.

5. Встановлено, що у фотостимульованих реакціях дефектів у кристалах CdS:Cu, CdS:Ag беруть участь як власні дефекти, так і домішкові атоми.

6. Показано, що центри самоактивованої люмінесценції, утворені власними дефектами, не є рухливими при  $T \leq 750$  К. Розділені близькі смуги люмінесценції, зумовлені домішковими центрами  $Cu_{Cd}$  або  $Ag_{Cd}$  і власними дефектами.

## 1.2. Вивчення впливу дислокацій та точкових дефектів на оптичні і електричні характеристики сульфїду кадмію

### 1.2.1. Природа спотворення форми спектра крайової люмінесценції в кристалах CdS

Відомо, що форма деяких смуг домішкової фотолюмінесценції (ФЛ) в сполуках  $A_2B_6$  суттєво залежить від присутності в кристалі точкових дефектів. Зокрема, це стосується короткохвильової серії крайової «зеленої» ФЛ кристалів CdS, яка спостерігається при 77 К і обумовлена рекомбінацією вільного електрона на мілкій акцептор [1]. Вона складається з серії еквідистантних смуг, що являють собою безфононну смугу з максимумом при 514 нм (2,41 еВ) та її фононні повторення, розділені енергією поздовжнього оптичного (LO) фонону ( $\approx 0,038$  еВ) [1]. Відносна інтенсивність смуг у серії описується виразом:

$$W_n = W_0 \frac{\bar{N}^n}{n!}, \quad (1.1)$$

де  $W_n$  – інтенсивність смуги, що виникає в результаті емісії фотону і  $n$  LO фононів;  $W_0$  – інтенсивність безфононної смуги;  $\bar{N}$  – коефіцієнт електрон-фононної взаємодії [9].

Параметр  $\bar{N}$  експериментально визначається як відношення  $W_1 / W_0$  [10]. Для найбільш досконалих пластинчастих високоомних кристалів CdS він складає 0,8, що узгоджується з результатами теоретичних розрахунків [10]. В той же час багато авторів спостерігали при 77 К спектри крайової ФЛ, в яких величина цього відношення, яку ми надалі будемо позначати  $\alpha_1$ , наближається до одиниці і часто навіть перевищує одиницю [11 – 18]. Величина  $\alpha_1$  може змінюватися при відпалі і легуванні кристалів [11 – 13, 18], а також під дією одновісного стискання та електричного поля [15, 16]. Зміну  $\alpha_1$  звичайно пов'язували із зміною електрон-фононної взаємодії при  $\alpha \leq 1$  [15 – 17], а при  $\alpha_1 > 1$  – з накладанням іншої смуги люмінесценції, яка може бути чи безфононною лінією довгохвильової серії крайової ФЛ (обумовленою рекомбінацією електрону з донору на акцептор в тій же донорно-акцепторній (Д-А) парі) [12], чи мати домішкову природу (пов'язану з акцепторами  $Li_i$  [13]), чи бути викликаною змішуванням фононів та плазмонів при високій концентрації електронної плазми [18].

Наші дослідження виявили [19, 20], що може існувати інша, більш загальна причина зміни форми крайової ФЛ в кристалах CdS. Нами було доведено, що зміна співвідношень інтенсивностей безфононної смуги та її фононних повторень відбувається внаслідок перепоглинання світла люмінесценції кристалом, яке є результатом розмиття краю фундаментального поглинання у довгохвильовий бік спектра (до 510 ÷ 530 нм). Подібне розмиття краю фундаментального поглинання може бути наслідком присутності в кристалі високої концентрації точкових та протяжних дефектів [21], які утворюють навколо себе значні електричні та деформаційні поля. На

користь такого припущення свідчать такі наведені в літературі і отримані нами факти:

1. Збільшення  $\alpha_1$  завжди супроводжується збільшенням  $\alpha_2 = W_2 / W_0$ ,  $\alpha_3 = W_3 / W_0$  і так далі, при цьому ступінь спотворення по відношенню до «ідеального» спектра ( $\alpha_1 = 0,8$ ) зростає із порядковим номером фононного повторення;

2. Чим більше  $\alpha_1$ , тим більшим є зсув максимумів смуг крайової ФЛ у довгохвильовий бік, при цьому найбільший зсув спостерігається для нуль-фононної лінії;

3. При  $\alpha_1 \geq 1$  лінія вільного екситону (487,0 нм) не спостерігається навіть в кристалах з високою fotocутливістю, де вірогідність утворення екситонів є великою, тоді як при  $\alpha_1 = 0,8$  вона добре помітна навіть в кристалах із значно меншою fotocутливістю.

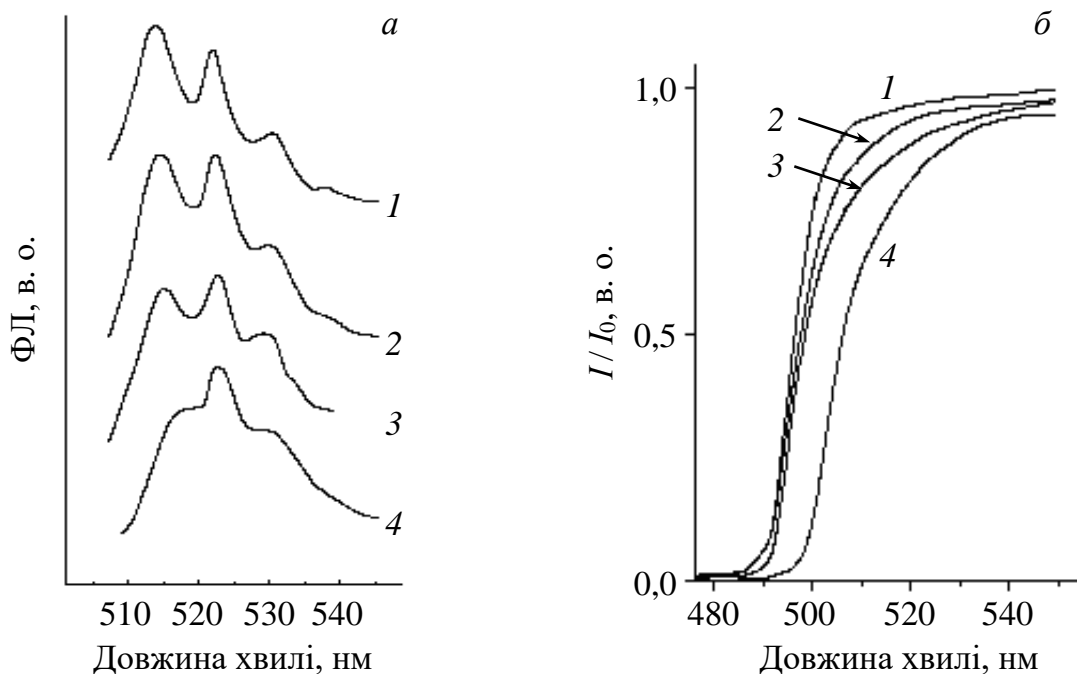
З метою перевірити зв'язок між формою спектра крайової ФЛ і формою спектра оптичного поглинання, а також вивчити вплив концентрації точкових дефектів і густини дислокацій на ці характеристики ми провели сумісне дослідження форми спектрів крайової ФЛ і оптичного поглинання в кристалах CdS з різною концентрацією донорів і густиною дислокацій.

### **1.2.1.1. Дослідження взаємозв'язку між формою спектрів оптичного пропускання і формою спектрів крайової фотолюмінесценції**

Досліджувались спектри крайової ФЛ та оптичного пропускання в області 77 – 300 К для об'ємних, спеціально не легованих кристалів CdS різного питомого опору ( $10 \div 10^{10}$  Ом·см), вирощених методом сублімації. На рис. 1.13, б наведено спектри пропускання зразків CdS товщиною 1 мм, приведені до однакової кількості квантів падаючого світла. Спектри крайової ФЛ цих зразків зображені на рис. 1.13, а. Для зручності співставлення кривих пропускання для різних зразків по осі ординат відкладалась величина  $I/I_0$ , де  $I$  та  $I_0$  – інтенсивності відповідно падаючого світла та світла, що проходить через кристал. Як видно з рисунка, в області 510 ÷ 530 нм є помітне поглинання, при цьому величина пропускання тим менша, чим більше  $\alpha_1$ . Така кореляція мала місце для всіх досліджуваних кристалів. З підвищенням температури від 77 до 300 К край пропускання зсувався в довгохвильовий бік на  $\sim 0,09$  еВ ( $\sim 20$  нм). Збільшення інтенсивності збудження завжди приводило до «виправлення» форми спектра крайової ФЛ, при цьому  $\alpha_1$  виявляється тим меншим, чим вищий рівень збудження (рис. 1.14).

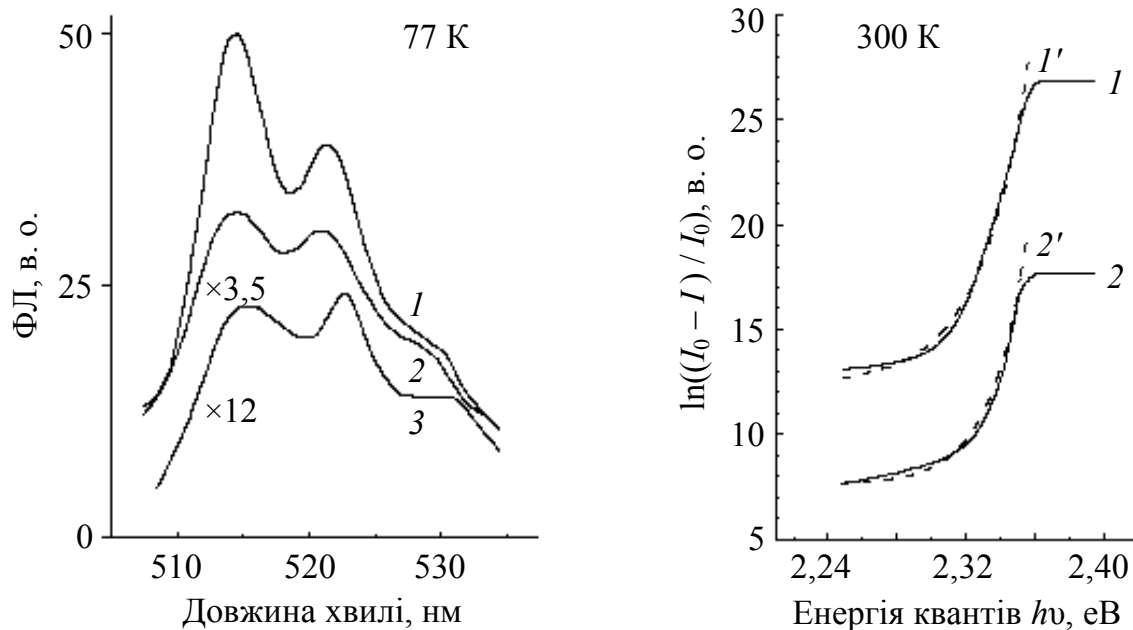
Суттєво, що в подібних кристалах CdS спостерігався ефект «просвітлення» в області Урбахівського «хвоста» поглинання з ростом інтенсивності збудження [22]. Зменшення  $\alpha_1$  із зростанням рівня збудження в досліджуваних кристалах дозволяє припустити, що покращання форми спектра крайової ФЛ з ростом густини потужності збудження може бути пов'язане саме з цим ефектом. У той же час безпосереднє співставлення густини потужності, при якій спостерігаються ці обидва ефекти, неможливе,

оскільки люмінесценція реєструвалась при роботі лазера в частотному режимі (стаціонарна ФЛ), а зміна краю поглинання вимірювалась в імпульсі. При цьому інтенсивність крайової ФЛ визначається ефективною концентрацією фотоносіїв (з урахуванням їх релаксації між імпульсами), а ефект просвітлення – концентрацією носіїв в імпульсі [22].



**Рис. 1.13.** Спектри крайової ФЛ (а) та поглинання (б) при  $T = 77$  К кристалів CdS з різним значенням питомого електричного опору:  $10^9$  Ом·см (крива 1);  $10^2$  Ом·см (крива 2);  $1 \cdot 10^1$  Ом·см (крива 3);  $<10$  Ом·см (крива 4). Спектри ФЛ вимірювались при збудженні лінією 0,365 мкм ртутної лампи

Дослідження спектрів оптичного пропускання виявило, що форму довгохвильового краю поглинання часто вдається апроксимувати експоненційною залежністю у вигляді  $\exp(h\nu / E_0)$ , де  $E_0$  змінюється від 0,02 до 0,036. Залежність величини  $\ln((I_0 - I) / I_0)$  при  $T = 300$  К від енергії падаючого світла  $h\nu$  для двох кристалів, спектри крайової ФЛ яких характеризувались  $\alpha_1 > 1$  та  $\alpha_1 < 1$ , наведено на рис. 1.15. Видно, що для кристала, спектр крайової ФЛ якого характеризується величиною  $\alpha_1 > 1$  (рис. 1.15, крива 1), розмиття краю у низькоенергетичний бік більше за відповідне значення для кристала з  $\alpha_1 < 1$  (рис. 1.15, крива 2), а величина пропускання менша. Апроксимація цих кривих експоненційними залежностями (рис. 1.15, криві 1', 2') показала, що і величина параметру  $E_0$  для кристала з  $\alpha_1 > 1$  ( $E_0 \approx 0,027$ ) більша за відповідне значення для кристала з  $\alpha_1 < 1$  ( $E_0 \approx 0,02$ ).



**Рис. 1.14.** Спектри крайової ФЛ кристала CdS, що вимірювалися при збудженні N<sub>2</sub>-лазером без фільтра (1) та з послаблюючим фільтром (2), а також лінією 0,365 мкм ртутної лампи (3)

**Рис. 1.15.** Спектральні залежності величини  $\ln((I_0 - I) / I_0)$  кристалів CdS з  $\alpha_1 > 1$  (1) і  $\alpha_1 < 1$  (2) та їх апроксимації експоненційними залежностями:

$$(1'): 12,4 + (7E - 37) \cdot \exp(h\nu / 0,0274);$$

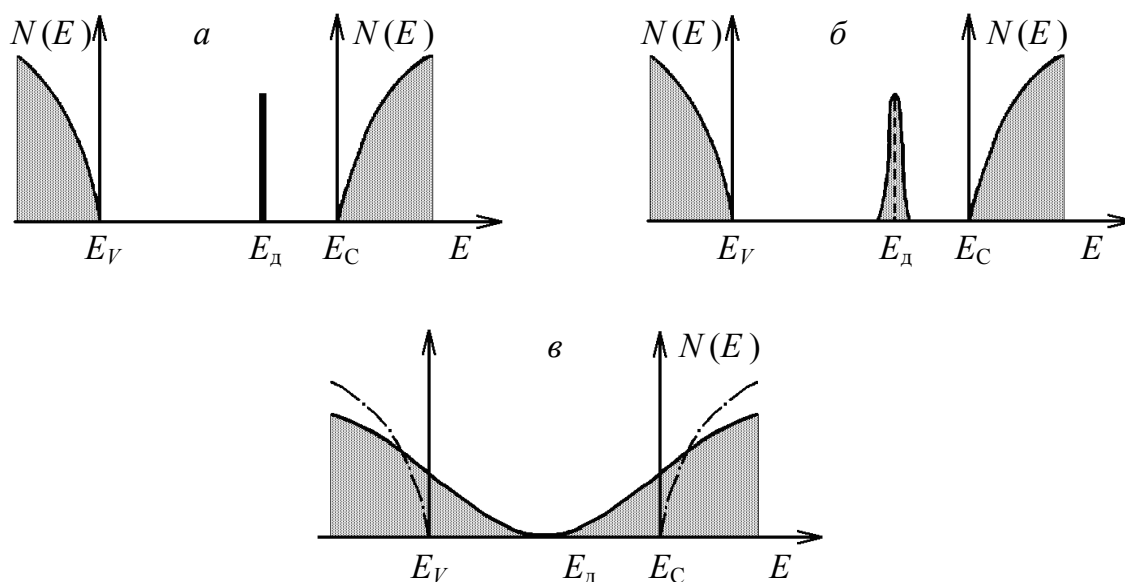
$$(2'): 7,6 + (1,5E - 49) \cdot \exp(h\nu / 0,0205)$$

### 1.2.1.2. Природа оптичного поглинання в спектральній області крайової ФЛ в кристалах CdS. Роль мілких донорів

З літературних даних добре відомо [11, 12, 23], що при легуванні кристалів CdS донорами  $\alpha_1$  зростає, при цьому із збільшенням концентрації донорів відбувається плавна зміна  $\alpha_1$  від 0,8 до 1 [11]. Виявилось, що в досліджуваних нами кристалах  $\alpha_1$  дійсно, як правило, тим більше, чим менший питомий електричний опір зразків (рис. 1.13, а, криві 1 – 3), тобто, чим більша концентрація некомпенсованих мілких донорів.

Зміщення краю оптичного поглинання у довгохвильовий бік (рис. 1.13, б), можна пояснити зона-зонним поглинанням світла в хвостах густини станів зони провідності. На користь цього свідчить експоненційна форма краю оптичного поглинання і залежність величини його розмиття від концентрації мілких донорів. При поступовому збільшенні концентрації донорів донорний рівень розмивається в домішкову зону, яка потім зливається із зоною провідності, утворюючи хвіст густини станів у забороненій зоні (рис. 1.16).

Покращання форми спектра крайової ФЛ при збільшенні рівня збудження можна пояснити тим, що інтенсивна зона-зонна генерація нерівноважних носіїв приводить до ефективного екранування флуктуацій потенціалу, що зменшує модуляцію країв зон і робить неможливими переходи з поглинанням світла  $h\nu < E_g$ .



**Рис. 1.16.** Схематичне зображення густини станів: *a* – слабо легovanого напівпровідника *n*-типу; *б* – напівпровідника з проміжним рівнем легування; *в* – сильно легovanого напівпровідника

Ще одним свідченням на користь того, що спотворення форми спектра крайової ФЛ обумовлене поглинанням випромінювання в кристалі, є залежність  $\alpha_1$  від довжини шляху, який проходить випромінювання в кристалі. Відомо, що коли збуджуюче світло фокусується на призматичну грань кристала, то, завдяки хвиле водному ефекту, можна спостерігати ФЛ не тільки від ділянки, яка збуджується, але і від торців зразка. Виявлюється, що  $\alpha_1$  в спектрах від торців зразка є більшим, ніж в таких від ділянки, що збуджується безпосередньо, при цьому спотворення форми спектра є тим сильнішим, чим далша ділянка, що збуджується, від торця кристала.

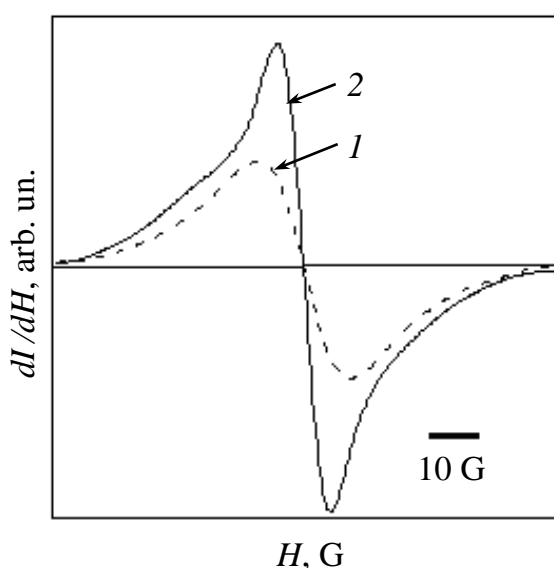
Слід зазначити, що такий довгохвильовий «хвіст» оптичного поглинання, який ми спостерігали в досліджуваних кристалах, зазвичай приводить до розмиття крайової ФЛ та перетворення її у безструктурну смугу і відповідає концентрації мілких донорів  $> 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [23]. Разом з тим, ефект спотворення форми спектра крайової ФЛ ми спостерігали у високоомних кристалах ( $\rho$  до  $10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), при цьому структура спектра зберігалась, відбувалась лише зміна величини  $\alpha_1$  без помітного розширення смуг, що складають крайову ФЛ. Це говорить про те, що об'єм кристалу, в якому відбувається випромінювальна рекомбінація в ДА-парах і від якого реєструється спектр крайової ФЛ, не містить великої концентрації донорів. Такий висновок узгоджується з тим фактом, що кристали, в яких спостерігалось «спотворення» спектра крайової ФЛ, були високоомними. Отже, зростання величини  $\alpha_1$  без розмиття смуги ФЛ можна пояснити тим, що крайова ФЛ та поглинання її світла відбуваються в просторово розділених областях кристала: люмінесценція – у високоомному об'ємі із невеликою концентрацією донорів, а поглинання в хвостах густини станів – в областях з їх підвищеною концентрацією. Таким чином, досліджувані кристали є неоднорідними, тобто містять низькоомні області, що розташовані у

високоомному об'ємі. Такими низькоомними включеннями можуть бути області поблизу дислокацій, які декоруються мілкими донорами. Для того, щоби перевірити це припущення, ми досліджували спектри ЕПР, а також струми, індуковані електронним зондом (ЕВІС).

### 1.2.1.3 Дослідження впливу декорованих мілкими донорами дислокацій на форму спектрів оптичного пропускання і крайової люмінесценції

Відомо, що протяжні дефекти (дислокації, границі блоків) є активними стоками для різноманітних точкових дефектів. Тому концентрація донорів та акцепторів в придислокаційних областях може виявитися набагато вищою, ніж в об'ємі кристала і достатньою для утворення таких хвостів густини станів, які б затягували край поглинання при  $T = 77$  К до області  $510 \div 530$  нм. Для виявлення джерела оптичного поглинання в цій області досліджувалась залежність форми спектра крайової ФЛ від густини дислокацій в кристалі, а також вимірювались спектри ЕПР для мілких донорів та просторовий розподіл часу життя електронів методом струмів, індукованих електронним зондом (ЕВІС) [24].

На рис. 1.17 наведено темновий та фотосигнал ЕПР мілких донорів для кристала з  $\alpha_1 = 1,1$ . Ці сигнали описуються електронним спіном  $S = 1/2$  та відповідають донору з одним електроном. Одержані величини  $g$ -фактора ( $g_{\parallel} = 1,787$ ,  $g_{\perp} = 1,774$ ) узгоджуються з літературними даними для мілких донорів в кристалах CdS [25]. В зразках, крайова ФЛ яких характеризувалась  $\alpha_1 = 0,8 - 0,9$ , спостерігався лише фотосигнал ЕПР. В зразках з  $\alpha_1 \geq 1$  спостерігались і темновий і фотосигнали ЕПР [26]. Оскільки зразки при вимірах на постійному струмі були високоомними, то існування темного сигналу ЕПР означає, що в цих кристалах є низькоомні області, тобто області, які містять некомпенсовані мілкі донори.



**Рис. 1.17.** Темновий (1) і фотосигнал (2) ЕПР, обумовлені воднеподібними донорами в кристалах CdS з  $\alpha_1 = 1,1$  і  $T = 20$  К

Дослідження кутових залежностей сигналів ЕПР в зразках з  $\alpha_1 \geq 1$  показало, що для темного і фотосигналів ЕПР ці залежності мають

протилежний знак:  $\Delta N_{\perp} < \Delta N_{\parallel}$  – для темнового сигналу та  $\Delta N_{\perp} > \Delta N_{\parallel}$  – для фотосигналу ЕПР. Аналіз кутових залежностей величини  $\Delta N$  показав, що концентрація мілких донорів в низькоомних областях (які обумовлюють темновий сигнал ЕПР) перевищує  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , в той час як концентрація мілких донорів в високоомних областях (які обумовлюють фотосигнал ЕПР) лежить в межах  $10^{15} \div 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Для прямого спостереження просторового розміщення та форми низькоомних областей було використано метод ЕВІС. Він дозволяє контролювати локальний розподіл часу життя вільних електронів  $\tau$  в об'ємі кристалу. Оскільки в високоомних кристалах CdS зсув рівня Фермі в напрямку дна зони провідності приводить до росту  $\tau$  [2], то області з підвищеною концентрацією донорів повинні характеризуватись більшою величиною  $\tau$ . Виявилося, що в кристалах з  $\alpha_1 \geq 1$  дійсно присутні області підвищеного  $\tau$ , які мають вигляд вузьких ( $\sim 2$  мкм в діаметрі) ліній. Зображення сколу призматичної грані кристалу CdS з  $\alpha_1 = 1,1$  наведено на рис. 1.18. Дослідження поверхні зразка в електронному мікроскопі показало, що ці дефекти не пов'язані з рельєфом поверхні [27]. Раніше [24] подібні дефекти також спостерігались в кристалах CdS за допомогою методу ЕВІС і пов'язувались з границями зерен (дислокаційними стінками) та/або дислокаціями, декорованими точковими дефектами. Це дозволило нам припустити, що області підвищеного  $\tau$  пов'язані з декорованими протяжними дефектами в об'ємі кристала.



**Рис. 1.18.** Зображення поверхні кристала CdS з  $\alpha_1 = 1,1$ , одержане за допомогою методу струмів, індукованих електронним зондом (ЕВІС) (збільшення 4000)

Селективне травлення базисної площини кристалів, досліджуваних методом ЕВІС, виявило, що ці зразки складаються з відносно великих блоків ( $\sim 0,2 \div 1$  мм в діаметрі) та містять дислокації з густиною  $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Концентрація лінійних дефектів, виявлених методом ЕВІС, співпала з

концентрацією дислокацій. Наступне селективне травлення призматичної площини кристалу виявило ці дефекти як канавки. Це дозволило ідентифікувати дефекти, спостережувані методом EBIC, як дислокації, декоровані мілкими донорами.

Для з'ясування, чи відповідають декоровані дислокації за затягування фундаментального краю оптичного поглинання в кристалах CdS ми досліджували залежність форми спектра крайової ФЛ від густини дислокацій. Виявилось, що в монокристалах CdS з малою густиною дислокацій ( $\gamma \sim 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ ), вирощених за допомогою метода, розробленого в [28], та в досконалих пластинчастих кристалах CdS спостерігається  $\alpha_1 \approx 0,8$  навіть при довжині оптичного шляху  $\sim 2 \text{ см}$ .

Для штучного збільшення густини дислокацій в малодислокаційних кристалах CdS було використано обробку імпульсним випромінюванням рубінового лазера та низькотемпературні ( $T \sim 150 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) короткочасні (тривалістю декілька хвилин) відпали.

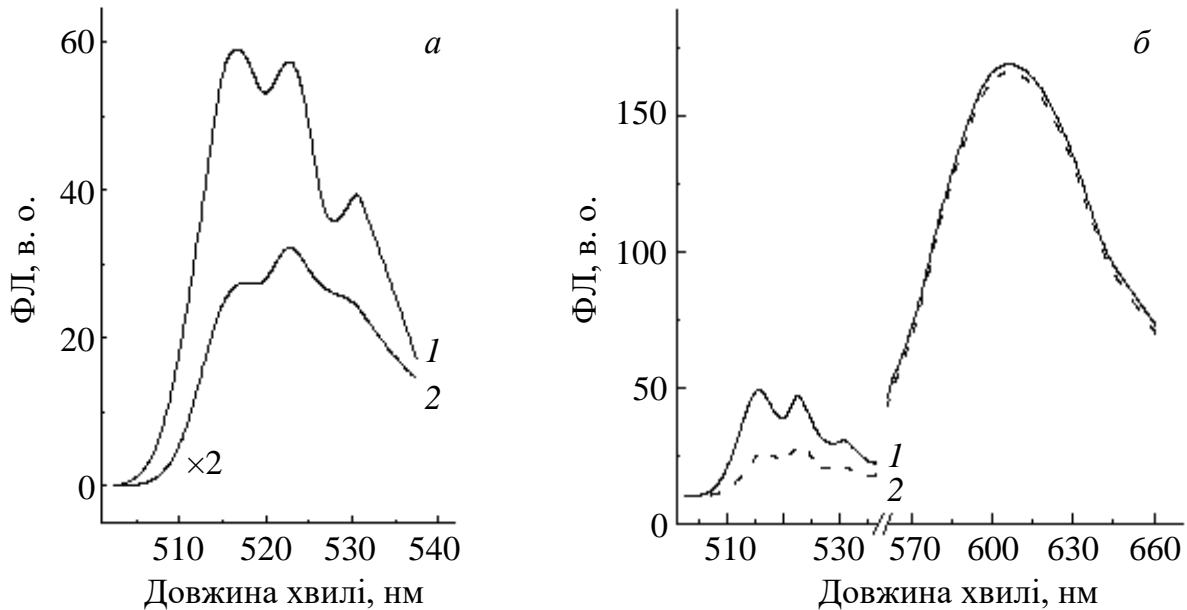
У результаті обробки поверхні монокристалів CdS імпульсом випромінювання рубінового лазера відбувались незначне збільшення фотопровідності кристалів ( $\sim 10 \%$ ), падіння інтенсивності крайової ФЛ та «погіршення» її форми (ріст величини  $\alpha_1$ ) (рис. 1.19, а). Ці зміни ФЛ характеристик кристала після лазерної обробки не релаксували з часом.

Відомо, що при опромінюванні напівпровідників лазерним світлом з енергією, меншою за ширину забороненої зони напівпровідника  $E_g$ , енергія лазерного світла поглинається переважно макродефектами структури, для яких коефіцієнт поглинання в цій області є значним [29 – 31]. Безвипромінювальна рекомбінація на цих макродефектах викликає локальний розігрів матеріалу. Неоднорідний розігрів напівпровідника приводить до появи термопружних полів, що можуть релаксувати з утворенням дислокацій.

Зміна форми спектра крайової ФЛ (зростання величини  $\alpha_1$ ) після лазерної обробки свідчить на користь розмноження дислокацій та їх наступного декорування рухливими точковими дефектами. Переважне зменшення інтенсивності смуги зеленої ФЛ свідчить про зменшення концентрації відповідних центрів в об'ємі кристала, очевидно, внаслідок декорування ними «свіжих» дислокацій. Подібний процес описано раніше в [32, 33].

До змін, аналогічних тим, що мали місце при лазерному опромінюванні, приводили і низькотемпературні короткочасні відпали об'ємних та пластинчастих кристалів CdS, результати яких наведені на рис. 1.19, б. В деяких випадках після відпалів спостерігалось зменшення fotocутливості кристалів. Одночасно суттєво падала інтенсивність крайової ФЛ ( $\sim$  в 10 разів) і зростала величина  $\alpha_1$ , в той час як інтенсивність жовтогарячої смуги з максимумом при  $\lambda = 620 \text{ нм}$  практично не змінювалась, тобто спостерігались зміни, аналогічні таким, як у випадку дії лазерного опромінювання. Зростанню  $\alpha_1$  відповідало зменшення пропускання кристалу в області  $510 \div 530 \text{ нм}$ . Селективне травлення поверхні таких кристалів виявило в них зростання

густини дислокацій в результаті відпалу, що, напевно, було обумовлене релаксацією залишкових напруг в кристалі. Переважне падіння інтенсивності «зеленої» смуги свідчить про зменшення концентрації відповідних центрів рекомбінації («зелених» з-центрів) в об'ємі кристала, очевидно, внаслідок декорування ними «свіжих» дислокацій.



**Рис. 1.19.** Спектри ФЛ при  $T = 77$  К монокристала CdS до (1) та після (2) лазерної обробки при  $T = 400$  К (а), та пластинчастого кристала CdS до (1) та після (2) відпалу до  $T = 450$  К (б)

Таким чином, було показано, що збільшення концентрації дислокацій в малодислокаційних кристалах, які містили рухливі мілкі донори\*, до  $10^4$  см<sup>-2</sup> і більше приводить до зростання  $\alpha_1$ . Дослідження форми спектра крайової ФЛ в кристалах з різноманітною густиною  $\gamma$  дислокацій виявило, що, як правило, чим більше  $\alpha_1$ , тим більше  $\gamma$  (дивись таблицю 1.1).

Отже можна зробити висновок, що затягування краю оптичного поглинання в досліджуваних кристалах CdS обумовлене присутністю декорованих дислокацій.

**Таблиця 1.1.** Залежність відношення інтенсивності першого фононного повторення до інтенсивності безфононної смуги крайової ФЛ в кристалах CdS від густини дислокацій  $\gamma$

Густина дислокацій $\gamma$ , см <sup>-2</sup>	$\alpha_1$
$10^2 - 10^3$	0,8
$10^4 - 5 \cdot 10^5$	1,0
$5 \cdot 10^6$	1,2

\* Присутність рухливих дефектів контролювалася за допомогою методу дрейфу в електричному полі

#### 1.2.1.4. Вплив ультразвукових коливань на оптичні та люмінесцентні характеристики кристалів CdS

Для безпосереднього спостереження впливу ступеня декорованості дислокацій на форму спектра крайової ФЛ було використано обробку кристалів імпульсним ультразвуком (УЗ).

Відомо, що опромінення матеріалів УЗ хвилями є одним з дієвих методів дослідження процесів локальної перебудови комплексів точкових дефектів у придислокаційних областях та їх взаємодії з дислокаціями, оскільки збудження коливань дислокацій чи їх сегментів є одним з основних механізмів поглинання енергії УЗ хвиль [34]. Говорячи про дислокаційний механізм поглинання УЗ хвиль в напівпровідниках  $A_2B_6$  та  $A_3B_5$  [35 – 40], взаємодію УЗ хвилі з дислокацією розглядають в рамках струнної моделі [35, 40]. Вона базується на припущенні, що дислокація веде себе аналогічно натягненій струні, яка закріплена або точковими дефектами, або вузлами дислокаційної сітки. Загалом, концентрація  $N$  точкових дефектів в придислокаційних областях є вищою за загальну концентрацію  $N_0$  дефектів в об'ємі (так звана атмосфера Коттрела). При температурі  $T$ , достатньо високій для протікання дифузії, величина  $c$  досягає рівноважного значення за законом  $N = N_0 \exp(Q/kT)$ , де  $Q$  – енергія коттрелівської взаємодії між дислокацією та домішковим іоном. Під дією УЗ хвилі відбуваються вимушені коливання дислокації, амплітуда яких залежить від величини механічної напруги, яка створюється УЗ хвилею. При напругах, близьких до напруги відриву, значно зростає натяг дислокаційної лінії. При цьому дислокація «відривається» від оточуючих її точкових дефектів, які в стаціонарному стані компенсують електричний та деформаційний потенціали, що існують в придислокаційній області. Коливання «оголеної» дислокаційної лінії приводить до утворення змінних електричних та деформаційних полів. Взаємодія цих полів з точковими дефектами та домішками може приводити або до дифузії (дрейфу) останніх до дислокації [35] (УЗ гетерування точкових дефектів), або до локальної перебудови центрів [39]. Подальше збільшення напруги, що створюється УЗ хвилею, веде до розмноження дислокацій за механізмом Франка-Ріда.

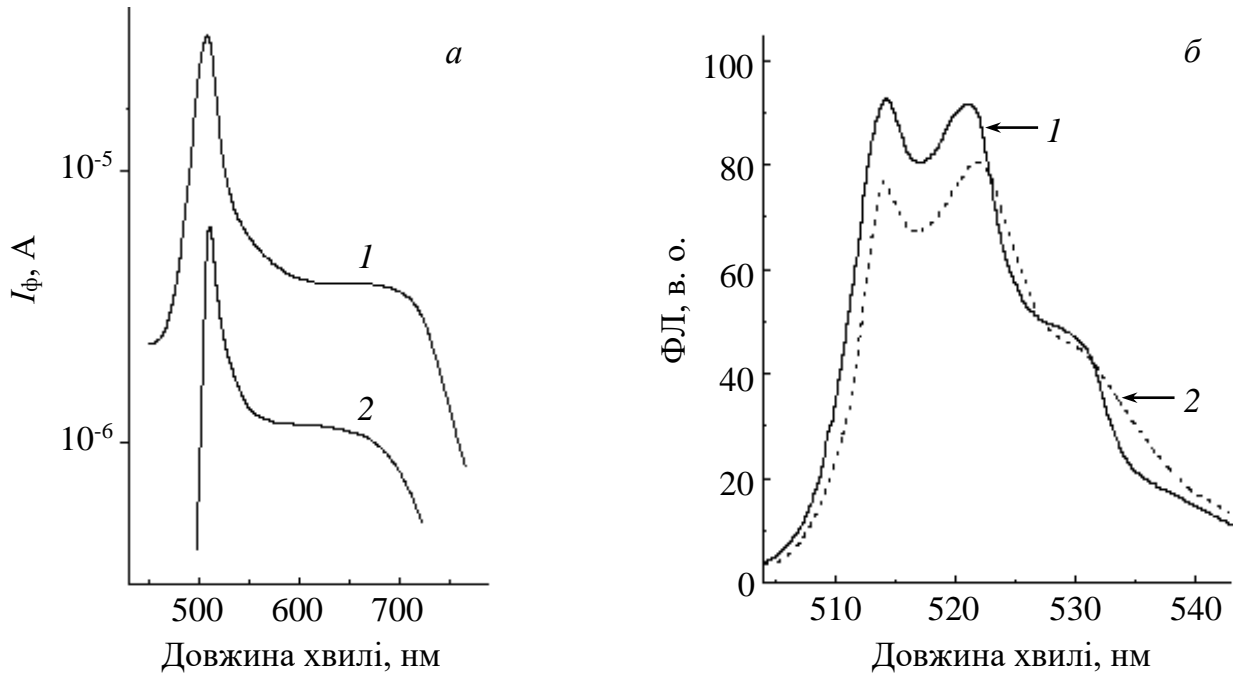
Таким чином, саме слабкі УЗ обробки, які не приводять до появи нових дефектів, а лише стимулюють перебудову і перерозподіл точкових дефектів, що вже існують в кристалі, можуть бути використані як метод дослідження впливу процесів взаємодії точкових та лінійних дефектів на інтегральні оптичні та електричні характеристики напівпровідників  $A_2B_6$ .

Об'ємні високоомні фоточутливі кристали CdS оброблялися при температурах 300 і 77 К імпульсним УЗ, який генерувався імпульсом випромінювання рубінового лазера тривалістю 20 нс [34, 35] Для запобігання безпосереднього впливу лазерного світла на характеристики зразка опромінювання здійснювалось через мідну фольгу, наклеєну на поверхню кристалу за допомогою епоксидної смоли. При опроміненні металу в його приповерхневій області утворюється тонкий шар металевого пару та

слабоіонізованої плазми, який при розширенні веде до розповсюдження хвиль механічного стискання всередину металевої фольги.

Виявилося, що УЗ, який збуджується лазерним імпульсом, являє собою цуг згасаючих імпульсів з постійною часу згасання  $\tau_{уз} \approx 10^{-5}$  с. Амплітуда п'єзоерс кристала, що відповідала першому імпульсу в цугі, складала  $\sim 2,5$  мВ при потужності випромінювання  $P = 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>. Це відповідає відносній деформації кристала  $\sim 1,5 \cdot 10^{-4}$ .

Після опромінення ультразвуком як при 300 К, так і при 77 К у ряді досліджуваних кристалів спостерігалось зменшення стаціонарної величини фотоструму  $I_{\phi}$  в усьому видимому спектральному діапазоні (рис. 1.20, а). Цей ефект супроводжувався зменшенням інтенсивності відповідних піків ТСП мілких донорів [41]. При обох температурах ефект реєструвався вже через  $10^{-5}$  с після опромінення, тобто час протікання процесу  $\tau$  був меншим, ніж  $\tau_{уз}$ . Крім падіння фотопровідності після УЗ обробки спостерігалась також зміна форми спектра крайової ФЛ (рис. 1.20, б): інтенсивність першого фононного повторення ставала більшою за безфононну смугу.



**Рис. 1.20.** Спектри фотоструму при 300 К (а) та крайової ФЛ при 77 К (б) кристала CdS до (1) і після (2) опромінення УЗ

Після певного проміжку часу (декілька годин при 300 К) вихідні за характеристики кристалів відновлювалися. Енергія активації процесу відновлення становила 0,4 еВ, що співпадає з енергією активації дифузії атомів міжвузлового кадмію  $Cd_i$ , які, як відомо, є рухливими в кристалічній ґратці навіть при кімнатній температурі [42].

Подібний ефект оборотного зменшення концентрації мілких донорів під дією синусоїдального ультразвуку в кристалах CdS спостерігався раніше в [35] і пов'язувався зі збиранням їх на стоки – дислокації. Припускалося, що в процесі УЗ обробки має місце дрейф донорів в електричному полі дислокації,

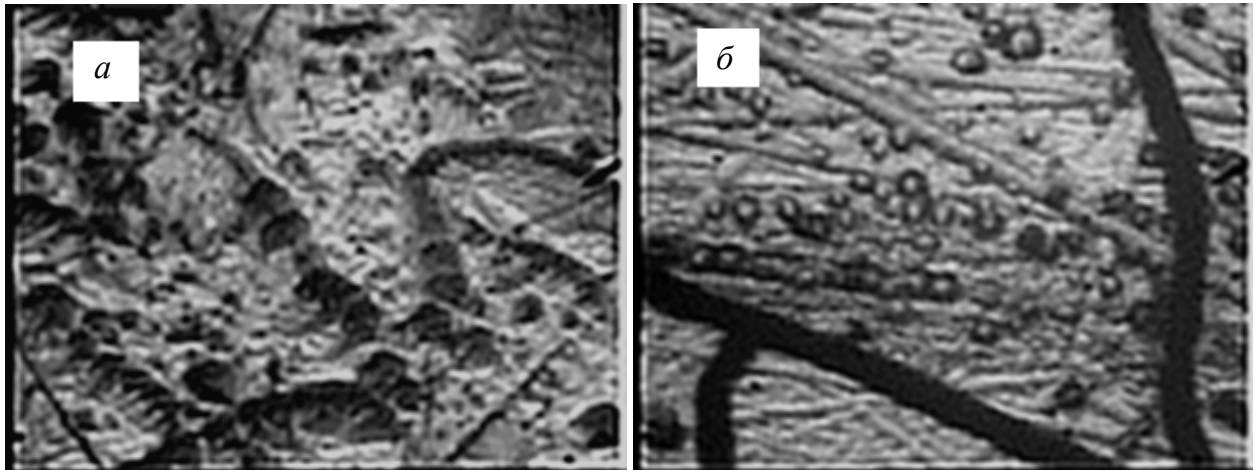
яка коливається під дією УЗ, в той час як відновлення початкового стану кристала відбувається внаслідок повернення донорів зі стоків в об'єм зразка. Можна думати, що й у нашому випадку мають місце подібні процеси. Проте як процес збирання донорів на стоки, так і процес повернення їх в об'єм носили активаційний характер з приблизно однаковою енергією активації, що дорівнювала енергії активації термічної дифузії донорів, тобто УЗ істотно не впливав на характеристики дифузії дефектів [35]. При цьому постійна часу процесу збирання донорів на стоки складала при 300 К десятки хвилин. Під дією імпульсного УЗ збирання донорів на стоки відбувається за час  $\tau_{уз} = 10^{-5}$  с як при 300, так і при 77 К. Це означає, що час протікання процесу  $\tau \leq 10^{-5}$  с навіть при 77 К. У той же час зворотній процес (відхід донорів від стоків) протікає при 300 К за декілька годин з енергією активації дифузії донорів. Хоча внаслідок виконання умови  $\tau \leq \tau_{уз}$  точно встановити наявність температурної залежності  $\tau$  не має можливості, мале значення часу протікання процесу при 77 К, а також велика різниця в постійних часу процесів збирання донорів і відновлення початкового стану свідчить, очевидно, про безактиваційний характер руху донорів під дією імпульсного УЗ.

Різниця між синусоїдальним та імпульсним УЗ може бути пов'язана з тим, що під дією імпульсу віддачі при лазерному опромінюванні у кристалі виникає ударна хвиля [43]. Проте, як показують розрахунки, амплітуда ударної хвилі, яка потрапляє в кристал, становить  $P_{Cds} \approx 0,2$  кбар, що набагато менше межі пластичності для CdS ( $\sim 8$  кбар), тобто вона є недостатньою для генерації дислокацій. Це добре узгоджується з результатами по селективному травленню зразків після опромінювання. Відомо, що при проходженні через кристал фронту ударної хвилі може відбуватись генерація точкових дефектів, як це, наприклад, спостерігалось в Ge та Si [44], чи висхідна дифузія вакансій до поверхні металів, причому цей процес може носити безактиваційний характер. В нашому експерименті після опромінювання кристалів не спостерігалось появи нових піків ТСП, ФП чи ФЛ, що свідчило про відсутність генерації нових точкових дефектів. Проте можна припустити, що саме ударна хвиля відповідає за безактиваційний характер процесу збирання донорів на дислокації.

Експеримент з УЗ-обробкою свідчить, що саме густина точкових дефектів в придислокаційних областях контролює процеси поглинання світла в області 510÷530 нм. Таким чином, поглинання в області крайової ФЛ, очевидно, є наслідком присутності декорованих дислокацій і пов'язане з оптичними переходами між хвостами густини станів в забороненій зоні у придислокаційних областях.

Можна приблизно оцінити максимальну величину коефіцієнту поглинання у придислокаційних областях. Наприклад, як видно з рис. 1.15 (крива 1), сумарний коефіцієнт поглинання на довжині хвилі  $\sim 534$  нм складає  $16,7 \text{ см}^{-1}$  (якщо знехтувати процесами розсіювання та відбивання). Оцінімо, яку частину від загального об'єму кристала займають придислокаційні області. Густина дислокацій у досліджуваному зразку

$\gamma \approx 10^5 \text{ см}^{-2}$ . Зображення дислокацій, одержані за допомогою методу EBIC показали, що радіус придислокаційної області, насиченої точковими дефектами,  $r_d \leq 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ . Оберемо  $r_d = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ . Оскільки густина ямок травлення, що відповідають виходам дислокацій, на протилежних базисних гранях кристала була приблизно однаковою (рис. 1.21), то можна вважати, що густина дислокацій по товщині кристала практично не змінюється. Тоді частина загального об'єму придислокаційних областей від  $1 \text{ см}^3$  складатиме  $5,5 \cdot 10^{-3}$ . Отже, величина коефіцієнта поглинання  $\alpha$  придислокаційних областях буде не більшою за  $10^3 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 1.21.** Фотографія протравленої поверхні кристала CdS (збільшення 300): *а* – грані (0001); *б* – грані (000  $\bar{1}$ )

Очевидно, що макродефекти, присутні в кристалі (дислокації чи межі блоків, декоровані точковими дефектами, включення другої фази, тощо), можуть не лише поглинати світло, але і розсіювати його. Це, в свою чергу, буде збільшувати оптичний шлях світла люмінесценції, що приведе до збільшення його перепоглинання. Лише беручи до уваги ці два процеси – розсіювання та поглинання, – можна пояснити перепоглинання світла люмінесценції і в плямі збудження ( $d \sim 1 \text{ мм}$ ).

Отже, для розмиття краю поглинання в кристалах CdS, і, як наслідок цього, для істотного спотворення форми спектра крайової ФЛ, необхідне виконання двох умов:

- 1) існування розвиненої мережі дислокацій;
- 2) наявність рухливих мілких донорів.

Зазначимо, що схожий ефект спотворення спектра екситонної люмінесценції (ЕЛ) внаслідок декорування дислокацій мілкими рухливими донорами ми спостерігали в монокристалах ZnO [45]. У кристали з малою густиною ростових дислокацій ( $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ ) вводились додаткові дислокації (до  $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$ ) шляхом його пошкодження гострою металевою голкою. Густина дислокацій контролювалась за допомогою селективного травлення. Виявилось, що відразу після введення дислокацій спектри оптичного поглинання і ЕЛ практично не змінюються, проте з часом відбувається зсув

краю оптичного поглинання у довгохвильовий бік і зменшення інтенсивності ЕЛ, при цьому інтенсивність нуль-фононої смуги ЕЛ, яка у вихідному кристалі перевищує таку її фононних повторень, зменшується сильніше, ніж інтенсивність останніх. Про те, що цей ефект є наслідком декорування введених дислокацій рухливими донорами – атомами міжвузловинного цинку – свідчать такі факти:

1. процес зсуву краю оптичного поглинання і спотворення форми спектра ЕЛ після введення дислокацій прискорюється з підвищенням температури, а його швидкість при різних температурах відповідає швидкості міграції  $Zn_i$  в ґратці ZnO;

2. вихідні спектри оптичного поглинання і ЕЛ відновлюються після короткочасного відпалу при 900 – 1000 °С і наступного різкого охолодження, що приводить до відходу рухливих донорів від дислокацій в об'єм кристала, після чого знову спостерігається процес поступового спотворення форми спектра ЕЛ;

3. прозорість кристала в області краю оптичного поглинання і форма спектра ЕЛ змінюється після імпульсного лазерного опромінення, яке приводить до перерозподілу дефектів між придислокаційними областями і об'ємом кристала, при цьому з часом вихідні характеристики відновлюються.

Ці факти свідчать про те, що не дислокації як такі, а саме декорування їх дефектами і утворення «хвостів» густини станів  $c$ -зони є причиною зсуву краю оптичного поглинання у довгохвильовий бік і спотворення форми ЕЛ. Можна думати, що такий ефект є загальним для напівпровідників із значною концентрацією рухливих дефектів.

### **1.2.2. Дослідження процесів поступової деградації активних елементів лазерів з електронним збудженням на основі монокристалів CdS**

Як показують отримані результати, величина  $\alpha_1$  і форма спектра крайової ФЛ високоомних кристалів CdS можуть свідчити про їх неоднорідність, тобто можуть бути використані як метод контролю досконалості монокристалів CdS та його твердих розчинів. Зокрема, аналіз форми спектра крайової ФЛ було використано для встановлення причин деградації активних елементів лазерів з електронним збудженням на основі CdS.

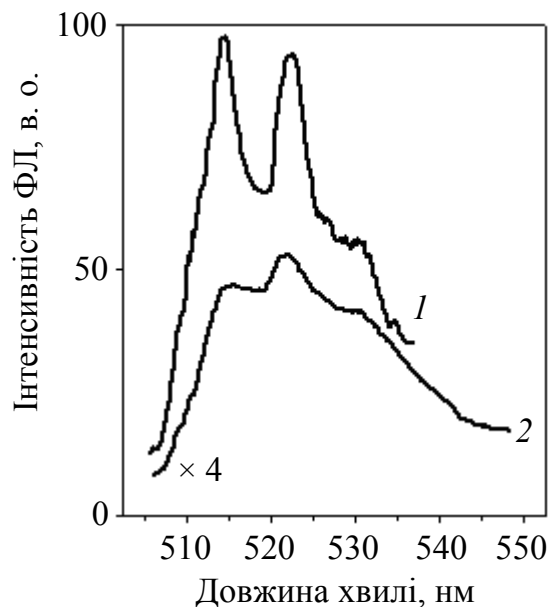
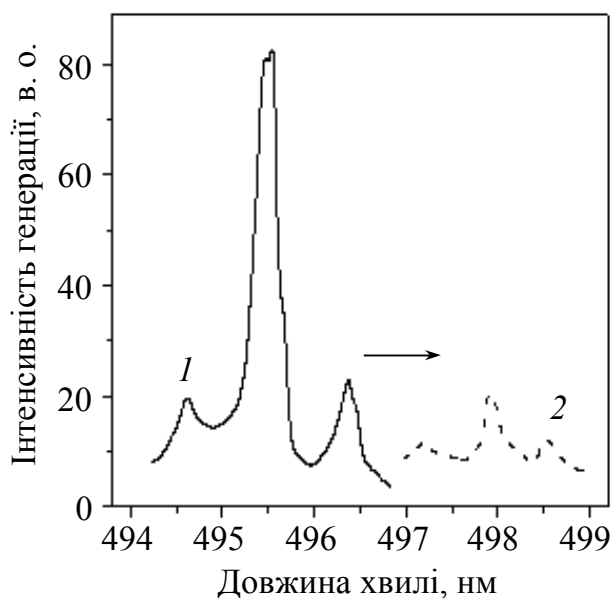
Лазери з електронним збудженням широко використовуються у високоякісних ТВ проекторах, системах оптичної пам'яті, растровій мікроскопії, повітряній навігації, медицині, тощо [46]. Робочі елементи (так звані лазерні екрани, ЛЕ) таких випромінюючих у видимій області спектра лазерів звичайно виготовляються з напівпровідникових сполук  $A_2B_6$  (CdS, CdSe, ZnO, ZnS) та їх твердих розчинів [46 – 48]), як монокристалів, так і тонких плівок.

Досліджувались процеси поступової деградації активних елементів потужних лазерів з електронним накачуванням на основі монокристалів CdS при великих рівнях збудження. ЛЕ виготовлялись з високоомних (з питомим опором  $\sim 10^8$  Ом·см) кристалів CdS з низьким вмістом Cd включень ( $\sim 10 \div 10^2$  см<sup>-2</sup>) та низькою концентрацією дислокацій ( $\gamma \sim 0,5 \div 1,0 \cdot 10^3$  см<sup>-2</sup>), вирощених

за допомогою модифікованого методу зонної сублімації, запропонованому в [49, 50]. Для виготовлення ЛЕ використовувався звичайний у таких випадках метод [51]. Генерація випромінювання збуджувалася електронним пучком з енергією 200 кеВ, тривалістю імпульсів 20 нсек і частотою 1 Гц при температурі близько 77 К. Досліджувалася залежність інтенсивності генерації ЛЕ від кількості емітованих імпульсів та трансформація спектра випромінювання в процесі деградації. Густина дислокацій  $\gamma$  на початку та наприкінці роботи ЛЕ вимірювалася за допомогою методу дифракції рентгенівських променів.

Виявилось, що з ростом кількості випромінених імпульсів до  $\sim 2 \cdot 10^5$  інтенсивність генерації зменшувалась в 10 раз, що супроводжувалось зсувом спектра генерації в довгохвильовий бік (рис. 1.22). Селективне травлення базисної площини кристалів, які використовувалися для виготовлення ЛЕ, показало, що густина дислокацій  $\gamma$  становить  $(3 \div 5) \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ . Після випромінювання  $10^5$  імпульсів густина дислокацій в ЛЕ дорівнювала приблизно  $5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Це дозволило припустити, що падіння інтенсивності генерації пов'язано із збільшенням густини дислокацій, а величина такого падіння визначається відносною зміною  $\gamma$ .

Дослідження спектрів крайової ФЛ показали, що після деградації спостерігається зростання величини  $\alpha_1$  від 0,9 до 1,2 (рис. 1.23). Це дає підстави вважати, що однією з причин деградації досліджуваних ЛЕ є зменшення їх прозорості в області довжин хвиль смуги генерації, що може призводити як до зменшення інтенсивності випромінювання, так і до зсуву смуги генерації у довгохвильовий бік.



**Рис. 1.22.** Смуга генерації ЛЕ до (крива 1) та після випромінювання  $10^5$  імпульсів (крива 2)

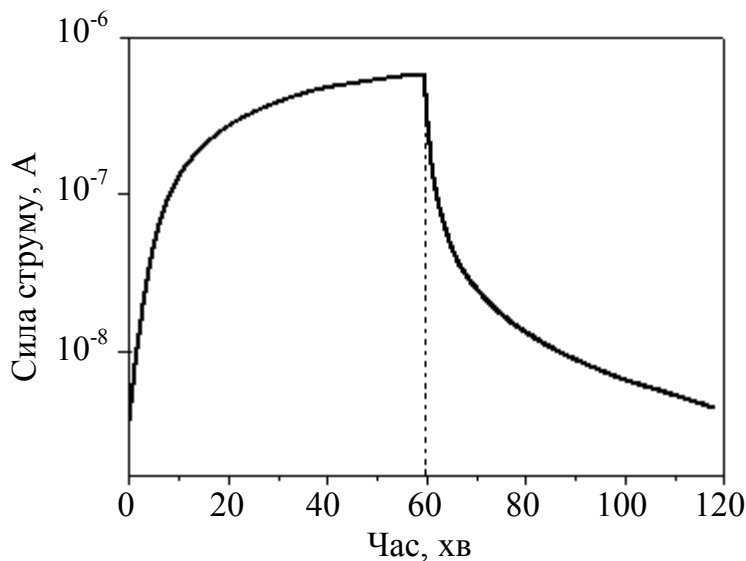
**Рис. 1.23.** Спектр крайової «зеленої» фотолюмінесценції ЛЕ на початку (крива 1) та наприкінці роботи (крива 2)

Оскільки прямі виміри пропускання в ЛЕ неможливі внаслідок присутності дзеркал, то такі дослідження були проведені на відповідних кристалах. Оскільки зміна форми крайової люмінесценції ЛЕ відбувається одночасно з розмноженням дислокацій, то можна думати, що зменшення пропускання обумовлене утворенням та наступним декоруванням дислокацій.

Зазначимо, що зменшення пропускання внаслідок утворення декорованих дислокацій як ще одна можлива причина деградації ЛЕ до цих пір не розглядалася. Як правило, вплив дислокацій пов'язують лише з їх дією як центрів безвипромінювальної рекомбінації.

### 1.2.3. Дослідження природи анізотропії електропровідності, що виникає під дією електричного поля, в кристалах CdS

Ще одним ефектом, який можна спостерігати у високоомних fotocутливих кристалах сульфїду кадмію як нелегованих, так і легованих літїєм, є утворення анізотропії електропровідності (ЕП) під дією зовнішнього електричного поля [52]: ЕП зразка, яка у вихідному стані є ізотропною при вимірюванні на малих напругах ( $E < 10$  В/см), після прикладання поля  $E \geq 10^2$  В/см поступово зростає і стає значно більшою, ніж така у напрямку, перпендикулярному до напрямку прикладеного поля. Після відключення поля ЕП поступово повертається до вихідного стану (рис. 1.24).



**Рис. 1.24.** Змінення струму у темряві з часом в нелегованому кристалі CdS при 300 К під дією електричного поля  $E = 10^3$  В/см і після його відключення (в останньому випадку поле прикладалось до зразка на кілька секунд для вимірювання струму)

Таким чином, в кристалі під дією поля формуються канали з великою провідністю (ВПК). Ефект не залежить від кристалографічної орієнтації зразка і може бути отриманий при будь-якому напрямку електричного поля, проте, якщо після формування ВПК змінити полярність прикладеного поля, зразок виявляється високоомним і починається формування ВПК у протилежному напрямку. Утворення і зникнення ВПК можна повторювати в

одному і тому ж зразку багаторазово. В нелегованих кристалах ці процеси потребують більше часу (кілька десятків хвилин при 300 К), ніж в кристалах, легованих  $Li$  (кілька хвилин при 300 К), при цьому обидва процеси прискорюються при нагріванні зразка до 350 – 400 К. Виходячи з цих фактів, можна припустити, що формування ВПК пов'язане з перелокалізацією в кристалі під дією поля рухливих дефектів, а саме, мілких донорів  $Cd_i$  та  $Li_i$ .

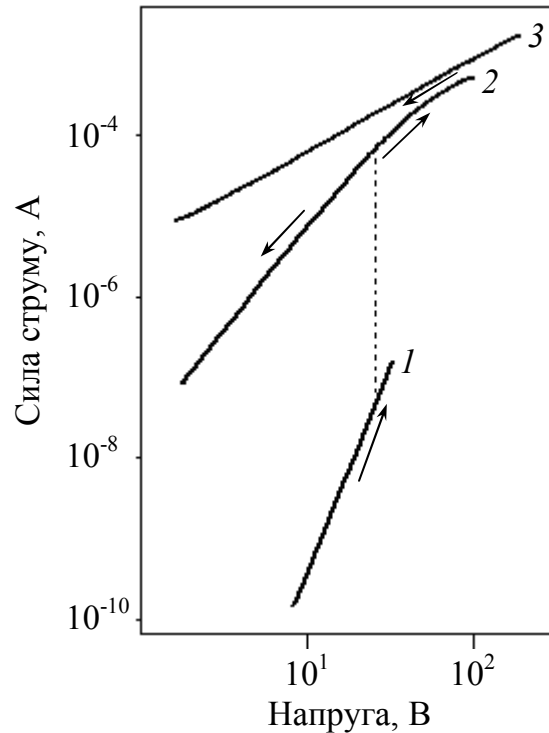
Як показали наші попередні дослідження дрейфу дефектів в електричному полі, в нелегованих кристалах  $CdS$  присутні рухливі мілкі донори  $Cd_i$  енергія активації дифузії яких у ґратці  $CdS$  дорівнює 0,4 еВ, а в кристалах легованих літієм – також рухливі мілкі донори  $Li_i$ , які мають енергію активації дифузії 0,3 еВ [42]. Виявилось, що формування ВПК спостерігається тільки в кристалах з помітною концентрацією рухливих донорів. У той же час, в деяких кристалах, які містять значну кількість рухливих донорів, формування ВПК не відбувається. Було встановлено, що, поряд із значною концентрацією рухливих донорів, необхідною умовою формування ВПК є неоднорідність кристала по ЕП, а саме наявність у ньому низькоомних областей, які розділені високоомними прошарками. Про таку неоднорідність свідчить наявність темного сигналу ЕПР для мілких донорів, який спостерігається у високоомних зразках (дивись розділ 1.2.1.3, рис. 1.17), амплітудно-частотні характеристики (АЧХ), які вимірювались в діапазоні частот  $f = (10^2 - 10^6)$  Гц при полі  $E = 10$  В/см, а також вольт-амперні характеристики (ВАХ).

Було показано, що із зростанням частоти прикладеної до зразка напруги, струм через нього спочатку зростає, а потім (в області  $10^5 - 10^6$  Гц) виходить на полку. Такі АЧХ відповідають еквівалентній схемі, яка складається із послідовно включених ємностей і омичних опорів. Роль перших можуть відігравати високоомні прошарки, роль других – низькоомні області, при цьому величина сигналу на полці АЧХ визначається рівноважною провідністю останніх. Освітлення зразка приводить до зсуву початку полки в область більш низьких частот, а при достатньо великій інтенсивності освітлення ( $L = 10^3$  лк) вона починається з найнижчих частот. Це означає, що фотопровідність високоомних прошарків при такому освітленні зрівнюється з провідністю низькоомних областей. Оскільки зразки у вихідному стані є високоомними і ізотропними, можна вважати, що вони складаються з низькоомних включень, розташованих у фоточутливому високоомному об'ємі.

Типові вольт-амперні характеристики (ВАХ) кристалів, в яких спостерігається формування ВПК, приведені на рис. 1.25.

Коли зразок знаходиться у вихідному стані, струм через нього спочатку надлінійно зростає з напругою (при цьому для різних зразків нахил ВАХ  $\alpha = 4 - 9$ ), а потім починає збільшуватись з часом, що обумовлене формуванням ВПК (крива 1). Після закінчення цього процесу нахил ВАХ зменшується, а потім вона стає лінійною, при цьому ЕП при малих напругах значно перевищує вихідну (крива 2). Такий вигляд ВАХ є характерним для струмів, обмежених просторовим зарядом (СОПЗ) [3, 53]. Як відомо, у

високоомному CdS СОПЗ спостерігаються звичайно при  $E \geq 10^3$  В/см [3]. В кристалах, що досліджувались, ВАХ, яка є характерною для СОПЗ, спостерігається при середньому полі в зразку біля 10 В/см. Таким чином, сумарна товщина високоомних прошарків у напрямку поля має складати  $10^{-3} - 10^{-2}$  см на 1 см довжини зразка. При інтенсивному освітленні електропровідність зразка стає ізотропною, а ВАХ – лінійною (рис. 1.25, крива 3).



**Рис. 1.25.** ВАХ кристала CdS, що вимірювалась у темноті до (крива 1) і після (крива 2) формування ВПК. Пунктиром позначено зростання струму з часом внаслідок формування ВПК. Крива 3 – ВАХ того ж зразка при інтенсивному освітленні ( $10^3$  лк)

Вигляд ВАХ після формування ВПК можна пояснити протіканням струму подвійної інжекції у високоомних прошарках, при цьому на лінійній ділянці ВАХ опір зразка визначається опором низькоомних включень. Відомо, що протікання струмів подвійної інжекції в кристалах CdS зазвичай супроводжується випромінюванням.[3, 53, 54] У досліджуваних кристалах інтенсивна люмінесценція у видимій області спектра має місце лише при низьких температурах. Щоби перевірити, чи дійсно після формування ВПК в зразках протікає струм подвійної інжекції, ми їх охолоджували до 80 К. Виявилось, що ВАХ при 80 К має вигляд, подібний до кривої 2 на рис. 1.25, при цьому в кінці надлінійної ділянки з'являлось зелене світіння, яке ставало вельми інтенсивним на лінійній ділянці. Зазначимо, що провідність зразка на лінійній ділянці практично не залежить від температури в області 80 – 300 К. Це означає, що концентрація рівноважних електронів у низькоомних ділянках перевищує  $10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

Для того, щоб у напівпровідниках *n*-типу міг протікати струм подвійної інжекції, один з електродів (катод) має бути омичним, здатним інжектувати в

кристал електрони, тоді як другий (анод) – запірним, здатним інjektувати дірки. При цьому електричне поле, прикладене до зразка, повинне бути достатньо великим, щоб час пролітання дірки між електродами був меншим за час її життя у валентній зоні [3]. У нашому випадку омичним електродом може бути низькоомна ділянка, яка контактує з високоомним прошарком з боку катоду, тоді як запірний електрод може сформуватись у прианодній області високоомного прошарку при утворенні тонкого ізолюючого шару внаслідок відтоку звідти рухливих донорів до катоду [42], при цьому електричне поле, яке концентрується у високоомних прошарках, досягає потрібної для подвійної інжекції величини. При інтенсивному освітленні, коли фотопровідність високоомних прошарків досягає величини рівноважної провідності низькоомних включень, електричне поле рівномірно розподіляється в зразку, інжекція стає неможливою і формування ВПК не відбувається.

Виявилось, що в кристалах, в яких відбувається формування ВПК, величина сигналу на полці АЧХ корелює з густиною дислокацій (таблиця 1.2).

Таким чином, можна зробити висновок, що за низькоомні області в кристалах, в яких спостерігається формування ВПК, відповідають декоровані мілкими донорами дислокації.

**Таблиця 1.2. Залежність провідності кристалів CdS при прикладанні перемінної електричної напруги ( $f = 10^6$  Гц) від густини дислокацій**

№ зразка АЧХ	Густина дислокацій ( $\text{см}^{-2}$ )	Величина сигналу на полці (відносні одиниці)
1	$2 \times 10^3$	0,02
2	$5 \times 10^3$	0,037
3	$1 \times 10^4$	0,05
4	$5 \times 10^4$	0,5
5	$1 \times 10^5$	1,6

### 1.3. Висновки

1. Показано, що спотворення форми спектра «зеленої» люмінесценції кристалів CdS (зміна співвідношень інтенсивностей безфонної смуги та фонних повторень  $\alpha$ ) відбувається внаслідок перепоглинання світла люмінесценції кристалом, яке є результатом розмиття краю фундаментального поглинання в довгохвильовий бік спектра (510÷530 нм).

2. Встановлено, що істотне збільшення  $\alpha$  спостерігається в зразках, в яких присутні рухливі мілкі донори і концентрація дислокацій перевищує  $10^4 \text{ см}^{-2}$ .

3. Виявлено, що розмиття краю оптичного поглинання при 77 К в область 510÷530 нм в спеціально нелегованих високоомних кристалах CdS обумовлене утворенням хвостів густини станів в забороненій зоні

придислокаційних областей внаслідок ефективного гетерування дислокацією рухливих донорів. Отже, величина  $\alpha$  може бути використана як індикатор присутності декорованих дислокацій у високоомних кристалах CdS.

4. Показано, що одна з важливих причин поступової деградації активних елементів лазерів з електронним збудженням на основі кристалів CdS полягає в зростанні густини дислокацій та їх наступному декоруванні рухливими дефектами, в тому числі центрами крайової люмінесценції. При цьому розмноження дислокацій пов'язано, очевидно, з дією термопружних полів.

5. Показано, що наявність декорованих рухливими мілкими донорами дислокації в кристалах CdS може приводити до формування каналів з високою електропровідністю і появи низьковольтної електролюмінесценції.

## РОЗДІЛ 2

### ПРОЦЕСИ ЛЕГУВАННЯ ТА ДРЕЙФУ ВЛАСНИХ ДЕФЕКТІВ І ДОМІШОК В ZnS

---

#### 2.1. Вступ

Сульфід цинку, нелегований або легований різними домішками, є важливим матеріалом, придатним для створення оптоелектронних приладів, в тому числі люмінофорів, що випромінюють у широкій області спектра, і фотоприймачів ультрафіолетового діапазону.

Одним із процесів, що мають місце при виготовленні приладів, є легування, що загалом включає процеси дифузії і вбудовування домішки. Тип домішки визначає спектр люмінесценції, її концентрація і просторовий розподіл – інтенсивність випромінювання. При цьому домішка може вводитися дифузійно з поверхні в синтезований раніше матеріал або безпосередньо в процесі синтезу. Проте і в останньому випадку додатковий відпал може призводити до суттєвого просторового перерозподілу домішки в матеріалі. На її концентрацію і розподіл може впливати не тільки температура легування і наявність співактиваторів, але й швидкість нагрівання до температури відпалу і відхилення матеріалу від стехіометрії.

Крім того, наявність зовнішніх або внутрішніх електричних полів (у випадку заряджених домішок і дефектів) можуть призводити до їх перерозподілу в матеріалі, а опромінення – до протікання процесів фотолізу, а також утворення чи розпаду комплексів. В останньому випадку суттєву роль також відіграють дифузійні процеси. Зазначимо, що деякі домішки або власні дефекти можуть мати досить велику рухливість за відносно низьких температур і, навіть, за кімнатної. Очевидно, що в цьому випадку присутність електричних полів і опромінення може бути однією з причин деградації приладів на основі ZnS.

У даному розділі на основі результатів, одержаних авторами, розглянуто різні типи дифузійних процесів, які спостерігалися в порошках, монокристалах і структурах на основі ZnS, в тому числі дифузія домішок при легуванні та процеси дрейфу дефектів і домішок у зовнішніх та внутрішніх електричних полях [1 – 5].

#### 2.2. Процеси легування міддю та марганцем порошкоподібного ZnS

Зазначимо, що легування ZnS домішкою міді використовується для отримання синьо-зеленого свічення [6, 7], а легування марганцем – для отримання жовто-гарячого [8, 9]. Як зазначалося, істотними чинниками, що визначають люмінесцентні властивості фосфорів, є розподіл домішки в матеріалі та формування комплексів. Ця проблема досить добре вивчена і описана в літературі для плівок і монокристалів ZnS [8, 10, 11]. У той же час для порошкоподібного матеріалу ці питання досліджені значно менше, хоча такий матеріал широко використовується для отримання люмінофорів. Зокрема, одним із методів одержання порошкоподібного ZnS є метод високо-

температурного синтезу, що самопоширюється (СВС). Цей метод має низку переваг порівняно з іншими методами отримання ZnS з точки зору енергоспоживання, екологічної безпеки і собівартості. Крім того, він дозволяє отримувати як монокристали, так і порошкоподібний матеріал, зокрема, нанорозмірний ZnS, і проводити легування зразків безпосередньо в процесі росту.

Нижче наведені результати досліджень спектрів фотолюмінесценції (ФЛ), спектрів її збудження (СЗЛ), електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) і рентгенівської дифракції (XRD) зразків порошкоподібного ZnS, отриманого методом СВС і легованого міддю або марганцем у процесі синтезу, а також впливу на ці характеристики термічного відпалу і складу вихідної шихти. Зазначимо, що легування в процесі синтезу має свої особливості, які будуть розглянуті нижче.

### 2.2.1. Зразки і методика досліджень

Порошки було одержано методом СВС з шихти, що містить Zn та S, і для легованих зразків CuCl або MnCl<sub>2</sub> [12 – 14], тобто легування відбувалося в процесі синтезу. Вивчення впливу стехіометрії на процеси легування і розподіл домішки проводилося на порошках, легованих марганцем. Для цього використовувались три серії порошків. Для виготовлення порошків першої серії (ZnS:Mn) сірка і цинк бралися в стехіометричному співвідношенні. Зразки другої серії ZnS(Zn):Mn синтезувалися при надлишку цинку (10 %), а зразки третьої групи ZnS(S):Mn – при надлишку сірки (10 %). Концентрація домішки іонів Mn у всіх зразках становила 1 ваг. %. Синтез зразків проводився в атмосфері азоту.

Для дослідження впливу додаткової термічної обробки на структурні та люмінесцентні властивості легованих порошків проводився відпал при 800 °С протягом 240 хв у лабораторній кварцовій печі. Доступ атмосфери до порошку, що відпалювався, обмежувався газовим затвором з гранульованого вугілля. Як було показано раніше [15], на характеристики зразків може впливати час нагрівання зразка до температури відпалу  $t_n$ . Тому при відпалі  $t_n$  змінювався в межах від 15 до 240 хв.

Морфологія і розподіл часток за розмірами порошків були досліджені методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) у режимі вторинних електронів за допомогою мікроскопа JAMP 9500F (Jeol, Японія). Обробка електронних мікрофотографій здійснювалась за допомогою пакету Image-Pro Plus. Статистична обробка результатів проводилась за розмірами менших сторін прямокутників, описаних навколо частинок (мінімальний діаметр Ферета), а також за площами частинок на електронних мікрофотографіях.

Спектри ФЛ і СЗЛ реєструвалися при кімнатній температурі на установці СДЛ-2. СЗЛ вимірювалися при збудженні світлом ксенонової лампи ДКСШ-150 через монохроматор МДР-12, а спектри ФЛ – при збудженні світлом  $\lambda = 337$  нм азотного лазера або 365 нм ртутної лампи. Дослідження рентгенівської дифракції (XRD) проводилися на

рентгенівському дифрактометрі Philips X'Pert-MRD ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,15418$  нм) у геометрії Брега-Брентано. Розмір  $D_{hkl}$  ( $hkl$  – індекси Міллера відбиваючих площин) областей когерентного розсіювання (ОКР) визначався за формулою Шеррера:

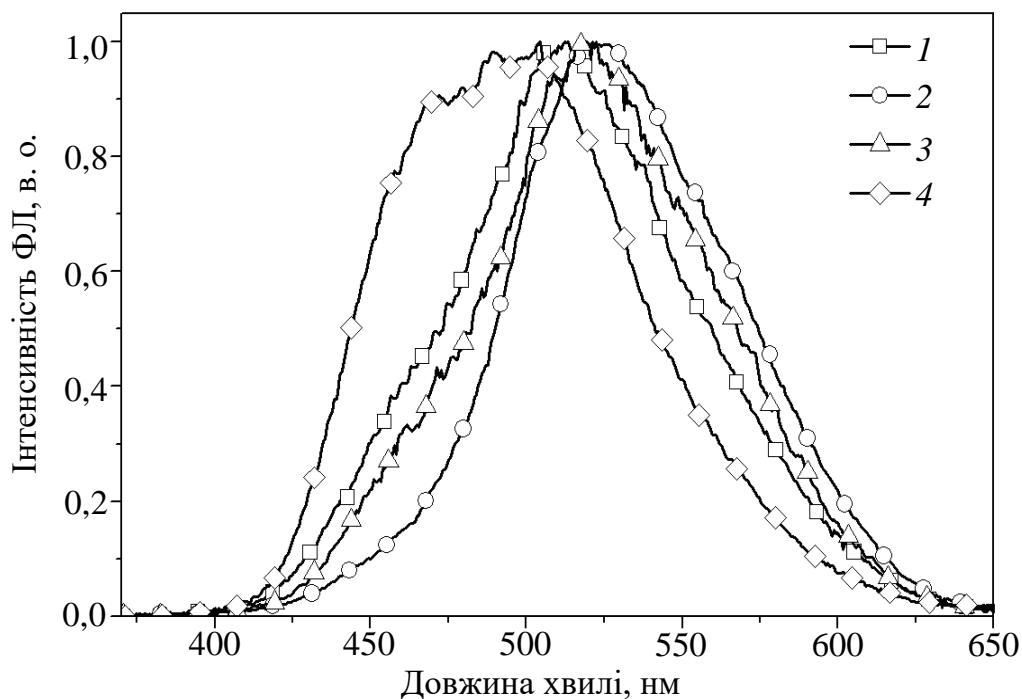
$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}, \quad (2.1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання;  $\beta_{hkl}$  – кутова ширина рефлексу на напіввисоті;  $\theta$  – положення піка. Для більш точного визначення  $\beta_{hkl}$  проводилася апроксимація піків функцією Pseudo-Voigt. Спектри ЕПР реєструвалися при кімнатній температурі на установці Varian E-12. Частота модуляції становила 100 кГц, а амплітуда модуляції – 0,1 – 0,2 мТ.

### 2.2.2. Дослідження впливу термічного відпалу на характеристики зразків ZnS:Cu, легованих у процесі синтезу

#### Фотолюмінесценція

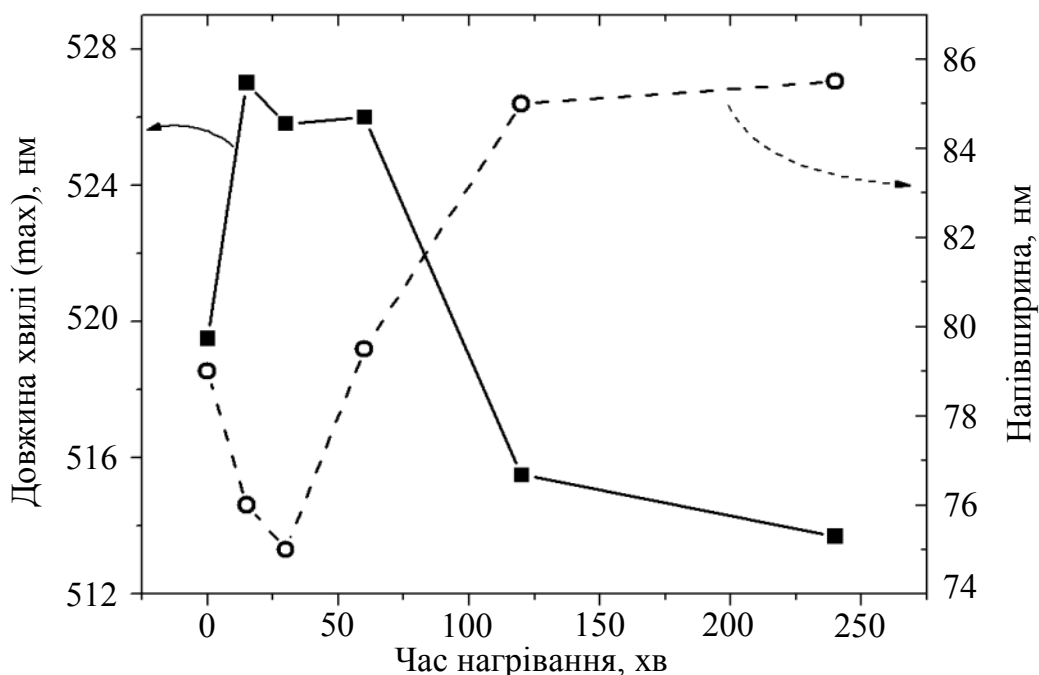
На рис. 2.1 представлені спектри ФЛ досліджених зразків при різному часі нагрівання печі ( $t_{\text{н}}$ ) до температури відпалу. Видно, що спектри ФЛ мають вигляд широкої смуги в синьо-зеленій області, положення максимуму якої та півширина залежать від  $t_{\text{н}}$ . Відповідні залежності наведені на рис. 2.2.



**Рис. 2.1.** Спектри ФЛ зразків ZnS:Cu: невідпаленого (1) і відпалених (2 – 4) при  $T_{\text{відп}} = 800$  °С протягом 120 хв. Час нагрівання печі до температури відпалу: 2 – 15 хв; 3 – 60 хв; 4 – 240 хв

Як видно з рисунка, положення максимуму з ростом  $t_{\text{н}}$  зміщується спочатку в довгохвильовий бік, а потім – у короткохвильовий. Півширина при цьому спочатку зменшується, а потім зростає. Така поведінка спектра-

льних характеристик спостережуваної смуги означає, що вона неелементарна. Як показує розкладання цієї смуги на компоненти, вона складається з пов'язаних з міддю В- і G-смуг люмінесценції з максимумами при 465 та 530 нм відповідно, а також смуги самоактивованого світіння при 505 нм.



**Рис. 2.2.** Залежності положення максимуму та півширини смуги від часу нагрівання печі до температури відпалу (значення 0 по осі абсцис відповідає невідпаленому зразку)

Зменшення напівширини смуги при одночасному зсуві максимуму в довгохвильовий бік свідчить про зменшення внеску центрів випромінювання, що обумовлюють смугу в синій області спектра, а наступне зростання при зсуві максимуму в короткохвильовий бік – про збільшення її внеску.

Природа центрів люмінесценції, що обумовлюють синю й зелену смуги Cu в ZnS, досить детально вивчалася. Автори [7, 8] показали, що центром, який відповідає за появу зеленої (G-Cu) смуги, є ізолюваний йон міді, який заміщає йон цинку в ґратці ZnS ( $Cu_{Zn}$ ). Встановлено, що симетрія центра нижче симетрії регулярного вузла кубічної або гексагональної ґратки ZnS, отже, співактиватор до складу центра не входить. Синя (В-смуга), як буде показано нижче (розділ 2.3), пов'язана з утворенням асоціатів типу близької ДА-пари,  $Cu_i - Cu_{Zn}$ .

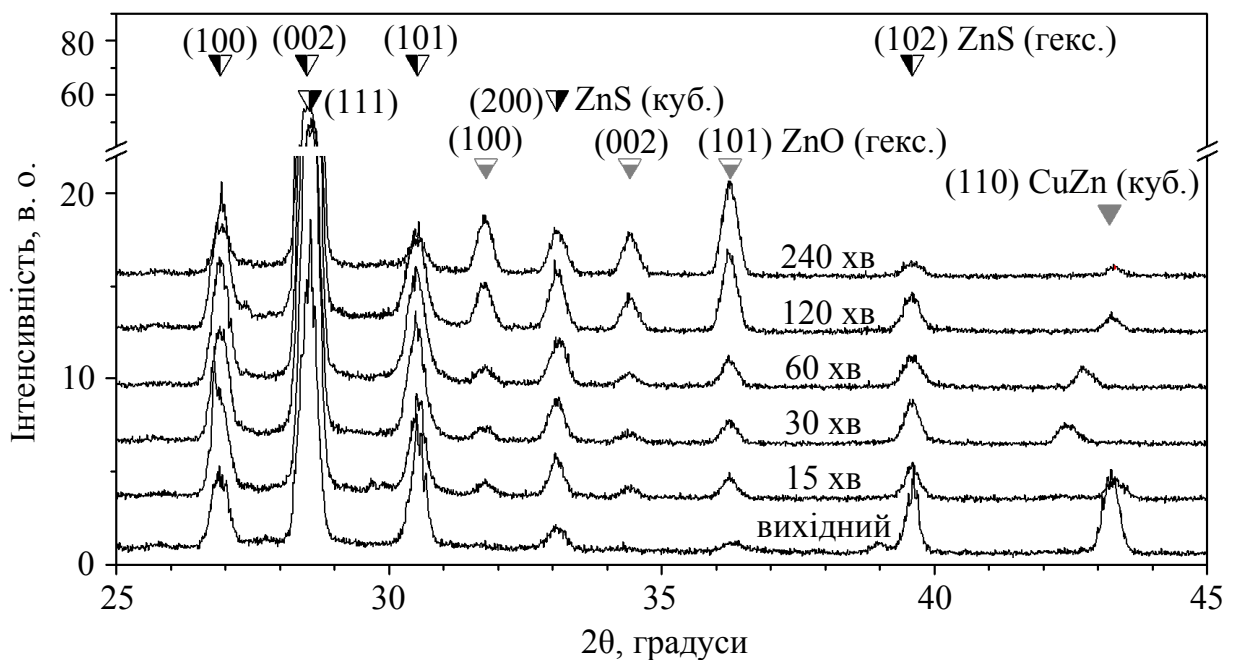
#### *Рентгенівська дифракція*

На рис. 2.3 наведено спектри рентгенівської дифракції порошкоподібного ZnS:Cu, отриманого методом СВС. Як видно з рисунка, вихідний порошок складається з кубічної (цинкова обманка) і гексагональної (вюрцит) фаз ZnS (рефлекси 111 і 100). Сильний рефлекс (111) від кубічної фази ZnS свідчить про те, що вона є домінуючою в наших зразках.

Крім того, у вихідному порошок присутні слабкі рефлекси від ZnO, а також піки при  $2\theta \sim 36,3; 39; 43,2$  і  $54,3^\circ$ , які можуть належати як гексаго-

нальній фазі металевого Zn, так і твердому розчину  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  (при  $x < 20\%$ ), який має гексагональну ґратку типу Mg, аналогічну ґратці чистого Zn [16]. Середній розмір нанокристалів Zn або  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ , оцінений за формулою Шеррера, становить  $\sim 25$  нм. Утворення сплаву CuZn може бути обумовлене наявністю Zn у шихті, а також розкладанням CuCl, що призводить до утворення вільної міді.

Відпал призводить до зміни фазового складу порошку, причому ці зміни залежать від часу нагрівання зразків до температури відпалу. Крім зміни співвідношення між гексагональною та кубічною фазами ZnS (див. нижче), він також викликає цілий ряд інших перетворень у спектрах дифракції.



**Рис. 2.3.** Спектри рентгенівської дифракції порошкоподібного ZnS:Cu до та після відпалу при  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  при нагріванні печі до температури відпалу в інтервалі від 15 до 240 хв

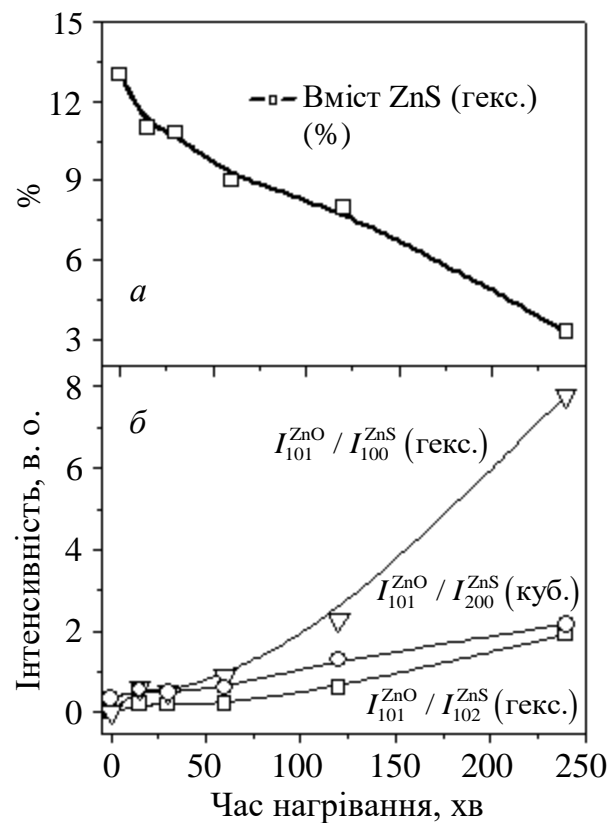
Зокрема, після відпалу (незалежно від  $t_{\text{н}}$ ) зникають рефлекси, пов'язані з гексагональними фазами Zn або  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  і з'являються рефлекси від кубічної фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  з меншим вмістом цинку, а також підсилюються рефлекси від гексагональної фази ZnO. Це свідчить про те, що відпал призводить до окиснення ZnS, викликаного присутністю кисню в атмосфері, при якій відпалювалися порошки. Що стосується утворення кубічної фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ , то природно припустити, що вона виникла з гексагональної фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  з  $x < 20\%$ . Отже, можна вважати, що у вихідному порошку поряд з металевим Zn присутній твердий розчин  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ .

Відпал при  $t_{\text{н}} = 15$  хв призводить переважно до зменшення вмісту Zn в розчині, внаслідок чого спостерігається утворення стехіометричного твердого розчину  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  ( $x \approx 50\%$ ) з кубічною ґраткою типу NaCl. Для нього найсильнішим є рефлекс (110) при  $2\theta \sim 43,2^\circ$ . Відпал при  $t_{\text{н}} = 30$  хв призводить до подальшого зменшення вмісту Zn, внаслідок чого спосте-

рігається утворення розчину  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  ( $x \approx 70\%$ ). Для нього рефлекси (111) і (200) при  $2\theta \sim 42,4$  і  $49,4^\circ$  є відповідно найсильнішими. Надалі, при  $t_{\text{H}} > 30$  хв зсув цих піків убік більших кутів, свідчить про те, що в твердому розчині зменшується вміст Cu, при цьому ґратка залишається кубічною типу NaCl. Слід зазначити, що фаз  $\text{Cu}_x\text{S}_{1-x}$  та  $\text{Cu}_x\text{O}_{1-x}$  як у вихідному, так і у відпалених зразках не спостерігалось. Далі, більш детально розглянемо вплив  $t_{\text{H}}$  на перетворення гексагональної та кубічної фаз ZnS, а також на їхнє окиснення.

Для з'ясування внеску процесів перетворення й окиснення фаз ZnS, побудовано залежності від  $t_{\text{H}}$  вмісту гексагональної фази ZnS (рис. 2.4, а), а також відношення інтенсивності рефлексу (101) ZnO до інтенсивності рефлексів (100) та (102) гексагональної та (200) кубічної фаз ZnS (див. рис. 2.4, б).

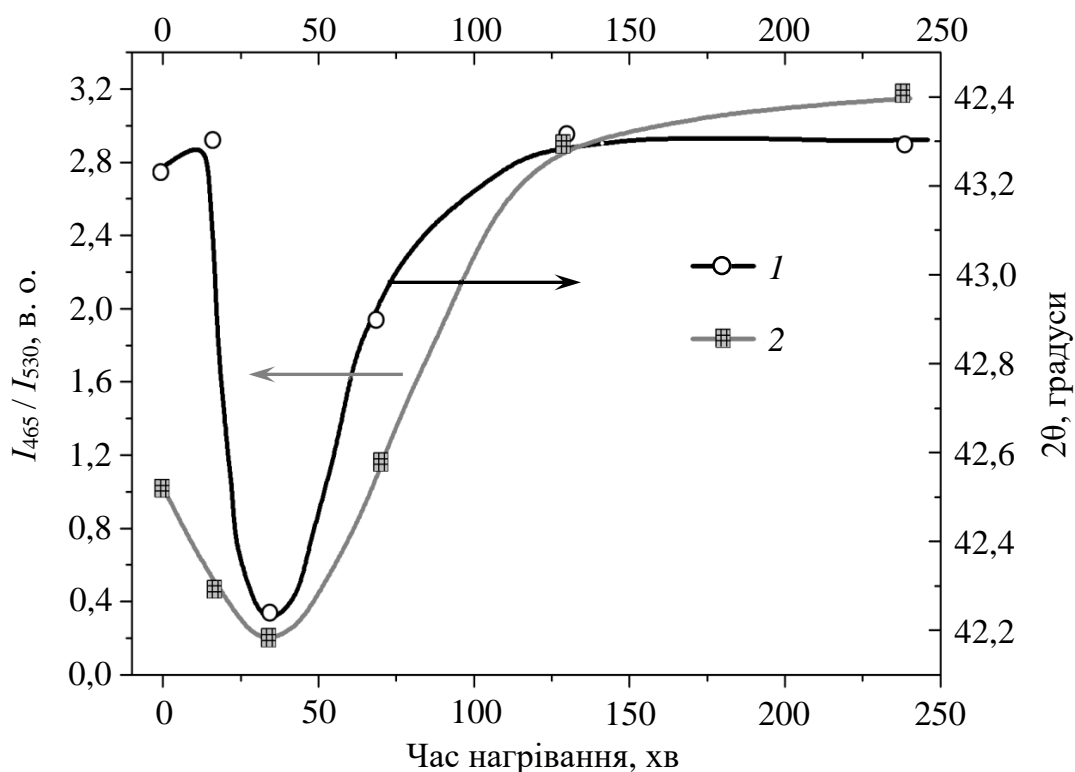
Наведені на рис. 2.4 дані свідчать про те, що у вихідному порошку, домінує кубічна фаза ZnS, яка становить  $\sim 75\%$ , за оцінкою методом, описаним в [17]. Відпал призводить до перетворення гексагональної фази ZnS в кубічну. Що стосується окиснення, то, як видно з рис. 2.4, б, при малих  $t_{\text{H}}$  зростання внеску ZnO незначне, а при збільшенні  $t_{\text{H}}$  процес окиснення стає більш інтенсивним.



**Рис. 2.4.** Залежності від часу нагрівання: а) вмісту гексагональної фази ZnS; б) співвідношення інтенсивностей рефлексу (101) ZnO до рефлексів (100) і (102) від гексагональної фази ZnS і рефлексу (200) кубічної фази ZnS

Що стосується люмінесценції, то, як видно з рис. 2.5, збільшення часу нагрівання печі до температури відпалу призводить до немонотонної зміни відношення інтенсивностей синьої та зеленої смуг ФЛ, що корелює з немонотонною зміною складу сплаву  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$ . Видно, що інтенсивність G-смуги зі зростанням  $t_{\text{H}}$  спочатку збільшується, а потім зменшується. При

цьому вміст Zn у твердому розчині  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  спочатку зменшується, а потім збільшується, що викликає зсув положення рефлексу від цього розчину.



**Рис. 2.5.** Залежність положення дифракційного піка фази  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  (1) і залежність відношення інтенсивностей синьої та зеленої смуг міді від часу нагрівання  $t_h$  (2)

*Модель, що пояснює залежність спектрів ФЛ  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  від  $t_h$*

Грунтуючись на даних рентгеноструктурних досліджень, можна запропонувати наступну модель для пояснення немонотонності зсуву максимуму смуги ФЛ.

Збільшення інтенсивності G-смуги, що спостерігається за малих  $t_h$ , обумовлене, очевидно, ростом концентрації центрів  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ , які є центрами зеленого випромінювання, що природно приписати дифузії міді зі сплаву  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$  в мікрочастинки  $\text{ZnS}$ . Це призводить до зменшення інтенсивності В-смуги внаслідок перерозподілу рекомбінаційних потоків через В- і G-центри і викликає зсув максимуму ФЛ у довгохвильову сторону. При збільшенні  $t_h$  відбувається подальша дифузія міді з сплаву, про що свідчить зменшення в ньому її концентрації. Однак, за малих  $t_h$  це супроводжується зменшенням вмісту Zn у сплаві, що обумовлено його більш інтенсивною дифузією в мікрочастинки в порівнянні з міддю. В той же час, при більших  $t_h$  дифузія Cu у мікрочастинки переважає дифузію Zn, очевидно, внаслідок значного зменшення вмісту Zn в сплаві. Відомо, що формування центрів синього й зеленого світіння залежить від співвідношення активатора та співактиватора. Центр зеленого світіння формується, якщо концентрація співактиватора більша або дорівнює концентрації міді, тоді як центр синього світіння формується при нестачі співактиватора. У нашому випадку роль співактиватора може виконувати  $\text{Zn}_i$ , що дифундує в мікрочастинки із сплаву.

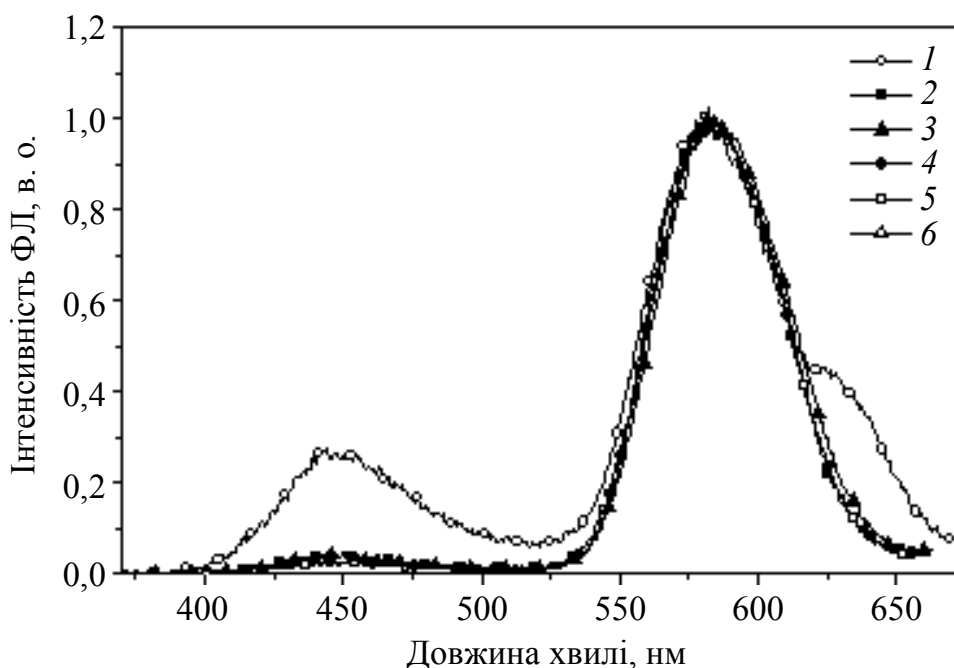
Тому при малих  $t_n$ , коли дифузія Zn суттєво переважає дифузію Cu, формуються переважно центри зеленої ФЛ. Проте, при більших  $t_n$ , коли домінує дифузія міді, переважно формуються центри синьої ФЛ.

Слід зазначити, що довгохвильовий зсув максимуму смуги ФЛ може бути, у принципі, пов'язаний не тільки із збільшенням внеску G-смуги ZnS, але і з утворенням фази ZnO, оскільки для неї також є характерною наявність зеленого світіння. Однак у цьому випадку зсув максимуму смуги ФЛ повинен був би постійно зростати з ростом  $t_n$ , що не спостерігається. Таким чином, ефект перерозподілу інтенсивності смуг ФЛ обумовлений присутністю сплаву  $Cu_xZn_{1-x}$ .

### 2.2.3. Дослідження впливу відпалів на характеристики зразків ZnS:Mn

#### Фотолюмінесценція

Спектри ФЛ вихідного і відпалених зразків ZnS:Mn наведені на рис. 2.6. Як видно з рисунка, спектр ФЛ невідпалених зразків ZnS:Mn складається з трьох смуг відповідно з  $\lambda_{\max} = 455, 584$  і  $630$  нм. Оскільки інтенсивність смуги з  $\lambda_{\max} = 584$  нм змінювалася при відпалі значно слабше, ніж інтенсивності інших смуг (в межах 30 %, що знаходиться в межах похибки експерименту), то спектри на рис. 2.6 нормовані на інтенсивність цієї смуги.



**Рис. 2.6.** Спектри ФЛ вихідного (1) і відпалених (2 – 6) зразків ZnS:Mn. Час нагріву печі до температури відпалу: 2 – 15 хв; 3 – 30 хв; 4 – 60 хв; 5 – 120 хв; 6 – 240 хв

Смуга з  $\lambda_{\max} = 455$  нм пов'язана з центрами самоактивованої люмінесценції і можливо, що істотний внесок у цю смугу вносять центри, які містять  $V_{Zn}$ . Широка, домінуюча в спектрі смуга з  $\lambda_{\max} \sim 584$  нм є характерною для ZnS, легованого Mn. Згідно з літературними даними [18 – 20], вона складається з набору індивідуальних смуг з  $\lambda_{\max} = 557, 578, 600$  нм, обумовлених різною локалізацією домішкових атомів Mn у кристалічній

гратці ZnS. Смуги з  $\lambda_{\max} = 600$  нм пов'язують з йонами  $Mn^{2+}$  в октаедричних міжвузловинах, а смугу з  $\lambda_{\max} = 578$  нм – з йонами  $Mn^{2+}$  поблизу дислокацій або точкових дефектів. Що стосується природи смуги з  $\lambda_{\max} = 557$  нм, то більшість авторів [9, 18 – 20] вважають, що вона обумовлена центрами, утвореними йонами марганцю, локалізованими в підгратці цинку в місцях порушень ґратки.

Смуга ФЛ з  $\lambda_{\max} = 630$  нм зазвичай спостерігається в сильно легованих зразках, і автори [21] пов'язують її з переходами в йоні  $Mn^{2+}$  у фазі  $\alpha$ -MnS.

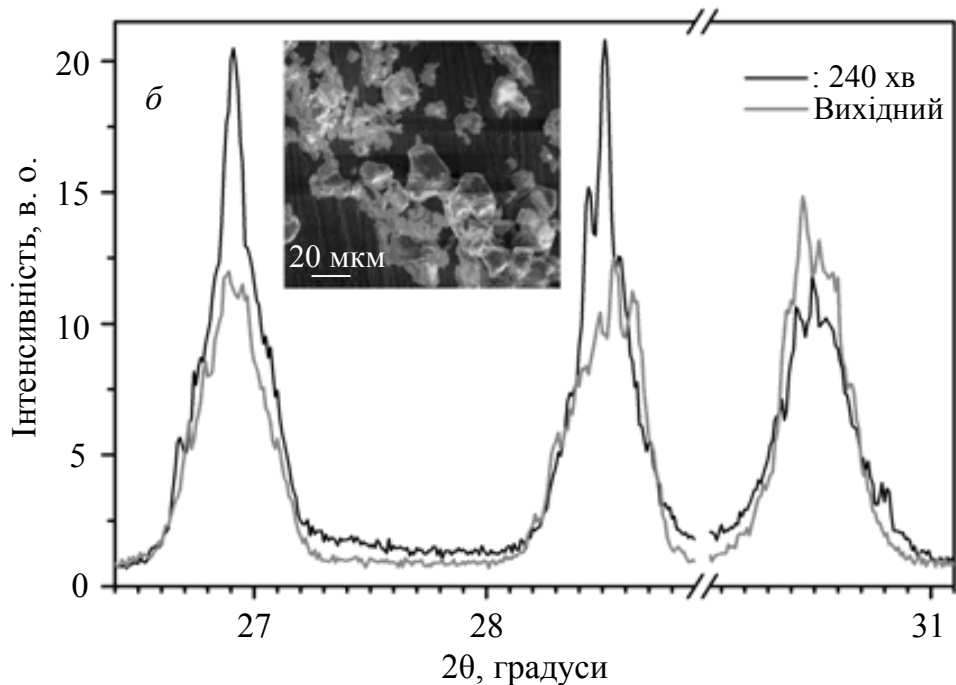
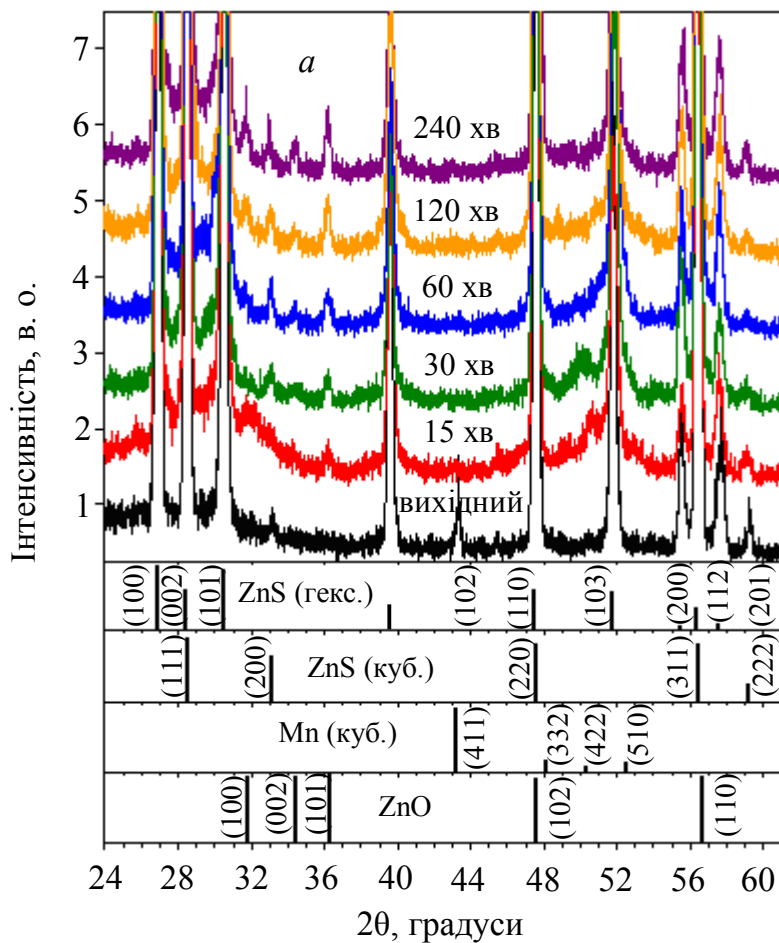
Після відпалу інтенсивність смуг з  $\lambda_{\max} = 455$  і 630 нм істотно зменшується, причому смуга з  $\lambda_{\max} = 630$  нм не проявляється в спектрі. Відзначимо, що ці зміни практично не залежать від часу нагріву печі до температури відпалу.

### *Рентгенівська дифракція*

Результати досліджень фазового складу порошкоподібного ZnS:Mn методом рентгенівської дифракції наведено на рис. 2.7. Як видно з рис. 2.7, а, вихідний порошок складається в основному з нерівноважної гексагональної (вюрцит) і рівноважної кубічної (цинкова обманка) фаз ZnS. Більш інтенсивні рефлекси від гексагональної фази свідчать про її домінуючу роль, що є характерним для порошків ZnS з великою концентрацією Mn. Внесок гексагональної фази, оцінений описаним у [17] методом, складає  $\sim (80 \pm 5) \%$ , і практично не змінюється після відпалу при  $T = 800$  °C. Крім того, у вихідному порошку також присутня кубічна фаза чистого Mn (пік на  $2\theta \sim 43,3^\circ$ ). Середній розмір кристалітів Mn, оцінений за величиною області когерентного розсіяння рентгенівських променів (ОКР), складає  $D \approx (40 \pm 5)$  нм. Незважаючи на те, що відпал не призводить до зміни співвідношення між гексагональною і кубічною фазами ZnS, він викликає ряд перетворень у спектрах дифракції. Зокрема, після відпалу (незалежно від  $t_n$ ) зникає рефлекс від кристалічного Mn і з'являються рефлекси від гексагональної фази ZnO. Це свідчить про те, що відпал призводить до зникнення нанокристалів Mn і до окислення ZnS.

Як видно з рис. 2.7, б, рефлекси від гексагональної фази ZnS мають тонку структуру (складаються з ряду дискретних піків), що свідчить про дискретний розподіл міжплощинних відстаней (параметра ґратки) кристалітів. Цей розподіл викликаний, очевидно, наявністю областей з різним ступенем деформації ґратки ZnS, яка найімовірніше пов'язана з різною концентрацією в них Mn. З рис. 2.7, б також випливає, що відпал при  $t_n = 240$  хв призводить до більш однорідного розподілу параметра ґратки кристалітів ZnS (зменшення кількості дискретних піків). При цьому також спостерігається зміна пікової інтенсивності та півширини деяких рефлексів гексагональної фази ZnS, що пов'язано з впливом відпалу на розмір областей когерентного розсіювання рентгенівських променів.

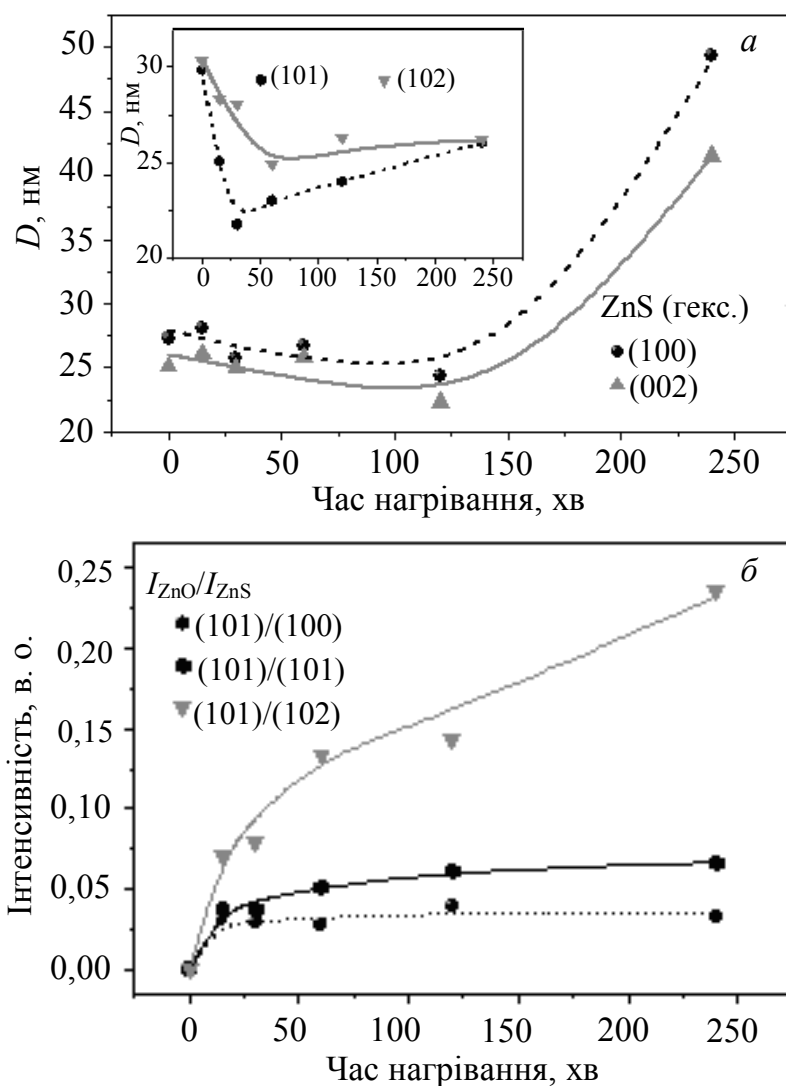
На рис. 2.8, а більш детально представлено вплив відпалу на розмір ( $D$ ) ОКР гексагональної фази ZnS. Видно, що незалежно від рефлексу, при збільшенні часу нагріву зразка до температури відпалу  $D$  спочатку зменшується, досягаючи мінімуму, а потім збільшується.



**Рис. 2.7.** а) Спектри рентгенівської дифракції порошкоподібного ZnS:Mn до і після відпалу при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  для часів нагріву печі до температури відпалу в інтервалі від 15 до 240 хв (штрих-діаграми для кубічних (ZnS, Mn) і гексагональних (ZnS, ZnO) фаз); б) збільшений фрагмент рентгенограми порошкоподібного ZnS:Mn до і після відпалу при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  для часу нагріву 240 хв. На вставці: СЕМ-зображення порошку ZnS:Mn

Однак, кількісні зміни розміру ОКР для різних рефлексів сильно відрізняються. Зокрема, для рефлексів від граней (100) і (002) зменшення  $D$  із зростанням  $t_n$  є незначним, але подальше зростання – більш різким. Водночас для рефлексів (101) і (102) спостерігається зворотна залежність (різкий спад до мінімуму і слабке зростання після). Таким чином, значне зменшення  $D$  у напрямках [1011] і [1012] при малих  $t_n$ , а також збільшення  $D$  майже в два рази в напрямках [0001] і [1010] при  $t_n = 240$  хв вказує на анізотропний характер змін цього параметра. Потрібно відзначити, що розмір області когерентного розсіювання для кубічної фази ZnS зі зростанням  $t_n$  змінюється незначно і становить  $D \approx (30 \pm 5)$  нм.

На рис. 2.8, б представлено також залежність відношення інтенсивності рефлексу (101) ZnO до рефлексів (100, (101) і (102) гексагональної фази ZnS. Як видно з рисунка, окиснення ZnS є найбільш значним при малих  $t_n$  і залежить від типу рефлексу гексагональної фази ZnS.



**Рис. 2.8.** Залежності від  $t_n$  розміру областей когерентного розсіювання ( $D$ ) гексагональної фази ZnS (а) і відношення інтенсивності рефлексу (101) ZnO до інтенсивностей рефлексів (100), (101) і (102) гексагональної фази ZnS (б). Точка  $t_n = 0$  відповідає невідпаленому зразку

### Дослідження ЕПР зразків $ZnS:Mn$

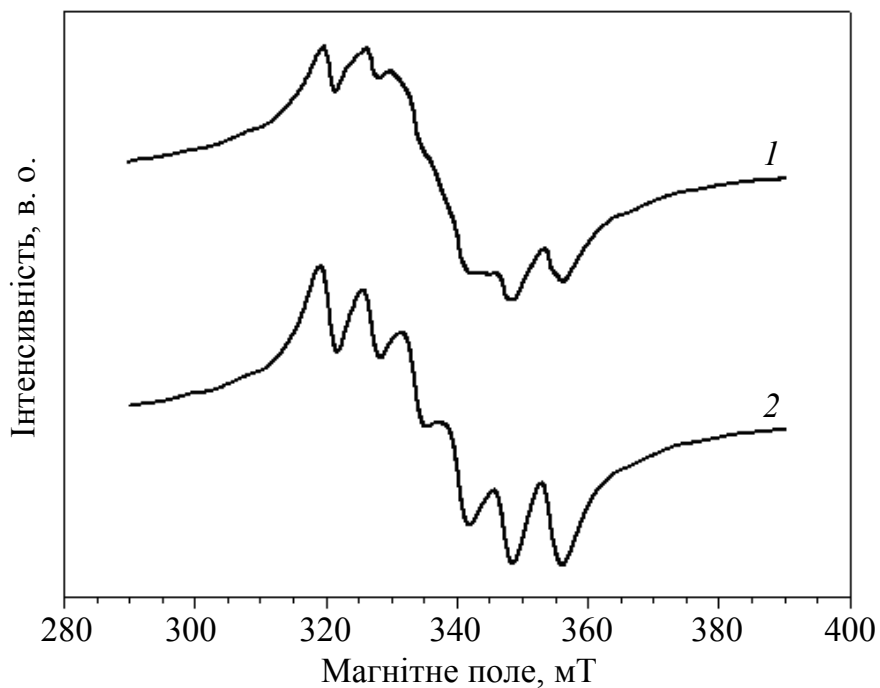
Спектри ЕПР вихідного та відпаленого (при  $t_n = 15$  хв) зразків наведені на рис. 2.9. Спектр вихідного зразка (крива 1) складається з широкої лінії, на фоні якої виділяється шість ліній, характерних для парамагнітних центрів  $Mn^{2+}$  ( $Mn_{Zn}$ ). Крім того, в ньому присутня слабо виражена структура, яка також може бути пов'язана з центрами  $Mn^{2+}$ . Оскільки в досліджуваних зразках, крім гексагональної фази, присутня невелика кількість кубічної, то можна припустити, що даний набір ліній пов'язаний із центрами ( $Mn_{Zn}$ ) у двох фазах  $ZnS$ . При цьому слабо виражена структура відповідає кубічній фазі.

Після відпалу (крива 2) інтенсивність широкої лінії зменшується, а інтенсивність ліній від центрів  $Mn^{2+}$  збільшується, при цьому слабо виражена структура, присутня до відпалу, не проявляється. Цей факт, а також величини константи надтонкої взаємодії і фактора спектроскопічного розщеплення свідчать про те, що спектр ЕПР від центрів  $Mn^{2+}$  після відпалу зразків відповідає центрам  $Mn_{Zn}$  в сульфіді цинку гексагональної модифікації. Велика напівширина цих ліній обумовлена значною концентрацією  $Mn$  у зернах. Відзначимо, що в відпалених зразках вигляд спектрів ЕПР не залежить від  $t_n$ .

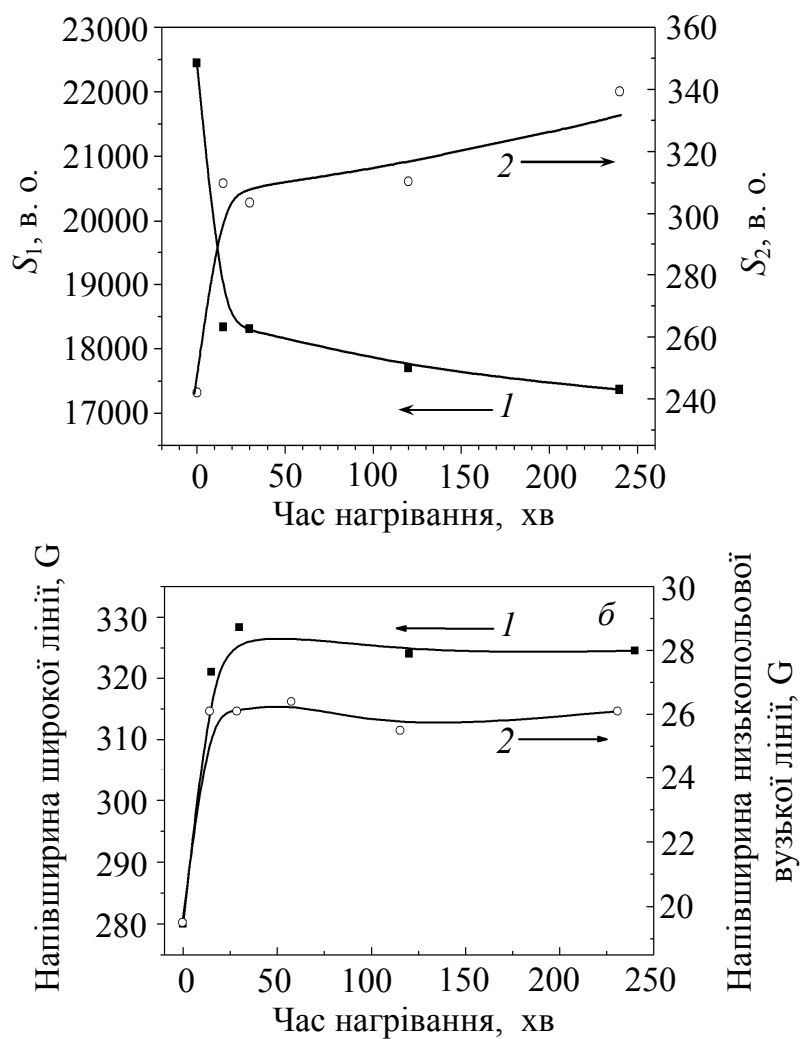
На рис. 2.10, а подано залежності від  $t_n$  площі широкої лінії ( $S_1$ ) і суми площ вузьких ліній ( $S_2$ ), отримані з розкладу інтегральних спектрів. Як видно з рисунка,  $S_1$  і  $S_2$  істотно змінюються в результаті відпалу, але набагато слабкіше залежать від  $t_n$ . Зміни інтенсивностей широкої і вузьких ліній супроводжуються збільшенням їх напівширини. На рис. 2.10, б наведені значення напівширини широкої лінії, визначені з розкладу інтегральних спектрів, і напівширини низькопольової лінії від центрів  $Mn^{2+}$ , визначеної з диференціальних спектрів до і після відпалів. Згідно рисунка, напівширина ліній істотно змінюється в результаті відпалу і практично не залежить від  $t_n$ , що узгоджується із слабою залежністю від  $t_n$  величин  $S_1$  і  $S_2$ .

Відзначимо, що спектр ЕПР, подібний описаному (суперпозиція широкої лінії і шести розширених ліній від центрів  $Mn^{2+}$ ), спостерігався в порошкоподібному  $ZnS$ , в який вводився 1 мол. %  $Mn$  [22]. При збільшенні вмісту  $Mn$  напівширина шести вузьких ліній збільшувалася, а їх інтенсивність зменшувалась і при 5 мол. % спостерігалась тільки широка лінія, напівширина якої зменшувалась із зростанням концентрації введеного  $Mn$  [22]. Збільшення напівширини вузьких ліній із зростанням концентрації введеного  $Mn$  пояснюється домінуючою роллю магнітної диполь-дипольної взаємодії між центрами, в той час як поява широкої лінії при збільшенні концентрації  $Mn$  обумовлена збільшенням ролі обмінної взаємодії [22].

Істотно, що площа широкої лінії змінюється в результаті відпалу значно сильніше, ніж сума площ вузьких. Можна назвати дві можливі причини цього. По-перше, можливо, що основна частина вбудованого  $Mn$  знаходиться в іншому зарядовому стані з великим орбітальним моментом і внаслідок швидкої спін-граткової релаксації не реєструється за кімнатної температури. По-друге, при великих концентраціях  $Mn$  може утворювати антиферомагнітні пари марганцю, які не дають сигналу ЕПР.



**Рис. 2.9.** Спектри ЕПР вихідного (1) і відпаленого (2) зразків ( $t_n = 15$  хв)



**Рис. 2.10.** Залежність площі (а) і напівширини (б) широкої (1) та вузької (2) ліній від  $t_n$ . Значення  $t_n = 0$  відповідає невідпаленому зразку

### *Особливості легування ZnS домішкою Mn у процесі синтезу*

Як видно з результатів дослідження XRD, при легуванні ZnS марганцем у процесі СВС домішка, що вводиться, не тільки входить в ZnS, але і присутня у досліджуваних зразках у вигляді нанокристалів Mn. Відпал призводить до зникнення рентгенівського рефлексу металічного Mn. При цьому одночасно збільшується сигнал ЕПР від центрів  $Mn_{Zn}$  в ZnS (інтегральна інтенсивність вузьких ліній). Оскільки випаровування Mn мало ймовірно при 800 °С, можна вважати, що при відпалі відбувається додаткове легування зерен ZnS з нанокристалів Mn, що і є однією з причин зростання сигналу ЕПР. З другого боку, одночасно зі зростанням сигналу ЕПР від центрів  $Mn_{Zn}$  зменшується інтегральна інтенсивність пов'язаного з Mn широкого сигналу ЕПР, а також інтенсивність смуги ФЛ з  $\lambda_{max} = 630$  нм, яка приписується переходам в йонах  $Mn^{2+}$  у фазі  $\alpha$ -MnS. Це також може бути причиною зростання сигналу від центрів  $Mn_{Zn}$  внаслідок перерозподілу домішки в мікрочастинках (див. нижче).

Присутність двох ЕПР сигналів, пов'язаних з Mn, свідчить про наявність у досліджуваних зразках областей з різною його концентрацією. При цьому широкий сигнал відповідає областям з більш високою концентрацією [22]. Ці області можуть, в принципі, являти собою як області твердого розчину  $Zn_xMn_{1-x}S$ , так і включення металічного Mn або сполуку MnS.

Оскільки рефлекс XRD, обумовлений нанокристалом металічного марганцю, після відпалу зникає, а інтенсивність широкої лінії ЕПР зменшується лише на  $\approx 20$  %, можна вважати, що ця лінія не пов'язана з металічним марганцем. Що стосується фази MnS, то вона не спостерігалася в спектрах XRD. Крім того, вимірювання спектрів ЕПР порошку MnS показало, що напівширина лінії ( $\sim 15$  мТ), що реєструється, істотно менше півширини лінії, що спостерігається в досліджених зразках ( $\sim 30$  мТ). Тому широку лінію логічно пов'язати зі скупченнями Mn в ZnS (кластерами Mn), в яких йони Mn розташовані на більших відстанях, ніж у випадку MnS. Ці скупчення розташовані, очевидно, в більш сильно легованих областях, які являють собою твердий розчин  $Zn_xMn_{1-x}S$ , що узгоджується з даними роботи [22], в якій широка лінія спостерігалася при концентрації введеного Mn  $> 1$  %. З цими ж областями можна, очевидно, пов'язати і смугу ФЛ з  $\lambda_{max} = 630$  нм.

Зменшення інтенсивності широкого сигналу ЕПР після відпалу при одночасному збільшенні інтенсивності сигналу, обумовленого «ізолюваними» центрами  $Mn_{Zn}$ , означає, що після синтезу домішка Mn розподілена в об'ємі зерна нерівномірно, а відпал призводить до її часткового перерозподілу. Це узгоджується зі зміною напівширини широкої і вузьких ліній. Дійсно, зростання напівширини широкої лінії свідчить про зменшення концентрації Mn у більш сильно легованих областях, а зростання напівширини вузьких ліній – про збільшення концентрації в менш легованих. Із зменшенням концентрації Mn в сильно легованих областях пов'язано, очевидно, і зменшення інтенсивності смуги ФЛ з  $\lambda_{max} = 630$  нм. Слід

зазначити, що незважаючи на те, що при відпалі відбувається збільшення концентрації центрів  $Mn_{Zn}$ , інтенсивність смуги з  $\lambda_{max} \sim 584$  нм змінюється незначно. Це може бути обумовлено декількома причинами. Однією з них може бути те, що основна частина вбудованого в ґратку ZnS марганцю знаходиться в неспотвореній ґратці і тому не випромінює. Другою причиною може бути те, що ЕПР реєструє центри  $Mn_{Zn}$  у всьому об'ємі зерен, в той час як ФЛ реєструє центри тільки в їх приповерхневій області внаслідок великого коефіцієнта поглинання збуджуючого світла. І, нарешті, можливим є також концентраційне гасіння ФЛ.

Таким чином, після синтезу домішка, по-перше, не входить у зерно повністю і, по-друге, вона розподілена в об'ємі зерна нерівномірно. Ці особливості обумовлені, очевидно, сильною нерівноважністю самого процесу синтезу і можуть бути частково усунені шляхом термічного відпалу.

Відпал, однак, призводить і до інших змін в системі дефектів. Зокрема, відпал призводить також до зменшення внеску в спектр ФЛ смуги з  $\lambda_{max} = 455$  нм. Оскільки при цьому збільшується концентрація  $Mn_{Zn}$ , зменшення інтенсивності смуги з  $\lambda_{max} = 455$  нм можна було б пояснити вбудовуванням Mn у вакансії Zn, якщо істотний внесок у цю смугу дають центри самоактивованого свічення, що містять  $V_{Zn}$ . Проте виявилось, що інтенсивність смуги з  $\lambda_{max} = 455$  нм зменшується не тільки при термічних відпалах, але й при тривалому зберіганні зразків на повітрі, коли концентрація ЕПР центрів  $Mn^{2+}$  ( $Mn_{Zn}$ ) не змінюється. Тому для з'ясування причин зменшення інтенсивності смуги з  $\lambda_{max} = 455$  нм вимагає подальших досліджень.

При відпалі відбувається також зміна розміру ОКР у гексагональній фазі ZnS. Істотно, що величина  $D$  немонотонно залежить від  $t_n$ .

Варто зазначити, що розмір ОКР гексагональної фази ZnS ( $\sim 25 - 50$  нм) істотно менший за розмір зерен ZnS ( $\sim 5 - 50$  мкм), оцінений методом скануючої електронної мікроскопії. Отже, всередині зерен присутня значна кількість міжкристалітних границь. Блокова структура зерен підтверджується також тонкою структурою піків рентгенівської дифракції. З ростом часу відпалу розмір  $D$  спочатку зменшується, а потім зростає, що свідчить про конкуренцію двох процесів. Оскільки при відпалі відбувається залежно від  $t_n$  окислення ZnS, то зменшення  $D$  можна пов'язати із зменшенням розмірів блоків ZnS за рахунок утворення ZnO. Збільшення  $D$  можна пояснити збільшенням розміру одних блоків і зникненням інших, що призводить до зменшення числа міжкристалітних границь. Ми припускаємо, що анізотропна міграція цих границь, яка, очевидно, є термічно активованим процесом, і призводить до значного збільшення  $D$  у напрямках  $[0001]$  і  $[1010]$  при великих  $t_n$ . Це підтверджується зміною тонкої структури відповідних рефлексів (зростанням їх інтенсивності і зменшенням в них числа дискретних піків). Відзначимо, що подібні процеси міграції та зникнення міжкристалічних границь спостерігались в нанокристалічних матеріалах під дією прикладених механічних напружень [23] і пояснювалися стимульованою напруженнями міграцією і подальшою анігіляцією границь блоків.

Як видно з рис. 2.8, б, окислення ZnS також має анізотропний характер, який зберігається при збільшенні  $t_n$ . Тому різне за величиною зменшення  $D$  при малих  $t_n$  у різних кристалографічних напрямках очевидно пов'язане з анізотропним окисненням кристалітів ZnS.

Конкуренція процесів окислення і збільшення розмірів блоків може призводити до немонотонної зміни кількості протяжних дефектів з ростом  $t_n$ . При окисненні відбувається утворення меж поділу ZnO/ZnS, а при зміні розмірів блоків – зменшення кількості міжкристалічних границь.

#### **2.2.4. Вплив співвідношення внеску Zn та S у шихті на процеси легування ZnS марганцем при вирощуванні порошків методом СВС**

Як правило, при вирощуванні ZnS методом СВС хвилі утворення структури слідує за хвилями хімічної конверсії [24]. В цьому випадку хімічна реакція взаємодії Zn та S відбувається не тільки у фронті горіння, але й у зоні розплаву компонент [25, 26]. Ступінь реакції залежить від величини тиску в реакторі, швидкості охолодження, присутності домішок та інших чинників. Наприклад, у випадку високої швидкості охолодження ступінь реакції компонентів становить тільки  $\approx 60\%$ . Зазначені чинники призводять до різних форм росту кристалів (пошаровий або дендритний). У роботі [27] було висловлено припущення, що головною причиною дендритної форми росту кристалів у методі СВС є присутність домішок в розплаві. Припускалося, що вони виштовхуються на поверхню під час росту кристала або абсорбуються на ньому і можуть слугувати центрами зародження для росту нових кристалітів [27]. Однак, у роботі [24] сповіщалося про однорідний розподіл домішки марганцю в кристалах ZnS, вирощених методом СВС. Таким чином, це питання не є остаточно з'ясованим.

З другого боку, процес формування структури істотно залежить від співвідношення компонент у шихті. Це може призводити не тільки до структурних змін, але й впливати на вбудовування домішки, що спостерігалось, наприклад, у легуваних Mn нанокристалах ZnSe.

Автори [28] досліджували механізми і макрокінетику реакцій при горінні. Вони зробили висновок, що протягом кристалізації граничний шар за рахунок вбудовування і дифузії атомів рідкої фази в тверду являє собою шар твердих розчинів  $Zn_{x-1}S_x$ , які мають більш низьку температуру плавлення, ніж у випадку стехіометричного співвідношення компонент. Кінцевий продукт реакції утворюється на стадії кристалізації зі сплаву в процесі його насичення розплавом. Слід очікувати, що на процеси структуроутворення ZnS буде істотно впливати співвідношення компонент у шихті. В [29] були досліджені властивості розчину Zn і S в області температур 1000 – 1300 °C. Одержана експериментальна крива залежності температур ліквідусу від концентрації  $x$  для системи  $Zn_{x-1}S_x$  добре співпадає з теоретичною кривою для ідеальних розчинів.

Треба відмітити, що у випадку легування в процесі СВС існує ряд аспектів, які практично не досліджувалися. До них відносяться питання, що

стосуються розчинності домішки в залежності від співвідношення основних компонент у шихті, а також впливу цього співвідношення на внесок різних фаз (вюрцити і сфалериту) в ZnS, коли домішка є стимулятором формування тільки однієї з них.

Нижче наводяться результати дослідження впливу співвідношення цинку і сірки в шихті на структурні і оптичні властивості ZnS:Mn, синтезованого методом СВС. Зразки, вирощені з надлишком сірки, позначені як ZnS(S):Mn, при стехіометричних умовах – ZnS(S):Mn, а зразки, вирощені з надлишком цинку, – ZnS(Zn):Mn.

#### *Морфологія і розподіл частинок за розмірами*

На рис. 2.11, 2.12 наведені вихідні мікрофотографії та статистика часток за розмірами, а також за відсотком площі, яку вони займають. Розподіли часток за розмірами, наведені на рис. 2.12, апроксимировані логнормальними функціями, а гістограми відсотка площі, яку займають частки певного діапазону розмірів, – розподілом Гауса. Значення найбільш імовірного розміру часток ( $d_0$ ), середнього розміру ( $d$ ) та розміру часток, на які припадає найбільша частина площі мікрофотографії ( $d_s$ ), наведені в табл. 2.1.

**Таблиця 2.1. Структурні параметри порошків**

Зразок / Параметр	SEM data			XRD data	
	$d_0$ , мкм	$d$ , мкм	$d_s$ , мкм	$D$ , нм	Співвідношення фаз ZnS, куб./гекс.
ZnS(S):Mn	$0,34 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	–	53 – 62	10/90
ZnS:Mn	$1,36 \pm 0,43$	$2,99 \pm 0,43$	$4,45 \pm 0,16$	57 – 62	4/96
ZnS(Zn):Mn	$0,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$7,09 \pm 0,49$	58 – 62	2/98

Як видно з наведених результатів, найбільші значення для найбільш ймовірного і середнього розміру часток спостерігаються в порошках ZnS:Mn, одержаних при стехіометричному співвідношенні цинку та сірки в шихті. В них спостерігається і найбільш однорідний їх розподіл за розмірами, що добре видно на рис. 2.11. Водночас в ZnS(S):Mn і ZnS(Zn):Mn присутні як дуже маленькі, так і великі частки. При цьому середній і найбільш імовірні розміри в ZnS(Zn):Mn є більшими, ніж в ZnS(S):Mn.

Результати СЕМ показали, що для використаних умов синтезу відхилення від стехіометричного співвідношення цинку і сірки в шихті перешкоджає росту мікрочасток ZnS:Mn. Відмітимо, що середній розмір часток з найбільшою площею більший їх середнього розміру. Це означає, що основний об'єм одержаного матеріалу сконцентрований у більш великих частках. При цьому розмір цих часток є найбільшим в ZnS(Zn):Mn. В той же час у ZnS(S):Mn відносна кількість маленьких часток є помітно більшою, ніж в двох інших зразках (рис. 2.12).

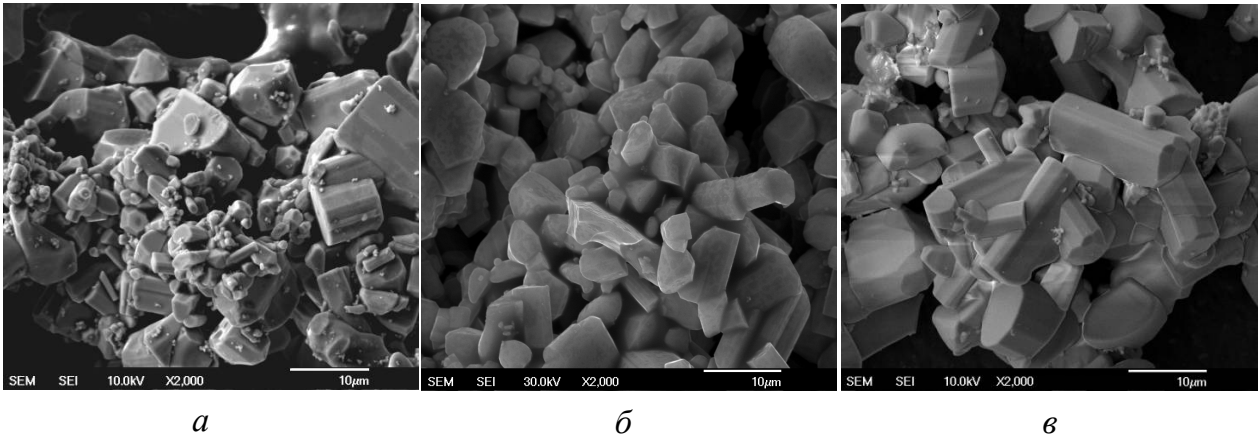


Рис. 2.11. Мікрофотографії порошків: а) ZnS(S):Mn; б) ZnS:Mn; в) ZnS(Zn):Mn

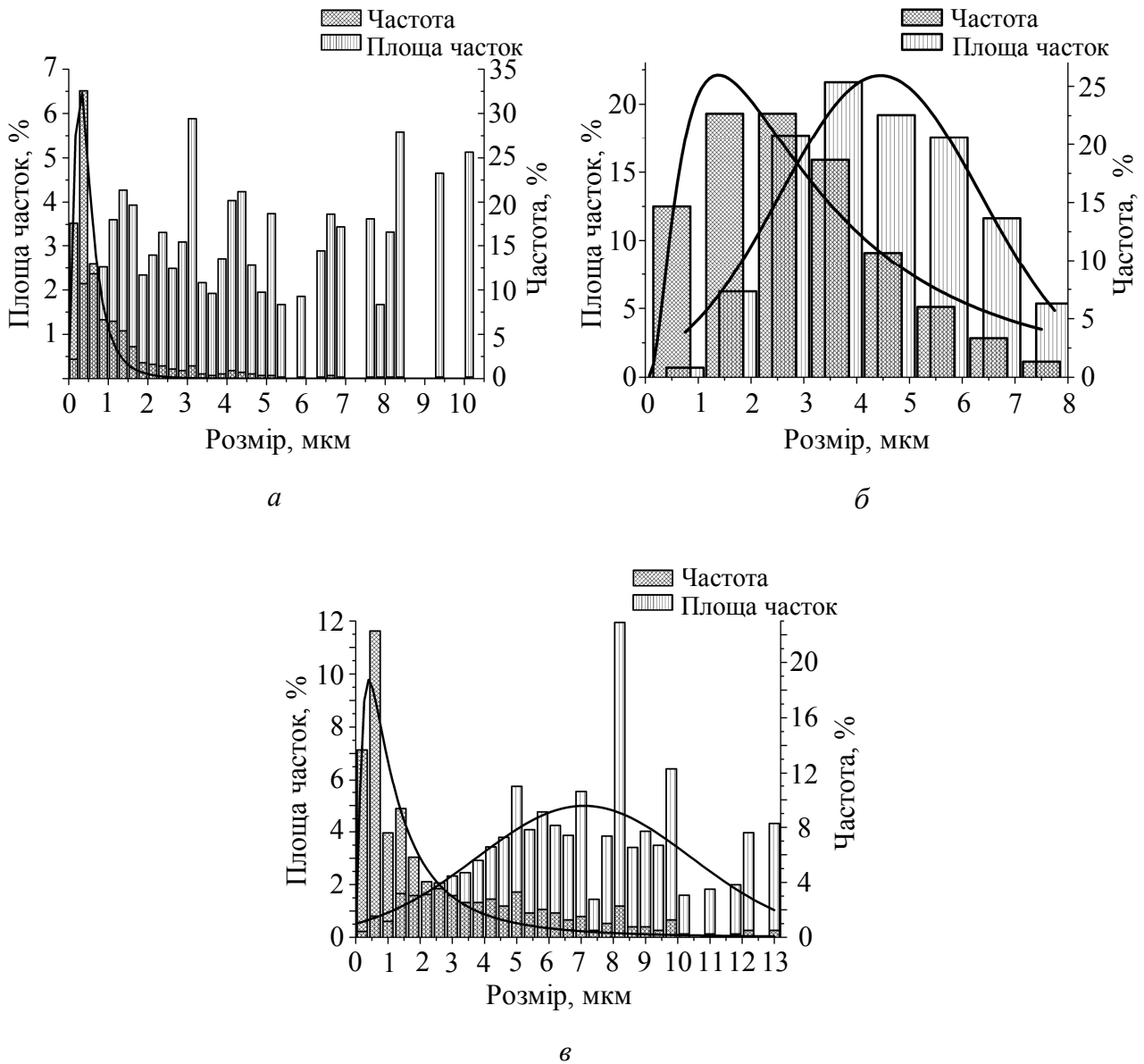


Рис. 2.12. Статистика за розмірами часток і площі часток певного розміру: а) ZnS(S):Mn; б) ZnS:Mn; в) ZnS(Zn):Mn

### Рентгенівська дифракція

Рентгенограми всіх досліджених зразків демонструють присутність в них гексагональної і кубічної фаз ZnS (рис. 2.13), причому гексагональна фаза є домінуючою.

Зміна співвідношення внеску цих фаз в залежності від складу шихти наведено в табл. 2.1. Наявності інших фаз у досліджених зразках не було виявлено. Як видно з табл. 2.1, збільшення співвідношення S до Zn при однаковому (1 %) вмісті марганцю призводить до збільшення відносного внеску кубічної фази. Це узгоджується з даними роботи [30]. В той же час, розмір області когерентного розсіяння ( $D$ ) в гексагональній фазі від складу шихти суттєво не залежить. Оцінка  $D$  для кубічної фази неможлива внаслідок малої інтенсивності відповідних рефлексів.

Як видно з таблиці, розміри, визначені з даних електронної мікроскопії, значно більші за розміри області когерентного розсіяння рентгенівських променів. Це означає, що одержані мікрочастинки є блочними.

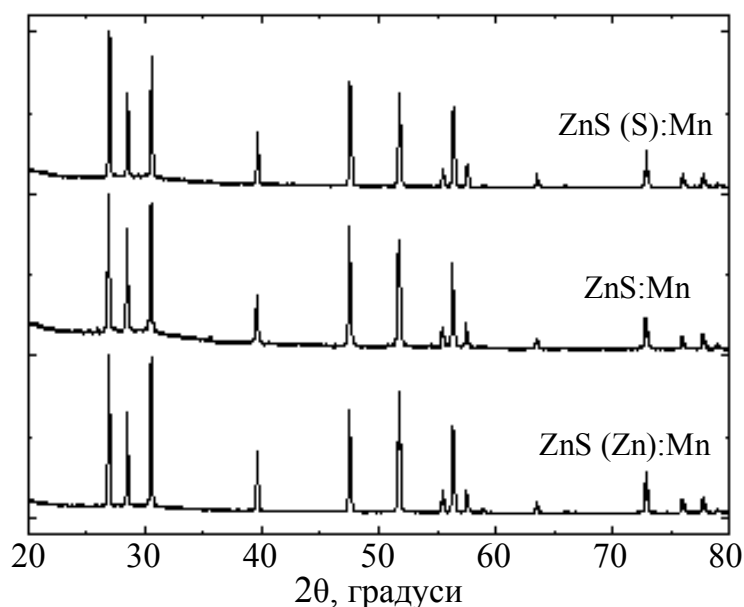


Рис. 2.13. Спектри рентгенівської дифракції ZnS(S):Mn, ZnS:Mn і ZnS(Zn):Mn

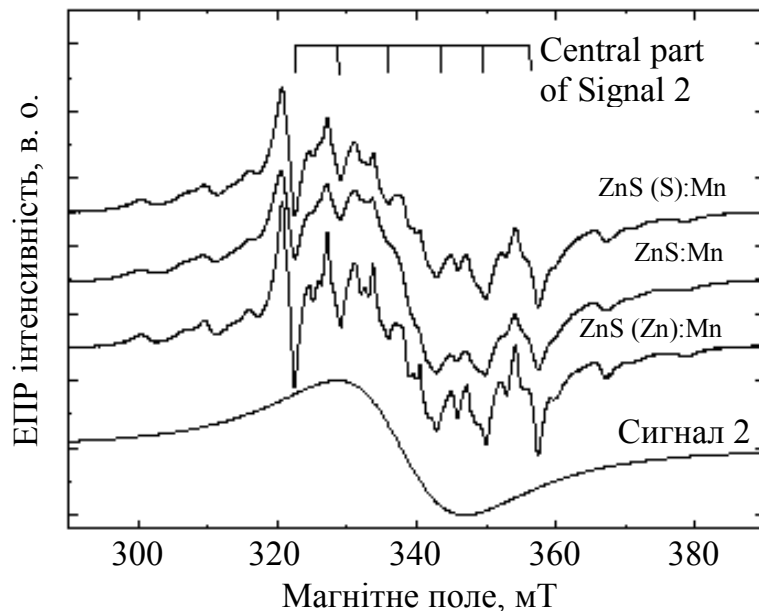
### Спектри ЕПР

Спектри ЕПР всіх досліджених зразків, наведені на рис. 2.14, складаються з двох сигналів – складного багатокомпонентного сигналу (сигнал 1) і широкої лінії, яка показана на рис. 2.14, як сигнал 2. Сигнал 1 пов'язаний з ізольованими йонами  $Mn^{2+}$  і складається з 6 ліній неправильної форми (основний секстет, показаний зверху на рис. 2.14), обумовлених дозволеними переходами  $M = 1/2 \leftrightarrow M = -1/2$ ,  $\Delta m = 0$ . Між ними присутні заборонені переходи ( $M = 1/2 \leftrightarrow M = -1/2$ ,  $\Delta m = 1$ ). З обох боків основного секстета спостерігаються лінії інших дозволених переходів з  $\Delta M = 1$ ,  $\Delta m = 0$ . Для аналізу цього сигналу і визначення параметрів парамагнітних центрів використовувався спін-гамільтоніан, який враховує електронну і ядерну зеемановські взаємодії, а також тонку і надтонку структури спектрів [31, 32].

Було встановлено, що спектри описуються параметрами  $g = 2,0025 \pm 0,0002$ ,  $A = (-62,9 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_2^0 = (-105 \pm 3) \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , які співпадають з раніше визначеними параметрами йонів  $\text{Mn}^{2+}$  у порошках  $\text{ZnS}$  [33]. Амплітудна інтенсивність сигналу 1, яка визначалася за величиною низькопольової лінії основного секстету, максимальна для  $\text{ZnS}(\text{Zn}):\text{Mn}$  і мінімальна для  $\text{ZnS}:\text{Mn}$ . Відмітимо, що форма високопольової лінії основного секстету в різних зразках є різною. Найбільш імовірно, що це пов'язано з накладанням у різному співвідношенні сигналів від  $\text{Mn}^{2+}$  в кубічному і гексагональному оточенні. Збільшення ширини ліній, обумовлене диполь-дипольною взаємодією йонів  $\text{Mn}^{2+}$ , робить точний аналіз практично неможливим. Незважаючи на це, грубі оцінки форми лінії свідчать про наявність внеску в сигнал 1 сигналу від йонів марганцю в кубічному оточенні.

Сигнал ЕПР, подібний сигналу 2, неодноразово спостерігався в  $\text{ZnS}$ , сильнолегованому марганцем, (наприклад, в [34, 35]) і, як зазначалося, приписувався збільшенню ролі обмінної взаємодії між йонами марганцю в сильно легуваних областях. Проте детальніше його природу буде розглянуто нижче.

Інтегральна інтенсивність ( $I_i$ ) спектра ЕПР, розрахована як подвійний інтеграл експериментального спектра, в досліджених нами різних зразках дещо відрізняється. Так, відношення  $I_i(\text{ZnS}(\text{S}):\text{Mn}) / I_i(\text{ZnS}:\text{Mn}) / I_i(\text{ZnS}(\text{Zn}):\text{Mn}) = 3,3 / 3,9 / 1,5$ . Очевидно, що основний внесок в цю інтенсивність вносить сигнал 2. Оцінка за допомогою репера кількості парамагнітних центрів у досліджених порошках дає дещо більшу величину, ніж це очікується при 1 % легуванні марганцем.



**Рис. 2.14.** Спектри ЕПР порошків  $\text{ZnS}$ , легуваних  $\text{Mn}$ , синтезованих з різним співвідношенням  $\text{Zn}$  і  $\text{S}$  у шихті

*Оптичні характеристики. Дослідження краю поглинання*

На рис. 2.15 наведені спектри поглинання і залежність  $\alpha^2(h\nu)^2$  від енергії

$h\nu$  досліджених порошків, одержані перетворенням спектрів дифузного відбивання за допомогою стандартної програми, яка базується на використанні співвідношення Кубелки-Мунка:

$$f(r_\infty) = \frac{(1-r_\infty)^2}{2r_\infty} = \frac{K}{S}, \quad (2.2)$$

де  $f(r_\infty)$  – функція Кубелки-Мунка;  $r_\infty = R_{sample} / R_{BaSO_4}$  – відносне дифузне відбивання від зразка;  $K$  і  $S$  – коефіцієнти поглинання і розсіювання зразка відповідно.

Крім спектрів поглинання порошків, синтезованих при різному співвідношенні цинку і сірки в шихті, що містить 1 ваг. % Mn, на рис. 2.15 представлений також спектр порошку ZnS:Mn(0,1), одержаного з шихти із стехіометричним співвідношенням Zn та S і 0,1 ваг. % марганцю. Як видно з рис. 2.15, *a*, в усіх зразках край фундаментального поглинання складається з двох ділянок (1 і 2), одна з яких (короткохвильова) описується залежністю  $\alpha h\nu = \text{const}(E_g - h\nu)^{1/2}$  (рис. 2.15, *б*), що відповідає краю фундаментального поглинання в прямозонному напівпровіднику (ділянка 1). Як видно з рисунка, спектри поглинання для ZnS(S):Mn, ZnS:Mn і ZnS(Zn):Mn при 1 ваг. % Mn практично співпадають. Водночас у ZnS:Mn(0,1) ділянка 1 (рис. 2.15, *a*) помітно зміщена в короткохвильову область. Визначена з неї ширина забороненої зони складає  $\sim 3,63$  eV (рис. 2.15, *б*). У зразках, одержаних при різному співвідношенні Zn/S і 1 ваг. % Mn, величина  $E_g$  є помітно меншою і практично не залежить від співвідношення Zn/S.

Довгохвильовий зсув краю фундаментального поглинання в ZnS(S):Mn, ZnS:Mn і ZnS(Zn):Mn можна приписати формуванню твердого розчину ZnS-MnS, який має меншу ширину забороненої зони.

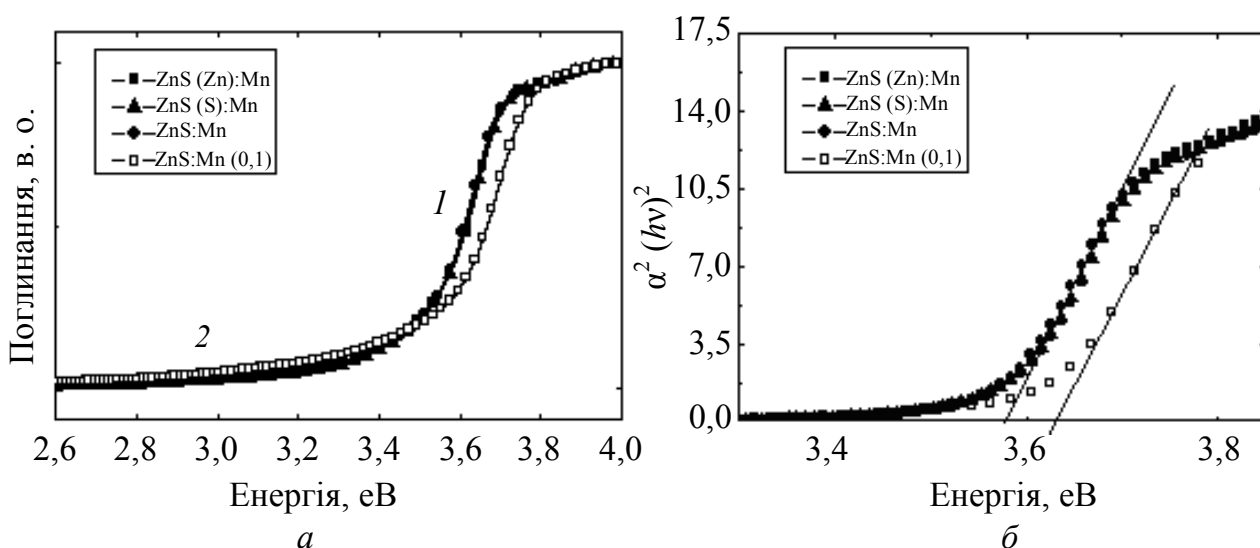


Рис. 2.15. Спектр поглинання (*a*) і залежність  $\alpha^2(h\nu)^2$  від  $h\nu$  (*б*) досліджуваних порошків

#### Люмінесцентні характеристики

На рис. 2.16, *a* представлені спектри фотолюмінесценції досліджених порошків ZnS:Mn при високому рівні збудження. На всіх спектрах

проявляються три смуги з максимумами в області 450 – 465, 505 – 510 і 580 – 595 нм. Відомо [6, 36, 37], що смуги в області 450 – 465 і 505 – 510 нм обумовлені центрами самоактивованого (СА) випромінювання і є суперпозицією декількох смуг. В нелегованих кристалах ZnS у випадку зміни їх смехіометрії відбувається зміна співвідношення різних смуг СА-випромінювання. В кристалах, вирощених з надлишком Zn, домінує смуга 466 нм [38], у випадку складу близького до стехіометричного спостерігається переважно смуга з  $\lambda_{\max} \sim 365$  нм, а при надлишку сірки – смуга 505 – 510 нм. Відмітимо, що зміна спектрів у блакитній області одні автори [36] пов'язують зі зміною заряду кисневих комплексів, що беруть участь в СА-випромінюванні, в той час як інші [38] приписують її формуванню власних дефектів різного типу.

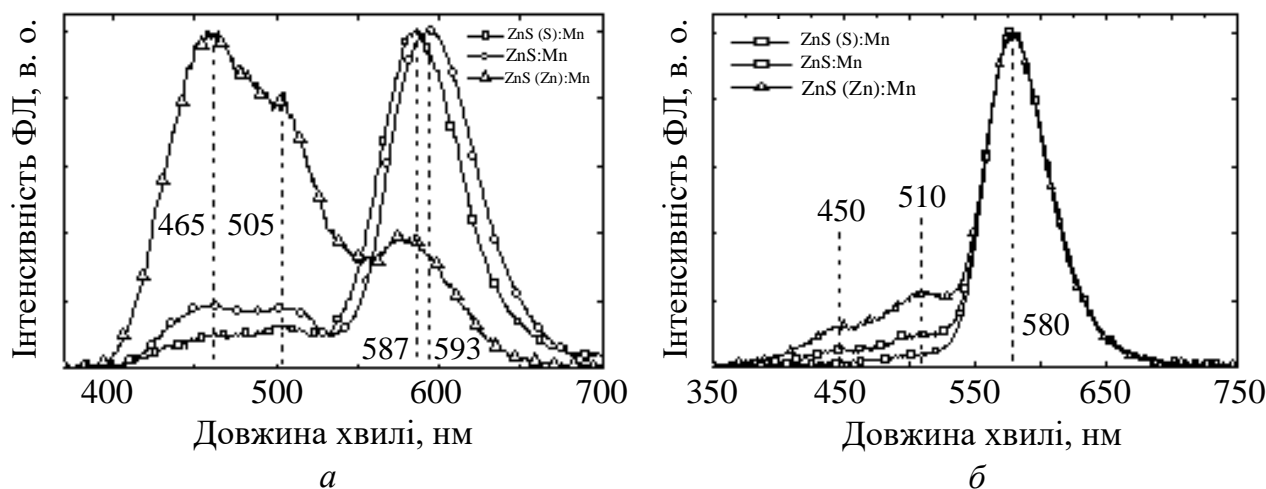
Смуга з  $\lambda_{\max} \sim 580 - 590$  нм обумовлена домішкою Mn і, як зазначалося вище, складається з набору індивідуальних смуг з  $\lambda_{\max} = 557, 587, 600$  нм, обумовлених атомами Mn з різною локалізацією у кристалічній ґратці ZnS [19, 39, 40]. Автори [19, 40] вважають смугу випромінювання з  $\lambda_{\max} = 557$  нм складною і обумовленою випромінюванням центрів у вузлах гексагональної та кубічної ґраток ZnS. Як видно з рис. 2.16, співвідношення Zn та S в шихті суттєво впливає на спектри ФЛ ZnS:Mn, зокрема, не тільки на співвідношення інтенсивностей СА-випромінювання і смуги, пов'язаної з Mn, але й на співвідношення інтенсивностей смуг в спектрі СА-випромінювання.

Максимальний внесок СА-смуг в спектр ФЛ спостерігається в зразках з надлишком цинку. При цьому домінує смуга з  $\lambda_{\max} = 466$  нм, що узгоджується з результатами роботи [38]. Мінімальний внесок СА-смуг в спектр ФЛ спостерігається у випадку надлишку сірки. При цьому в спектрі СА-випромінювання домінує смуга з  $\lambda_{\max} = 505 - 510$  нм, що також узгоджується з даними інших робіт [36, 37].

Як видно з рис. 2.16, зміна складу шихти впливає також на спектральне положення максимуму марганцевої смуги, що свідчить про залежність локалізації марганцю у ґратці від співвідношення сірки і цинку. Найбільш короткохвильове положення ( $\lambda_{\max} = 580$  нм) спостерігається в ZnS(Zn):Mn, що може бути обумовлено збільшенням внеску смуги, обумовленої вузловими йонами  $Mn_{Zn}$ . При цьому найбільш довгохвильове положення ( $\lambda_{\max} = 593$  нм) спостерігається в ZnS:Mn, що може бути обумовлено збільшенням внеску смуги, пов'язаної з міжвузловими йонами. Проміжне положення максимуму марганцевої смуги в ZnS(S):Mn може бути пов'язане з центрами, розташованими поблизу дислокацій або точкових дефектів, концентрація яких може бути підвищеною в цих зразках.

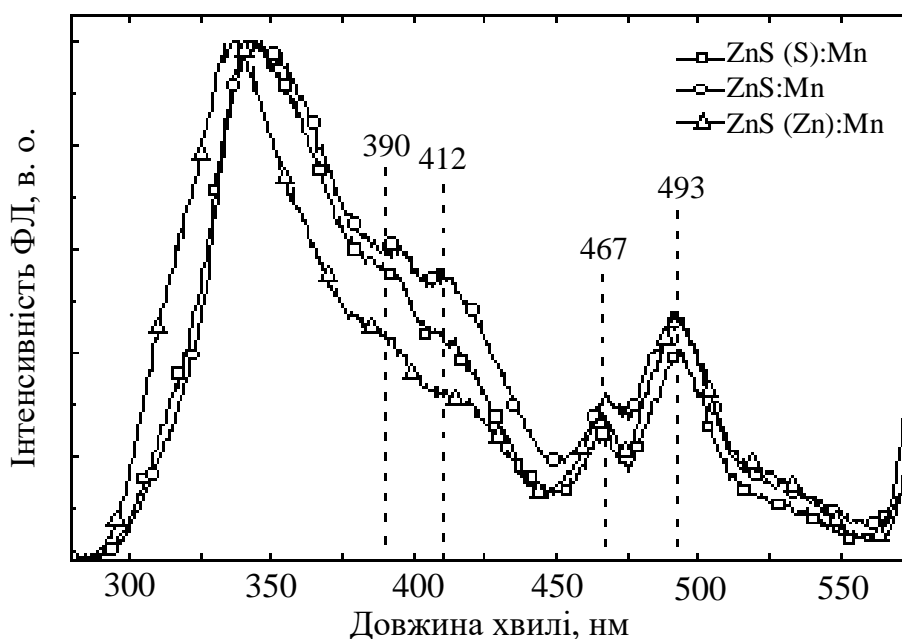
Спектри ФЛ при низькому рівні збудження наведені на рис. 2.16, б. Як видно з рисунка, в них також присутні три смуги – дві, обумовлені центрами СА-випромінювання, і смуга, пов'язана з марганцевими центрами. Співвідношення інтенсивностей марганцевої і СА-смуг також залежить від співвідношення Zn і S. При цьому максимальна інтенсивність СА-випромінювання спостерігається в ZnS(Zn):Mn, а мінімальна – у зразку ZnS:Mn, що, як свідчать дані ЕПР, відповідає мінімальній і максимальній

концентраціям марганцю. Це узгоджується з відомою залежністю інтенсивності СА-випромінювання від концентрації введеного марганцю.



**Рис. 2.16.** Спектри ФЛ зразків ZnS (S):Mn, ZnS:Mn і ZnS(Zn):Mn при збудженні світлом 337 нм азотного лазера (а) і ксенонової лампи (б)

Спектри збудження марганцевої смуги випромінювання наведені на рис. 2.17.



**Рис. 2.17.** Спектри збудження смуги 590 нм порошків ZnS, легованих легованих Mn

Як видно з рисунка, на всіх спектрах проявляється 5 смуг з максимумами  $\lambda_{\max} \sim 337 - 345, 390, 412, 467, 493$  нм. Смуга  $\lambda_{\max} \sim 337 - 345$  нм відповідає області фундаментального поглинання ZnS (власний максимум). Смуги  $\lambda_{\max} \sim 390, 412, 467, 493$  нм співпадають з відомими з літератури смугами поглинання йонами марганцю [9, 19], які зазвичай проявляються в СЗЛ марганцевих смуг ФЛ. Слід відмітити, що положення власного максимуму в СЗЛ відрізняється для зразків різних груп. Найбільш короткохвильове положення відповідає зразку ZnS(Zn):Mn, а найбільш довгохвильове – ZnS:Mn.

### *Аналіз результатів*

Співставлення результатів досліджень, проведених різними методами, дозволяє одержати інформацію про залежність кількості марганцю, вбудованого в ZnS у процесі синтезу, від співвідношення Zn/S, а також про його просторовий розподіл у мікрочастинках.

Однією з особливостей досліджених зразків є присутність у спектрах ЕПР двох різних сигналів від іонів  $Mn^{2+}$ , інтенсивності яких залежать від співвідношення Zn/S. Їх присутність вказує на існування у зразках просторово-рознесених областей, що відрізняються або різною концентрацією іонів марганцю, або їх локальним оточенням і свідчить про неоднорідний розподіл цієї домішки. При цьому сигнал 1, обумовлений ізольованими іонами  $Mn^{2+}$  в регулярних вузлах ґратки, відповідає відносно слабо легованим областям.

Що стосується сигналу 2, то його походження є дискусійним. Зокрема, його приписують іонам  $Mn^{2+}$ , що знаходяться в областях з їх високою локальною концентрацією [34, 35]. Як було показано вище, термічний відпал зразків, в яких присутній сигнал 2, призводить до зменшення його інтенсивності і збільшення інтенсивності сигналу 1, що свідчить про можливість обміну іонами марганцю між такими областями при підвищенні температури.

З другого боку, цей сигнал може бути обумовлений іонами  $Mn^{2+}$ , які знаходяться в областях з сильно порушеною структурою. При цьому взаємодія з оточенням для двох окремих іонів може сильно відрізнитися, що призводить до розкиду параметрів спіно-ґамільтоніана для ансамблю таких іонів і появи широкої безструктурної лінії у спектрі ЕПР.

Крім того, такий сигнал може бути обумовлений кластерами, в склад яких входять близько розташовані іони Mn, пов'язані між собою сильною обмінною взаємодією. В останньому випадку виникає так звана суперпарамагнітна система, в якій кластер взаємодіє з магнітним полем як єдине ціле. Така поведінка спостерігалася раніше для марганцю в CdS [41] та міді в ZnS [42] у випадку високого рівня легування.

Як видно з рис. 2.15, б, поява сигналу 2 в спектрі ЕПР супроводжується зсувом краю поглинання у довгохвильову область (зменшенням ширини забороненої зони). Тому можна вважати, що цей сигнал відповідає областям твердого розчину. Таким чином, однією з причин його появи може бути висока концентрація іонів Mn у цих областях. Разом з тим, як відмічалось вище, оцінка кількості парамагнітних центрів в досліджених порошках дає дещо більшу величину, ніж це очікується при 1 % легуванні марганцем. Це може бути пов'язано з присутністю внеску в сигнал 2 суперпарамагнітної компоненти, для якої така оцінка не є коректною. Тому і ця причина може давати внесок в формування широкої лінії ЕПР. Що стосується присутності областей з сильно порушеною структурою, то зроблені структурні дослідження не дозволяють встановити це однозначно.

Таким чином, легування порошків ZnS марганцем в концентрації 1 ваг. % призводить до формування областей твердого розчину, а присутність двох сигналів ЕПР свідчить про нерівномірний розподіл домішки. Нерівномірний

розподіл марганцю підтверджується зменшенням інтенсивності спектра ЕПР, нормованого на масу зразка, при травленні. Оскільки інтенсивність спектра ЕПР визначається, в основному, широким сигналом, то можна зробити висновок про те, що області твердого розчину розташовані поблизу поверхні мікрокристалів.

Одержані результати демонструють також, що кількість вбудованого в ZnS марганцю залежить від співвідношення Zn/S у шихті, з якої було синтезовано порошки. Максимальна інтегральна інтенсивність сигналів ЕПР відповідає зразку, синтезованому в стехіометричних умовах, а мінімальний – зразку, синтезованому з надлишком цинку. Немонотонна залежність кількості вбудованого марганцю від співвідношення Zn/S, найбільш імовірно, обумовлена впливом двох факторів: залежністю від співвідношення Zn/S концентрації вакансій цинку і розмірів кристалітів.

Дослідження спектрів фотолюмінесценції і спектрів її збудження дозволяє одержати інформацію про вплив співвідношення Zn/S на спектри СА-люмінесценції, а також про розподіл центрів випромінювання, які обумовлені ізольованими йонами марганцю.

Як впливає з наведених вище даних, співвідношення інтенсивностей СА- і марганцевих смуг залежить від співвідношення Zn/S. Однією з причин цього може бути залежність від цього співвідношення кількості, вбудованого у зразок, Mn. Відомо [9, 43], що при збільшенні концентрації марганцю інтенсивність СА-випромінювання зменшується. Проте, у випадку високого рівня збудження це не зовсім узгоджується з даними ЕПР. Дійсно, з одного боку, мінімальна загальна концентрація марганцю (сигнал 2) спостерігається в ZnS(Zn):Mn, де інтенсивність СА-випромінювання максимальна, що узгоджується з висловленим припущенням. Але, з другого боку, максимальна кількість ЕПР центрів спостерігається в ZnS:Mn, тоді як мінімальний внесок в ФЛ спектр СА-смуг спостерігається в ZnS(S):Mn. Іншою причиною може бути неоднорідний розподіл різних центрів випромінювання за глибиною мікрокристала. Про це свідчать СЗЛ, а також відмінності в спектрах ФЛ при низькому і високому рівнях збудження.

Дійсно, в СЗЛ марганцевої смуги положення власного максимуму залежить від співвідношення Zn/S. Це, в принципі, може бути пов'язано з різницею в спектрах поглинання (зсув краю фундаментального поглинання при легуванні марганцем). Проте, як видно з рис. 2.15, б, зміна краю поглинання у зразках ZnS(S):Mn, ZnS:Mn і ZnS(Zn):Mn є незначною. Тому можна думати, що різниця в спектрах поглинання не є причиною зсуву максимуму СЗЛ. В той же час нерівномірний розподіл марганцевих центрів випромінювання за глибиною мікрокристалів може пояснити різницю в спектрах СЗЛ. В цьому випадку, чим ближче до поверхні мікрокристалів розташовані марганцеві центри, тим більш короткохвильовим буде положення власного максимуму СЗЛ. Найбільш короткохвильове положення спостерігається в ZnS(Zn):Mn, а найбільш довгохвильове – в ZnS:Mn, тобто максимум СЗЛ зсувається в довгохвильовий бік із збільшенням концентрації вбудованого марганцю. Це означає, що розподіл марганцевих центрів

випромінювання в мікрочастинках за глибиною залежить від кількості вбудованого марганцю. Висновок про переважну локалізацію марганцевих центрів випромінювання в приповерхневих областях мікрочастинки узгоджується із спектрами ФЛ, вимірними при різному рівні збудження. Дійсно, при збільшенні інтенсивності збудження зростає товщина області, в яку проникає збуджуюче світло. В цьому випадку більший внесок у спектр ФЛ випромінювання марганцевих центрів при невисокій інтенсивності збудження у порівнянні з їх внеском при збудженні світлом азотного лазера може означати, що марганцеві центри розташовані переважно в приповерхневій області мікрочастинки, тоді як центри СА-випромінювання розташовані більш рівномірно.

Таким чином, від співвідношення Zn/S залежить не тільки кількість вбудованого марганцю, а і його розподіл у мікрочастинках за глибиною. При цьому у випадку надлишку цинку марганцеві центри люмінесценції розташовані близько до їх поверхні, а у випадку стехіометрії ці центри локалізовані і в більш глибоких шарах.

Від співвідношення Zn/S може також залежати концентрація власних дефектів, які обумовлюють СА-випромінювання, і їх розподіл за глибиною. Це може частково порушувати відоме співвідношення між інтенсивностями СА- і марганцевого випромінювання.

Відмітимо, що переважна локалізація твердого розчину, а також марганцевих центрів випромінювання поблизу поверхні мікрочастинки можуть бути обумовлені процесами сегрегації, які раніше спостерігалися в кристалах ZnS, синтезованих методом СВС [26, 27].

Проведені дослідження порошоків сульфідів цинку, синтезованих методом СВС з шихти з різним співвідношенням Zn/S, показали також, що це співвідношення суттєво впливає на розміри кристалітів. Максимальні розміри кристалітів спостерігаються при стехіометричному співвідношенні Zn/S у шихті. Найбільший внесок кристалітів маленького розміру спостерігається в порошках, синтезованих за умов надлишку сірки. Показано, що мікрочастинки складаються з нанометрових блоків, розмір яких не залежить від складу шихти. При цьому внесок кубічної фази залежить від цього складу і зростає з ростом вмісту сірки.

### **2.3. Дрейф домішок у зовнішніх електричних полях**

#### **2.3.1. Природа центра, пов'язаного з домішкою Cu, що обумовлює синю смугу випромінювання в ZnS:Cu**

У цьому параграфі будуть наведені результати досліджень процесів дрейфу домішки Cu у зовнішньому електричному полі в монокристалах ZnS. Ця домішка є однією з найбільш поширених домішок у люмінофорах на основі ZnS.

Незважаючи на те, що ZnS:Cu протягом багатьох років досить широко досліджувався, деякі фундаментальні проблеми, наприклад, структура пов'язаних з Cu центрів, не є однозначно з'ясованими. Так, у літературі на

сьогоднішній день є дві основні моделі центра, що обумовлює синю смугу випромінювання в ZnS:Cu, а саме, комплекси  $Cu_{Zn}-Cu_{Zn}$  [8, 44] і  $Cu_{Zn}-Cu_i$  [45, 46].

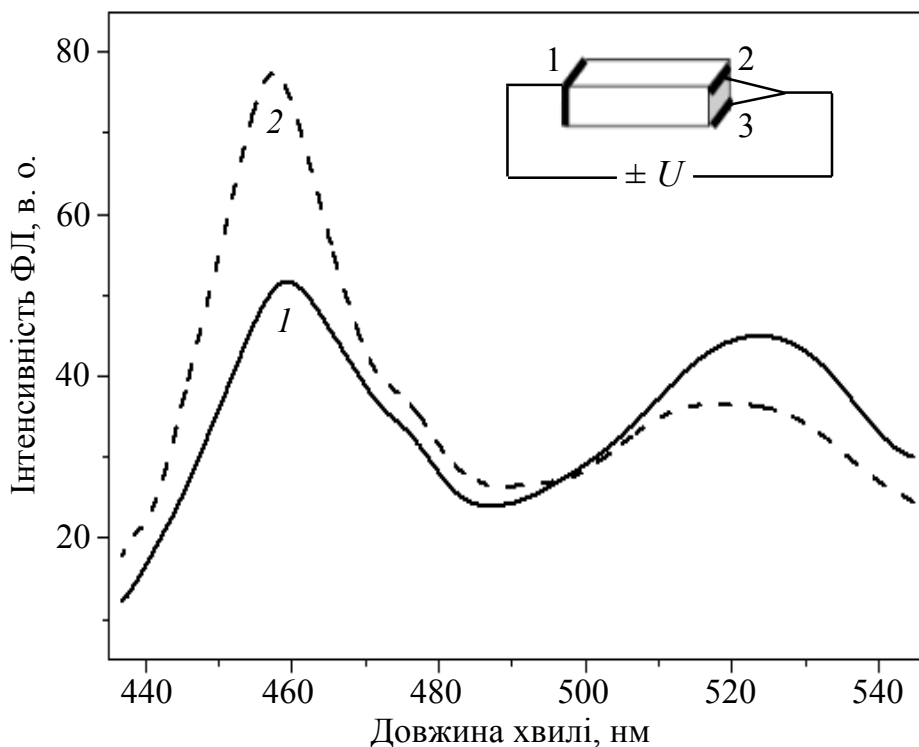
Для більш однозначного трактування природи центру, що обумовлює синю смугу випромінювання в ZnS:Cu, були проведені дослідження нелегованого та легovanого Cu монокристалічного сульфїду цинку. Монокристали були вирощені з розплаву під тиском. Зразки були вирізані з великих монокристалів і мали характерні розміри  $5 \times 2 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Леговані зразки одержано шляхом дифузії Cu з поверхні. Для цієї мети їх занурювали в розчин  $CuSO_4$  (1 мас. %) протягом декількох секунд, сушили за кімнатної температури та відпалювали у потоці  $N_2$  протягом 1 години при 900 °C. Омичні In електроди наплавлялися на грані зразка, як це показано на вставці до рис. 2.18. Провідність кристала  $\sigma$  за кімнатної температури знижувалася від  $10^{-8}$  до  $10^{-10}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> після легування Cu з поверхні, і була вище, ніж  $10^{-12}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> для кристалів, легованих у процесі росту. Оцінка положення рівня Фермі за виразом  $E_f = kT \cdot \ln[N_C e \mu / \sigma]$ , де  $T = 300$  К;  $N_C = 6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> – щільність станів у C-зоні;  $\mu = 140 - 200$  см<sup>2</sup>/Вс – рухливість електронів при 300 К [7], дає значення  $E_f \geq 0,6$  еВ. Енергія іонізації  $Cu_i$  становить 0,22 еВ [8], а отже, цей центр повинен бути іонізованим навіть при кімнатній температурі, і тому може дрейфувати в електричному полі.

ФЛ збуджувалася лінією з  $\lambda_{36} = 365$  нм ртутної лампи, а також лінією  $N_2$ -лазера ( $\lambda_{36} = 337$  нм), вимірювання проводились при 77 К у спектральному діапазоні 400 – 600 нм. Для проведення дослідів з дрейфу зразок спочатку нагрівався до 300 °C, витримувався при цій температурі протягом 1 години на повітрі без електричного поля, охолоджувався до кімнатної температури, спектри випромінювання вимірювалися між електродами 2 і 3 (вихідний стан) (див. рис. 2.18).

Після цього електроди 2 і 3 замикалися і на зразок подавалося постійне електричне поле  $E_d = (4 - 5) \cdot 10^2$  В/см, як це показано на вставці. Зразок нагрівався до 100, 200 або 300 °C і витримувався при цій температурі протягом 1 години, а потім охолоджувався до кімнатної температури. Коли електричне поле відключалося, електроди 2 і 3 розмикалися, а спектри випромінювання знову вимірювалися між цими електродами. Потім ця процедура проводилася ще раз при протилежній полярності  $E_d$ .

При збудженні світлом 365 нм у нелегованих зразках спостерігалася тільки самоактивована смуга з  $\lambda_{max} = 480$  нм. Ні її інтенсивність, ні положення не змінювалися під впливом електричного поля. Після легування зразків міддю спостерігалися дві різні смуги випромінювання з  $\lambda_{max} = 460$  нм (В-смуга) і 520 нм (G-смуга), а також плече, обумовлене смугою самоактивованого свічення (рис. 2.18). Після дії електричного поля протягом 1 години при 100 і 200 °C ніяких видимих змін у спектрах випромінювання не спостерігалася. Проте був виявлений ріст В-смуги та падіння G-смуги поблизу катода і, навпаки, падіння В-смуги й ріст G-смуги поблизу анода, коли було прикладено електричне поле до зразка при 300 °C (рис. 2.18).

Незначне збільшення інтенсивності СА-смуги в прикатодній області на рис. 2.18 можна пояснити ростом В-смуги.



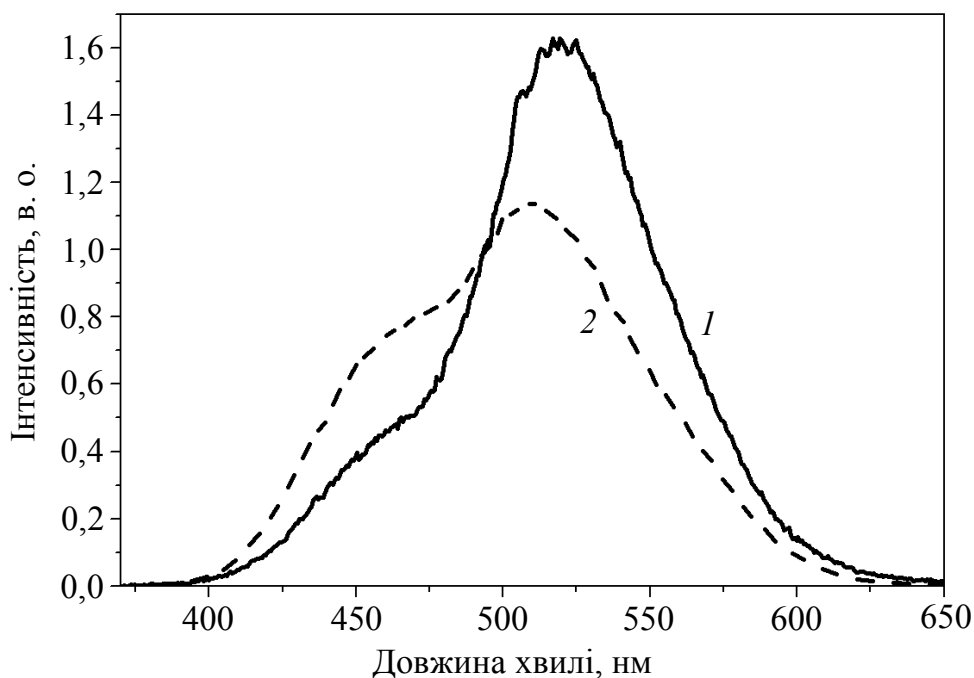
**Рис. 2.18.** Спектри ФЛ ZnS:Cu, легованого з поверхні, після впливу електричного поля, де крива 1 відповідає прианодній області, а крива 2 – прикатодній області;  $\lambda_{36} = 365$  нм при  $T = 77$  К. На вставці: конфігурація електродів на зразку

Слід зазначити, що збудження центрів люмінесценції світлом з  $\lambda_{36} = 365$  нм реалізується через деякі домішкові центри, тому зміна спектра випромінювання може бути викликана, загалом, як зміною концентрації центрів збудження, так і центрів випромінювання. Щоб перевірити, який ефект має місце насправді, спектри випромінювання були виміряні при зона-зонному збудженні світлом N<sub>2</sub>-лазера. Як видно з рис. 2.19, при збудженні світлом N<sub>2</sub>-лазера відбувається зміна інтенсивності G- і В-смуг під дією електричного поля, однак смуги сильніше перекриваються.

Таким чином, під дією електричного поля має місце зміна концентрації G- і В-центрів. Більш сильне перекриття G- і В-смуг може бути пов'язане накладанням самоактивованої смуги, яка дає більш виражений внесок при зона-зонному збудженні. Це накладання може пояснити блакитний зсув положення максимуму G-смуги в прикатодній області.

Відповідно до даних, представлених у роботі [45], комплекс, що відповідає за синю смугу випромінювання, пов'язану з Cu в ZnS:Cu, дисоціює при 300 °С. Якщо цей центр є Cu<sub>Zn</sub>-Cu<sub>i</sub> асоціатом, можна вважати, що його дисоціація відбувається шляхом дифузії Cu<sub>i</sub>, рухливість якого в кристалічній решітці повинна бути суттєво вище, ніж центра Cu<sub>Zn</sub> [47]. Енергія активації цього процесу буде визначатися енергією зв'язку між Cu<sub>Zn</sub> і Cu<sub>i</sub> йонів та енергією активації дифузії Cu<sub>i</sub>. В результаті дисоціації з'являються ізольовані

акцептори  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  (G-центри) і донори  $\text{Cu}_i$ . Якщо ці донори йонізовані, вони будуть дрейфувати в електричному полі та накопичуватися поблизу катода, що призведе до утворення додаткових  $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_i$  комплексів, і отже, до зниження концентрації центрів  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ . Тому в прикатодній області повинне спостерігатися підвищення інтенсивності В-смуги і зменшення інтенсивності G-смуги. Саме це і мало місце в експерименті.



**Рис. 2.19.** Спектри ФЛ  $\text{ZnS:Cu}$  легованого з поверхні, після впливу електричного поля, де крива 1 відповідає прианодній області, а крива 2 – прикатодній;  $\lambda_{\text{ex}} = 337$  нм при  $T = 77$  К

У прианодній області спостерігалось зменшення інтенсивності В-смуги й збільшення інтенсивності G-смуги, що пояснюється зменшенням концентрації  $\text{Cu}_i$ . Зазначимо, що результат був би іншим, якщо б вузловий атом міді міг при  $300$  °С виходити у міжвузловину. При цьому повинні були б зменшуватися поблизу анода інтенсивності обох мідних смуг. Проте, на експерименті це не спостерігається. Такий ефект мав місце у  $\text{CdS:Cu}$  [48]. Можна припустити, що вихід  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  у міжвузловину утруднений в  $\text{ZnS}$ , тому що йонний радіус  $\text{Cu}$  (0,96) більший, ніж радіус йонів  $\text{Zn}$  (0,83).

Якби реалізувалася модель В-центру  $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_{\text{Zn}}$ , то дисоціація цього комплексу відбувалася б внаслідок дифузії йонів заміщення міді через  $\text{Zn}$  вакансії. У цьому випадку негативно заряджені акцептори  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  будуть дрейфувати до анода. Підвищення концентрації центрів  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  біля анода може призвести до підвищення В-смуги поблизу анода, тоді як поблизу катода буде відбуватися ослаблення обох В- і G-смуг. Проте, в експерименті були отримані зовсім інші результати.

Таким чином, можна зробити висновок, що із двох моделей, запропонованих для В-центра, реалізується модель  $\text{Cu}_{\text{Zn}}\text{-Cu}_i$ , тобто цей центр є донорно-акцепторною парою (ДАП). Незалежність положення піка В-смуги

від інтенсивності збуджуючого світла показує, що ці ДАП є близькими. При цьому енергетичну відстань між положеннями піків між В- і G-смугами  $E = 0,3$  еВ можна пояснити наближенням енергетичного рівня акцептора  $Cu_{Zn}$  до V-зони за рахунок кулонівської взаємодії з  $Cu_i$  донором:  $E_C = q_1 q_2 / (\epsilon r)$ , де  $q_1 = q_2 = e$  – електричні заряди донора та акцептора;  $\epsilon = 8$  – діелектрична проникність ZnS [7];  $r$  – відстань між донором і акцептором. Дослідження температурної залежності положення максимуму В-смуги показали, що вона обумовлена рекомбінацією вільного електрона на акцептор [49]. У цьому випадку енергія кулонівської взаємодії рівна або більша, ніж зміна енергії акцепторного рівня, тобто  $E_C \geq \Delta E = 0,3$  еВ і тому  $r \leq 6$ . Це значення приблизно дорівнює постійній ґратки [7]. Отже, донор перебуває або в сусідніх, або в наступних елементарних комірках.

## 2.4. Дрейф дефектів у внутрішніх полях

### 2.4.1. Механізми деградації фотодіодів з бар'єром Шотткі на основі монокристалів ZnS

У даному параграфі розглядаються причини деградації характеристик фотодіодів з бар'єром Шотткі на основі монокристалів ZnS під дією ультрафіолетового випромінювання. Встановлено, що опромінення призводить до зменшення їх фоточутливості. Показано, що його основною причиною є фотостимульований дрейф рухливих донорів у полі бар'єра Шотткі, який залежить від кристалографічної орієнтації поверхні, що опромінюється.

На сьогодні розробка напівпровідникових фотоприймачів для ультрафіолетового (УФ) діапазону є одним із напрямків оптоелектроніки, які інтенсивно розвиваються, оскільки ці прилади знаходять широке використання в різних областях науки і техніки (для детектування лазерного випромінювання, в астрофізичних дослідженнях, в спектрофотометрії, для перешкодостійкої УФ локації, в медицині тощо). В якості таких фотоприймачів зазвичай використовують різні структури на основі широкозонних напівпровідників, такі як поверхнево-бар'єрні структури (діоди Шотткі) [50 – 53], структури з бар'єрами  $n-n^+$  [54, 55], а також діодні структури на основі гетеропереходів [51, 52]. Одним із класів широкозонних напівпровідників, які використовуються для створення УФ приймачів, є напівпровідники типу  $A_2B_6$ , зокрема, сульфід цинку [47 – 57] і його тверді розчини [56, 57]. Було показано, що фотодіоди на основі ZnS мають високу ефективність в УФ області спектра і малу величину фотоструму у видимій області [50], що суттєво, оскільки фотоприймачі, «сліпі» до видимого випромінювання, представляють особливий інтерес. Характеристики цих фотодіодів мало змінювались у процесі їх зберігання [56], проте мало що відомо про їх стабільність у процесі експлуатації. Зокрема, наскільки нам відомо, механізми деградації діодів з бар'єром Шотткі не досліджувались.

Відомо, що на процеси деградації фотоприймачів на основі напівпровідників  $A_2B_6$  може впливати цілий ряд чинників, які діють у процесі їх експлуатації: температура, електричні поля, освітлення. Останній

чинник може бути визначальним, оскільки відомо, що кристали ZnS і твердих розчинів, які містять ZnS або CdS, можуть змінювати фотоелектричні характеристики під дією світла. В цих напівпровідниках спостерігались різні фотостимульовані йонні процеси, які призводять до зміни концентрації центрів рекомбінації і прилипання носіїв [48], а також до фотолізу [58 – 63]. На останній процес суттєво впливає навколишня атмосфера (присутність кисню і вологи) [59].

Крім того, в цих матеріалах спостерігався також фотостимульований дрейф міжвузловинних атомів у зовнішніх і внутрішніх електричних полях [48], який призводив до їх перерозподілу в об'ємі кристалів. Зокрема, як показано в [64], з цим може бути пов'язана зміна характеристик приконттактних областей приладів, в тому числі бар'єра Шотткі. Що стосується фотолізу, то можна припустити, що найбільш чутливими до нього можуть бути структури з бар'єрами Шотткі, оскільки в якості запірного електрода в них, як правило, використовуються тонкі металеві шари, які можуть не повністю обмежувати доступ атмосфери до робочої області приладу. В той же час такі фотоприймачі мають високу швидкодію, малі темнові струми, широкий динамічний діапазон лінійності.

Метою даного дослідження було з'ясування впливу опромінення УФ світлом на стабільність характеристик ZnS фотодіодів з бар'єром Шотткі, а також з'ясування механізмів деградації їх фоточутливості.

#### 2.4.2. Методика експерименту

Фотодіоди були виготовлені за технологією, описаною в роботах [50, 51]. Для цього використовувались монокристалічні пластини ZnS з питомим опором 1 – 10 Ом·см. На одну сторону пластини наносився омичний контакт, а потім на другу – бар'єрний, що представляє собою суцільний напівпрозорий шар золота, напилений через маску, і покриває майже всю поверхню кристала. Площа випрямляючого контакту змінювалася в межах  $S = 5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1} \text{ см}^2$ .

Досліджувалися темнові вольт-амперні (ВАХ) та вольт-фарадні (С-V) характеристики, а також спектри фотоструму короткого замикання, виміряні в фотовольтаїчному режимі. Вимірювання ВАХ проводилося в діапазоні напруг – (10 ± 5) В і струмів ( $10^{-13} \pm 10^{-1}$ ) А. Вимірювання С-V характеристик здійснювалося стандартним методом (при прикладанні малої змінної напруги на постійну) в межах ємностей 10 – 3000 пФ. Діапазон постійної напруги становив від 0 до 8 В. Вимірювання проводилися на частоті 0,3 мГц.

Спектральні характеристики фотоструму короткого замикання вимірювалися в області 0,22 – 0,4 мкм за допомогою монохроматора ДМР-4 при збудженні світлом ксенонової лампи ДКСШ-150.

Поверхня діодів (з боку золотого електрода) до і після опромінення світлом ртутної лампи, а також поверхня вихідних кристалів досліджувалася за допомогою скануючого зондового мікроскопа Nanoscope IIIa Dimension ТМ методом атомно-силової мікроскопії (АСМ). Номінальний радіус вістря кремнієвих зондів, використаних при вимірах, становив 10 нм. Товщина

золотого електрода визначалася по висоті ступені, сформованої на межі кристал-електрод, і варіювала в межах 10 – 20 нм.

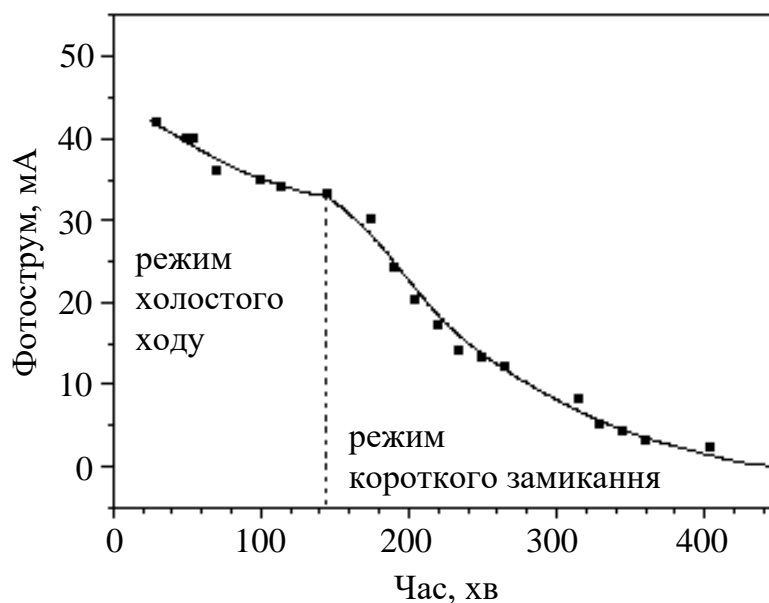
Для з'ясування впливу УФ світла на характеристики діодів з метою прискорення деградаційних процесів опромінення проводилось за кімнатної температури фокусованим світлом ртутної лампи ДРШ-250 з фільтром СЗС-21 (для запобігання нагрівання зразка). У цьому випадку інтенсивність світла перевищувала інтенсивність у режимі експлуатації фотоприймачів (опромінення несфокусованого сонячним світлом) приблизно в десять разів. При дослідженні кінетики зміни величини фотоструму в процесі деградації фотострум також реєструвався при освітленні діодів світлом ртутної лампи через фільтр СЗС-21. Вимірювання спектрів фотоструму проводилося після опромінення діодів протягом 8 годин. Для з'ясування впливу поля бар'єру на процес деградації частина зразків при опроміненні перебувала в короткозамкненому стані, а частина – в режимі холостого ходу. Відзначимо, що зміни характеристик при опроміненні сонячним світлом якісно збігалися із змінами при опроміненні протягом такого ж часу світлом ртутної лампи, проте були значно слабшими.

### 2.4.3. Експериментальні результати

Найбільш важливим ефектом освітлення була зміна величини фотоструму діодів. При опроміненні світлом ртутної лампи величина фотоструму поступово зменшувалася. Як показали вимірювання з використанням нейтральних фільтрів, швидкість цього процесу зростає з ростом інтенсивності світла. Відмітимо, що швидкість деградації і, відповідно, величина зміни фотоструму після 8 годин опромінення змінювалася від діода до діода. Тому для з'ясування механізмів деградації були відібрані дві групи діодів, які дуже відрізняються за величиною зміни фотоструму в процесі опромінення світлом ртутної лампи в режимі короткого замикання. В однієї з них фотострум зменшувався в декілька разів, в той час як в другій – на декілька десятків відсотків.

Виявилось, що швидкість зменшення величини фотоструму в діодах першої групи суттєво залежить від того, в якому режимі проводилось опромінення – в режимі короткого замикання чи в режимі холостого ходу. Для з'ясування залежності цієї характеристики від режиму опромінення і для запобігання впливу розкиду характеристик діодів фотострум, збуджений світлом ртутної лампи, реєструвався в процесі освітлення на одному і тому ж діоді, який спочатку знаходився в режимі холостого ходу, а потім – в режимі короткого замикання. Кінетика зміни величини фотоструму для одного з таких діодів представлена на рис. 2.20.

Як видно з рис. 2.20, після перемикавання діода в режим короткого замикання швидкість зменшення фотоструму суттєво зростає. Відмітимо, що спостережувані зміни не релаксували при витримці зразків у темряві протягом 4 місяців. В діодах другої групи, на відміну від діодів першої групи, не спостерігалось суттєвої залежності зміни величини фотоструму від режиму опромінення.



**Рис. 2.20.** Залежність величини фотоструму від часу опромінення світлом ртутної лампи в режимі холостого ходу і короткого замикання

Представлена на рис. 2.20 залежність швидкості процесу деградації від режиму освітлення узгоджується із статистичними даними за вимірюванням спектрів фотоструму до і після 8 годин опромінення для різних діодів першої групи, які деградують в цих двох режимах. Результати таких вимірювань для двох діодів з першої групи представлені на рис. 2.21, а, б.

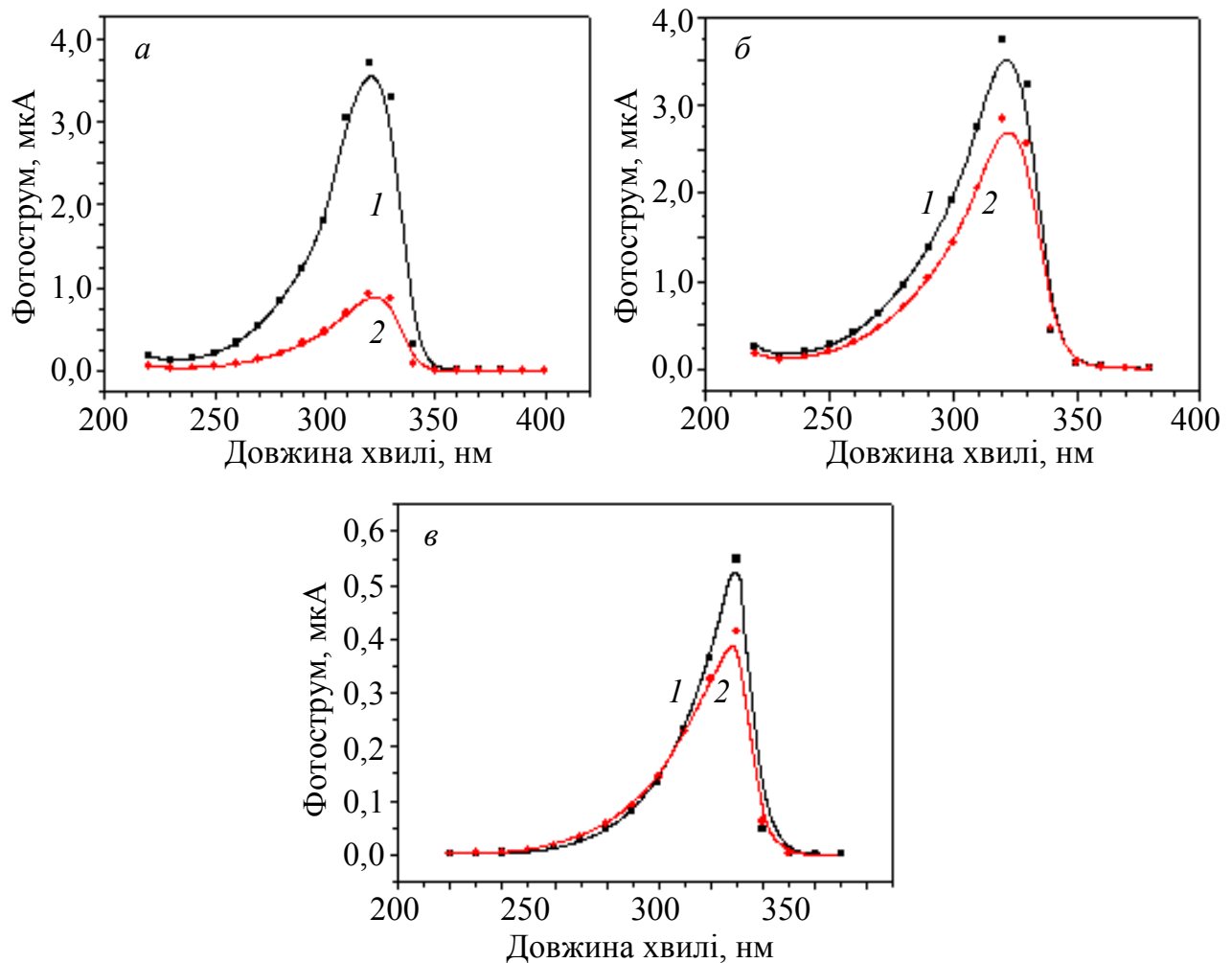
Згідно рис. 2.21, спектри фотоструму до опромінення мають максимум в області 320 нм і демонструють різке зменшення фоточутливості зі збільшенням довжини хвилі збуджуючого світла, що обумовлене зменшенням коефіцієнта поглинання. В короткохвильовій області спектра також спостерігається зменшення величини фотоструму, обумовлене великою швидкістю поверхневої рекомбінації. Після опромінення величина фотоструму зменшується по всій спектральній області, причому це зменшення виражене сильніше для діодів, які опромінювалися в режимі короткого замикання.

У діодах другої групи спектральні характеристики фотоструму мали вигляд, аналогічний спектрам діодів першої групи (рис. 2.21, в), проте ми не виявили суттєвого впливу режиму опромінення на спектри фотоструму.

Відмітимо, що величина фоточутливості діодів другої групи була, як правило, менша, ніж діодів першої групи.

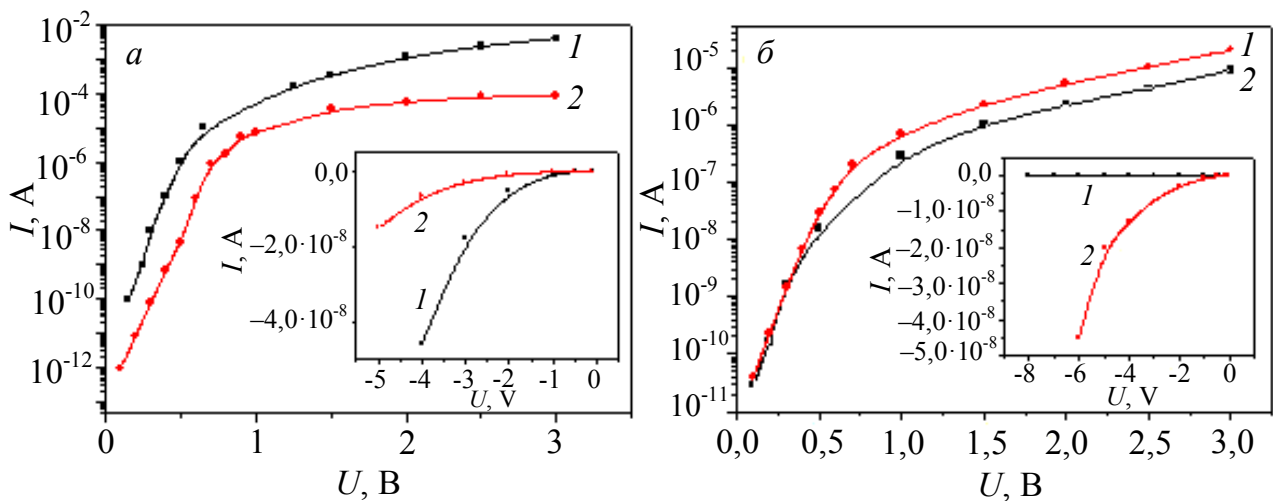
Процес деградації фоточутливості діодів супроводжувався також зміною їх вольт-амперних і С-V характеристик, причому ці зміни були різними для діодів двох груп. ВАХ одного з діодів першої групи до і після опромінення в режимі короткого замикання представлені на рис. 2.22, а, а діодів другої групи – на рис. 2.22, б (зворотні гілки представлені на вставці). Як видно з рисунка, при невеликих прямих зміщеннях прямі гілки ВАХ мають одну експоненціальну ділянку. При великих зміщеннях прямий струм в діодах

обох груп майже не залежав від прикладеної напруги, що свідчить про присутність обмежуючого послідовно включеного опору. Слід відмітити, що величина струму при великих зміщеннях в діодах першої групи була більша, ніж в діодах другої групи. Як було показано в роботі [50], прямий струм діодів, отриманих за цією технологією, виміряний за кімнатної температури, описується в рамках моделі, яка враховує рекомбінацію в області просторового заряду. Це узгоджується з величиною коефіцієнта неідеальності ( $\sim 2$ ), визначеною з ВАХ досліджуваних діодів.



**Рис. 2.21.** Спектри фотоструму до (1) і після (2) опромінення діодів світлом ртутної лампи: а) спектри діода першої групи, які опромінювалися в режимі короткого замикання; б) діода, який опромінювався в режимі холостого ходу; в) діода другої групи

Опромінення діодів першої групи світлом ртутної лампи протягом 8 годин призводило до зменшення величини прямих і зворотних струмів (рис. 2.22, а, криві 1, 2). При цьому в діодах другої групи ці струми зростали (рис. 2.22, б). Суттєво, що зміна величини прямого струму відбувалася не тільки на ділянці експоненціального росту, але і в області великих напруг. Це свідчить про зміни в результаті опромінення послідовно включеного опору, що обмежує прямий струм.



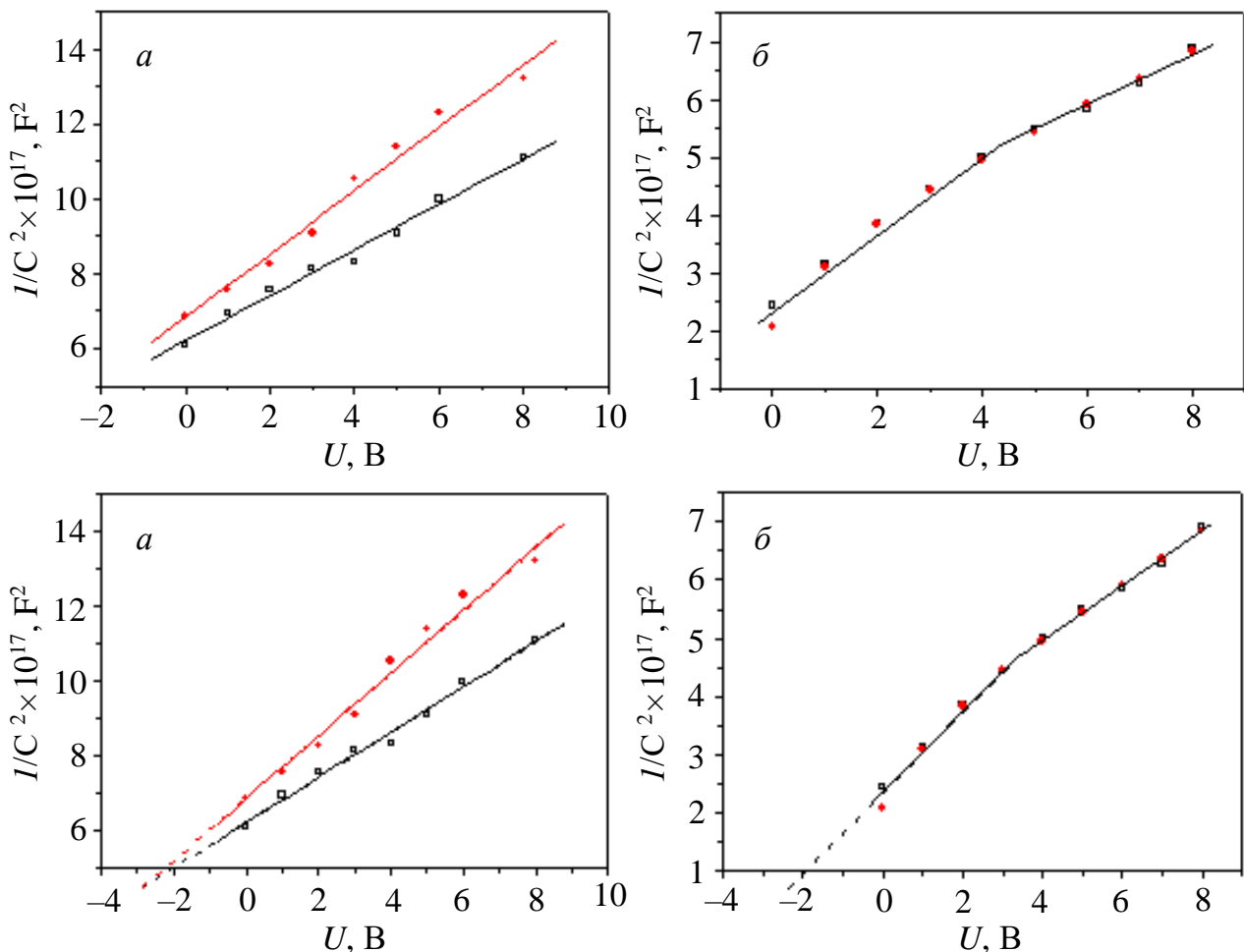
**Рис. 2.22.** ВАХ діодів першої (а) і другої (б) групи до (криві 1) і після (криві 2) опромінення протягом 8 годин світлом ртутної лампи. На вставках: зворотні гілки ВАХ

На рис. 2.23 представлені  $S^2/C^2(U)$  характеристики в координатах  $S^2/C^2(U)$  для тих же діодів, ВАХ яких представлені на рис. 2.22. При подачі зміщення в інтервалі 0 – 8 В такі характеристики для різних діодів обох груп, як правило, представляли собою одну пряму лінію, але у деяких випадках залежність можна було апроксимувати двома прямими з нахилом, який зменшується при збільшенні зміщення. На рис. 2.23 залежність першого виду відповідає діоду першої групи, а другого – діоду другої групи. Висота потенціального бар'єра, визначена з ємнісних вимірювань, для більшості діодів виявилася  $\sim 2$  еВ, що близько до значень, приведених у роботі [50], і може свідчити про відсутність в них проміжного шару. Його відсутність спостерігалась і в роботі [50], в якій фотодіоди були отримані за такою ж технологією. Після опромінення діодів першої групи ємність, як правило, зменшувалася, а нахил залежностей  $S^2/C^2(U)$  збільшувався (рис. 2.23, а), що найбільш яскраво було виражено для діодів, які опромінювалися в режимі короткого замикання. Проте,  $S^2/C^2(U)$  характеристики діодів другої групи в більшості випадків не змінювалися (рис. 2.23, б). Розрахована з  $S^2/C^2(U)$  характеристик концентрація донорів на відстані, рівній довжині області просторового заряду (ОПЗ) (на межі ОПЗ) для різних діодів складала  $\sim (1 - 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (що відповідає питомому опорі  $\sim (1 - 3) \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ), а товщина ОПЗ при нульовому зміщенні –  $\sim 40 - 50$  нм. У діодах першої групи концентрація донорів на межі ОПЗ після опромінення зменшувалась у 1,5 – 2 рази, а товщина ОПЗ зростала.

Суттєво, що після тривалого опромінення в фотодіодах другої групи спостерігалось помітне потемніння поверхні, що опромінювалася. Для з'ясування причин цього явища поверхня діодів обох груп з боку золотого електрода досліджувалася за допомогою АСМ.

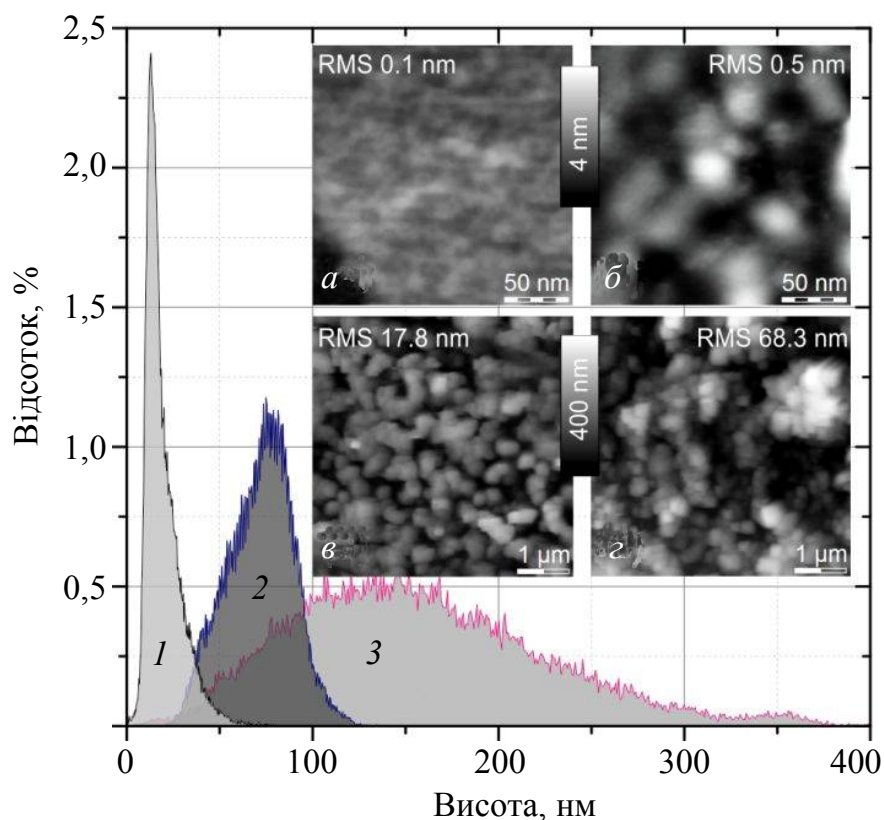
На рис. 2.24 представлені гістограми висот поверхні золотих електродів до і після опромінення, розраховані за площею  $5 \times 5 \text{ мкм}^2$ , а також подані АСМ зображення фрагментів поверхні одного з досліджуваних кристалів, нанесеного на нього золотого електрода і електродів кристалів обох груп

після деградації. Як видно з рисунка, робоча грань досліджуваного кристала являє собою гладку поверхню із середньо-квадратичною величиною шорсткості 0,1 нм (вставка (а)). Золотий електрод до опромінення складався з щільно упакованих зерен розміром близько 30 нм з шорсткістю 0,5 нм, розрахованою на базовій площі 200 x 200 нм<sup>2</sup> (вставка (б) і для даного діода мав товщину ~ 20 нм. Гістограми наглядно ілюструють процес деградації поверхні електродів при опроміненні. Так, напівширина розподілу висот досліджуваної поверхні золота складає близько 8 нм (гістограма 1). Після деградації в діоді першої групи ширина розподілу збільшилась до 27 нм, а загальний перепад висот поверхні склав 60 – 130 нм (гістограма 2). Але найбільш суттєві зміни відбулися в електроді діода другої групи (гістограма 3), де перепад висот досяг значення 400 нм при напівширині розподілу 150 нм. Сама поверхня електродів покрилась зернами розміром 200 – 300 нм (вставки в, г), часто розділеними западинами. Їх глибина для діодів першої групи складала 30 – 60 нм, а для діода другої групи – 90 – 150 нм. Це означає, що деградувала не тільки золота плівка, але змінився і приповерхневий шар кристала, причому більш суттєво в діодах другої групи.



**Рис. 2.23.** C-V характеристики діодів першої групи (а) і другої групи (б) до (□) і після (●) опромінення протягом 8 годин світлом ртутної лампи в режимі короткого замикання

Таким чином, шорсткість поверхні з боку золотого електрода збільшувалась після опромінення значніше в тих діодах, в яких була менша ступінь деградації фотоструму.



*Рис. 2.24.* Гістограми поверхонь

## 2.5. Обговорення результатів

Виходячи з наведених вище результатів, необхідно відмітити два ключових моменти, характерні для процесу деградації фоточутливості фотодіодів. Це, по-перше, наявність кореляції між величиною зміни фотоструму при освітленні і зміною електричних характеристик. Дійсно, в діодах, які демонструють значне зменшення величини фотоструму при опроміненні, спостерігалось зменшення прямого і зворотнього струмів, збільшення опору області, яка обмежує прямий струм, а також збільшення товщини ОПЗ і зменшення концентрації донорів на її межі. У кристалах з незначною зміною фотоструму (кристали другої групи) відбувалося збільшення прямих і зворотних струмів, а концентрація донорів і товщина ОПЗ не змінювались. Другим важливим моментом є залежність швидкості деградації фоточутливості діодів від режиму опромінення, яка спостерігалась у кристалах першої групи: збільшення швидкості процесу при опроміненні діодів у режимі короткого замикання порівняно з опроміненням у режимі холостого ходу.

Перший результат дозволяє допустити, що визначаючим процесом, який призводить до деградації фоточутливості фотодіодів, є утворення високоомної області в кристалі. Як показує аналіз ВАХ, опір цієї області

складає  $10^3 - 10^4$  Ом, що суттєво перевищує опір кристала. При цьому другий результат означає, що на процес деградації впливає електричне поле бар'єра, величина якого в режимі короткого замикання перевищує відповідну величину в режимі холостого ходу. Вплив поля бар'єра можна пояснити тим, що від'ємний заряд випрямляючого електрода може викликати дрейф додатньо заряджених частинок до поверхні кристала. Такими частинками можуть бути рухливі йонізовані донори. Дійсно, в кристалах ZnS, як і в кристалах CdS, присутні мілкі рухливі донори, дрейф яких в електричному полі спостерігався в [65]. В спеціально нелегованих низькоомних кристалах ними, скоріше за все, є атоми міжвузловинного цинку ( $Zn_i$ ). Наслідком дрейфу донорів у поле бар'єра є формування під контактом збагаченої ними області, що може викликати зміну електричних характеристик діода. Такий ефект спостерігався раніше в кристалах CdS, які містять мілкі рухливі донори (міжвузловинні атоми кадмію або літію), після нанесення запірного контакту [64]. При цьому освітлення кристала при кімнатній температурі світлом з максимуму фотопровідності призводило до збільшення прямого і зворотнього струмів. Аналогічне явище спостерігалось і в досліджуваних діодах, в яких фотострум змінювався несуттєво, що також могло б бути обумовлено дрейфом рухомих донорів. Проте в цьому випадку необхідно очікувати залежності зміни електричних характеристик від режиму опромінення, що не спостерігалось явно в діодах другої групи.

Суттєво, що, як було показано в ряді робіт [66 – 68], дрейф донорів до поверхні кристала може призводити не тільки до появи області, збагаченої донорами, але і до появи в більш глибоких областях кристала високоомного шару, в якому концентрація донорів значно менша, ніж в об'ємі. Цей шар і може бути тим послідовно включеним опором, який обмежує прямий струм.

Поява такого високоомного шару внаслідок дрейфу міжвузловинного кадмію в полі поверхневого вигину зон, обумовленого адсорбцією кисню, спостерігалась раніше в кристалах CdS [66, 67]. Його товщина перевищувала як товщину області, збагаченої донорами ( $\sim 20$  нм), так і товщину шару, в якому поглиналося світло, що збуджує фотолюмінесценцію ( $\sim 100$  нм). Аналогічний ефект було виявлено і при опроміненні кристалів CdS лазерним опроміненням у воді [68]. При цьому приповерхнева область ставала збагаченою кадмієм, концентрація якого зменшувалась в глибину кристала, а в більш глибокій його частині ( $\sim 100 - 200$  нм) спостерігалась поява збідненого шару, в якому концентрація донорів була суттєво менша, ніж в об'ємі кристала.

Відмітимо, що утворення як низькоомної, так і високоомної областей може спостерігатися в кристалі і до опромінення за рахунок дрейфу донорів у полі контакту в темряві [66]. Проте, як показано в роботі [69], освітлення значно підсилює цей процес. Це, наприклад, спостерігалось у кристалах CdS при опроміненні їх лазерним опроміненням у воді [68]. Можна вважати, що аналогічний ефект має місце і при опроміненні досліджуваних фотодіодів, що призводить до додаткового збільшення опору високоомної області і зменшення прямого і зворотнього струмів у діодах першої групи.

Очевидно, що формування високоомної області, в якій поглинається світло, що збуджує фотострум, може призводити до зменшення його величини внаслідок пониження рівня Фермі. При цьому відбувається зменшення рекомбінаційного потоку через центри повільної рекомбінації і, відповідно, його збільшення через центри швидкої (безвипромінювальної) рекомбінації [70]. Окрім того, перерозподіл донорів у полі бар'єра може призводити до зменшення їх концентрації на межі ОПЗ, а також до зменшення ємності, що і спостерігалось в опромінених діодах першої групи. Відмітимо, що високоомна область, яка обмежує зростання прямого струму, знаходиться, очевидно, за межами області, яка зондується в С-V характеристиках, тобто в більш глибоких шарах кристала.

Оскільки в діодах другої групи величина струму при великих зміщеннях була менша, ніж у діодах першої групи, можна вважати, що опір високоомної області в них більший, ніж у діодах першої групи, що узгоджується з меншою величиною їх початкової фоточутливості. Це дозволяє допустити, що вже в темряві в них відбувся значний перерозподіл донорів у полі бар'єра. Тому можна вважати, що наступне освітлення може не впливати суттєво на розподіл донорів в діодах цієї групи, а отже, на їх характеристики.

З другого боку, їх опромінення призводило до значного потемніння поверхні, що опромінювалась, і суттєвого збільшення глибини її рельєфу (рис. 5). Таке потемніння кристалів ZnS, яке супроводжується зменшенням інтенсивності люмінесценції, спостерігалось раніше і пояснювалось процесом фотолізу [58, 60, 63]. Було показано, що воно обумовлене утворенням на поверхні скупчень (кластерів) металічного цинку, кількість яких і розміри зростали зі збільшенням часу опромінення. Їх розміри могли змінюватися від декількох десятків нм до декількох десятків мкм [58], утворюючи потемнілий шар, який зменшував пропускання кристала. Очевидно, цим процесом і обумовлено збільшення шорсткості поверхні цих діодів. В нашому випадку розміри кластерів склали 200 – 300 нм (рис. 5). Відмітимо, що зменшення інтенсивності люмінесценції в результаті фотолізу пов'язувалось із збільшенням поглинання і розсіювання як збуджуючого світла, так і світла люмінесценції [61], а також з утворенням центрів безвипромінювальної рекомбінації [63]. Очевидно, що обидва ці чинники можуть призводити і до зменшення величини фотоструму в досліджуваних діодах. Таким чином, процес фотолізу також може впливати на величину фотоструму діодів. Як показали дослідження впливу фотолізу на величину фотоструму і інтенсивність люмінесценції монокристалів ZnS, це зменшення складає відсотки, що близько до величин, які спостерігаються в фотодіодах другої групи. Тому можна вважати, що саме цей чинник і є причиною зменшення їх фоточутливості. Однак, утворення скупчень цинку може викликати також і збільшення тунельних струмів, що, очевидно, є найбільш вірогідною причиною зростання прямих і зворотних струмів ВАХ у діодах другої групи.

Таким чином, деградація досліджуваних діодів визначається вкладом двох процесів – фотостимульованого дрейфу донорів у поле випрямляючого

електрода і фотолізом кристала. Перший процес є домінуючим у діодах першої групи. Про це свідчить залежність швидкості деградації від режиму опромінення (величини поля бар'єра), а також зменшення прямих і зворотних струмів ВАХ і збільшення товщини ОПЗ. При цьому шорсткість поверхні в цих діодах зростала значно менше, ніж у діодах другої групи. Другий процес, очевидно, визначає зміну характеристик діодів другої групи. Про це свідчить відсутність зміни ВАХ і С-V характеристик, характерних для процесу фотостимульованого дрейфу донорів (відсутність збільшення опору області, яка обмежує прямий струм ВАХ і зміни С-V характеристик), а також більш суттєва, ніж у діодах першої групи зміна рельєфу поверхні. Відмітимо, що, на відміну від процесу дрейфу донорів, фотоліз не призводить до формування високоомної області в кристалі, оскільки викликає лише утворення вакансій сірки, які є донорами (див. нижче).

Як впливає із співставлення ступеня зміни фотоструму в діодах обох груп, основною причиною зменшення величини фотоструму після опромінення є процес дрейфу донорів. Можна вважати, що різниця в ступені деградації фоточутливості всіх досліджуваних діодів обумовлена різним вкладом процесу фотостимульованого дрейфу донорів і процесу фотолізу.

Розглянемо тепер можливі причини відмінності вкладу двох розглянутих процесів у різних діодах. Однією з них може бути товщина і пористість золотого електрода. Дійсно, відомо, що процес фотолізу ефективно протікає за наявності кисню і молекул зв'язаної або вільної води, що призводить до утворення газоподібного  $\text{SO}_4$  і, відповідно, до видалення сірки внаслідок реакції  $\text{ZnS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{SO}_4 + 4\text{H}$  або реакції  $\text{ZnS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{SO}_4$ .

Видалення сірки з поверхні кристала викликає її дифузію з глибини, що призводить до збільшення в кристалі концентрації її вакансій.

З другого боку, інтенсивність фотолізу залежить від наявності протяжних дефектів на опромінюючій грані [60], що, в свою чергу, може залежати від її кристалографічної орієнтації. Обидві ці причини можуть обумовлювати великий вклад процесу фотолізу в діодах другої групи. Дійсно, в ряді діодів другої групи товщина електрода була менша, ніж у діодах першої групи. Крім того, як показали дослідження рентгенівської дифракції методом Бреґга, кристалографічні площини поверхні діодів першої і другої груп відрізнялись. У діодах другої групи це була грань (111), тоді як у ряді діодів першої групи орієнтацію грані поверхні встановити не вдалося, що пов'язано з відхиленням кристалографічних площин від поверхні зразка.

Необхідно відмітити також, що орієнтація грані може впливати і на вклад процесу фотостимульованого дрейфу донорів. Дійсно, як показали дослідження, проведені на кристалах CdS, поблизу полярної Cd грані (грань, перпендикулярна осі *c* гексагонального кристала), виникнення області, збагаченої донорами, відбувається ефективно в темряві і освітлення не впливає на цей процес. У кубічних кристалах ZnS, які використовувалися в роботі, полярною є грань, перпендикулярна до просторової діагоналі куба (грань (111)). Цим можна пояснити слабкий внесок процесу фотостимульо-

ваного дрейфу донорів у діодах другої групи і більший опір області, яка обмежує струм на прямій гілці ВАХ. Цей висновок узгоджується з результатами, отриманими на діодах, в яких поверхня є гранню (110). У них спостерігався як процес фотолізу, так і процес фотостимульованого дрейфу донорів. В цьому випадку зміни характеристик діода визначались, в основному, процесом дрейфу, оскільки саме він призводить до суттєвої деградації фоточутливості.

Оскільки спеціально нелеговані низькоомні кристали ZnS містять надлишок цинку, рухливими донорами, які визначають їх провідність, скоріше за все, є атоми Zn<sub>i</sub>. Це означає, що внесок процесу їх дрейфу в полі бар'єра може залежати від величини провідності кристалів, які використовуються для виготовлення діодів.

Таким чином, основною причиною деградації досліджуваних діодів є дрейф рухливих донорів у полі бар'єра. Він залежить від кристалографічної орієнтації поверхні діода, на яку наноситься випрямляючий електрод, і від провідності кристала, якщо вона визначається рухливими дефектами (зокрема, міжвузловинним цинком). Те ж буде мати місце і в діодах на основі гетероструктур. Тому для збільшення стабільності структур обох типів необхідно зменшити концентрацію рухливих донорів.

## 2.6. Висновки

Досліджено вплив УФ випромінювання ртутної лампи на фотоелектричні і електричні характеристики фотодіодів Шоттки на основі монокристалів ZnS з запірним електродом, який являє собою напівпрозорий шар золота. Показано, що зміна характеристик діодів визначається протіканням двох фотостимульованих процесів – фотостимульованого дрейфу рухливих донорів (вірогідно атомів міжвузловинного цинку) і фотолізу кристала. Показано, що перший процес призводить до значного зменшення фоточутливості діодів, зменшення величини прямого і зворотнього струмів, а також збільшення товщини ОПЗ. Саме він і є основною причиною деградації фоточутливості діодів. Другий процес викликає збільшення шорсткості поверхні, що опромінюється, внаслідок утворення кластерів цинку, а також збільшення прямого і зворотнього струмів, що, очевидно, пов'язано зі збільшенням вкладу тунельних струмів. Зміна фотоструму при цьому незначна. Зміна характеристик всіх досліджуваних діодів під дією УФ світла визначається різним вкладом цих двох процесів, який залежить від кристалографічної орієнтації поверхні діода, що опромінюється, а також товщини золотого електрода.

### РОЗДІЛ 3

## ВПЛИВ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЇ НА СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ, ЛЕГОВАНИХ КРЕМНІЄМ АБО ГЕРМАНІЄМ

---

### 3.1. Вступ

Основні тенденції розвитку сучасної напівпровідникової електроніки пов'язані з підвищенням функціональної складності і ступеня інтеграції мікросхем, збільшенням їх швидкодії та радіаційної стійкості. Ці вимоги визначають напрямки робіт з пошуку нових матеріалів і нових технологічних процесів, що може забезпечити необхідні якісні показники виробів при високій техніко-економічній ефективності виробництва.

Протягом багатьох років основним матеріалом мікроелектроніки є монокристалічний кремній завдяки його розповсюдженості та відносній дешевизні виготовлення. Однак, його непрямозонність та низька ймовірність випромінювальної рекомбінації ( $10^{-4}$  % при низьких температурах) перешкоджали його застосуванню в оптоелектронних приладах. Тому одним з найбільш вагомих досягнень в області кремнієвої технології вважається одержання яскравої люмінесценції нанокристалічного кремнію за кімнатної температури, що відкрило шляхи для створення «all-in-one» оптоелектронних схем на основі кремнію.

Багато зусиль було спрямовано на розвиток різноманітних підходів для створення матеріалів з нанокристалітами кремнію (Si-нк). При цьому основна увага була сконцентрована на Si-нк, сформованих в матриці оксиду кремнію, оскільки такі Si-нк-SiO<sub>2</sub> системи мають стабільні структурні та люмінесцентні властивості. Було показано, що завдяки контролю вмісту надлишкового кремнію в таких матеріалах та режимів їх термічних обробок можна варіювати розміри та просторовий розподіл Si-нк в SiO<sub>2</sub> матриці, а також впливати на люмінесцентні та електричні властивості цих матеріалів.

Незважаючи на ці результати, широкому застосуванню Si-нк-SiO<sub>2</sub> матеріалів у мікроелектроніці перешкоджають саме недоліки оксиду кремнію. По-перше, велика ширина забороненої зони ( $E_g = 9$  eV) спричиняє низьку ефективність електролюмінесценції, зумовлену наявністю бар'єрів для проходження струму, що сповільнює створення електролюмінісцентних приладів на основі Si-нк-SiO<sub>2</sub> матеріалів. По-друге, через низьку діелектричну сталу SiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 3,9$ ) унеможлиблюється подальша мініатюризація мікроелектронних приладів оскільки в надтонких діелектричних шарах SiO<sub>2</sub> (з товщиною 0,8-1,0 нм) виникають великі струми витоку внаслідок наявності структурних дефектів. По-третє, незважаючи на низькі оптичні втрати в SiO<sub>2</sub> в інфрачервоному діапазоні спектра (що сприяє його використанню для оптичного зв'язку), оптичні втрати при використанні Si-нк-SiO<sub>2</sub> систем в оптичних хвилеводах та підсилювачах світла можуть бути великими за рахунок малої різниці в показниках заломлення активного

Si-SiO<sub>2</sub> шару (наприклад,  $n_{\text{Si-SiO}_2} = 1,52 - 1,56$  для 1,95 eВ при вмісті надлишкового кремнію  $x = 5 - 20$  ат. %) та його SiO<sub>2</sub> оболонки ( $n_{\text{SiO}_2} = 1,46$  для 1,95 eВ).

На відміну від матеріалів, що містять нанокристаліти кремнію, дослідженню систем з германієвими кристалітами (Ge-нк) було приділено значно меншу увагу. Однак, серед таких матеріалів найбільш дослідженими є Ge-нк-SiO<sub>2</sub> системи. Слід зазначити, що на відміну від Si-нк, Ge-нк вважаються більш перспективними внаслідок меншої ширини забороненої зони, більшої рухливості носіїв та більшого радіуса екситона Бора, низької температури утворення Ge-нк та їх кристалізації, а також від'ємного розриву зони провідності по відношенню до зони провідності Si підкладки, що є важливим для збереження заряду. Системи Ge-нк-SiO<sub>2</sub> демонструють більш помітні ефекти пам'яті при меншій напрузі програмування у порівнянні з Si-нк-SiO<sub>2</sub> матеріалами. Проте, на відміну від Si-нк, формування Ge-нк в шарах SiO<sub>2</sub> супроводжується виникненням пружних напруг, що іноді не тільки перешкоджає визначенню розмірів утворених Ge-нк, а також впливає на люмінесцентні та електричні властивості структур. Таким чином, в останні роки виникла потреба у пошуку нових матеріалів в якості матриці для Si-нк та Ge-нк, які зможуть забезпечити їх ефективне використання як в галузі оптоелектроніки, так і в області мікроелектроніки.

## 3.2. Інформація про досліджені матеріали

### 3.2.1. Загальні зауваження

Одним із рішень проблеми, зазначеної вище, є використання так званих «high-k» діелектриків, наприклад, оксиду алюмінію, оксиду гафнію, оксиду цирконію, нітриду кремнію та різних оксинітридів, які мають переваги над SiO<sub>2</sub> для створення підзатворних діелектриків. Ці матеріали лишаються малодослідженими з точки зору їх оптичного застосування, а також в якості матриць для нанокристалітів різних типів (напівпровідникових (Si-нк, Ge-нк, тощо), металевих (Ag, Au, Cu, та ін.) або діелектричних).

З точки зору електричних та оптичних властивостей, діелектрики з високою діелектричною сталою, такі як HfO<sub>2</sub> ( $\epsilon_{\text{HfO}_2} = 16$ ), ZrO<sub>2</sub> ( $\epsilon_{\text{ZrO}_2} = 16$ ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9$ ), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $\epsilon_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 7$ ) та інші, демонструють ряд переваг над оксидом кремнію [1]. По-перше, значно вища діелектрична стала дозволяє одержати меншу еквівалентну товщину діелектрика при його більшій фізичній товщині. По-друге, більший показник заломлення ( $n_{\text{HfO}_2} = 1,96$ ,  $n_{\text{ZrO}_2} = 1,95$ ,  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,73$ ,  $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2,01$  на 1,95 eВ), ніж у SiO<sub>2</sub>, дозволяє покращити просторове обмеження світла в зазначених матеріалах та зменшити втрати енергії при його розповсюдженні в середовищі.

Як було зауважено вище, протягом останніх десятиліть найбільшу увагу дослідників було сконцентровано на вивченні властивостей Si-нк-SiO<sub>2</sub> систем, а згодом і на Ge-нк-SiO<sub>2</sub> матеріалах. Було показано, що їх використання в елементах пам'яті надає можливість зменшити час запису та

зчитування інформації, а також збільшити строк роботи приладів та зменшити втрати при збереженні інформації.

Відомо, що одним з найбільш поширених методів одержання, наприклад, Si-нк в матриці  $\text{SiO}_2$  є розпад шарів нестехіометричного субоксиду кремнію ( $\text{SiO}_x$ ). Було запропоновано два основних механізми цього процесу. Перший з них передбачає, що в  $\text{SiO}_x$  під дією термічного впливу має місце утворення зародків Si-нк, зростання їх розмірів за рахунок дифузії атомів Si (так званий процес дифузійного росту) та подальша кристалізація. Іншим механізмом формування Si-нк у матриці  $\text{SiO}_2$  є спінодальний розпад. В цьому випадку утворення зародків Si-нк відбувається набагато швидше за рахунок існування флуктуацій хімічного складу в нестехіометричному  $\text{SiO}_x$  близькими до складу кінцевих компонентів, тобто Si та  $\text{SiO}_2$ . Однак, застосування підходу термоактивованого розпаду до утворення Si-нк або Ge-нк в інших оксидах розглядається нечасто. Разом з цим, інформація щодо процесів формування таких матеріалів та процесів їх термостимульованого розпаду, механізмів формування нанокристалітів в них, а також механізмів випромінювання світла є важливою для контролю люмінесцентних та електричних властивостей таких матеріалів та прогнозування роботи приладів на їх основі.

Слід зазначити, що Si-нк та Ge-нк, вбудовані  $\text{HfO}_2$  або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , привернули увагу дослідників нещодавно [2 – 4, 6]. Була продемонстрована можливість утворення Si-нк та Ge-нк при термоактивованому розпаді відповідних твердих розчинів, а також одержані фотолюмінесценція та ефекти пам'яті у таких системах. Водночас механізми утворення напівпровідникових нанокристалів в «high-k» діелектриках та чинники, що відповідають за ці процеси, не є остаточно з'ясованими.

Існує невелика кількість робіт, в яких такі процеси біло досліджено для певних хімічних складів матеріалів. При цьому найбільшу увагу було приділено нестехіометричним  $\text{HfSiO}_x$  і  $\text{ZrSiO}_x$  завдяки не лише їх високій діелектричній сталій, але й їх структурній стабільності при прямому контакті з кремнієм. Було висловлено припущення, що процеси термоактивованого розпаду в цих матеріалах відрізняються від згаданих вище, що зумовлено залежністю формування твердого розчину від вмісту компонентів та ступеня йонності кінцевої діелектричної матриці.

Таким чином, «high-k» матеріали з вбудованими напівпровідниковими нанокластерами та нанокристалітами потребують подальшого вивчення, зокрема, з'ясування механізми формування нанокристалітів та вплив ступеня йонності кінцевої матриці на ці процеси, а також визначення шляхів контролю параметрів цих матеріалів.

### 3.2.2. Властивості оксиду гафнію

Найбільш розповсюдженими сполуками гафнію є оксид гафнію ( $\text{HfO}_2$ ) та силікат гафнію ( $\text{HfSiO}_4$ ). Оксид гафнію (IV) – це неорганічна сполука, яка не розчиняється у воді, але виділяється з розчинів у вигляді білого або жовтува-

того гідрату  $\text{HfO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Дегідратований оксид гафнію є хімічно інертним. Розчиняється тільки у плавиковій кислоті або суміші плавикової та азотної кислот.

Існує три кристалічних модифікації оксиду гафнію: 1) моноклінна сингонія, параметри комірки  $a = 0,511$  нм,  $b = 0,514$  нм,  $c = 0,528$  нм,  $\beta = 99,73^\circ$ , густина  $\rho = 9,68$  г/см<sup>3</sup>; існує при температурі, нижче  $1650^\circ\text{C}$ ; 2) тетрагональна сингонія, параметри комірки  $a = 0,514$  нм,  $c = 0,525$  нм,  $\rho = 10,01$  г/см<sup>3</sup>; існує при температурі від  $1650^\circ\text{C}$  і до  $\approx 2500^\circ\text{C}$ ; 3) кубічна сингонія, параметри комірки  $a = 0,511$  нм,  $\rho = 10,43$  г/см<sup>3</sup>; існує при температурі вище  $\approx 2500^\circ\text{C}$ .

З 2007 року корпорація Intel використовує оксид гафнію як альтернативний до оксиду кремнію завдяки високій діелектричній сталій [5], що дозволяє замінити оксид кремнію в мікроелектронних приладах для подальшої мініатюризації елементів інтегральних схем на основі комплементарної метал-оксид-напівпровідник (КМОН) технології [1 – 6]. Це пов'язано з високою термічною та хімічною стабільністю цих матеріалів в контакті з кремнієм, достатньо великою шириною забороненої зони ( $E_g = 5,5 - 5,8$  еВ), яка забезпечує потрібний розрив зони провідності та валентної зони по відношенню до кремнію, але при цьому є меншою, ніж ширина забороненої зони  $\text{SiO}_2$ , а також з їх сумісністю з сучасною КМОН технологією.

Поряд з перспективними електричними властивостями,  $\text{HfO}_2$  має також певні переваги над  $\text{SiO}_2$  з оптичної точки зору, а саме: високу оптичну прозорість від ультрафіолетової до інфрачервоної області спектра, меншу енергію фонона ( $\sim 780$  см<sup>-1</sup>) та більший показник заломлення, що надає можливість для створення оптичних хвилеводів з меншими оптичними втратами за рахунок більш ефективного просторового обмеження світла, а також світло-випромінюючих структур, легованих лантаноїдами [7, 8]. Але, незважаючи на ці переваги, спектроскопічні дослідження та оптичні застосування матеріалів на основі  $\text{HfO}_2$  не є численними [9, 10].

Однією з причин цього може бути той факт, що оксид цирконію ( $\text{ZrO}_2$ ) та його силікати вважаються «близнюками» до  $\text{HfO}_2$  та його силікатів. Дійсно,  $\text{HfO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  мають подібні оптичні та електричні параметри [11, 12]. Тому, на основі припущення про схожість цих двох оксидів, явища, які спостерігаються в матеріалах на основі  $\text{ZrO}_2$  та його силікатів, а також їх природа в більшості випадків просто «переносяться» та «адаптуються» для  $\text{HfO}_2$  та його силікатів без чіткої демонстрації цієї схожості.

Одним із важливих завдань сучасної оптоелектроніки є отримання стабільної люмінесценції в структурах на основі кремнію. Тому значний інтерес викликають структури, що містять нанокластери кремнію в діелектричній матриці [13, 14]. Однак, структури на основі  $\text{HfO}_2$ , легованого кремнієм, досліджені недостатньо [15, 16]. Це пов'язано як з певними труднощами, що виникають при виготовленні таких структур (наприклад, формування двофазної системи  $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$  замість однорідної матриці силікату гафнію при напиленні шарів [17]), так і з проблемами щодо утворення самих кластерів кремнію при термічних обробках, коли має місце не утворення цих кластерів за рахунок надлишкового кремнію, а його поступове окислення [18].

Випромінювання  $\text{HfO}_2$  зазвичай спостерігається в області 4,2 – 4,4 еВ та 2,5 – 3,5 еВ. В першому випадку люмінесценція приписується автолокалізованому екситону [11, 12], а в другому – різним кисневими вакансіями, що захоплюють електрони [11, 19].

### 3.2.3. Властивості оксиду алюмінію

Оксид алюмінію (III) являє собою білі кристали, хімічно дуже стійкі. Температура плавлення –  $\sim 2040 - 2050$  °С; густина –  $3,9 - 4,1$  г/см<sup>3</sup>. Він не взаємодіє з водою, розведеними кислотами та лугами. Проте реагує з гарячими концентрованими кислотами й лугами, а також під час спікання, чим проявляє амфотерні властивості. Він є напівпровідником *n*-типу, але використовується зазвичай як діелектрик.

Серед різних діелектриків,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  є не дуже дослідженим як матеріал фотоніки. Між тим, він має відносно високий показник заломлення ( $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,73$  при 1,95 еВ) у порівнянні з показником заломлення  $\text{SiO}_2$  при подібних енергіях забороненої зони, що забезпечує суттєве просторове обмеження світла і робить можливим виготовлення компактних оптоелектронних приладів. Нещодавно на основі оксиду алюмінію були розроблені хвилеводи для оптичного зв'язку, одержані методом золь-гель. Деякі групи повідомляли про матеріали Si-нк- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , отримані методом йонної імплантації [20] або електронно-променевого випаровування [21]. Однак, магнетронне розпилення, як метод виготовлення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  матеріалів з вбудованими Si-нк, розглядається нечасто [22], незважаючи на відносну простоту цього підходу і його широке застосування для виготовлення Si-нк- $\text{SiO}_2$  плівок.

### 3.2.4. Властивості нанокристалів кремнію та германію

Нанокристаліти є одним з основних способів управління властивостями нанорозмірних матеріалів, що відкрило їх широке застосування, починаючи від пристроїв пам'яті, сонячних елементів і термоелектричних для випромінювачів світла пристроїв спінтроники та друкованої електроніки, завдяки суттєвій трансформації властивостей об'ємних матеріалів.

Наприклад, використання напівпровідникових Si-нк замість двовірних плаваючих затворів в оксид-метал-напівпровідник (МОН) транзисторах та елементах пам'яті зробило ці прилади менш чутливими до струмів витoku і пробою діелектрика, що сприяє подальшій мініатюризації без втрати електричної стійкості [1]. Крім того, наноструктури є важливими для вдосконалення сонячних елементів. Вважається, що сонячні елементи з квантовими точками мають потенціал для досягнення максимальної ефективності перетворення близько 66 % [2], що було продемонстровано для сонячних елементів на основі колоїдних нанокристалів [3].

Різні підходи були використані, щоб одержати випромінювання нанокристалів на основі кремнію та германію. В більшості випадків, це стосується нанокластерів та/або кристалітів, розташованих в матриці оксиду кремнію.

Фотолюмінесценція квантово-розмірного кремнію може спостерігатися

в широкому діапазоні спектра, змінюючи своє спектральне положення від блакитного до інфрачервоного [13, 23]. Наприклад, у роботі [13] досліджено шари  $\text{SiO}_x$ , одержані магнетронним напиленням, з вмістом надлишкового кремнію в області значень 20 – 60 %. Було показано, що в спектрі ФЛ може спостерігатися одночасно декілька смуг випромінювання в залежності від вмісту кремнію, а саме в спектрах ФЛ було виявлено чотири смуги відповідно з максимумами при 1,38 еВ, 1,7 еВ, 2,06 еВ та 2,32 еВ. Положення трьох останніх не залежить від вмісту кремнію, тоді як положення першої з них зсувається в високоенергетичний бік до 1,54 еВ при зменшенні вмісту надлишкового кремнію, що супроводжується зменшенням розмірів кремнієвих кристалітів від 5,0 до 2,7 нм. Було показано, що форма спектра ФЛ зумовлена відносним внеском кожної з вказаних компонент. У роботі [24] спостерігалася широка асиметрична смуга ФЛ, положення якої залежало від розмірів наночастинок і зсувалось від 1,59 до 2,54 еВ при зменшенні розмірів кластерів від 2,6 до 1,1 нм. Слід зазначити, що наночастинок з розмірами меншими за 2 нм є аморфними.

Випромінювання нанокристалів Ge спостерігається також в широкому діапазоні спектра – від інфрачервоного до синього. Проте механізм цієї люмінесценції є і досі невизначеним. З одного боку, теоретичні розрахунки показують, що повинна існувати залежність спектрального положення смуги ФЛ від розмірів Ge-нк, а з іншого, експериментальні дані стверджують, що така залежність може бути відсутня. Більш того, на положення смуги ФЛ впливає також діелектрична стала матриці, в якій сформовані Ge-нк. Було показано, що зростання  $\epsilon$  від 3,9 до 16 може спричинити зсув смуги ФЛ на від 2,11 до 1,67 еВ при незмінних розмірах Ge-нк. Це свідчить про значний вплив матриці, в якій сформовані нанокристаліти, на їх оптичні властивості.

### 3.2.5. Механізми фотолюмінесценції оксидних шарів з кристалітами

За останні три десятиліття було запропоновано багато механізмів випромінювання матеріалів з Si-нк та Ge-нк. Проте, не зважаючи на їх велику кількість, всі запропоновані моделі можна поділити на два основні класи. До першого з них слід віднести моделі, в яких розглядається випромінювання безпосередньо нанокристалітів за рахунок рекомбінації в них екситонів, так звану «квантово-розмірну» модель. Уперше ця модель була запропонована в роботі [25]. У рамках цієї моделі розглядають також рекомбінацію вільних електронів і дірок [26], спонтанну рекомбінацію носіїв у зоні провідності [27] тощо. У рамках цієї моделі, спектральний зсув максимуму смуги ФЛ пов'язується при розмірному квантуванні носіїв із зменшенням розмірів кристалітів, яке збільшує оптичну ширину забороненої зони кремнію на величину [28]

$$\Delta E = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{\mu q^2} - \frac{3e^2}{\epsilon q}, \quad (3.1)$$

де  $\mu$  – приведена ефективна маса;  $\epsilon$  – діелектрична проникність;  $q$  – розмір

кристалітів. Другий член в (3.1) описує зменшення енергії внаслідок кулонівської взаємодії фотогенерованих дірки та електрона. За даними [29], для збільшення  $E_g$  кремнієвих кристалітів на  $\Delta E = 0,5 - 1,0$  eV необхідно зменшити розмір кристалітів з 4 до 2 нм. При цьому значно зростає сила осциляторів ( $f \sim q^{-5}$ ) і матричні елементи екситонних переходів, які визначають інтенсивність ФЛ [26].

До другого класу моделей відносяться ті, які пов'язують ФЛ з присутністю окислу на поверхні кристалітів і передбачають, що рекомбінація носіїв через дефекти в оксиді кремнію та/або на межі поділу кристаліт/оксидна матриця дає суттєвий внесок в процеси ФЛ та може переважати внесок екситонної рекомбінації в кристалітах. При цьому основним каналом збудження дефектів оксиду є поглинання світла напівпровідниковими кристалітами та подальша передача енергії дефектним станам на їх поверхні або дефектам матриці.

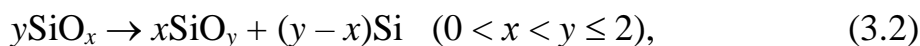
Більшість цих уявлень була одержана для шарів оксиду кремнію, легованого кремнієм або германієм. Нещодавно було показано, що в шарах Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, одержаних методом йонної імплантації, основним каналом рекомбінації є рекомбінація носіїв через дефекти оксиду алюмінію та/або дефектні стани на поверхні кремнієвих кластерів. При цьому збудження цих дефектів відбувається за рахунок поглинання світла кремнієвими кластерами.

Необхідно відмітити, що в шарах оксиду гафнію, легованих кремнієм, одержаним методом магнетронного напилення, спостерігається ФЛ, спектр якої залежить від вмісту надлишкового кремнію. Було показано, що в таких шарах також має місце конкуренція різних каналів випромінювальної рекомбінації, але це питання не було розглянуто достатньо. Тому, подальший розвиток моделей ФЛ у цих матеріалах є перспективним з точки зору їх використання для приладів мікро- та оптоелектроніки.

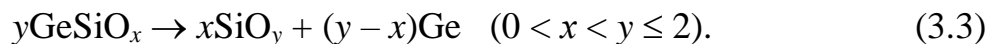
### 3.2.6. Механізм формування напівпровідникових кластерів при термоактивованому розпаді твердих розчинів

Як зазначалося вище, основні зусилля дослідників були сконцентровані на вивченні шарів оксиду кремнію, легованих кремнієм (тобто, субоксидів, SiO<sub>x</sub>), а пізніше шарів, легованих германієм. Основні ідеї щодо механізмів формування нанокристалітів були розвинуті для систем Si-SiO<sub>2</sub>, а потім перенесені на системи Ge-SiO<sub>2</sub>.

Термоактивований процес розпаду твердих розчинів SiO<sub>x</sub> або GeSiO<sub>x</sub> описують реакціями:



або



З термодинамічної точки зору, розпад може відбуватися або шляхом утворення та росту зародків нової фази в перенасиченому твердому розчині-матриці, або шляхом спінодального розпаду. У першому випадку процес

утворення нанокристалітів відбувається наступним чином. Спочатку відбувається гомогенне утворення зародків. Після цього має місце зростання їх за розмірами: нанокристаліти ростуть у вигляді сферичних частинок з діаметром  $d$  за рахунок дифузії до них окремих атомів кремнію або германію з перенасиченого твердого розчину. Кожен раз, коли в деякому об'ємі з'являються два або більше нанокластери, відстань між центрами яких менша за подвоєну довжину дифузії для даної температури та часу відпалу, відбувається термодинамічний розпад включень меншого розміру ( $d < d_0$ , де  $d_0$  – критичний радіус) і зростання за рахунок цього інших, більших за розміром, нанокластерів (з  $d > d_0$ ). Вважається, що з самого початку в коалесценції беруть участь включення з середнім розміром порядку  $d_0$ .

Спінодальний розпад, як правило, описують у вигляді утворення концентраційних хвиль з дуже малою амплітудою, тобто на початковій стадії спінодального розпаду в твердому розчині повинні бути присутні періодично розміщені виділення розмірами 5 – 8 Å з дуже малою концентрацією [30].

Формування Ge-нк набагато складніше, ніж Si-нк, оскільки  $\text{GeO}_2$  є менш термодинамічно стабільним, ніж  $\text{SiO}_2$ , що призводить до утворення більшої кількості дефектних станів. Крім того, більша різниця між коефіцієнтами теплового розширення Ge і  $\text{SiO}_2$  у порівнянні з Si і  $\text{SiO}_2$ , а також більша постійна ґратки Ge спричиняє виникнення механічних напружень у системі Ge- $\text{SiO}_2$ . Проте, через низьку енергію зв'язку атомів Ge у порівнянні з атомами Si, Ge-нк можуть бути сформовані в зразках, відпалених при значно нижчих температурах (600 – 900 °C), що істотно знижує тепловий баланс утворення кристалітів германію.

На відміну від Si- $\text{SiO}_2$  матеріалів, механізми термоактивованого розпаду силікатів гафнію було розглянуто лише в декількох роботах. При цьому дослідження проводились тільки для стехіометричного складу силікату (тобто  $\text{HfSiO}_4$ ) та було показано, що основним механізмом розпаду є спінодальний розпад, внаслідок чого відбувається утворення фаз  $\text{HfO}_2$  та  $\text{SiO}_2$ . Результати цих досліджень було узагальнено для будь-якого складу силікатів гафнію, незважаючи на те, що інші нестехіометричні силікати гафнію зовсім не було розглянуто. Разом з цим, можна зробити припущення про те, що в матеріалах, які містять надлишковий кремній, процес розпаду може відбуватися за рахунок утворення не тільки фаз  $\text{HfO}_2$  та  $\text{SiO}_2$ , а також і формування фази кремнію.

Дослідження процесів утворення кластерів германію в оксиді гафнію є також нечисленними. Оскільки  $\text{HfO}_2$  є ізовалентним оксидом до  $\text{GeO}_2$ , це сприяє утворенню твердого розчину  $(\text{GeO}_2)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ . Але серед небагатьох повідомлень про такі системи основна увага була до вивчення германату гафнію ( $\text{HfGeO}_4$ ), в якому не спостерігалось утворення кластерів германію.

Слід зазначити, що на відміну від  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не є ізовалентним оксидом по відношенню до  $\text{SiO}_2$  та  $\text{GeO}_2$ . Це може бути причиною відсутності неперервного набору твердих розчинів  $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  та  $(\text{GeO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  на відміну від  $(\text{SiO}_2)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$  та  $(\text{GeO}_2)_x(\text{HfO}_2)_{1-x}$ . Цей факт може призводити до відмінностей у процесах формування нанокристалітів кремнію (або

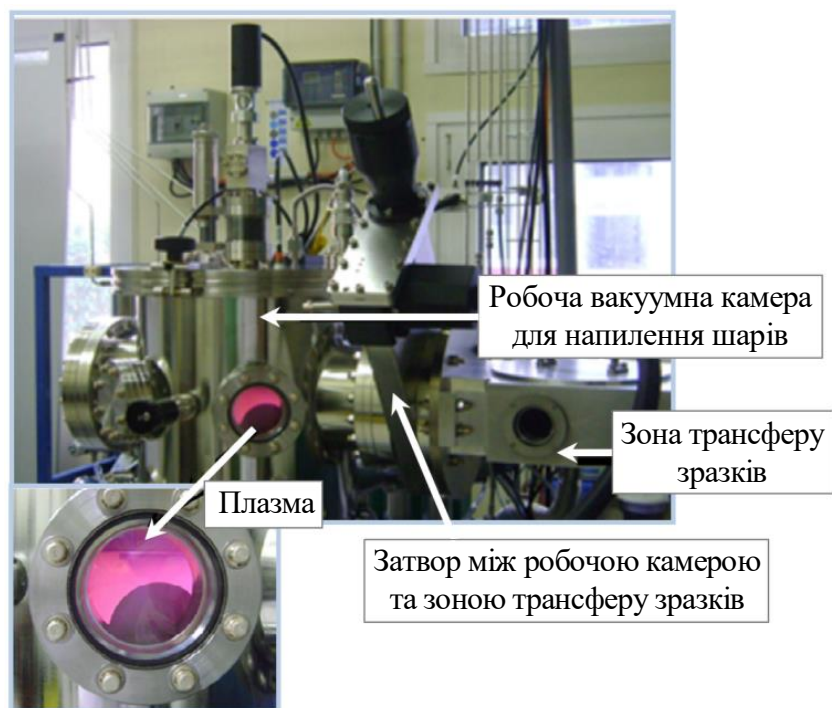
германію) в оксиді гафнію та оксиді алюмінію. Проте, на сьогодні посилають на такі дослідження не існує. Таким чином, на основі вище сказаного можна зробити висновок, що вдосконалення технології одержання кластерів кремнію або германію в матриці  $\text{HfO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також визначення умов, що дозволяють контролювати структурні, оптичні та електричні властивості матеріалів, поряд із з'ясуванням механізмів ФЛ, є актуальними.

Відомо, що утворення кристалітів супроводжується виникненням станів на інтерфейсі кристаліт/матриця, кількість яких може суттєво впливати на властивості матеріалів. На відміну від інших пасток, розташованих у матриці оксиду (фіксованих і рухливих зарядів оксиду), інтерфейсні стани на межі поділу шар/підкладка значною мірою впливають на електричні властивості таких структур. Оскільки найкращим інтерфейсом є  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  інтерфейс, кількість станів на якому не перевищує  $10^{12}$  станів/см<sup>2</sup>, то при розробці альтернативних діелектриків необхідно враховувати цю характеристику.

### 3.3. Виготовлення матеріалів

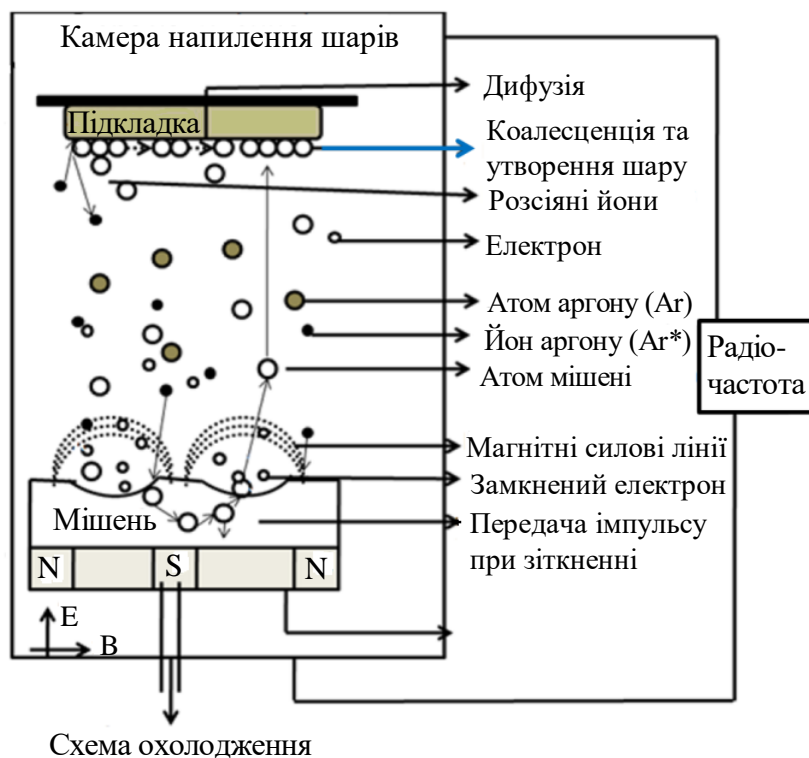
#### 3.3.1. Метод магнетронного напилення

Метод магнетронного напилення є досить простим поряд із термічним осадженням та лазерним випаровуванням. Він був розроблений для виготовлення тонких плівок, товщину, структуру та хімічний склад яких можна регулювати шляхом зміни часу, температури та атмосфери напилення, а також складом вихідної мішені.



**Рис. 3.1.** Багатокатодна установка магнетронного напилення AJA ORION. Напилення шарів відбувається в конфігурації «знизу-вгору» на підкладку, що обертається, з рахунок чого досягається однорідність шарів за товщиною та хімічним складом

У магнетронних системах напilenня матеріалу відбувається за рахунок бомбардування поверхні мішені йонами робочого газу (як правило, аргону), які утворюються в плазмі аномального тліючого розряду. Зовнішній вигляд установки магнетронного напilenня та принцип її дії показаний на рис. 3.1 та 3.2 відповідно. Основними елементами системи є катод (мішень), анод і магнітна система. Силкові лінії замикаються між полюсами магнітної системи. Поверхня мішені, розміщена між місцями входу та виходу силових ліній магнітного поля, інтенсивно розпилюється і має вигляд замкнутої доріжки, геометрія якої визначається формою полюсів магнітної системи.



**Рис. 3.2.** Принцип магнетронного напilenня шарів з однієї мішені

При поданні високочастотної напруги між мішенню (негативний потенціал) та анодом (позитивний або нульовий потенціал) виникає неоднорідне електричне поле та збуджується аномальний тліючий розряд. Наявність замкнутого магнітного поля поблизу поверхні мішені, що розпилюється, дозволяє локалізувати плазму розряду безпосередньо поблизу мішені. Емітовані з катода під дією йонного бомбардування електрони захоплюються магнітним полем, їм надається складний циклоїдальний рух по замкнених траєкторіях поблизу поверхні мішені. Електрони виявляються ніби у пастці, створеній, з одного боку, магнітним полем, яке повертає електрони на катод, а з другого боку, – поверхнею мішені, яка відштовхує електрони. Електрони циклюють у цій пастці до того часу, поки не відбудеться кілька йонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, в результаті яких електрон втратить отриману від електричного поля енергію. Таким чином, більша частина енергії електрона, перш ніж він потрапить на анод, використовується на йонізацію та збудження, що значно збільшує ефектив-

ність процесу йонізації та призводить до збільшення концентрації додатних йонів поблизу поверхні мішені. Це, в свою чергу, зумовлює збільшення інтенсивності йонного бомбардування мішені та значне зростання швидкості розпилення. До інших переваг даного методу можна віднести гомогенність напиленого шару, контрольованість параметрів напилення.

При створенні шарів, що містять напівпровідникові кристаліти, одержання останніх досягається при термічній обробці, тоді як розміри та розподіл кристалітів контролюються хімічним складом вихідних шарів та режимами відпалів.

Нижче наведені результати дослідження шарів  $\text{HfO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легованих кремнієм та германієм, одержані авторами. Для можливості використання різних методів дослідження зразки були виготовлені на кремнієвій та кварцовій підкладках. При цьому напилення на обидві підкладки проводилось одночасно, що надавало можливість контролювати зразки різними взаємодоповнюючими методами. Наприклад, дослідження спектрів ІЧ-поглинання здійснювались на шарах, напилених на кремнієву пластину, тоді як спектри КРС вимірювались на зразках, напилених на кварцовій підкладці. Остання дозволяє виключити внесок фону кремнію, що в більшості випадків перешкоджає спостереженню за утворенням та зміною кремнієвих кластерів.

### 3.3.2. Зразки на основі оксиду гафнію

Усі досліджені зразки були виготовлені методом магнетронного напилення на підкладку кремнію або кварцу. Для можливості отримання коректної інформації щодо еволюції структурних та оптичних параметрів шарів напилення проводились одночасно на обидва типи підкладок. Безпосередньо перед напиленням шарів усі підкладки піддавалися процедурі очищення, яка передбачала ультразвукову очистку протягом 20 хв у дистильованій воді та етанолу ванну з подальшою сушкою в потоці азоту.

Шари  $\text{Si-HfO}_2$  або  $\text{Ge-HfO}_2$  були одержані при розпиленні мішені  $\text{HfO}_2$  (99,9 %), поверхня якої була вкрита каліброваними дисками  $\text{Si}$  (99,9 %) або  $\text{Ge}$  (99,9 %), варіація кількості яких дозволяла змінювати вміст надлишкового кремнію або германію в межах від 0 до 40 ат. %. Плівки наносились при температурі 100 °C в плазмі чистого аргону, при густині потужності  $RFP = 0,74 \text{ Вт/см}^2$ , що відповідало швидкості напилення  $r = 4,1 \text{ нм/хв}$ ; час напилення вибирався таким, щоб одержати необхідну товщину шару. Крім легованих шарів  $\text{HfO}_2$ , було виготовлено зразки нелегованого оксиду гафнію при розпиленні подібної мішені  $\text{HfO}_2$  (99,9 %) за згаданих вище умов.

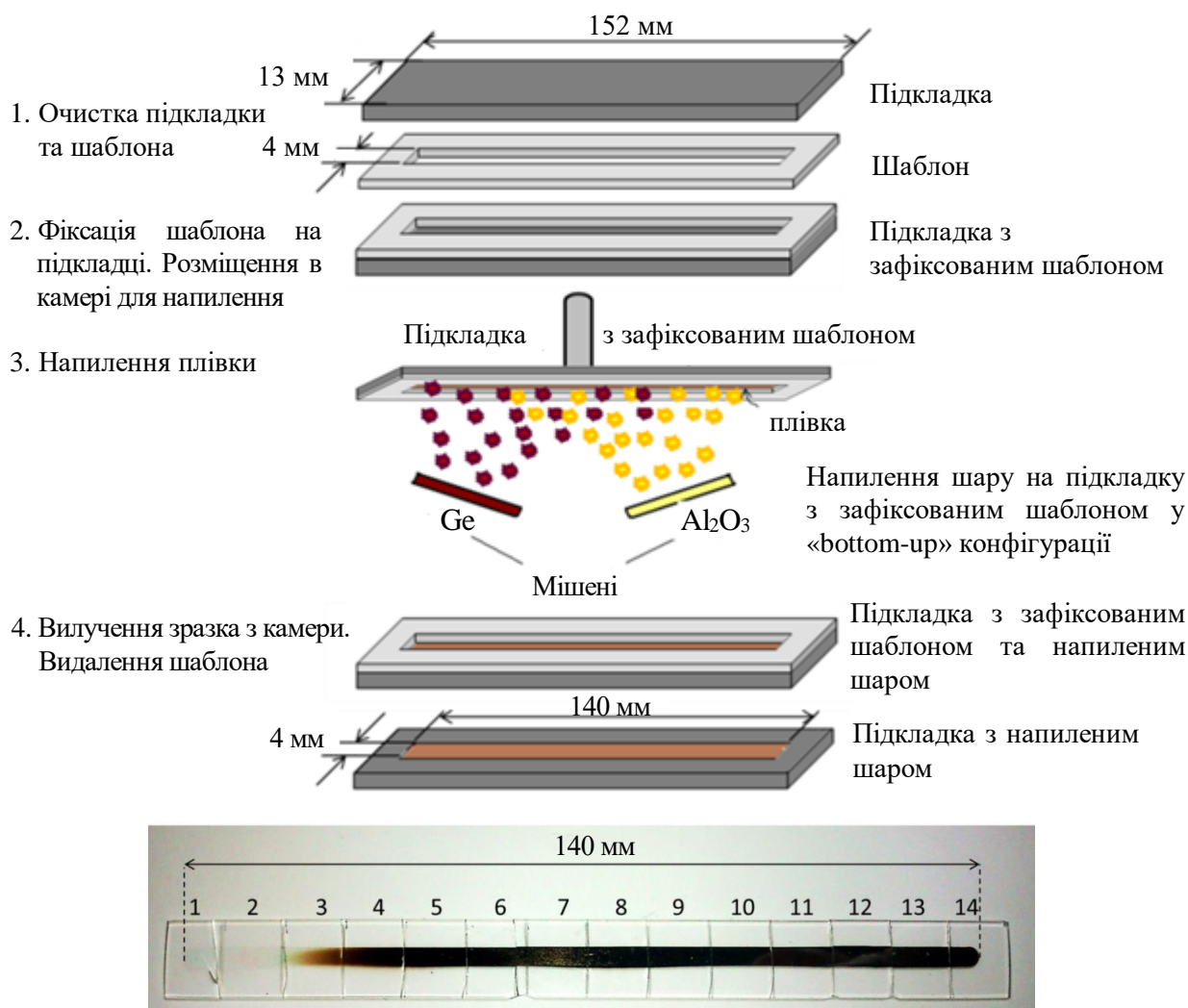
Після нанесення шарів кожна підкладка була поділена на зразки розмірами  $1 \times 1 \text{ см}^2$ . Термічна обробка зразків проводились у стандартній печі в потоці азоту при температурі  $T_A = 400 - 1100 \text{ °C}$  та часі  $t_A = 1 - 60 \text{ хв}$ .

Характеристики шарів  $\text{Si-HfO}_2$  та  $\text{HfO}_2$  порівнювались властивостями шарів  $\text{Si-SiO}_2$  та  $\text{SiO}_2$ , одержаних раніше [6] та відпалених за тих же умов, що і зразки на основі оксиду гафнію. Цей експеримент дозволив провести порівняння властивостей кластерів кремнію, розташованих у матриці  $\text{HfO}_2$  або  $\text{SiO}_2$ , та виявити смуги ФЛ, що відповідають за випромінювання кластерів кремнію в матриці оксиду гафнію.

### 3.3.3. Зразки на основі оксиду алюмінію

Як зазначалося вище, при створенні шарів, що містять напівпровідникові кристаліти, одержання останніх досягається при термічній обробці, тоді як розміри та розподіл кристалітів контролюються хімічним складом вихідних шарів та режимами відпалів.

Шари Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були напилені з двох, віддалених одна від одної, мішеней (чистого Si і чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в аргонівій плазмі на довгу кварцову підкладку за кімнатної температури (рис. 3.3). Використання довгої підкладки дозволило варіювати вміст кремнію по довжині шару протягом одного процесу напилення при фіксованих потужностях, прикладених до мішеней. Напилення шарів Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилось при густині потужності, прикладеної до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Si мішеней, відповідно  $RFP = 0,98$  та  $0,49$  Вт/см<sup>2</sup>. Крім Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зразків, були виготовлені шари чистого Si і чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при тих самих умовах з використанням лише однієї мішені. Час напилення становив 250 хвилин для кожної процедури напилення.



**Рис. 3.3.** Схематичне зображення процесу напилення шарів з двох мішеней на нерухому довгу підкладку та вигляд одержаного шару, напиленого на довгу кварцову підкладку та поділеного на окремі зразки

Шари Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> були одержані за таким саме методом. Напилення проводилось також з двох просторово розділених мішеней Ge та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (діаметром 5 см кожна) на довгу кварцову підкладку довжиною 15 см (рис. 3.3). Відстань від мішеней до підкладки становила 13 см. Розпилення проводилося, як правило, в атмосфері аргону при тиску 1,1 Па протягом 250 хв. Густина потужності, прикладеної до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Ge мішеней, складала 0,98 та 0,49 Вт/см<sup>2</sup> відповідно. Температура підкладки становила 15 °С.

Довжина і ширина шару в обох випадках були приблизно 3 і 140 мм за рахунок використання шаблону [31]. Слід зазначити, що товщина довгого шару змінюється вздовж нього. При цьому максимальне значення товщини шару відповідає його середині. Це визначається взаємним розміщенням мішеней і пояснюється тим, що під час розпилення сумарний внесок потоків від окремих мішеней в середній частині шару є максимальним.

Для оцінки концентрації надлишкового кремнію (або германію) у шарі використовувалося значення його об'ємної концентрації. Для її визначення проводилося напилення шару чистого кремнію (або германію за тих же умов). Значення вмісту надлишкового германію [Ge] для кожної ділянки шару визначалось як відношення товщини шару чистого германію та композитного шару. Вміст германію вздовж довгого шару змінювався в межах [Ge] = 5 – 98 ат. %. Вміст надлишкового кремнію визначався таким саме способом та варіювався вздовж шару в межах від 0 до 70 ат. %.

Термічні обробки таких довгих шарів дають можливість досліджувати одночасне утворення кристалітів у шарах з різним хімічним складом. Для формування Si-нк у матриці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> застосовувались два режими відпалу: звичайний відпал (CA) у стандартній печі при 1150 °С протягом 30 хв в потоці азоту та швидкий термічний відпал (RTA) при 1050 °С протягом 1 хв на повітрі або в атмосфері азоту.

Для формування Ge-нк у матриці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовувались два режими відпалу в атмосфері азоту: звичайний відпал (CA) в стандартній печі при 550 °С протягом 40 хв та швидкий термічний відпал (RTA) при 600 – 800 °С протягом 1 – 15 хв.

Для того, щоб спростити дослідження властивостей шарів після відпалу були розрізані на зразки розмірами 1×1 см<sup>2</sup> (далі позначені як зразки). Властивості цих шарів також порівнювалися з властивостями шарів Si-SiO<sub>2</sub>, одержаних раніше таким методом [13].

### **3.3.4. Методи досліджень**

#### **3.3.4.1. Спектроскопія інфрачервоного поглинання**

Цей різновид молекулярної оптичної спектроскопії базується на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ-діапазоні на частотах, що збігаються з деякими власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки, які можуть полягати у зміні довжин зв'язків (валентні коливання,  $\nu$ ) або кутів між зв'язками (деформаційні коливання,  $\delta$ ). Валентні коливання можуть бути

симетричними і асиметричними. Деформаційні коливання поділяються на ножичні, маятникові, віялові і крутильні (рис. 3.4). Коливання, які полягають в одночасній зміні декількох довжин зв'язків або валентних кутів, називаються скелетними.

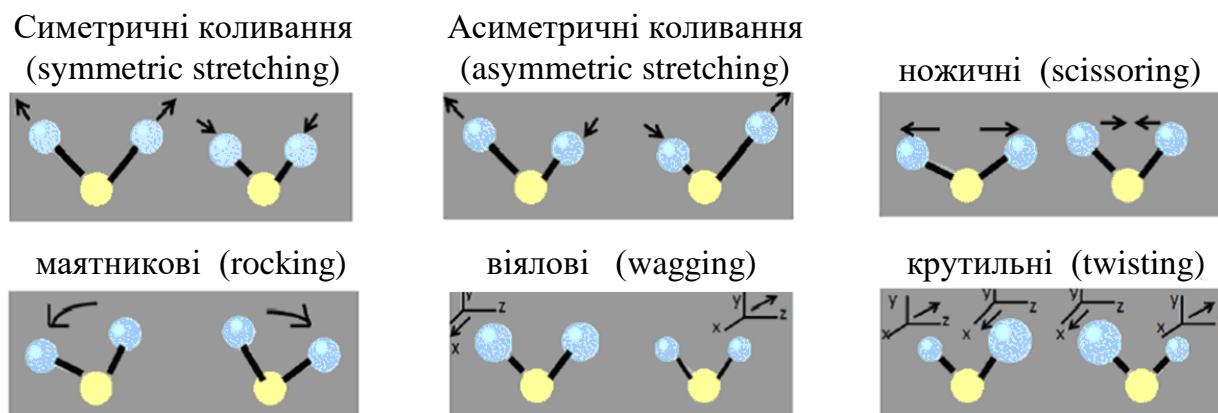


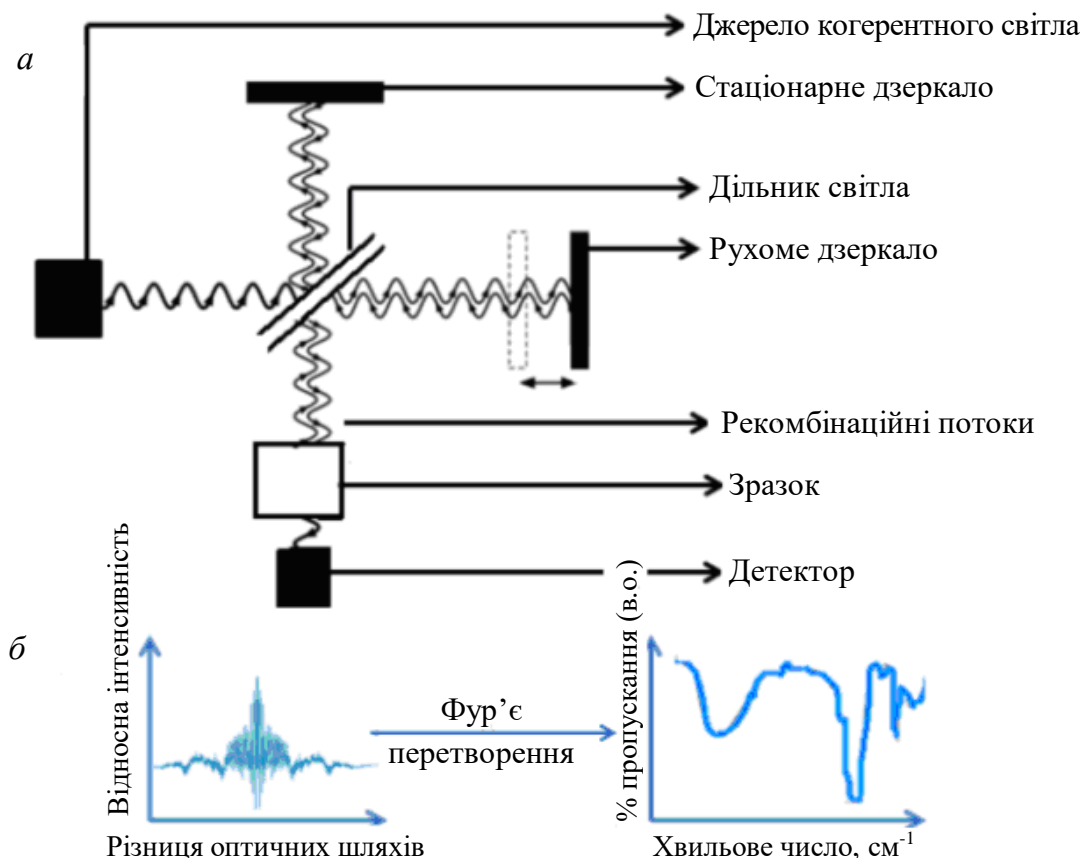
Рис. 3.4. Види коливальних рухів молекул

На основі ІЧ-спектрів можна проводити якісний та кількісний аналіз речовини та отримувати спектри речовини в усіх її агрегатних станах. Крім цього, ІЧ-спектроскопія застосовується для виявлення і оцінки фаз, вміст яких в матеріалі перевищує 1 – 5 ат. %, на основі співставлення одержаних спектрів з відомими табличними даними для відповідних стехіометричних сполук.

Вимірювання ІЧ-спектрів у даній роботі проводилось в діапазоні  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$  з роздільною здатністю  $1 \text{ см}^{-1}$  за допомогою спектрометра Thermo Nicolet Nexus 750 за кімнатної температури. Цей спектрометр оснащений двома джерелами світла: He-Ne лазером (633 нм), який використовують для налагодження, та вольфрамовою лампою, що генерує світло в області 2,5 – 25 мкм, яке безпосередньо взаємодіє із зразком, розташованим в інтерферометрі Майкельсона. Переміщення одного з дзеркал інтерферометра змінює оптичний шлях, що відображається в спектрі як залежність інтенсивності пропускання від оптичного шляху (в м). Її Фур'є перетворення надає спектр інфрачервоного поглинання (або пропускання) в області просторових частот (в  $\text{см}^{-1}$ ). Після розташування зразка в камері, її закривають та продувають безперервно азотом. Принцип вимірювання спектра подано на рис. 3.5. Обробка одержаного ІЧ-спектра передбачає вирахування вкладу підкладки і атмосфери камери, а саме  $\text{CO}_2$  та  $\text{H}_2\text{O}$ , а також кремнієвої підкладки.

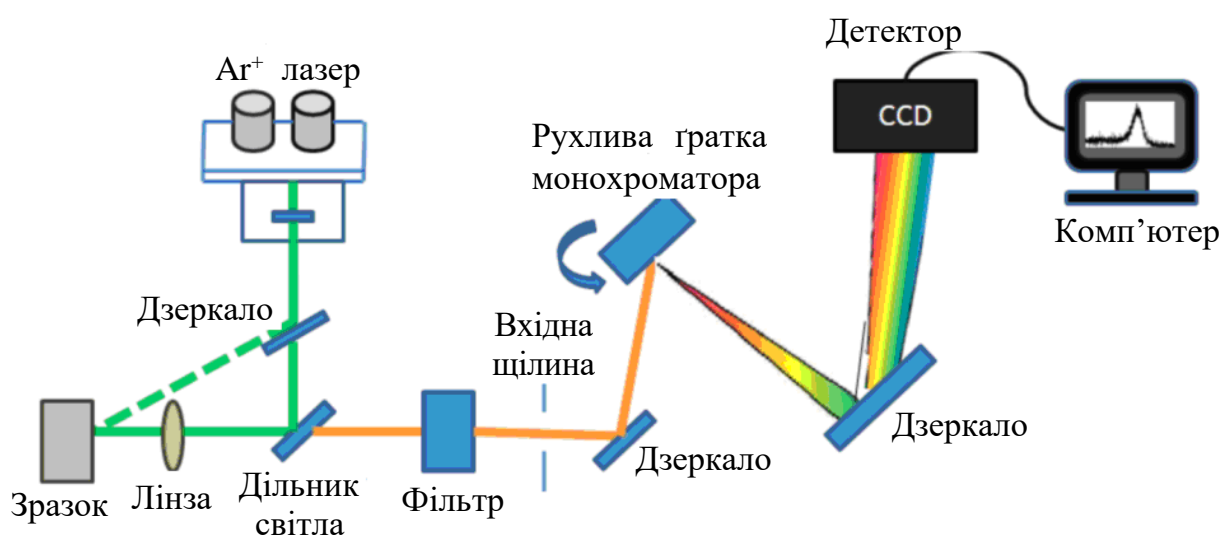
### 3.3.4.2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) є ефективним методом хімічного аналізу, вивчення складу і будови речовин внаслідок обміну енергією між фотоном і речовиною. Завдяки аналізу спектрів КРС можна одержати інформацію стосовно розмірів утворених кристалів, напруг, які можуть виникати при відпалах, а також типу матриці (аморфна чи кристалічна).



**Рис. 3.5.** Схематичне зображення принципу вимірювання спектрів ІЧ-поглинання

Установка для вимірювання спектрів КРС, як правило, складається з чотирьох основних компонентів: джерела збудження (лазер), системи освітлення зразків та світловбираючої оптики, спектрофотометра, детектора (фотодіодна лінійка, ПЗС або ФЕУ). Принципову схему спектрометра комбінаційного розсіювання представлено на рис. 3.6.



**Рис. 3.6.** Схематичне зображення вимірювання спектрів КРС

Досліджуваний зразок опромінюється лазерним променем. Розсіяне світло збирається лінзою і направляється через фільтр, який видаляє

компоненту розсіяного світла, що відповідає частоті лазерного променя. Тільки КРС сигнал буде проходити через фільтр. Рухома ґратка забезпечує моніторинг світла розсіювання в широкому спектральному діапазоні, а його детектування здійснюється за допомогою ПЗС камери.

Вимірювання спектрів КРС у даній роботі проводилось за допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000, оснащеного аргонним лазером. Довжина хвилі збудження була 488 або 532 нм, а густина потужності лазерного світла складала  $0,14 \text{ мВт/см}^2$  для запобігання лазерного нагріву зразків. Спектральна роздільна здатність спектрометра була не менше, ніж  $0,15 \text{ см}^{-1}$ . Зазначимо, що для уникнення конкуренції між ТО-фононом об'ємного кремнію ( $521 \text{ см}^{-1}$ ) та сигналом від кластерів кремнію ( $505 - 520 \text{ см}^{-1}$  в залежності від їх розмірів), шари, леговані кремнієм, були напилені також на кварцову підкладку. В деяких випадках застосування цього приладу дозволяє вивчати не тільки мікроструктуру зразків, а також їх люмінесцентні властивості.

### **3.3.4.3. Просвітлювальна електронна мікроскопія**

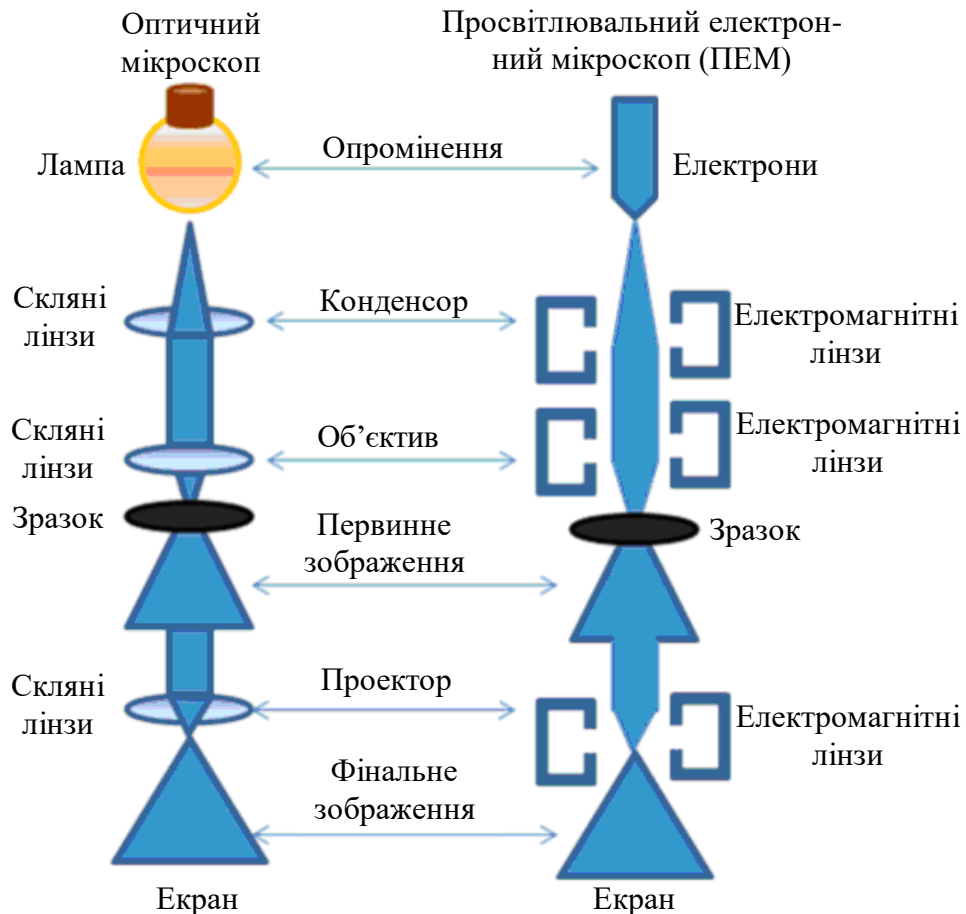
Метод просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ) дозволяє одержати інформацію щодо мікроструктури зразків з високою роздільною здатністю. Принцип роботи такого електронного мікроскопа є схожим на принцип роботи оптичного мікроскопа, з тією різницею, що замість фотонів в ньому використовуються електрони (рис. 3.7).

ПЕМ використовує електромагнітні лінзи для фокусування електронів. Електронний пучок при проходженні через зразок взаємодіє з речовиною. Залежно від густини матеріалу, частина електронів розсіюється, а інші досягають флуоресцентного екрана в нижній частині мікроскопа та реєструються ПЗС камерою для аналізу. При цьому можна одержати як зображення зразка (режим зображення), так і пов'язану з ним дифракційну картину (режим дифракції), а також інформацію про орієнтацію підкладки під час спостереження. Режим зображення дозволяє одержати зображення як у «світлому полі» при проходженні електронів через зразок, так і у «темному» полі, коли використовується режим дифракції. В даній роботі проводився аналіз зображень, одержаних у «світлому полі». Поперечний переріз зразків був приготовлений за стандартною методикою травлення йонами  $\text{Ar}^+$  до товщини, що відповідає електронній прозорості. Моніторинг зразків проводився за допомогою ПЕМ з високою роздільною здатністю FEI Tecnai ( $E = 200 \text{ кеВ}$ ), оснащений автоемісійним джерелом електронів з корекцією сферичної аберації.

### **3.3.4.4. Спектральна еліпсометрія**

Відомо, що метод спектральної еліпсометрії є швидким, чутливим і неруйнівним методом для дослідження характеристик тонких плівок [5, 32]. Він не вимагає ніяких спеціальних умов і може бути легко інтегрованим у напівпровідникову технологію. Спектральні залежності еліпсометричних

кутів ( $\Psi$  і  $\Delta$ ) визначаються з основного рівняння еліпсометрії:  $\overline{r_p} / \overline{r_s} = \tan \Psi \exp i \Delta$ , де  $\overline{r_p}$  та  $\overline{r_s}$  – комплексні коефіцієнти відбивання для паралельної та перпендикулярної поляризації світла відповідно (рис. 3.8). Ці залежності  $\Psi$  і  $\Delta$  можуть бути апроксимовані за допомогою відповідних методів моделювання, щоб одержати товщину плівки і оптичні постійні (показник заломлення  $n$  і коефіцієнт екстинкції  $k$ , з якого можна оцінити коефіцієнт поглинання,  $\alpha$  [33, 34].



**Рис. 3.7.** Схематичне зображення оптичного (ліворуч) та просвітлювального електронного (праворуч) мікроскопів

Для вивчення хімічного складу плівок, їх показника заломлення і товщини були проведені дослідження шарів методом спектральної еліпсометрії за допомогою Jobin Yvon-еліпсометра (UVISEL), де довжина хвилі падаючого світла змінювалася в діапазоні 1,5 – 4,5 еВ, а кут падіння складав 66,3°. Підгонка експериментальних даних проводилась з використанням програмного забезпечення DeltaPsi2 [35], що дозволило отримати інформацію про варіацію показника заломлення і товщини по всій довжині плівки.

Щоб проаналізувати дані еліпсометрії, був обраний закон дисперсії на основі моделі Forouhi-Bloomer (FBM), розроблений для аморфних напівпровідників та діелектриків [33], та використана вдосконалена параметризація [34]. Аналіз проведено за формулами дисперсії для  $n$  і  $k$ :

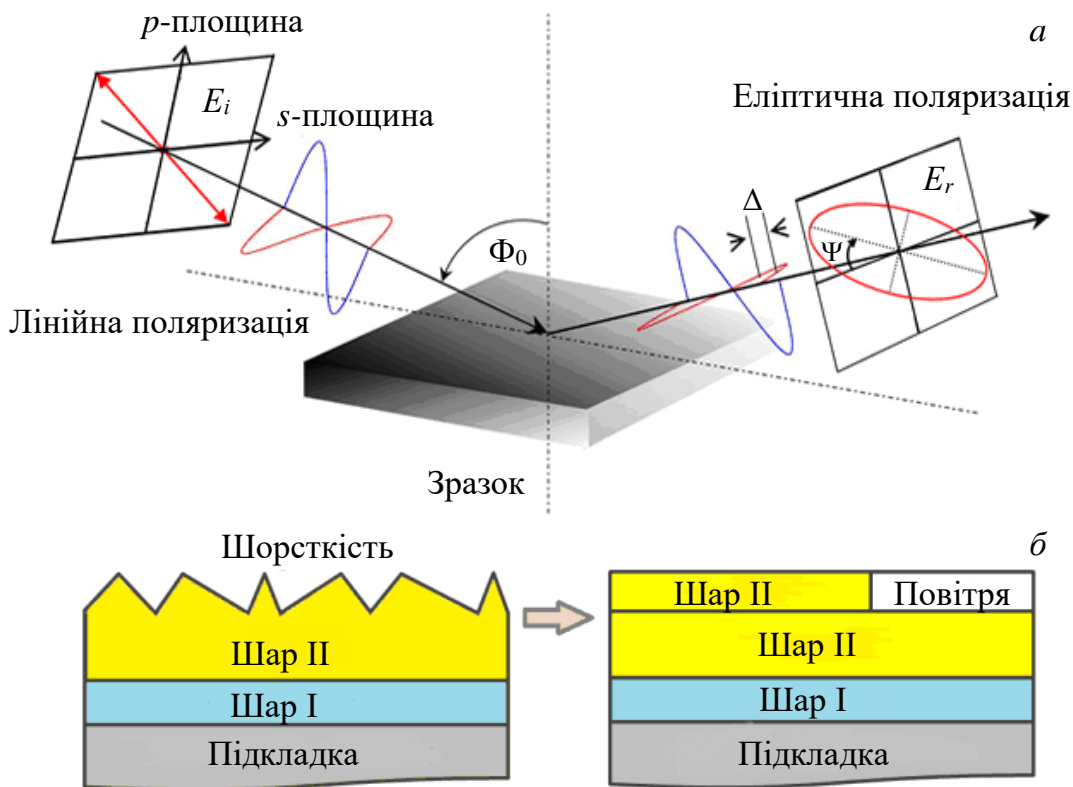
$$n(\omega) = n_\infty + \frac{B_i(\omega - \omega_i) + C}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma_i^2},$$

$$k(\omega) = \begin{cases} \frac{f_i(\omega - \omega_g)^2}{(\omega - \omega_i)^2 + \Gamma_i^2}, & \omega > \omega_g, \\ 0, & \omega \leq \omega_g, \end{cases} \quad (3.4)$$

де  $B_i = f_i(\Gamma_i^2 - (\omega_i - \omega_g)^2)/\Gamma_i$ ;  $C = 2f_i\Gamma_i(\omega_i - \omega_g)$ ;  $n_\infty$  – високочастотний показник заломлення;  $f_i$  – сила осцилятора;  $\Gamma_j$  – параметр підгонки;  $\omega_i$  та  $\omega_g$  – частоти вільних осциляторів. Дві залежності

$$I_s = I \sin 2\Psi \sin \Delta, \quad I_c = I \sin 2\Psi \cos \Delta,$$

де  $I = \frac{E_0}{4}(|r_p|^2 + |r_s|^2)$ ;  $E_0$  – амплітуди електричного поля падаючого світла, підганялися. Шорсткість поверхні плівки враховувалася як суміш матеріалу плівки та повітря (рис. 3.8, б).

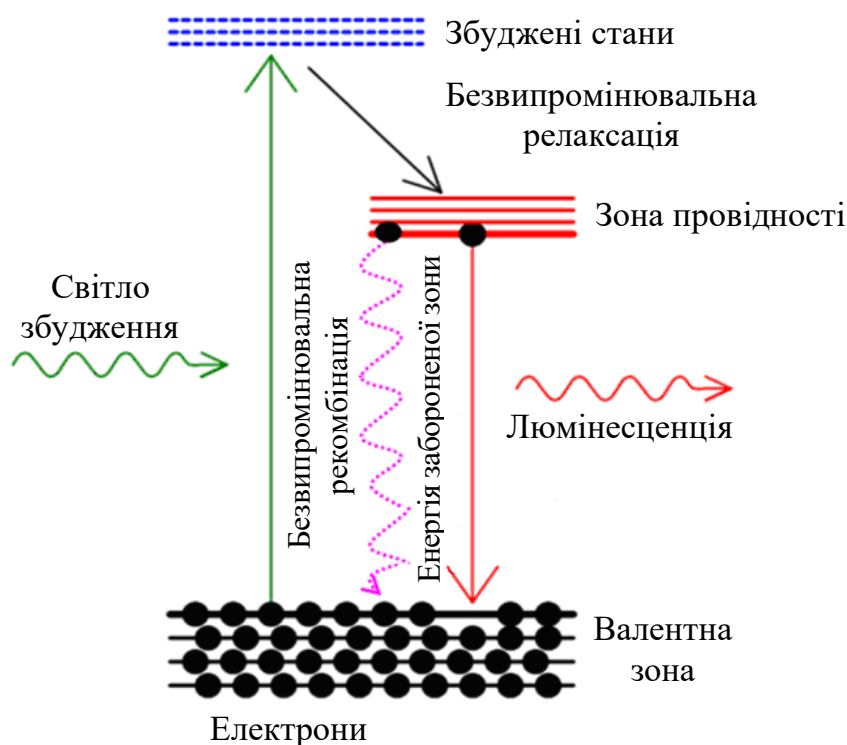


**Рис. 3.8.** а) Схематичне представлення принципу еліпсометрії:  $\Phi_0$  – кут падіння;  $\Psi$  – відносна зміна амплітуди коливань;  $\Delta$  – відносна зміна фази;  $s$ - і  $p$ -площини перпендикулярної та паралельної поляризації світла відповідно; б) схематичне зображення двошарової структури та її моделі, що використовується для аналізу спектрів

### 3.3.4.5. Фотолюмінесценція: принципи та обладнання

Метод фотолюмінесценції є також неруйнівним методом досліджень, який надає інформацію про електронну структуру матеріалів. При поглинанні

ні світла збудження, енергія якого перевищує ширину забороненої зони, електрони матеріалу отримують надлишок енергії та переводяться із валентної зони в зону провідності. Релаксація носіїв із збудженого стану до дна зони провідності відбувається шляхом розміну одержаної електроном енергії на фонони матеріалу. Повернення електронів до їх основного стану в валентній зоні може відбуватися як внаслідок випромінювальної рекомбінації, так і без випромінювання світла. Схематичне зображення процесу фотолюмінесценції наведено на рис. 3.9, який ілюструє процеси, згадані вище.

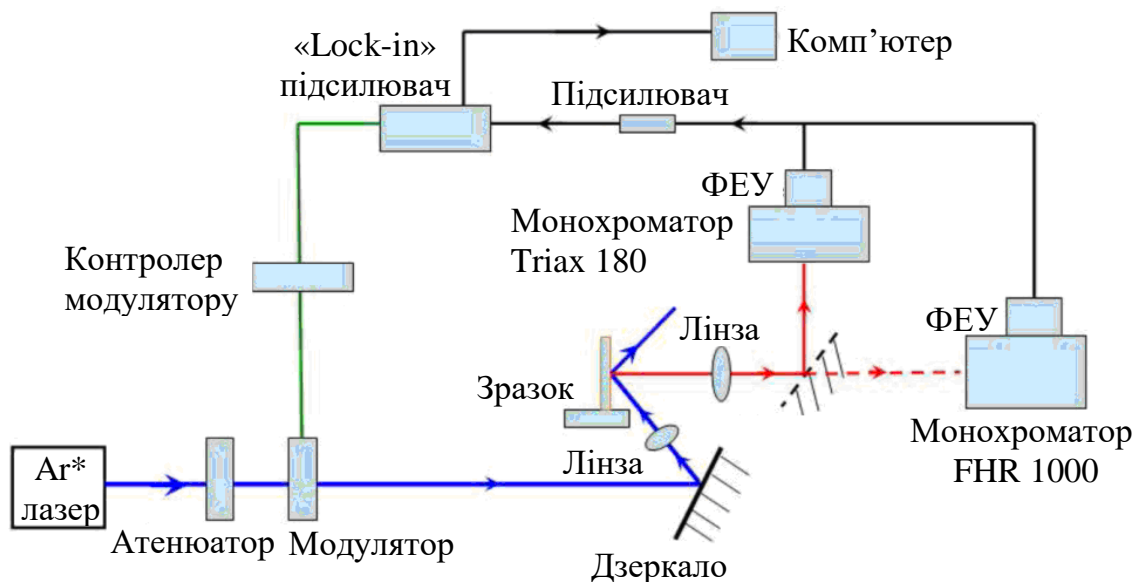


**Рис. 3.9.** Схематичне зображення процесу фотолюмінесценції

Випромінювальні переходи в напівпровідниках можуть відбуватися через локалізовані рівні та дефектні стани, що знаходяться у забороненій зоні. В цьому випадку аналіз спектрів ФЛ в залежності від енергії світла збудження та температури вимірювання надає можливість розрізнити різні канали рекомбінації та одержати інформації щодо природи центрів випромінювання.

У даному дослідженні вимірювання спектрів ФЛ проводилось за допомогою двох установок (перша Horiba Jobin-Yvon T-64000, див. опис у п. 3.3.4.2). Принципову схему другої установки подано на рис. 3.10. Для збудження спектрів ФЛ використовувалось випромінювання аргонного лазера (з довжиною хвилі 476, 488 та 532 нм). Світло люмінесценції реєструвалось фотопомножувачем R5108 (Hamamatsu), розміщеного на вихідній щілині монохроматора TRIAX 180 або FHR 1000 (Horiba Jobin Yvon). Модулювання світла збудження або люмінесценції (на частоті 73 Гц) було необхідним для реєстрації спектрів за допомогою підсилувача Lock-in, принцип роботи якого заснований на порівнянні опорного сигналу та сигналу люмінесценції. Реєстрація спектрів в електронному форматі здійснювалась завдяки LABVIEW інтерфейсу.

Потужність лазерного променя на поверхні зразків вибиралася таким чином, щоб опромінення не призводило до нагріву. В експерименті потік фотонів складав  $10^{19}$  фотонів/с. Даний метод досліджень дозволив одержати інформацію щодо випромінювальних властивостей зразків та відстежити їх еволюцію за різних термічних відпалів, з'ясувати природу центрів люмінесценції та механізмів збудження і випромінювання світла. Вимірювання спектрів проводилось при 80 та 300 К.



*Рис. 3.10.* Схематичне зображення установки для вимірювання спектрів фотолюмінесценції

### 3.3.4.6. Метод дифракції рентгенівських променів

Цей метод дозволяє визначати кристалічну структуру речовини, що включає просторову групу елементарної комірки, її розміри і форму, а також визначити групу симетрії кристала. За допомогою методу можна вивчати не тільки кристалічні, але й аморфні матеріали, а також відстежити трансформацію структурних характеристик при послідовних обробках.

Дослідження методом рентгенівської дифракції (XRD) було проведено з використанням дифрактометра Philips X'Pert-MRD з  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінюванням ( $\lambda = 0,15418$  нм) в  $\omega$ - $2\theta$ -геометрії. Утворення кластерів кремнію або германію, а також їх кристалізація та кристалізація матриці були визначені на основі порівняння одержаних дифрактограм з відомими табличними даними для об'ємних матеріалів.

## 3.4. Вплив термічних обробок на структурні та оптичні властивості шарів $\text{Al}_2\text{O}_3$ , збагачених кремнієм

### 3.4.1. Визначення хімічного складу шарів методом спектральної еліпсометрії

Як зазначено у п. 3.3.4.4., метод спектральної еліпсометрії є швидким,

чутливим і неруйнівним методом для дослідження характеристик тонких плівок. На основі аналізу експериментальних даних було одержано спектральні залежності показників заломлення для вихідних шарів, вирощених з використанням тільки однієї мішені (шари чистого Si або Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) і шарів, напилених з двох мішеней (збагачені Si шари Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (рис. 3.11, а).

Видно, що значення  $n$ , отримані для шарів чистого Si і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, узгоджуються з даними робіт [33, 36, 37]. Це означає, що підхід, заснований на магнетронному напиленні, дозволяє осадження матеріалів з стехіометрією, що відповідає стехіометрії вихідної мішені.

Дисперсійні криві, що відповідають шарам Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, розташовані між кривими, що належать чистому Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і аморфному Si. Вони демонструють поступовий перехід до залежності для аморфного кремнію із зростанням вмісту Si (рис. 3.11). Це означає, що шар Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може розглядатися скоріше як суміш Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Si (або SiO<sub>x</sub> з  $x < 1$ ), ніж суміш Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з SiO<sub>2</sub>. Усі вихідні шари були аморфними, що підтверджують спектри комбінаційного розсіювання і дані рентгенівської дифракції (див. далі). Таким чином, надалі ми будемо розглядати шари Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, збагачені Si, як ефективне середовище, чий макроскопічні властивості визначаються відносним внеском Si і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тобто як Si<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>.

Щоб встановити залежність показника заломлення  $n$  від  $x$ , використано наближення ефективного середовища Бруггемана на основі підходу, описаного у роботі [38]. У цьому випадку зміна діелектричної проникності (тобто показника заломлення) визначається наступними двома рівняннями:

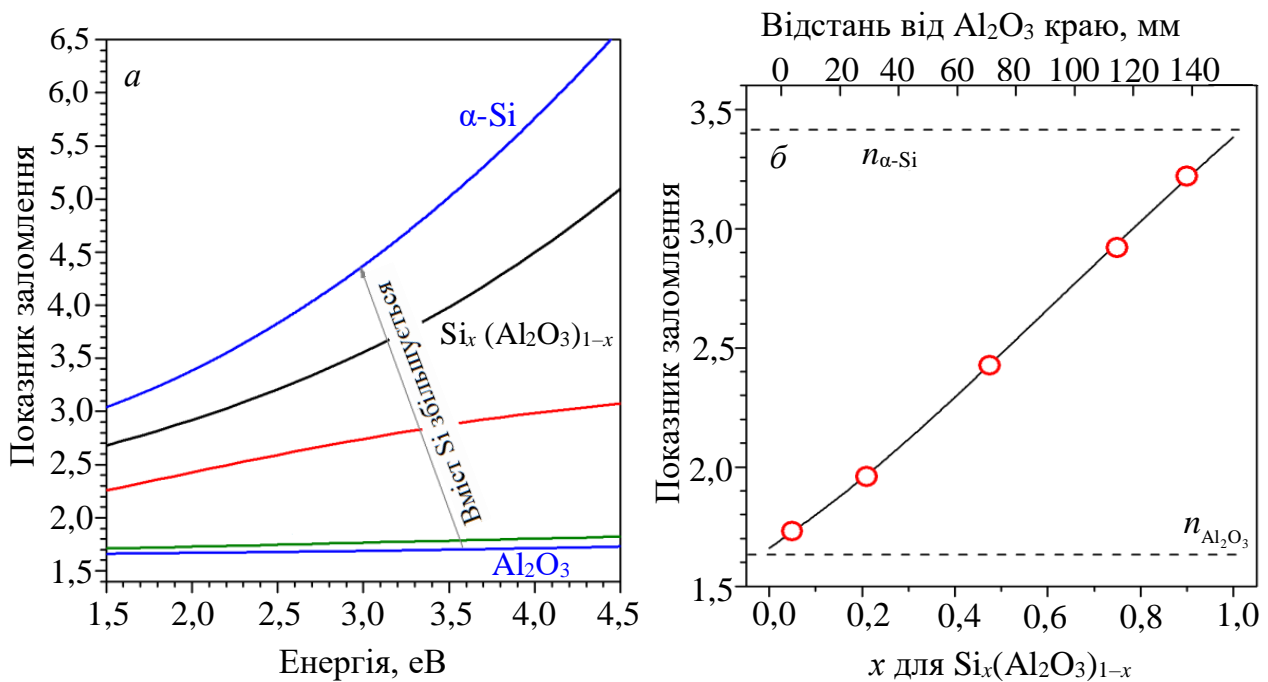
$$\sum_i v_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon}{\varepsilon_i + 2\varepsilon} = 0, \quad (3.5)$$

та

$$\sum_i v_i = 1, \quad (3.6)$$

де  $\varepsilon_i$  і  $v_i$  – відповідно комплексна оптична діелектрична функція і об'ємна частка  $i$ -ої складової;  $v$  – ефективна діелектрична функція, що відповідає вимірній величині для шару. Результати цього моделювання представлені для  $n$ , визначеного для 2,0 еВ (рис. 3.11, б). Точки на цій залежності відповідають експериментальним значенням  $n$  (рис. 3.11, а). Такий підхід дозволяє грубо оцінити зміну  $x$  по довжині плівки (рис. 3.11, б).

З урахуванням рівнянь (3.5) і (3.6) та значень показників заломлення (рис. 3.11, а), було встановлено, що відносна частка Si фази збільшується від  $x \approx 0,05$  ( $n = 1,73 \pm 0,01$ ) до  $x \approx 0,92$  ( $n = 3,22 \pm 0,01$ ) при віддалені від Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> краю (рис. 3.11, б). Слід зазначити, що при  $x > 0,7$  шари Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можна розглядати як Si, збагачений Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ніж як оксид алюмінію, збагачений Si. У зв'язку з цим, далі будуть аналізуватися тільки зразки з  $x < 0,7$ . Слід також зазначити, що товщина шару Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> поступово збільшується від близько 660 нм (з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> краю) до близько 1280 нм (Si край). Ці результати були підтверджені за допомогою профілометра DekTak 3030.



**Рис. 3.11.** а) Зміна показника заломлення для чистих шарів Si і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також шарів Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$  з різним вмістом Si; б) моделювання залежності показника заломлення  $n$  на 2,0 еВ від вмісту кремнію ( $x$ ) у шарах Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (суцільна лінія). Символи «о» – експериментальні значення  $n$ , які використовувались для оцінювання значень  $x$

### 3.4.2. Дослідження структурних характеристик шарів

#### 3.4.2.1. Спектри комбінаційного розсіювання світла

Оскільки із спектрів комбінаційного розсіювання можна отримати важливу інформацію про структуру аморфного/нанокристалічного кремнію [39, 40], ми досліджували ці спектри у вихідних і відпалених шарах в залежності від  $x$ .

Відомо, що для аморфного Si ( $\alpha$ -Si) всі моди поперечних акустичних (ТА), поздовжніх акустичних (ЛА), поздовжніх оптичних (ЛО) і поперечних оптичних (ТО) фононів є активними через відсутність трансляційної інваріантності. У цьому випадку спектр КРС  $\alpha$ -Si є мірою щільності коливальних станів, які суттєво модифіковані невеликими змінами ближнього порядку [39]. Було показано, що напівширина ( $\Gamma_{\text{ТО}}$ ), положення піка ТО моди ( $\omega_{\text{ТО}}$ ) і співвідношення інтенсивностей ТО ( $I_{\text{ТО}}$ ) і ТА ( $I_{\text{ТА}}$ ) мод ( $I_{\text{ТА}} / I_{\text{ТО}}$ ) залежать майже лінійно від зміни середнього кута  $\Delta\Theta$  в  $\alpha$ -Si [40]:

$$\Gamma_{\text{ТО}/2} = 3\Delta\Theta + 7,5; \quad (3.7)$$

$$\omega_{\text{ТО}} = -2,5\Delta\Theta + 505,5; \quad (3.8)$$

$$I_{\text{ТА}/\text{ТО}} = 0,0078\Delta\Theta + 0,0606. \quad (3.9)$$

Спектри КРС були отримані для плівок з  $x \geq 0,38$ , в той час як для менших значень  $x$  сигнал не був зареєстрований внаслідок прозорості шару. Як показано на рис. 3.12, спектри КРС першого порядку складаються з двох

окремих широких смуг  $140 - 160 \text{ см}^{-1}$  і  $460 - 470 \text{ см}^{-1}$  (криві 1, 2). Ці спектри характерні для аморфного кремнію і можуть бути описані як перекриття чотирьох смуг, пов'язаних з акустичними і оптичними Si фононними модами: поперечних і поздовжніх акустичних фононів (TA і LA), а також поздовжніх і поперечних оптичних мод (LO і TO). Розкладання спектра для зразка з  $x = 0,45$  (рис. 3.12, а, крива 2) показує, що положення піка TO моди зміщується в бік менших хвильових чисел ( $\omega_{\text{TO}} \approx 460 \text{ см}^{-1}$ ) у порівнянні з положенням піка TO-фонона, що спостерігається в спектрах КРС «релаксованого»  $\alpha\text{-Si}$  ( $\omega_{\text{TO}} \approx 480 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3.12, крива 2).

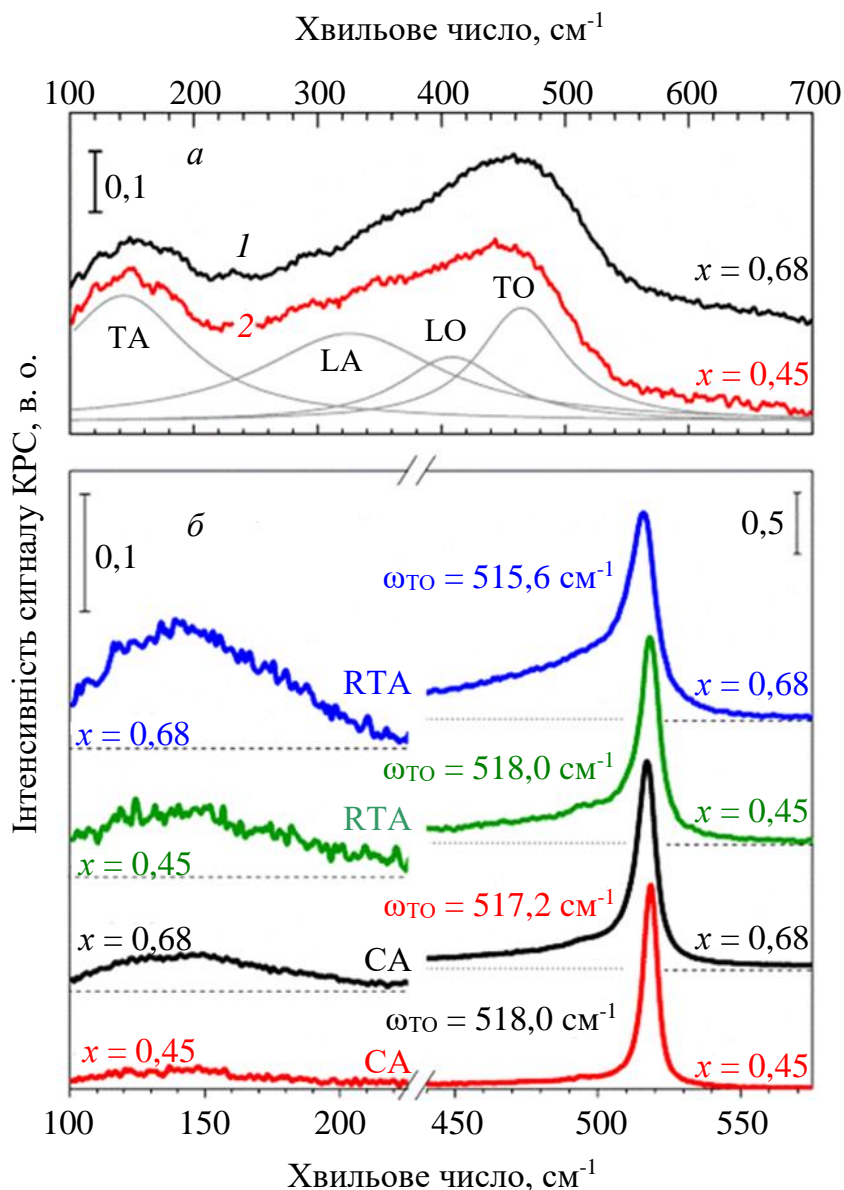
Цей зсув  $\omega_{\text{TO}}$  означає, що мікроструктура  $\alpha\text{-Si}$  у наших зразках є «нерелаксованою» внаслідок присутності точкових дефектів (що викликає спотворення  $\Delta\Theta$ ) або напруг розтягу [39, 40]. На підставі рівнянь (3.7) та (3.8), було встановлено, що значення  $\Delta\Theta$  становить  $\Delta\Theta \approx 20^\circ$  (для  $x = 0,45$ ) і  $\Delta\Theta \approx 18^\circ$  (для  $x = 0,68$ ), що значно перевищує значення  $\Delta\Theta$ , отримані для «релаксованого»  $\alpha\text{-Si}$  (близько  $\Delta\Theta = 7 - 11^\circ$  [39, 40]). Це свідчить про значне спотворення ближнього порядку Si-фази у зразках, що може бути наслідком численних точкових дефектів або невеликого розміру кластерів  $\alpha\text{-Si}$ . Однак, значення  $\Delta\Theta$ , отримані з рівняння (3.9), є значно вищими:  $\Delta\Theta \approx 70^\circ$  ( $x = 0,45$ ) і  $\Delta\Theta \approx 63^\circ$  ( $x = 0,68$ ) відповідно. Це можна пояснити значним спотворенням середнього порядку, що може бути обумовлено внеском пружних деформацій [39, 40]. У нашому випадку це – деформації розтягу, оскільки  $\omega_{\text{TO}}$  зміщується в бік менших хвильових чисел.

Наявність сигналу від  $\alpha\text{-Si}$  у спектрах КРС вихідних шарів з  $x \geq 0,38$  свідчить про формування аморфних кластерів кремнію в процесі напилення шару. Крім того, при  $x < 0,42$  інтенсивність сигналу КРС істотно знижується; значення  $\Gamma_{\text{TO}}$  і  $I_{\text{TA}}/I_{\text{TO}}$  збільшуються, а  $\omega_{\text{TO}}$  зміщується в сторону менших хвильових чисел. Це свідчить про збільшення спотворення і може бути викликане зменшенням розмірів і кількості аморфних кластерів.

Після будь-якого відпалу (RTA або SA) спостерігається поява вузького високоенергетичного піка, що свідчить про утворення Si-нк. Для обох типів відпалу положення піка ( $\omega_{\text{TO-nc-Si}}$ ) злегка зміщується в бік більших хвильових чисел зі зменшенням  $x$  (рис. 3.12, б), а саме  $\omega_{\text{TO-nc-Si}} = 517,3 - 518,6 \text{ см}^{-1}$  для зразків, відпалених в SA режимі, і  $\omega_{\text{TO-nc-Si}} = 513,6 - 516,0 \text{ см}^{-1}$  для зразків після RTA-відпалу. Водночас, для зразків з однаковими значеннями  $x$  положення піка комбінаційного розсіювання визначається умовами відпалу: збільшення його температури і тривалості призводить до його зсуву в бік більших хвильових чисел (близько  $5 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3.12, крива 4). Така залежність  $\omega_{\text{TO-nc-Si}}$  від  $x$  (рис. 3.12, б) суперечить очікуваній поведінці смуги КРС у випадку квантово-розмірного ефекту, тому що при зменшенні  $x$  розміри Si-нк повинні зменшуватися, демонструючи зміщення піка в бік менших хвильових чисел [41].

Як видно з рис. 3.12, б, крім піка, пов'язаного з Si-нк, у спектрах присутні особливості в діапазонах  $100 - 180$  і  $420 - 480 \text{ см}^{-1}$ . Це означає, що всі відпалені зразки містять фазу аморфного кремнію, кількість якої зростає

із збільшенням  $x$ . Це може пояснити зсув положення піка комбінаційного розсіювання в бік низьких хвильових чисел для більш високих значень  $x$ , що знаходиться у відповідності до зменшення інтенсивності ТА фону аморфного кремнію ( $\omega_{\text{TA-}\alpha\text{-Si}} = 150 \text{ см}^{-1}$ ).



**Рис. 3.12.** а) Спектри комбінаційного розсіювання вихідних шарів  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  з  $x = 0,68$  (1) і  $x = 0,45$  (2). Там же наведено розклад кривої 2 на чотири фононні смуги. б) зміна спектрів комбінаційного розсіювання після RTA і СА відпалу одних і тих же зразків. Всі експериментальні спектри зміщені по вертикалі.

Варто відзначити, що значення  $\omega_{\text{TO-nc-Si}}$  для нанокристалітів кремнію, сформованих у сапфірі при  $700 - 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , спостерігається в діапазоні  $520 - 525 \text{ в см}^{-1}$  [20] і є зміщеним до більших частот по відношенню до власного піка кристалічного кремнію. Це свідчить про те, що Si-нк у сапфірі знаходяться під впливом напруг стискування [20]. На відміну від цього, в наших зразках  $\omega_{\text{TO-nc-Si}}$  зсувається в бік менших хвильових чисел (нижче  $519 \text{ см}^{-1}$ ). Цей «червоний» зсув може бути викликаний квантово-розмірним

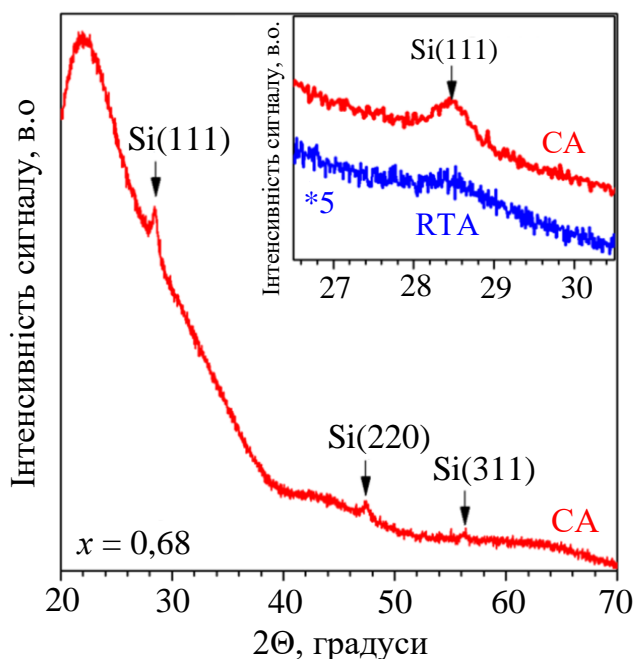
ефектом, або напругами розтягу між шаром і кварцовою підкладкою. На основі даних рентгенівської дифракції, отриманих для цих зразків (див. нижче), ми можемо приписати цей зсув  $\omega_{TO}$  напругам між шаром і підкладкою, що узгоджується з даними КРС для вихідних шарів. Слід зазначити, що найбільш вірогідним поясненням меншого зсуву  $\omega_{TO-nc-Si}$  після СА-обробки в порівнянні зі зсувом після RTA-відпалу є релаксація напруг розтягу внаслідок більш тривалого часу і більш високої температури при СА-обробці.

Представлені результати показують, що значення  $\omega_{TO}$  для відпалених зразків не дозволяє правильно оцінити зміну розмірів Si-нк внаслідок механічних напруг і наявності аморфної фази Si. Тому було проведено додаткове дослідження структурних властивостей зразків за допомогою методу рентгенівської дифракції.

### 3.4.2.2. Рентгенівська дифракція

Інформація про розміри Si-нк була отримана з дослідження зразків з  $x \geq 0,5$  методом рентгенівської дифракції. Рис. 3.13 показує рентгенограми зразка з  $x = 0,68$  після СА-відпалу, де кілька піків відповідають дифракції від кристалографічних площин Si при  $2\Theta = 28,4^\circ$  (111),  $2\Theta = 47,3^\circ$  (220) і  $2\Theta = 56,2^\circ$  (311). Інтенсивність піків рентгенівської дифракції зменшується із зменшенням  $x$  і для  $x < 0,5$  вони не виявляються.

У рентгенограмах зразків після RTA-відпалу були присутні ті ж самі піки, пов'язані з Si, але їх ширина була більшою (рис. 3.13, вставка). Істотного впливу на рентгенограми атмосфери RTA-обробки (повітря чи азот) не спостерігалось. Ніяких дифракційних піків від кристалічного  $Al_2O_3$  не було виявлено, що свідчить про те, що Si кристаліти вбудовані в аморфну матрицю.



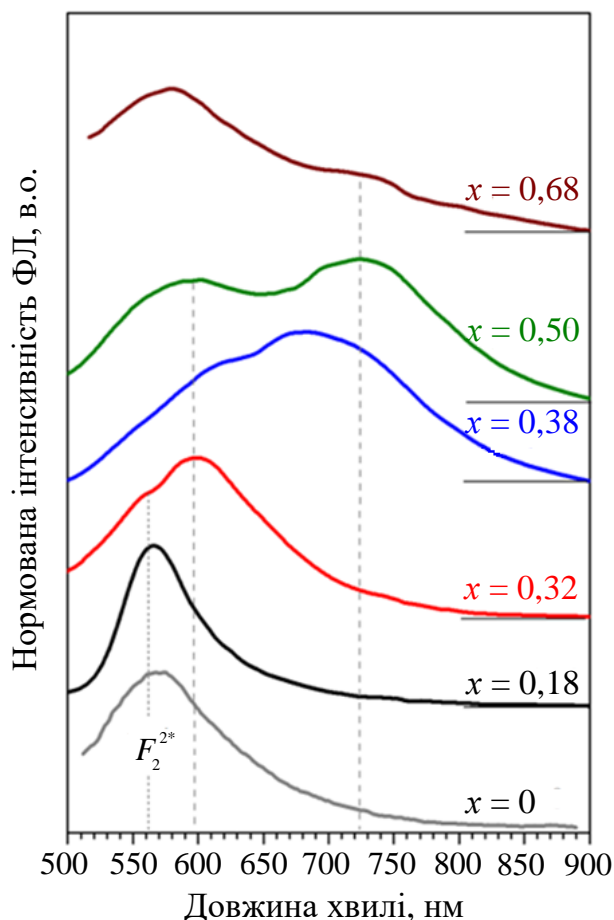
**Рис. 3.13.** Рентгенограма зразка з  $x = 0,68$  після СА-відпалу. На вставці показаний Si пік (111) для зразків з  $x = 0,68$  після СА і RTA обробок

За допомогою формули Шеррера було оцінено середній розмір кристалітів  $\langle d_{Si} \rangle$  і виявлено, що при  $x = 0,5 - 0,68$  розміри Si-нк практично не залежать від  $x$ , але залежать від умов обробки. Оцінка показала, що для СА-зразків  $\langle d_{Si} \rangle \approx 14$  нм і для РТА-зразків  $\langle d_{Si} \rangle \approx 5$  нм. Однак, це не виключає існування більш дрібних кристалітів у зразках.

Порівняння даних рентгенівської дифракції (рис. 3.13) і спектрів комбінаційного розсіювання (рис. 3.12) для одних і тих же відпалених зразків показало, що «червоний» зсув ТО Si фононів у спектрах КРС (до  $513 \text{ cm}^{-1}$ ) спостерігається для нанокристалів кремнію з  $\langle d_{Si} \rangle \approx 14$  нм, коли квантово-розмірний ефект відсутній. Це дозволяє зробити висновок, що саме напруги розтягу між шаром і підкладкою впливають на положення фононного піка в спектрах КРС (рис. 3.12).

### 3.4.3. Люмінесцентні властивості зразків

У спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) вихідних зразків з  $x = 0,5 - 0,18$  присутній лише пік при  $\sim 560$  нм (рис. 3.14), який також спостерігається в чистому шарі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3.14, крива для  $x = 0$ ) і може бути приписаний  $F_2^{2*}$  центрам в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [42]. Однак, після СА- або РТА-відпалів з'являється видима ФЛ у більш широкому спектральному діапазоні.



**Рис. 3.14.** Спектри ФЛ зразків з різними значеннями  $x$  після СА-відпалу. Значення  $x$  вказані на кривих. Спектр для  $x = 0$  відповідає випромінюванню шару  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 3.4.3.1. ФЛ шарів, відпалених у СА-режимі

Рис. 3.14 демонструє спектри ФЛ зразків після СА-відпалу, виміряні при 300 К. Ці спектри містять дві широкі смуги ФЛ з максимумами відповідно при 575 – 600 і 700 – 750 нм. У зразках з  $x = 0,5 – 0,68$  ці смуги ФЛ добре розділені, в той час як для зразків з  $x = 0,38$  вони значно перекриваються (рис. 3.14). Для зразків з  $x = 0,18 – 0,32$  інтенсивність першої смуги ФЛ (при 575 – 600 нм) істотно перевищує інтенсивність другої смуги (при 700 – 750 нм). Проте, внесок останньої є більш вираженим для зразків з  $x = 0,38 – 0,68$ . Як показує рис. 3.14, перша смуга складається з двох компонент з максимумами при  $\sim 560$  нм і  $\sim 600$  нм, перша з яких подібна до смуги випромінювання  $F^{2+}$  центрів в  $Al_2O_3$ . Більше того, вона також присутня в інших спектрах. Водночас, ці компоненти сильно перекриваються в зразках з  $x = 0,32 – 0,68$  (рис. 3.14).

### 3.4.3.2. ФЛ після швидкого (RTA) відпалу

RTA-відпал зразків в атмосфері азоту призводить до появи слабкого випромінювання, у той час як відпал на повітрі призводить до яскравої видимої ФЛ (рис. 3.15), що знаходиться у згоді з даними роботи [22]. Широкий спектр ФЛ можна розглядати як перекриття декількох смуг ФЛ (за аналогією з випадком СА-відпалу).

Зразки з  $x = 0,5 – 0,68$  демонструють тільки один широкий пік, положення якого зміщується у довгохвильовий бік із зменшенням  $x$  (рис. 3.15). Це може бути результатом перекриття різних компонент подібно тому, що спостерігалось для СА-зразків (рис. 3.14). Крім того, в спектрі ФЛ цих зразків може також спостерігатися плече (або хвіст) у діапазоні 825 – 900 нм (рис. 3.15).

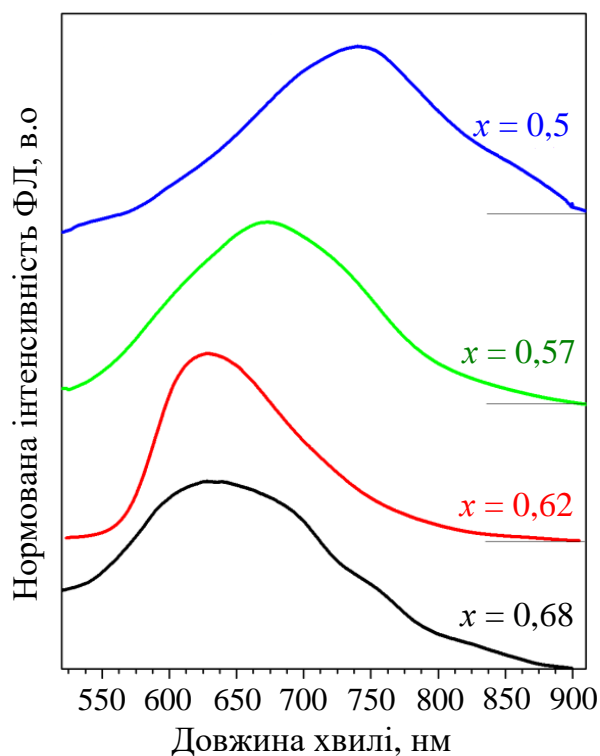


Рис. 3.15. Спектри ФЛ зразків з різними значеннями  $x$  після RTA-відпалу на повітрі

### 3.4.3.3. Температурна залежність спектрів ФЛ відпалених зразків

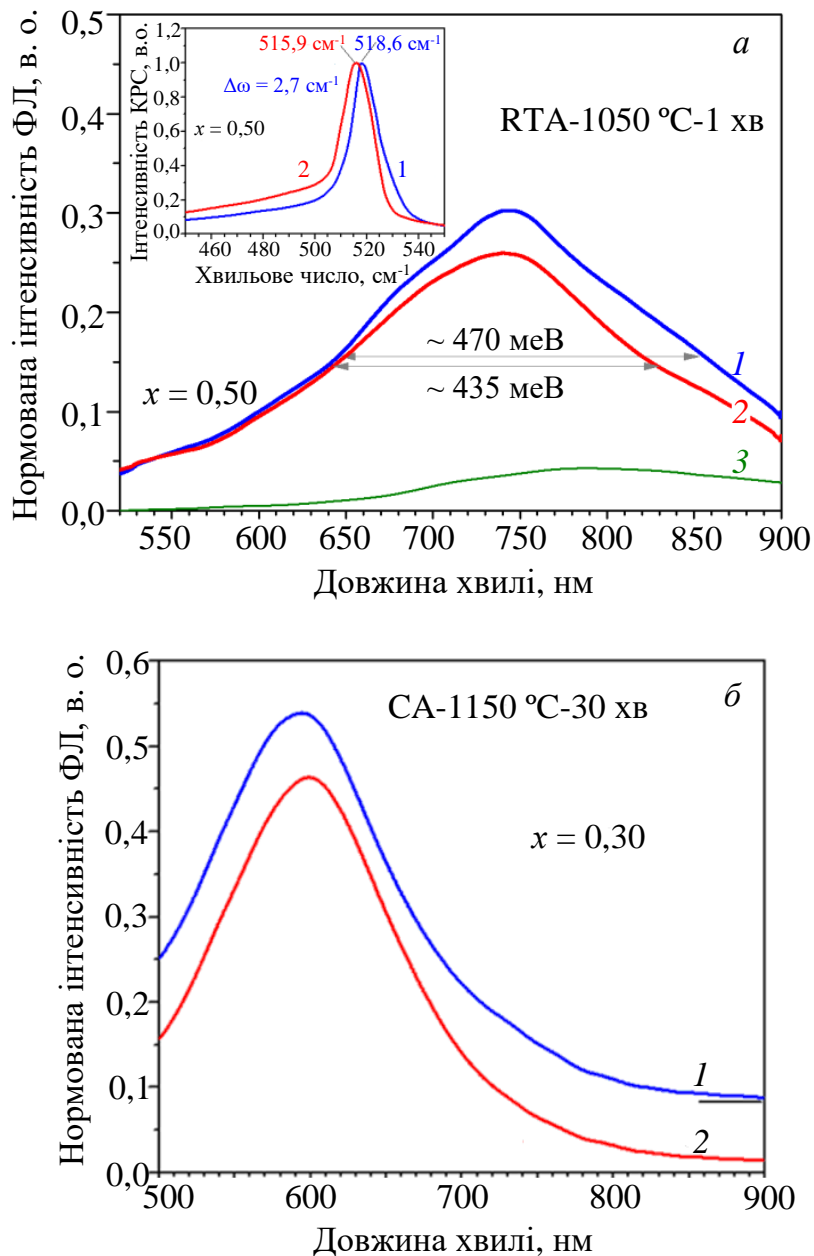
Для з'ясування природи ФЛ досліджених шарів спектри вимірювалися також при 80 К. Слід очікувати, що положення піка і інтенсивність смуг ФЛ, пов'язаних з дефектами в матрицях оксиду, не будуть змінюватися при охолодженні внаслідок того, що вони пов'язані з внутрішньо-центровими переходами в дефектах з глибокими рівнями. Дійсно, більшість дефектів оксидів демонструють таку поведінку ФЛ у діапазоні 80 – 300 К. На противагу цьому, смуга ФЛ, пов'язана з рекомбінацією екситонів в квантово-розмірних Si-нк, повинна демонструвати зсув положення піку у бік більш високих енергій (до  $\sim 41$  меВ) внаслідок збільшення забороненої зони Si [43, 44], який повинен супроводжуватися збільшенням її інтенсивності. Однак, поява напруг, а також їх знак (розтяг або стиск) призводить або до збільшення, або до зменшення цього зсуву смуги ФЛ [45].

Дослідження спектрів КРС при низькій температурі показує, що положення піка ТО-фонона Si-нк зміщується в бік більш високих енергій (близько  $2,7 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3.16, *a*, вставка). Однак, для об'ємного Si цей зсув становить близько  $4,5 \text{ см}^{-1}$  [46]. Це означає, що охолодження зразків призводить до збільшення напруг розтягу в Si-нк, що спричиняє низькоенергетичний зсув відповідного ТО-фонона на  $1,8 \text{ см}^{-1}$ . Це приховує очікуваний високоенергетичний зсув ТО-фонона від Si-нк при охолодженні. Такі напруги обумовлені різницею в коефіцієнтах теплового розширення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), Si ( $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) і  $\text{SiO}_2$  ( $(0,77 - 1,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Зокрема, при охолодженні  $\text{Al}_2\text{O}_3$  буде стискатися набагато більше, ніж  $\text{SiO}_2$ . Таким чином,  $\text{SiO}_2$  підкладка розтягуватиме шар  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і при охолодженні в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  будуть виникати додаткові напруги розтягу. У той же час матриця  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повинна стиснути Si-нк. Грунтуючись на даних КРС ми оцінили відносну деформацію в Si-нк, що з'явилася при охолодженні. Була встановлена біаксіальна деформація розтягу  $\sim 0,15 \%$ . Приймаючи до уваги результати роботи [47], можна побачити, що така деформація викликає звуження забороненої зони Si на 22 меВ. Як наслідок цього, зсув положення смуги, пов'язаної з Si-нк, повинен складати тільки  $\sim 19$  меВ. Такий зсув для широких смуг ФЛ, які спостерігаються в нашому експерименті, може бути непомітним. Тому далі буде розглядатись тільки зміна інтенсивності ФЛ.

Як можна бачити з рис. 3.16, *б*, у СА-зразках з  $x \leq 0,32$ , де в спектрах ФЛ домінує одна смуга при 575 – 600 нм, положення її максимуму і інтенсивність не залежать від температури. Таким чином, можна зробити висновок, що це випромінювання в Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$  шарах пов'язане з дефектами. Подібну смугу спостерігали в матеріалах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , збагачених Si [48, 49], а також у Si- $\text{SiO}_2$  зразках [13]. У першому випадку це випромінювання було приписано  $\text{F}^{2+}$ -центрам в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а в останньому –  $\text{E}'$  та NBOHC дефектам в  $\text{SiO}_2$ . Отже, ця смуга ФЛ може бути зумовлена дефектами, розташованим поблизу інтерфейсу Si-нк/матриця (тобто оболонки, що покриває Si-нк). Ця оболонка може складатися як з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так і з  $\text{SiO}_2$  [22, 50].

Форма смуги ФЛ з максимумом близько 700 – 750 нм і її поведінка з

температурою є більш складною. Положення піка цієї смуги також не залежить від температури і інтенсивність короткохвильового крила (500 – 650 нм) не змінюється при охолодженні (рис. 3.16, а). При цьому спостерігається розширення цієї смуги в бік більших довжин хвиль і невелике збільшення інтенсивності в максимумі. Незалежність інтенсивності короткохвильового крила подібна даним, отриманим для СА-зразків, що дозволяє приписати цю компоненту (500 – 650 нм) випромінювальній рекомбінації носіїв через дефекти в матриці.



**Рис. 3.16.** Спектри ФЛ РТА-зразків (а) і СА-зразків (б) з  $x = 0,50$  (а) і  $0,30$  (б), виміряні при 80 К (криві 1) і 300 К (криві 2). Спектри на рис. 3.16, б зсунуті по вертикалі для ясності

Оскільки цей спектр ФЛ є складним і містить декілька перекритих компонентів зі слабо вираженими особливостями, розклад спектра ФЛ на

компоненти виконати неможливо. Тому було проаналізовано різницю спектрів ФЛ, виміряних при 80 та 300 К (рис. 3.16, *a*, крива 3). Видно, що при охолодженні відбувається збільшення інтенсивності ФЛ-компоненти, що лежить в спектральному діапазоні 780 – 900 нм. Найбільш імовірною причиною цього збільшення є зростання внеску в спектр ФЛ рекомбінації носіїв в Si-нк, що узгоджується з даними роботи [13]. У той же час ФЛ-компоненту при 700 – 750 нм можна віднести до дефектів, розташованих на інтерфейсі Si-нк/матриці або в матриці, оскільки її інтенсивність практично не змінюється з температурою. Справді, невелике збільшення інтенсивності максимуму ФЛ обумовлено перекриттям з інфрачервоною компонентою, яка зростає за інтенсивністю при охолодженні.

Грунтуючись на результатах ФЛ досліджень, можна зробити висновок, що основний внесок у спектри ФЛ в наших зразках дає рекомбінація носіїв через різні дефекти. Висока концентрація дефектів на інтерфейсі і в матриці (зокрема, висока інтенсивність смуги ФЛ при 700 – 750 нм), очевидно, ускладнює спостереження екситонної рекомбінації в Si-нк.

#### **3.4.4. Порівняння структурних та оптичних властивостей збагачених кремнієм шарів $Al_2O_3$ та $SiO_2$**

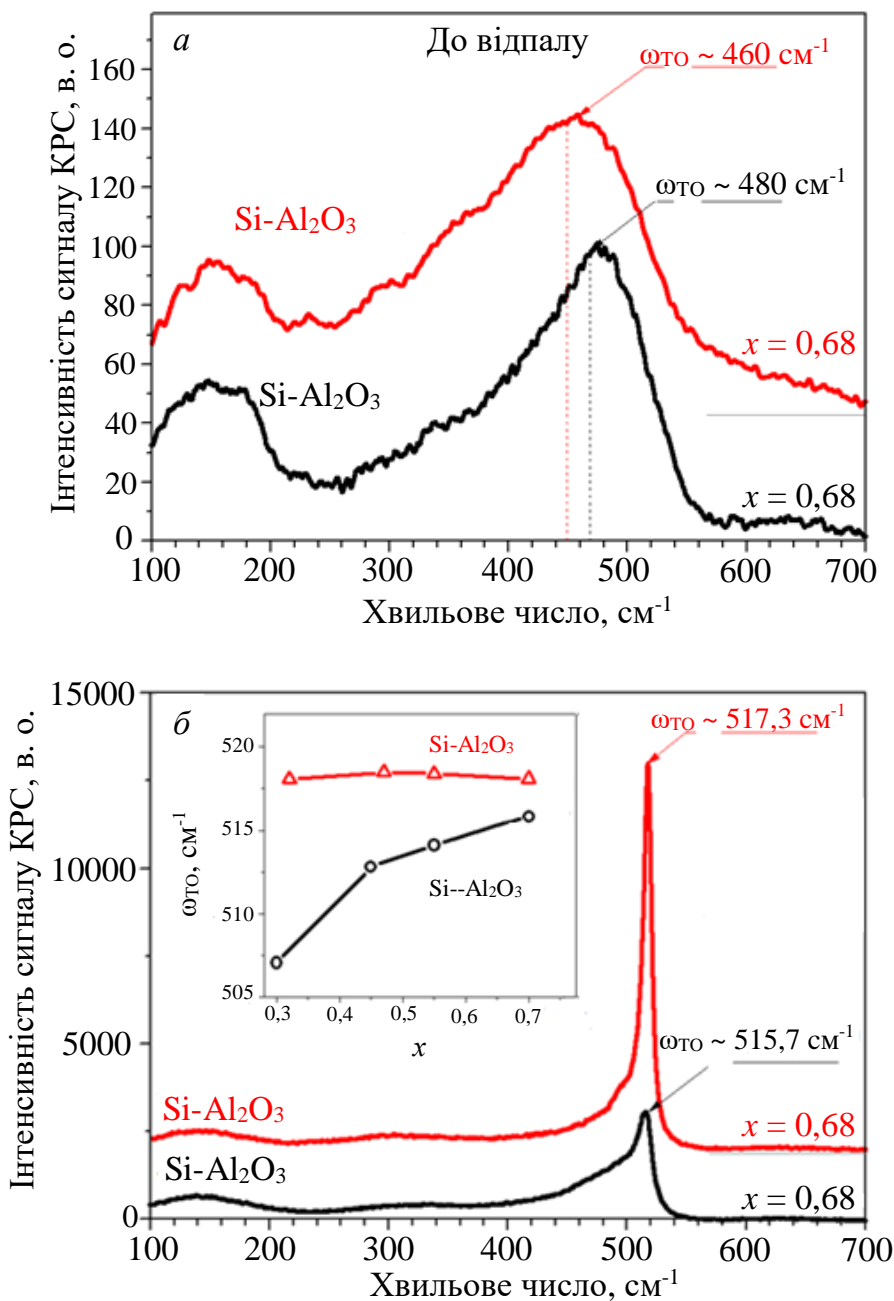
##### **3.4.4.1. Спектри комбінаційного розсіювання світла шарів**

Дослідження спектрів КРС показали, що, після напилення не лише шари  $Si_x(Al_2O_3)_{1-x}$ , але й шари  $Si_x(SiO_2)_{1-x}$  з  $x \geq 0,5$  містять фазу аморфного кремнію (рис. 3.17). Крім того, для шарів  $Si_x(Al_2O_3)_{1-x}$  спостерігався зсув положення піка поперечного оптичного (ТО) фонона до значення  $\omega_{TO-\alpha-Si} = 460 \text{ см}^{-1}$  всупереч положенню піка ( $\omega_{TO-\alpha-Si} = 480 \text{ см}^{-1}$ ) для шарів  $Si_x(SiO_2)_{1-x}$ . Це останнє значення відповідає положенню фононного піка релаксованого аморфного кремнію. Як зазначалося вище, низькочастотний зсув, що спостерігався для зразків  $Si_x(Al_2O_3)_{1-x}$ , можна приписати напруженням розтягу між плівкою і підкладкою внаслідок розбіжності між параметрами ґратки підкладки і шару. Очевидно, що цей ефект є незначним для шарів  $Si_x(SiO_2)_{1-x}$ .

Відпал при  $T_A = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $t_A = 30 \text{ хв}$  в азоті призводить до збільшення інтенсивності і звуження фононної смуги, що свідчить про формування Si-нк у зразках обох типів (рис. 3.17, *б*). При зменшенні  $x$  у шарах  $Si_x(SiO_2)_{1-x}$  відбувається зсув  $\omega_{TO-\text{nc-Si}}$  в бік менших хвильових чисел (рис. 3.17, *б*, вставка), що можна пояснити зменшенням розмірів Si-нк.

В усіх зразках  $Si_x(Al_2O_3)_{1-x}$  пік  $\omega_{TO-\text{nc-Si}}$  зміщений в бік менших хвильових чисел ( $517,3 - 518,7 \text{ см}^{-1}$ ) у порівнянні з положенням піка об'ємного Si ( $\omega_{TO-\text{bulk-Si}} = 521 \text{ см}^{-1}$ ). Але, всупереч зразкам  $Si_x(SiO_2)_{1-x}$ , для зразків  $Si_x(Al_2O_3)_{1-x}$  з  $x = 0,55 - 0,7$  при зменшенні  $x$  спостерігається лише невеликий зсув  $\omega_{TO}$  у бік більших хвильових чисел (рис. 3.17, *б*, вставка).

Слід зазначити, що у відпалених зразках поряд з кристалічною фазою була також виявлена аморфна фаза Si. Проте, для зразків з однаковими значеннями  $x$  її внесок виявився нижчим для шарів  $Si_x(Al_2O_3)_{1-x}$ , ніж для шарів  $Si_x(SiO_2)_{1-x}$ .



**Рис. 3.17.** Спектри комбінаційного розсіювання світла напиленого (а) і відпаленого (б) шарів  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  і  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  з  $x = 0,68$ . На вставці до рис. 3.17, б показано залежність положення піка комбінаційного розсіювання від  $x$  для обох типів зразків

### 3.4.4.2. Дослідження рентгенівської дифракції шарів $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ і $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$

Як зазначалося вище, для шарів  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  рентгенограми були одержані для зразків з  $x > 0,5$ . При цьому у шарах  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  він спостерігався для  $x > 0,3$  (рис. 3.18). Розміри Si-нк, вбудованих у матрицю  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оцінені за допомогою формули Шеррера, виявилися  $\sim 14$  нм для  $x > 0,5$  і не змінювалися із зміною  $x$  [51].

Як видно з рис. 3.18, Si-нк, що утворилися в матриці  $\text{SiO}_2$ , виявилися меншими, ніж у матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при однакових значеннях  $x$ . Для  $x > 0,5$  їх

середній розмір був близько 5 – 6 нм і не змінювався зі зростанням  $x$ , у той час як для  $x$  в інтервалі  $0,3 < x < 0,5$  спостерігалось зменшення розмірів Si-нк від 5 до 2,7 нм із зменшенням  $x$ .

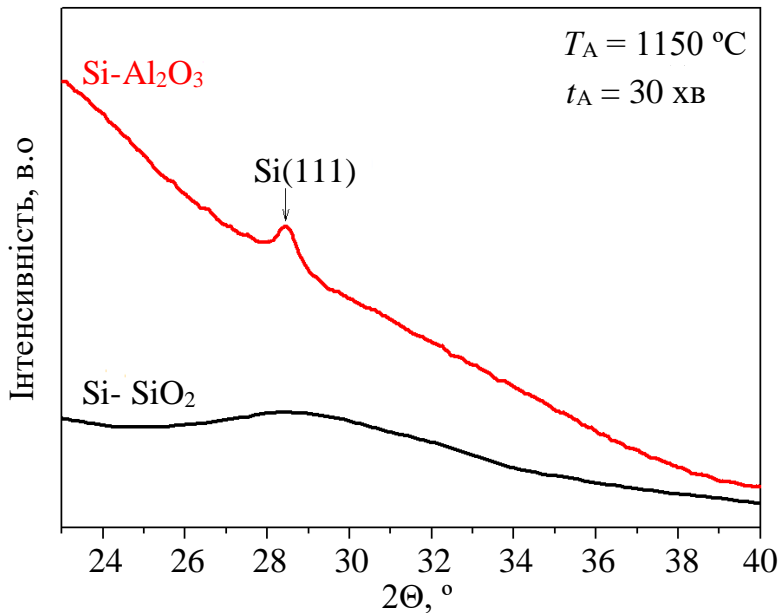


Рис. 3.18. Рентгенограми відпалених  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  і  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  шарів з  $x = 0,68$

### 3.4.4.3. Фотолюмінесценція шарів $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ і $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$

У невідпалених шарах  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  не спостерігалось будь-якого випромінювання. Однак, у шарах  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  з  $x < 0,5$  була виявлена слабка люмінесценція в жовтогарячій області спектра. Подібна смуга ФЛ спостерігалась також в чистому шарі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3.19, б) і приписувалася  $\text{F}^{2+}$  центрам [42].

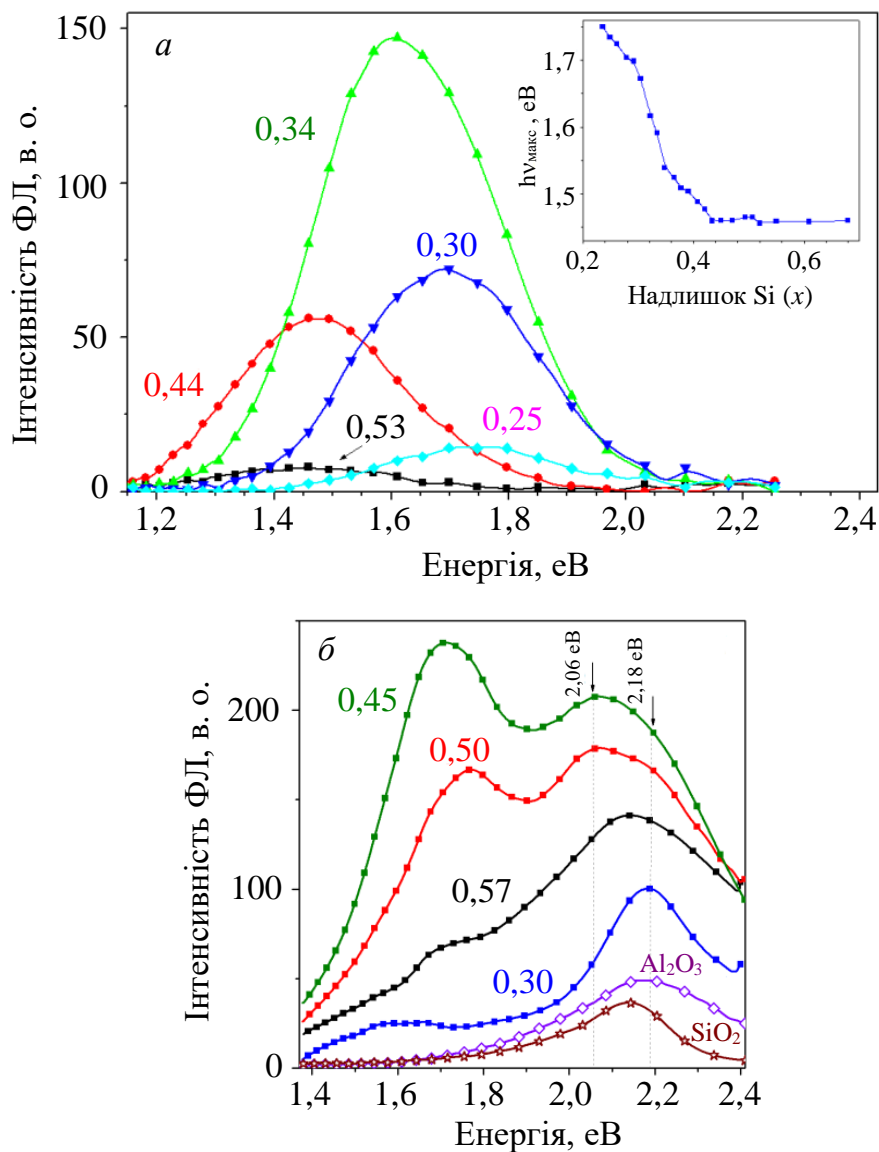
Відпал  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  шарів призводить до появи широкої смуги ФЛ в червоній – ближній інфрачервоній області спектра (рис. 3.19, а). Положення її максимуму зміщується від 1,4 до 1,8 еВ при зменшенні  $x$  від 0,45 до 0,3 і змінюється незначно при  $x > 0,5$  (рис. 3.19, а, вставка).

Як уже зазначалось, відпалені  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  шари демонструють спектр ФЛ в широкому спектральному діапазоні (рис. 3.19, б). Ці спектри містять дві широкі смуги з максимумами при 2,06 – 2,18 і 1,65 – 1,77 еВ, що супроводжуються хвостом або слабкою смугою у ближній інфрачервоній області спектра (1,55 – 1,60 еВ). Ці смуги можуть бути добре розділеними (для  $x = 0,45 - 0,5$ ) або сильно перекриватися. Перша смуга складається з двох компонент відповідно з максимумами на  $\sim 2,06$  і  $\sim 2,18$  еВ. Остання компонента чітко проявляється у зразку з  $x = 0,3$  і є подібною до ФЛ  $\text{F}^{2+}$  центрів в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При цьому обидві компоненти сильно перекриваються в зразках з  $x > 0,3$  (рис. 3.19).

### 3.4.4.4. Аналіз результатів

Дослідження структурних властивостей щойно напилених шарів  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  і  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  показали, що однією з їх особливостей є наявність

аморфної фази Si для зразків з  $x > 0,3$ . Крім того, шари  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  на відміну від шарів  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  є напруженими. Ці напруги являють собою напруги розтягу і викликані невідповідностями сталих ґратки підкладки і плівки.



**Рис. 3.19.** ФЛ спектри шарів  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  (а) і  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  (б) за кімнатної температури. Значення  $x$  вказані на кривих. Довжина хвилі збуджуючого світла 488 нм. На вставці рис. а) показано залежність максимуму смуги ФЛ ( $h\nu_{\text{макс}}$ ) від  $x$

Порівняння даних рентгенівської дифракції і комбінаційного розсіювання світла показує, що після відпалу Si-нк у шарах  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  також знаходяться під дією механічних напруг розтягу. Дійсно, положення піка TO-смуги Si-нк для зразків з  $x > 0,5$  ( $\omega_{\text{TO-нк-Si}} = 517 - 518 \text{ см}^{-1}$ ) є зсунутим у низькочастотний бік у порівнянні з положенням піка об'ємного Si ( $\omega_{\text{TO-об'ємного Si}} = 521 \text{ см}^{-1}$ ) при тому, що внесок квантоворозмірного ефекту у Si-нк є незначним ( $\langle d_{\text{Si}} \rangle \sim 14 \text{ нм}$ ).

Положення піка комбінаційного розсіювання Si-нк у  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  зразках з  $x = 0,6$  трохи зміщується у високочастотний бік зі зменшенням  $x$ , що не

може бути викликано зміною розмірів кристалітів, оскільки зменшення вмісту Si має призвести до зменшення розмірів і протилежного зсуву смуги КРС. Спостережуваний зсув, очевидно, обумовлений зниженням внеску фази аморфного кремнію, що знаходиться у відповідності до зменшення інтенсивності ТА-фонона аморфного кремнію ( $\omega_{\text{TA-}\alpha\text{-Si}} = 150 \text{ см}^{-1}$ ). Таким чином, розміри Si-нк у шарах  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  не можуть бути оцінені за даними КРС.

Інша ситуація має місце в шарах  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . Із зменшенням  $x$  відбувається зсув  $\omega_{\text{TO-nc-Si}}$  у низькочастотний бік (рис. 3.17, б, вставка). Крім того, спостерігається збільшення напівширини цієї фонної смуги. В цьому випадку розміри Si-нк, вбудованих у матрицю  $\text{SiO}_2$ , можуть бути оцінені підгонкою спектрів КРС до теоретичних кривих. На основі такого аналізу для шарів  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  було встановлено збільшення середніх розмірів Si-нк від  $\sim 2,7$  до  $6,0$  нм при зростанні  $x$  від  $0,3$  до  $0,5$ , у той час як при  $x > 0,5$  розмір Si-нк практично не змінювався. Ці результати добре узгоджуються з даними рентгенівської дифракції.

Отримані результати показали також, що для шарів з однаковими значеннями  $x$  середній розмір Si-ncs в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перевищує розмір Si-нк в  $\text{SiO}_2$ . Однією з причин цього явища може бути більш швидка дифузія Si в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ніж у двоокисі кремнію в тому випадку, коли формування Si-ncs визначається дифузією Si до Si-зародків і їх оствальдовим визріванням. Другою причиною може бути більш низька температура, необхідна для розділення фаз у шарах  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ , ніж у шарах  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . Незважаючи на різницю в розмірах Si-ncs, ці плівки мають одну спільну рису. Для зразків з  $x > 0,5$  середні розміри Si-ncs не змінюються зі зростанням  $x$ . Це може бути пов'язано з наявністю в цих шарах включень аморфного Si. У цьому випадку, одночасно з процесом поділу фаз в формування Si-нк може давати внесок кристалізація аморфних включень. Для  $x > 0,5$  цей внесок може мати вирішальне значення. Якщо ці включення є достатньо великими (що можна очікувати при високому надлишку Si), розміри кристалітів будуть визначатися температурою і часом відпалу, як це має місце у випадку кристалізації плівок аморфного Si. Дійсно, швидкий термічний відпал шарів  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  призводив до утворення більш дрібних Si-нк, але їх середній розмір також не залежав від  $x$  при  $x > 0,5$  [51].

Спектри КРС відпалених шарів показали більш високий відносний внесок аморфної фази Si в шарах  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , ніж у шарах  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ . Це може бути пов'язано з меншою температурою кристалізації аморфних кластерів кремнію в матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у порівнянні з матрицею  $\text{SiO}_2$ , що узгоджується з даними роботи [51, 52].

Отримані дані демонструють також істотну відмінність ФЛ властивостей  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  і  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  шарів. Для  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  шарів еволюція положення максимуму смуги ФЛ із зміною  $x$  корелює зі зміною середнього розміру Si-нк. Це дозволяє приписати її рекомбінації екситонів у Si-нк. Таким чином, в цих шарах рекомбінація екситонів в Si-нк є домінуючим каналом випромінювання.

Водночас у  $\text{Si}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  шарах спостерігається декілька каналів випромінювання. Як показали дослідження температурної поведінки спектрів ФЛ, положення максимумів і інтенсивності компонент ФЛ при 2,06 – 2,15 eV і 1,65 – 1,77 eV не змінюються при охолодженні [51], що дозволило приписати їх випромінювальній рекомбінації носіїв через дефекти матриці і/або інтерфейсні стани Si-нк/матриця.

При цьому внесок у спектр ФЛ хвоста в інфрачервоній області спектра або смуги при 1,55 eV зростає при охолодженні [51], що є характерно особливістю випромінювання екситонів у Si-нк. Тим не менш, його інтенсивність значно нижча за інтенсивність випромінювання дефектів оксиду на протилежність тому, що спостерігається в шарах  $\text{Si}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ . Це може бути пов'язаним з великою кількістю не випромінюючих дефектів на інтерфейсі Si-нк/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які, зокрема, можуть виникати внаслідок механічних напруг. Наявність центрів безвипромінювальної рекомбінації підтверджується даними вимірювань електронного парамагнітного резонансу, які демонструють присутність великої кількості обірваних зв'язків кремнію [52].

### 3.4.5. Дослідження властивостей шарів з вмістом кремнію до 25 ат. %

Як було показано вище, зразки Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в яких вміст кремнію не перевищував 25 ат. %, не можливо було досліджувати неруйнівними методами, такими як КРС, рентгенівська дифракція тощо. Вимірювання спектрів ФЛ показало, що в цих зразках присутні тільки смуги, що відповідають дефектам матриці. Можна також припустити, що в таких зразках відбувається формування кристалітів і одержана ФЛ відповідає випромінюванню світла через стани на інтерфейсі кристаліт/матриця. Для того, щоб це з'ясувати, такі зразки були досліджені методом просвітлюючої електронної мікроскопії.

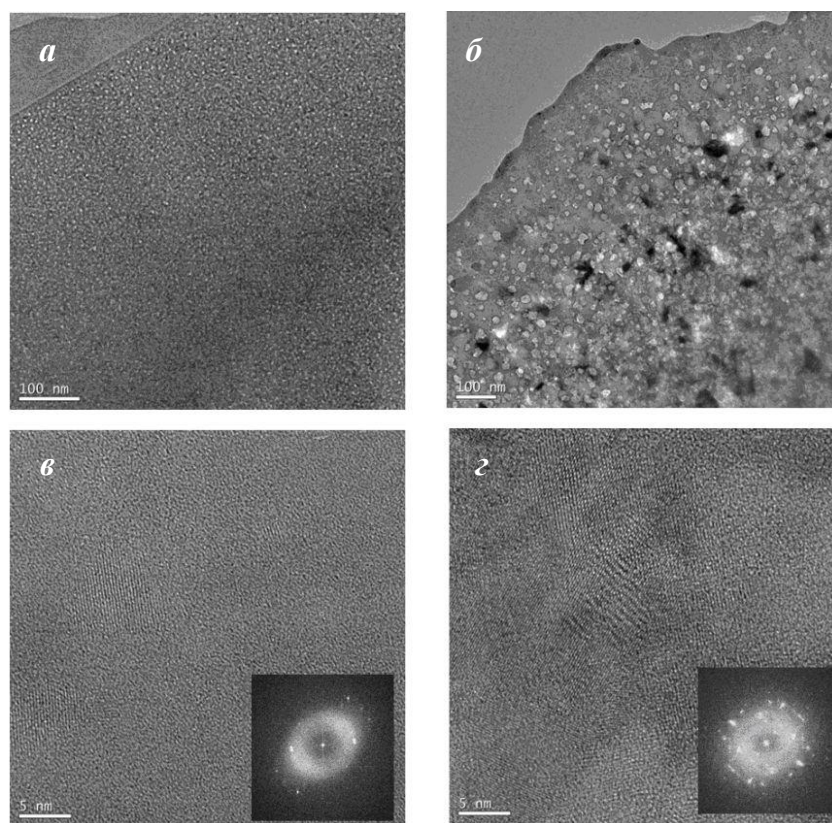
Рис. 3.20 демонструє зображення перерізів зразків, одержаних методом ПЕМ у «світлому полі» для шарів з вмістом кремнію 20 ат. %, відпалених відповідно при  $T_A = 1050$  °C і  $t_A = 1$  хв (RTA-відпал) (а) та  $T_A = 1150$  °C і  $t_A = 40$  хв (СА-відпал) (б).

Аналіз одержаних зображень чітко демонструє особливості трансформації структури зразків Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$  в залежності від режиму відпалу. Можна бачити, що нерегулярна структура спостерігається в обох шарах. Наявність малих світлих областей відповідає порам, що свідчить про високу пористість матеріалу, яка є помітною вже при короткотривалому відпалі (рис. 3.20, а). При зростанні температури або часу відпалу ці пори зростають за розмірами (рис. 3.20, б). Світло-сірі області відповідають матриці оксиду алюмінію, тоді як темно-сірі області на рис. 3.20, б – фазі кремнію.

Більш детальний аналіз зразків був проведений при дослідженні в режимі високої роздільної здатності. На рис. 3.20, в та рис. 3.20, г наведені відповідні зображення для RTA- та СА-відпалів. Можна бачити, що утворення Si-нк, розділених між собою матрицею, відбувається навіть при короткотривалому відпалі, що підтверджується наявністю кристалографічних площин, відповідних кристалічному кремнію. Цей факт засвідчує і

дифракція електронів (вставка). Середні розміри кристалітів, сформованих при РТА-відпалі, становлять близько 5 нм. При СА-відпалі також має місце кристалізація фази кремнію, але при цьому кристаліти мають більші розміри (10 – 15 нм) та є з'єднаними між собою (рис. 3.20, з).

Результати цих структурних досліджень чітко вказують на утворення кристалітів кремнію в зразках, вміст кремнію в яких не перевищує 20 ат. %. Слід зазначити, що при зменшенні вмісту кремнію до 12 ат. % процес утворення кристалітів меншої кількості також має місце. При цьому зростає і внесок пор у структуру шарів. Можна припустити, що виникнення пор відбувається внаслідок релаксації напружень, що підтверджується розтріскуванням поверхні зразків з малим вмістом кремнію або в зразках нелегованого оксиду алюмінію. Ці результати також узгоджуються з даними робіт [53, 54], де було показано, що при напиленні шарів  $Al_2O_3$  на кварцову або кремнієву підкладку внаслідок різниці в параметрах кристалічної структури виникають напруження та спричиняють утворення пор навіть у щойно напилених шарах.



**Рис. 3.20.** ПЕМ зображення зразків з вмістом кремнію 20 ат. %, відпалених в РТА- (а, в) та СА-режимі (б, г). На вставках – відповідні зображення дифракції електронів

### 3.5. Вплив термічних обробок на структурні та оптичні властивості шарів $HfO_2$ , збагачених кремнієм

#### 3.5.1. Еволюція мікроструктури зразків при термічних відпалах

Вплив термічних обробок на структуру шарів Si- $HfO_2$  з вмістом кремнію до 40 ат. % вивчався за допомогою вимірювання спектрів ІЧ-поглинання в

діапазоні  $600 - 4000 \text{ см}^{-1}$  при нормальній та  $65^\circ$ -конфігурації, що дозволяє виявити не тільки ТО-фонони, а також і LO-фонони, а також із спектрів КРС у геометрії зворотного розсіяння при збудженні світлом з  $\lambda = 532 \text{ нм}$ . Обидва методи дозволяють відстежити процес розпаду та формування фаз оксидів та кремнію. Крім цього, метод ПЕМ був використаний для спостереження перетворень структури плівки з відпалом та утворення кремнієвих кластерів. Усі вимірювання проводились при кімнатній температурі.

Слід відзначити, що попередні дослідження показали, що при вмісті кремнію менше 5 ат. %, шари оксиду гафнію є термічно стабільними, але в них не відбувається формування кластерів або кристалітів кремнію [4, 6]. Для більших концентрацій кремнію результати будуть наведені нижче.

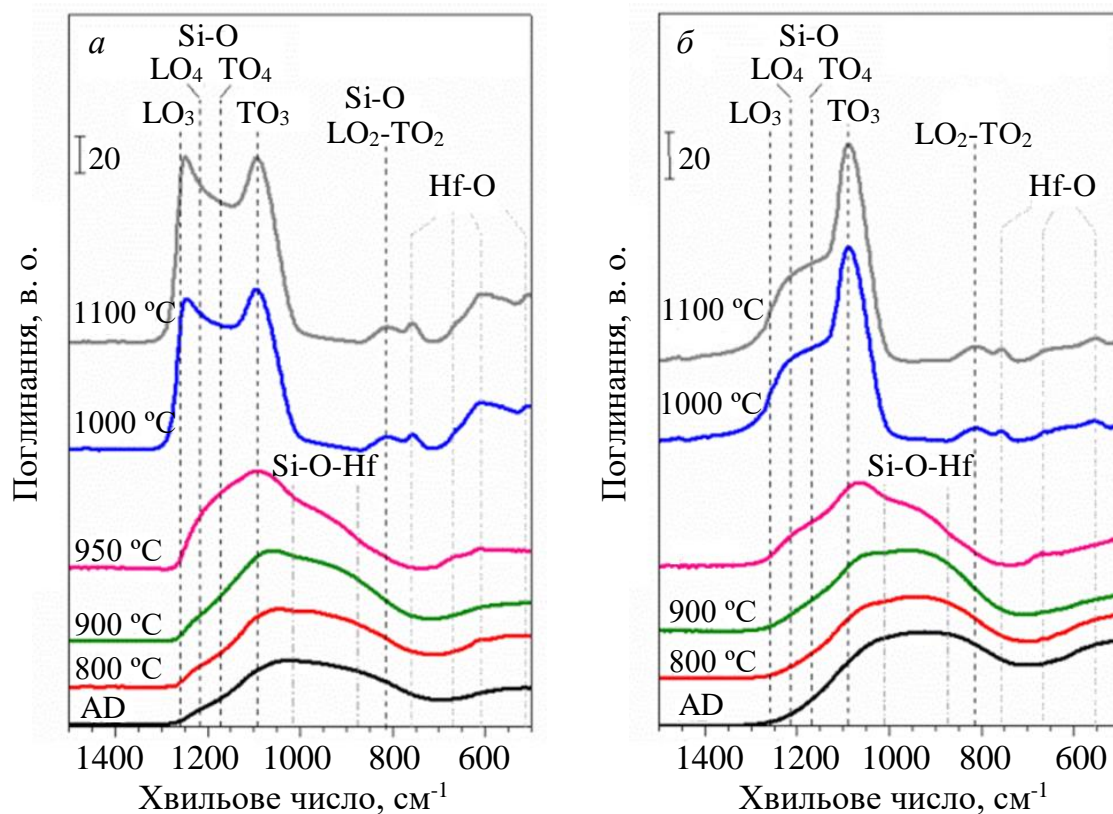
### 3.5.1.1. Спектри інфрачервоного поглинання шарів оксиду гафнію

На рис. 3.21 наведені спектри ІЧ-поглинання, одержані для зразків оксиду гафнію, легованого кремнієм, як невідпалених, так і відпалених при  $800 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Невідпалені зразки демонструють дві широкі смуги (рис. 3.21), які спостерігаються для вмісту кремнію  $7 - 30 \text{ ат. } \%$  і співвідношення яких змінюється при зростанні вмісту кремнію. Одна з них реєструється в діапазоні  $500 - 700 \text{ см}^{-1}$  та зумовлена коливаннями Нf-О [55, 56]. Ця широка смуга свідчить на користь аморфної структури шарів оксиду гафнію, легованого кремнієм [55 - 57], тоді як їх кристалічні аналоги демонструють піки при  $760 - 780$ ,  $640 - 670$  та  $500 - 560 \text{ см}^{-1}$  [57, 58]. Точне спектральне положення кожного максимуму коливальних смуг та їх відповідні інтенсивності залежить від кристалічної природи оксиду гафнію (моноклінна, тетрагональна, ромбічна або кубічна) [56, 59]. Інші коливальні смуги спостерігаються для невідпалених зразків в області  $\sim 1010 - 1030 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.21, *a*) і  $940 - 960 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.21, *б*). Ідентифікація цих коливань показує, що вони мають Si-O-Hf природу [4, 60].

Термічна обробка при  $T_A = 800 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $t_A = 60 \text{ хв}$  призводить до збільшення інтенсивності Si-O-Hf смуги та її спектрального зсуву до  $1070 - 1080 \text{ см}^{-1}$ , тоді як коливання Нf-О не змінюються (рис. 3.21).

Спектри плівок, відпалених при  $T_A = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $t_A = 60 \text{ хв}$ , демонструють декілька піків при  $670$  і  $760 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.21, *a*), а також при  $560$ ,  $650$  і  $760 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.21, *б*), що відповідають Нf-О коливанням [57, 60]. Крім цього, в спектрі з'являються смуги з максимумами при  $820$ ,  $1090$  і  $1250 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.11, *a*) та при  $820$ ,  $1085$  і  $1210 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.21, *б*), які можуть бути пов'язані з різними оптичними фононами  $\text{SiO}_2$  [4, 61, 62].

Така еволюція спектрів ІЧ-поглинання спричиняється процесом поділу фаз, що призводить до утворення  $\text{SiO}_x$  та  $\text{HfO}_2$  фаз. Проте, наявність особливості поблизу  $950 \text{ см}^{-1}$  може свідчити на користь присутності  $\text{HfSiO}_x$  фази в плівках, відпалених при  $T_A < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , що означає незавершений розпад системи. Обробка при  $T_A = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  та  $t_A = 60 \text{ хв}$  призводить до звуження всіх смуг коливань, а також до зникнення плеча на  $950 \text{ см}^{-1}$ , що відображає завершеність фазового розділу (рис. 3.21).



**Рис. 3.21.** Еволюція спектрів ІЧ-поглинання шарів оксиду гафнію, легованого кремнієм із зростанням  $T_A$  від 800 до 1100 °С. Спектри виміряні при 65° (а) та нормальному (б) падінні збуджуючого світла. Час відпалу  $t_A = 60$  хв

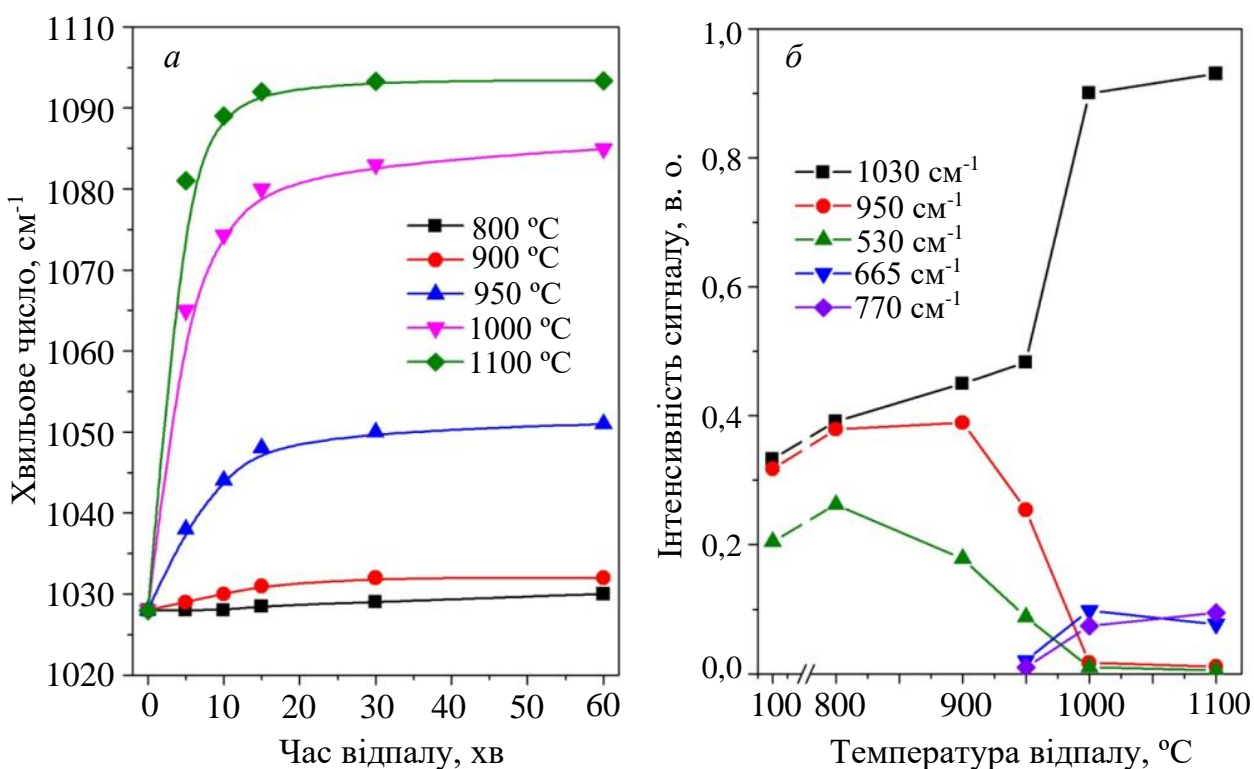
Було також вивчено вплив зростання часу відпалу при постійній температурі на спектри ІЧ-поглинання. Аналіз даних проводився для спектрів, виміряних при нормальному та 65°-му падінні світла збудження. Остання конфігурація надає найбільш детальну інформацію, тому на рис. 3.22 наведені дані, одержані при обробці цих спектрів.

Можна бачити, що зсув смуги коливань Si-O-Hf, яка спостерігається при 1030  $\text{cm}^{-1}$  для невідпалених шарів (позначена як символи при  $t_A = 0$  хв), є більш вираженим для зразків, відпалених при  $T_A \geq 950$  °С, тоді як при  $T_A < 950$  °С зростання  $t_A$  не впливає суттєво на спектральне положення смуги коливань Si-O-Hf (рис. 3.22, а).

При збільшенні  $t_A$  до 15 хв має місце суттєвий зсув положення піка Si-O-Hf коливань у бік більших хвильових чисел (рис. 3.22, а), а також значне зростання його інтенсивності (рис. 3.22, б). Подальше зростання часу відпалу призводить до невеликого зсуву цього піка (менше 2  $\text{cm}^{-1}$ ). Це свідчить на користь того, що основні зміни спектрів ІЧ-поглинання відбуваються при коротких відпалах ( $t_A \leq 15$  хв), що узгоджується з результатами попередніх досліджень [57].

Аналіз спектрів ІЧ-поглинання виявив також зменшення інтенсивності смуги при 950  $\text{cm}^{-1}$ , яка розглядалася як внесок фази  $\text{HfSiO}_x$ , та її зникнення для  $T_A \geq 1000$  °С. Поряд з цим, зменшується інтенсивність смуги при 530  $\text{cm}^{-1}$ . При цьому з'являються смуги коливань при 665 та 770  $\text{cm}^{-1}$ , що зумовлені Hf-O коливаннями, та зростають за інтенсивністю (рис. 3.22, б) без

суттєвого зсуву їх спектрального положення. Така поведінка спектрів ІЧ-поглинання означає, що існують дві стадії еволюції мікроструктури зразків. При  $T_A < 950$  °С шари демонструють фазову стабільності  $\text{HfSiO}_x$  протягом 60 хв (рис. 3.22, а). При  $T_A \geq 950$  °С короткі відпали призводять до утворення фаз  $\text{SiO}_x$  і  $\text{HfO}_2$ , тоді як тривала обробка викликає кристалізацію фази  $\text{HfO}_2$  і подальший розпад фази  $\text{SiO}_x$  з утворенням фази  $\text{SiO}_2$  і, вочевидь, фази кремнію. Для отримання додаткової інформації про процеси розпаду проводились дослідження спектрів КРС.



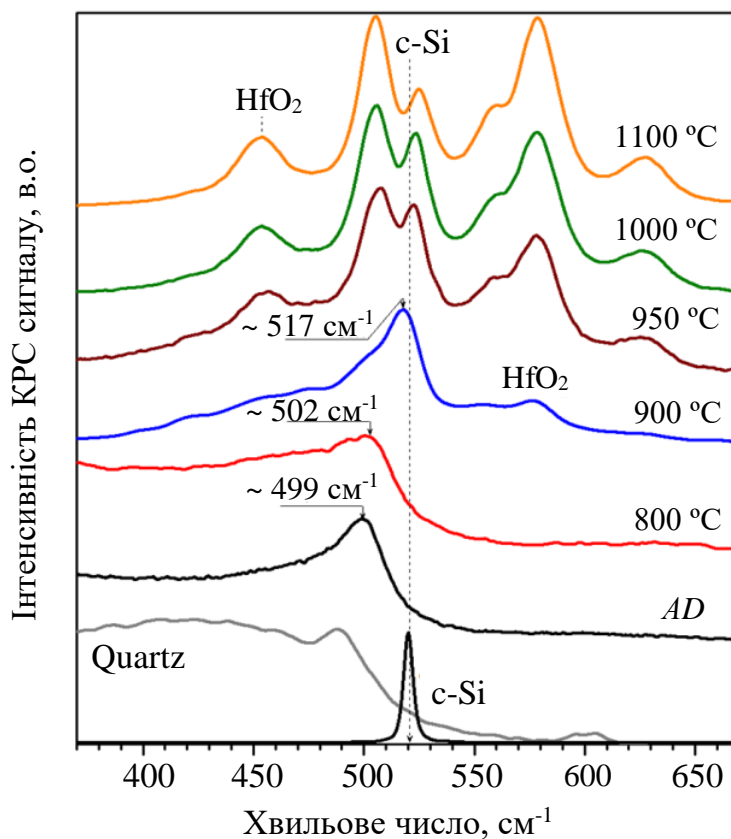
**Рис. 3.22.** а) Вплив умов відпалу та спектральне положення смуги коливань Si-O-Hf. Значення  $T_A$  наведені на рисунку. Дані для  $t_A = 0$  хв відповідають невідпаленому зразку; б) Залежність інтенсивності смуг, що відповідають коливанням Si-O-Hf ( $1030 \text{ cm}^{-1}$  та  $950 \text{ cm}^{-1}$ ) та Hf-O ( $530$ ,  $665$  і  $770 \text{ cm}^{-1}$ ) від  $T_A$ ;  $t_A = 60$  хв. Символи при  $T_A = 100$  °С відповідають невідпаленим зразкам, напиленим при  $100$  °С

### 3.5.1.2. Спектри комбінаційного розсіювання світла шарів оксиду гафнію

Методом КРС було досліджено ті самі зразки, спектри ІЧ-поглинання яких обговорювалися вище, та їх аналоги, напилені на кварцову підкладку та відпалені при відповідних режимах. Оскільки спектри КРС обох типів зразків, відпалених при однакових умовах, виявилися схожими, надалі будуть обговорюватися спектри КРС шарів, вирощених на кварцових підкладках. Цей підхід використовується для того, щоб усунути внесок ТО-фонона об'ємного кремнію (при  $521 \text{ cm}^{-1}$ ) та відстежити утворення кластерів кремнію.

Залежність спектрів КРС від температури відпалу подано на рис. 3.23.

Можна бачити, що невідпалені зразки демонструють тільки широку смугу з максимумом при  $\sim 499 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.23, крива *AD*). Відпал при  $T_A = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  призводить до зсуву положення піка до  $\sim 502 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.23), що може бути скоріше пов'язано з початком утворення кластерів кремнію, ніж з виділенням фази  $\text{HfO}_2$ . Дійсно, фонони  $\text{HfO}_2$  зазвичай спостерігаються при 115, 295, 470, 595 і  $665 \text{ см}^{-1}$  (для тетрагональної фази) і при 123, 146, 257, 316, 390, 496, 570, 623 і  $660 \text{ см}^{-1}$  (для моноклінної фази) [63, 64]. Необхідно відзначити, що при відпалі найближчі до  $499 - 502 \text{ см}^{-1}$  відповідні фононні смуги оксиду гафнію повинні спостерігатися або при  $470 \text{ см}^{-1}$  (тетрагональна фаза) або при  $496 \text{ см}^{-1}$  (моноклінна фаза), які мають найбільшу інтенсивність (рис. 3.23). При цьому будь-яка зміна кристалічності матеріалу призведе до зсуву цих положень у бік менших хвильових чисел та зменшенню їх інтенсивності [60, 64]. Тому, появу піка при  $502 \text{ см}^{-1}$  не можна пов'язати з утворенням фази оксиду гафнію [15, 64].



**Рис. 3.23.** Залежність спектрів КРС від температури відпалу, одержаних для шарів, напилених на кварцову підкладку. Відповідний спектр КРС від кварцової підкладки та об'ємного кремнію показаний для порівняння. Значення  $T_A$  наведені на рисунку,  $t_A = 60 \text{ хв}$

Оскільки внесок ТО-фонона від підкладки кремнію при  $\sim 521 \text{ см}^{-1}$  усунутий, а положення фонона  $\text{SiO}_2$  досягає лише  $\sim 495 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.23) і фонони  $\text{HfO}_2$  не спостерігаються в області  $500 - 525 \text{ см}^{-1}$ , можна зробити припущення, що пік при  $502 \text{ см}^{-1}$  відповідає фонону кремнію в шарах, відпалених при  $T_A = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Зростання температури відпалу призводить до поступового зсуву положення цього піка до  $516 \text{ см}^{-1}$  ( $T_A = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а також до зростання його інтенсивності. Цю поведінку можна приписати утворенню кластерів кремнію, а також збільшенню їх розмірів і кількості. Середній розмір кластерів складає  $3,7 - 4,0 \text{ нм}$  за оцінками, з використанням моделі [65].

При подальшому зростанні  $T_A$  до  $950 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}$  має місце суттєве підвищення інтенсивності сигналу комбінаційного розсіювання, а також поява чітко визначених піків при  $455, 506, 523, 560, 575$  і  $625 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.23). Всі ці смуги відповідають кристалізованій фазі  $\text{HfO}_2$ , але деякі з них перекриваються між собою та фоном кремнію, що перешкоджає відстежити еволюцію розподілу  $\text{Si}$  кластерів при високих температурах відпалу (рис. 3.23). Щоб виявити наявність  $\text{Si}$  кластерів у таких зразках, поперечні перетини зразків було досліджено за допомогою ПЕМ.

### 3.5.1.3. Дослідження зразків методом ПЕМ

Рис. 3.24 демонструє зображення, одержане методом ПЕМ у «світлому полі» для зразка, відпаленого при  $T_A = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $t_A = 60 \text{ хв}$ , на якому можна бачити деякі особливості поділу фаз в об'ємі плівки. Нерегулярна структура спостерігається в глибині плівки близько до інтерфейсу шар/підкладка (рис. 3.24, вставка 1). Темно-сірі області відповідають фазі  $\text{HfO}_2$ , а білі області обумовлені утворенням фази  $\text{SiO}_2$ . Світло-сірі ділянки, що відокремлюють обидві фази, можуть бути пов'язані як з фазою  $\text{Si}$  (або  $\text{SiO}_x$  фази з високим вмістом надлишкового  $\text{Si}$ ), так і з фазою  $\text{HfSiO}_x$ , (вставка 2). Структура в середній частині шару (вставка 3) є однорідною і демонструє незалежність від термічної обробки. Цим можна пояснити значний внесок  $\text{Si-O-Hf}$  смуг коливань в ІЧ-спектри, відпалені при  $T_A = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3.21 та 3.22).

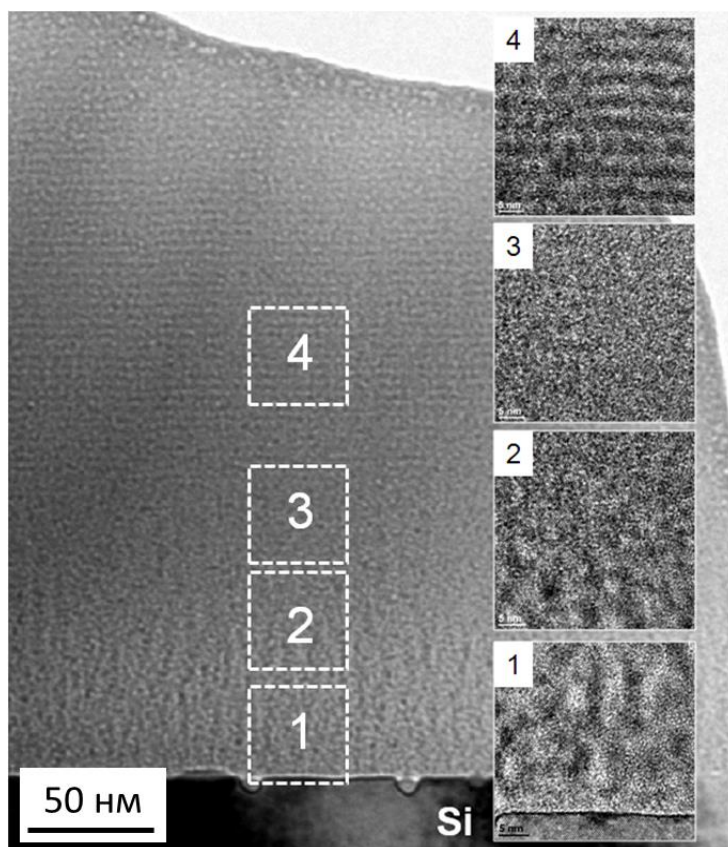
Області шарів поблизу поверхні демонструють періодичну контрастну структуру, яка пов'язані з формуванням прошарків, збагачених або гафнієм (темні прошарки) або/та кремнієм (світлі області) (рис. 3.24, вставка 4). Утворення такої структури можна пояснити з точки зору механізму розпаду  $\text{HfSiO}_x$ .

Нагадаємо, що взагалі розглядаються два основні механізми перетворення структури нестехіометричних шарів. Одним з них є оствальдове визрівання, що передбачає утворення зародків і зростання їх за розмірами. При цьому менші кластери згодом розчиняються, віддаючи свої йони для зростання більших кластерів за рахунок процесів дифузії [66]. Цей процес є термодинамічно зумовленим, оскільки великі кластери енергетично вигідніші, ніж малі. Проте, поштовх до такого дозрівання має великий енергетичний бар'єр, і тому цей процес є повільним.

Всупереч цьому, спінодальний розпад є механізмом швидкого розшарування суміші рідин або твердих речовин з однієї термодинамічної фази [66 – 68]. Реакція кластеризації відбувається в однорідному, перенасиченому твердому розчині, який є нестійким стосовно нескінченної густини коливань складу. В таких розчинах відокремлення фаз відбувається

спонтанно, починаючи з малих флуктуацій хімічного складу, і продовжується зі зменшенням енергії Гіббса, не потребуючи енергії активації для початку утворення зародків відповідних фаз [68, 69].

Відомо, що силікати гафнію  $\text{HfSiO}_x$  відносяться до матеріалів, які мають метастабільну область змішаності через ковалентний характер зв'язків Si-O, з одного боку, та йонної природи зв'язків Hf-O, з другого боку. Зниження вільної енергії шарів відбувається зазвичай через процес розпаду та виникнення фаз, збагачених на  $\text{HfO}_2$  та  $\text{SiO}_2$  [69], причому утворення  $\text{HfO}_2$  фази відбувається раніше. Таким чином, механізм оствальдового визрівання не може пояснити формування періодичної багатошарової структури в досліджених плівках. Водночас, спінодальний розпад передбачає існування композиційної довжини хвилі ( $\lambda_c$ ), що викликає утворення багатошарової структури. Значення  $\lambda_c$  визначається як середня відстань між центрами двох послідовних прошарків, збагачених  $\text{HfO}_2$  [69]. Для зразка, якого ПЕМ зображення наведено на рис. 3.24,  $\lambda_c = 4 - 5$  нм.



**Рис. 3.24.** ПЕМ зображення зразка, відпаленого при 950 °С. Вставки 1 – 4 показують збільшені зображення різних областей шару. Всі фотографії надані в «світлому полі»

Відзначимо, що для товстих плівок композиційна хвиля починає формуватися на поверхні і проникає в об'єм шару. Проте, інтерфейс шар/підкладка стимулює також утворення композиційної хвилі. Таким чином, взаємодія цих двох хвиль, що розповсюджуються в протилежних

напрямок, тобто від інтерфейсу шар/підкладка до поверхні плівки, і навпаки [70], визначатиме результат поділу фаз. Виникнення періодичної шаруватої структури поблизу поверхні шару є свідченням значної ролі поверхні в процесі фазового поділу.

Зазначимо, що світло-сірі області, які розділяють фази  $\text{HfO}_2$  та  $\text{SiO}_2$  (рис. 3.24, вставки 1, 2) можуть відповідати або фазі Si (чи  $\text{SiO}_x$  фазі з низьким вмістом кисню), або фазі  $\text{HfSiO}_x$ , з урахуванням відносно великого об'єму цієї фази. Порівняння з даними ІЧ-поглинання (рис. 3.21 та 3.22) та КРС (рис. 3.23) дозволяє припустити, що внесок фази кремнію перевищує вміст  $\text{HfSiO}_x$ . Цікаво зауважити, що розміри світло-сірих областей не перевищують 5 нм (рис. 3.24). Це узгоджується з середніми розмірами кластерів кремнію, одержаними при аналізі спектрів КРС (рис. 3.23). Проте, відсутність послідовності кристалічних площин вказує на аморфну природу цих кластерів, що було також підтверджено зворотною дифракцією електронів.

Однією з причин цього може бути незавершений процес поділу фаз. Очевидно, що  $T_A = 950$  °C може бути низькою, щоб кристалізувати фазу, збагачену на кремній. Цей факт узгоджується з даними КРС, а також з результатами досліджень зразків методом атомно-зондової томографії [70].

Збільшення температури відпалу до 1000 °C призводить до кристалізації Si кластерів [71]. Тим не менш, цей процес починається при температурах  $T_A = 1000 - 1050$  °C [5], що є меншими, ніж температури відпалу, при яких утворюються Si-нк у матриці  $\text{SiO}_2$  ( $T_A = 1100 - 1150$  °C) [6, 13, 72, 73].

Відомо, що формування Si-нк призводить до появи яскравої червоної ФЛ [6, 13, 14, 24, 27], спектральне положення максимуму якої демонструє, зазвичай, «блакитний» зсув при зменшенні їх розмірів. За цією аналогією подібну поведінку можна очікувати і від Si кластерів, розташованих у  $\text{HfO}_2$ . Таким чином, порівняння спектрів ФЛ зразків Si- $\text{HfO}_2$  зі спектрами ФЛ шарів Si- $\text{SiO}_2$ , вирощених подібним методом [6, 72, 73] та відпалених за однакових умов, може дати додаткову інформацію про формування Si кластерів та нанокристалітів в матриці  $\text{HfO}_2$ .

### 3.5.2. Фотолюмінісцентні властивості зразків

Вимірювання спектрів ФЛ невідпалених зразків Si- $\text{HfO}_2$  за кімнатної температури показало, що при збудженні світлом аргонного лазера ( $\lambda_{36} = 488$  нм, що, зазвичай, використовується для дослідження кремнієвих кристалітів) випромінювання в червоній області не спостерігається. Проте ці зразки демонструють слабку синю ФЛ при УФ (260 – 360 нм) збудженні. Відпал при  $T_A > 800$  °C призводить до появи випромінювання в червоній області спектра (рис. 3.25, а) при будь-якому вказаному збудженні.

Порівняння спектрів ФЛ шарів чистого  $\text{SiO}_2$  та  $\text{HfO}_2$  зі зразками  $\text{SiO}_2$  та  $\text{HfO}_2$ , легованих кремнієм (рис. 3.25, а), виявило, що ця червона смуга ФЛ у зразках Si- $\text{HfO}_2$  обумовлена утворенням Si кластерів. Дійсно, вона є дуже схожою на червону ФЛ зразків Si- $\text{SiO}_2$  (рис. 3.25, а) і, отже, може бути приписана Si кластерам, що утворюються в  $\text{HfO}_2$  при відпалі. Крім того,

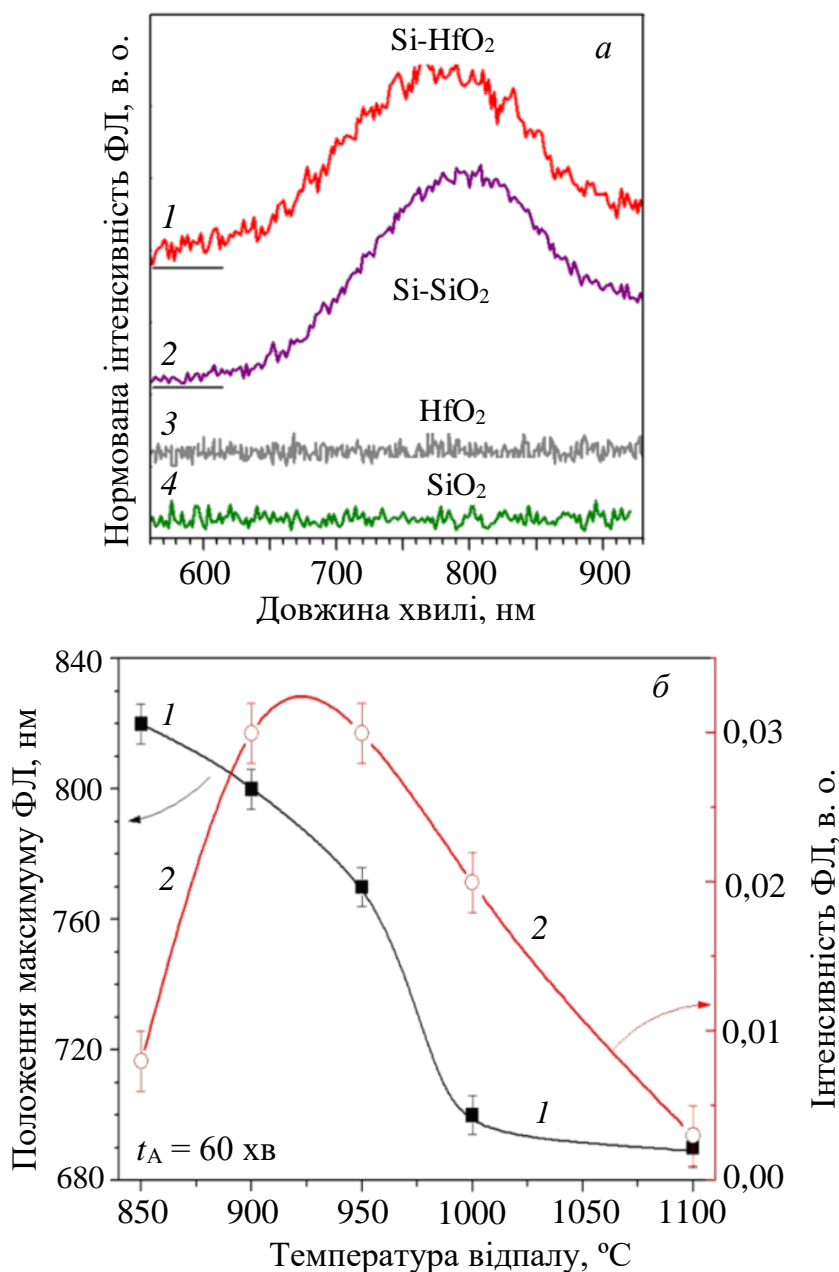
нелеговані  $\text{SiO}_2$  та  $\text{HfO}_2$  при збудженні світлом з  $\lambda_{36} = 488$  або  $532$  нм не мають випромінювання в червоній області спектра (рис. 3.25, а).

Спектральне положення максимуму цієї смуги ФЛ зсувається в короткохвильову область (від  $820$  до  $690$  нм) із збільшенням  $T_A$  від  $850$  до  $1100$  °C при постійному  $t_A$  (рис. 3.25, б). Таку поведінку можна приписати зменшенню середнього розміру Si кластерів. При цьому, збільшення часу відпалу при постійній температурі може призводити до зсуву піка ФЛ в довгохвильовий бік [17] за рахунок зростання кластерів кремнію за розмірами подібно до випадку, що спостерігається для Si-SiO<sub>2</sub> шарів [13, 52]. Інтенсивність ФЛ показує немонотонну поведінку (рис. 3.25, б). Найбільш ефективна ФЛ має місце у зразках, відпалених при  $T_A = 900 - 950$  °C та  $t_A = 60$  хв.

Слід зауважити, що найбільш яскрава ФЛ кластерів кремнію, вбудованих у матрицю  $\text{SiO}_2$ , спостерігається при їх відпалі при  $T_A = 1050 - 1150$  °C та  $t_A = 60$  хв. Проте, для зразків Si-HfO<sub>2</sub> такий відпал призводить до згасання ФЛ (рис. 3.25, б). Цей факт може бути пов'язаний із суттєвим зменшенням внеску відповідної смуги ФЛ у загальний спектр, або зміною механізму збудження, коли збудження видимим світлом є неефективним.

Зазначимо, що дослідження зразків, відпалених при  $T_A = 1000 - 1100$  °C методом ПЕМ, виявило присутність значної кількості кремнієвих кристалітів [71]. Однак, такі відпали спричиняють також формування фази  $\text{HfO}_2$  та  $\text{SiO}_2$ . Тому, необхідно припустити, що їх утворення стимулює появу різних дефектів, які можуть брати участь в процесах випромінювання світла. Оскільки світло з  $\lambda_{36} = 488$  нм достатньо ефективно поглинається кремнієвими кластерами, можна вважати, що основною причиною зменшення інтенсивності червоної ФЛ при зростанні  $T_A$  є конкуренція різних каналів рекомбінації та зростання внеску люмінесценції дефектів у загальний спектр ФЛ. Подібні результати були одержані для зразків оксиду алюмінію, легovanого кремнієм (див. вище), де було показано, що кремнієві кластери беруть активну участь в процесі поглинання світла збудження, тоді як їх власна люмінесценція згасає внаслідок передачі енергії дефектам матриці та центрам поблизу інтерфейсу кристаліт/оксид [73].

Додаткові аргументи на користь формування кластерів кремнію при високих температурах відпалів були отримані при дослідженні зразків  $\text{HfO}_2$ , легovanого одночасно кремнієм та ербієм. Відомо, що кластери кремнію є ефективними сенсбілізаторами йонів ербію, що дозволяють одержати випромінювання останніх при  $1,53$  мкм при нерезонансному збудженні [19, 64]. В нашому випадку було показано, що при нерезонансному збудженні найефективніша люмінесценція йонів  $\text{Er}^{3+}$  була одержана для шарів, відпалених при  $T_A = 950 - 1050$  °C [64]. Але процес взаємодії Si кластерів, дефектів  $\text{HfO}_2$  та рідкоземельних йонів є складним і потребує додаткових досліджень. Проте, можна відзначити, шари  $\text{HfO}_2$ , легovanі одночасно кремнієм та рідкоземельними йонами, мають певні перспективи їх подальшого використання в мікроелектроніці.



**Рис. 3.25.** а) Порівняння спектрів ФЛ зразків Si-HfO<sub>2</sub> (1), Si-SiO<sub>2</sub> (2), нелегованого HfO<sub>2</sub> (3) та нелегованого SiO<sub>2</sub> (4), вирощених при однакових умовах на підкладках кремнію.  $T_A = 900$  °С,  $t_A = 60$  хв,  $\lambda_{36} = 488$  нм; б) Еволюція спектрального положення максимуму смуги ФЛ (1) та її інтенсивності (2) шарів Si-HfO<sub>2</sub> від  $T_A$ ,  $t_A = 60$  хв

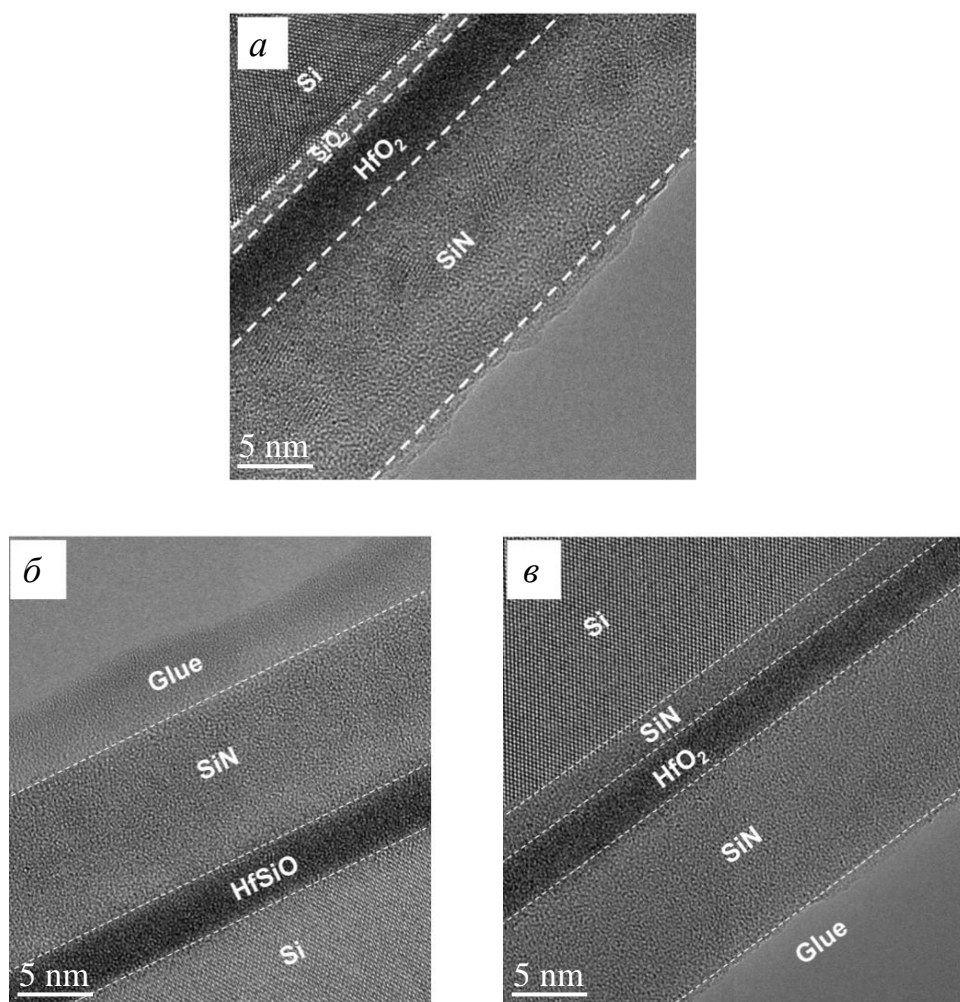
### 3.5.3. Дослідження структур на основі HfO<sub>2</sub> з вмістом кремнію до 25 ат. %

На основі результатів, одержаних вище, для вивчення електричних властивостей були відібрані термічно стійкі леговані шари (з вмістом кремнію до 25 ат. %) та шари чистого оксиду гафнію. На основі цих матеріалів було виготовлено багат шарові структури, щоб продемонструвати можливе використання шарів на основі оксиду гафнію, одержаних методом магнетронного наплення, для їх подальшого використання в MNOS (метал-нітрид-оксид-кремній) та SONOS (оксид-нітрид-оксид) структурах. У таких

структурах нітрид кремнію був напилений методом хімічного осадження [74]. Всі зразки відпалено при  $T_A = 800^\circ\text{C}$  та  $t_A = 30$  хв у потоці азоту.

Для електричних вимірювань на зворотний бік підкладки було напилено алюмінієві контакти методом термічного осадження, тоді як на поверхні «high-k» структури контакти наносились методом фотолітографії. Вимірювання вольт-фарадних характеристик за допомогою HP 4192A Impedance Analyzer. Крім електричних властивостей було проведено дослідження структурних характеристик методом ПЕМ для контролю якості інтерфейсу між структурою та підкладкою, а також між шарами.

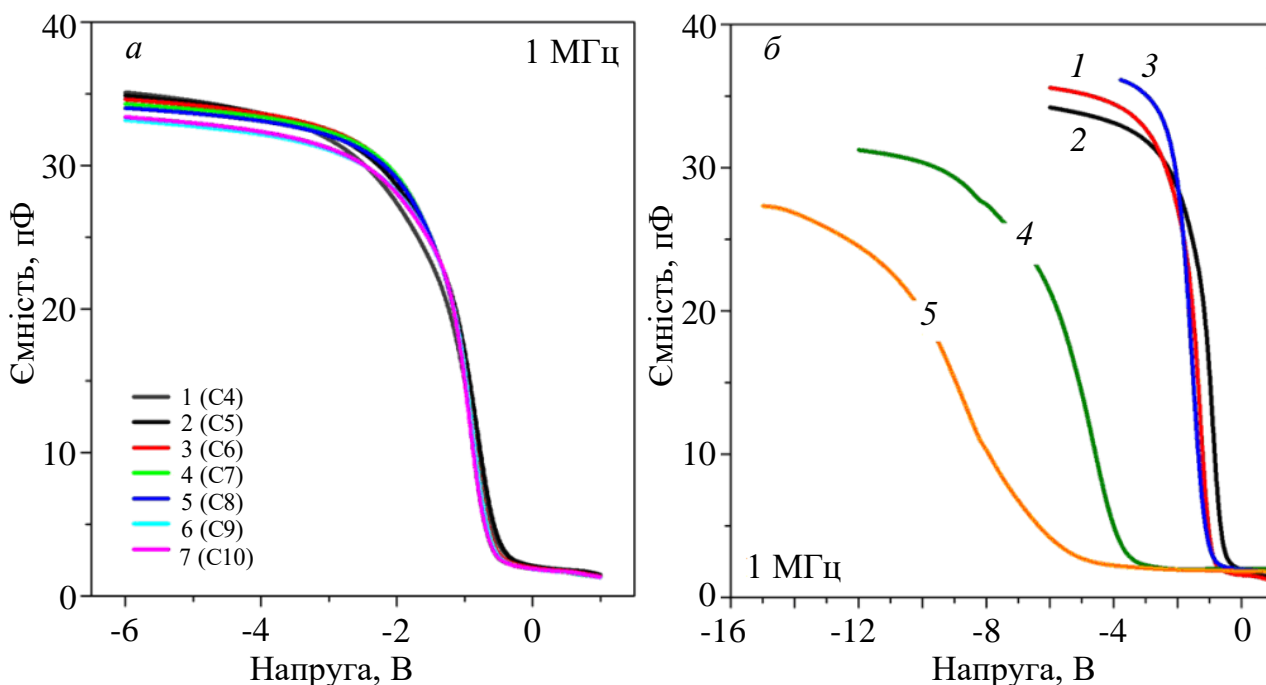
На рис. 3.26 наведені ПЕМ зображення поперечних перерізів, одержані в режимі високої роздільної здатності, для структур  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{p-Si}$  (рис. 3.26, а),  $\text{SiN}_{1,33}/\text{Hf}_{0,27}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{0,68}/\text{p-Si}$  (рис. 3.26, б) та  $\text{SiN}_{1,33}/\text{Hf}_{0,17}\text{Si}_{0,25}\text{O}_{0,58}/\text{p-Si}$  (рис. 3.26, в). Можна бачити, що навіть після відпалу в структурах, що містять  $\text{HfO}_2$  шари, леговані кремнієм, останні зберігають аморфну структуру і не утворюють шар оксиду кремнію між структурою та підкладкою. Більше того, на



**Рис. 3.26.** ПЕМ зображення, одержані в режимі високої роздільної здатності, для структур: а)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{p-Si}$ ; б)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{Hf}_{0,27}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{0,68}/\text{p-Si}$ ; в)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{SiN}_{0,8}/\text{p-Si}$ . Всі структури були відпалені при  $T_A = 800^\circ\text{C}$  і  $t_A = 30$  хв в потоці азоту. Шари  $\text{SiN}_{1,33}$  напилені методом хімічного осадження з газової фази, а шар  $\text{SiN}_{0,8}$  – методом магнетронного напилення

відміну від багатьох робіт, шар оксиду гафнію залишається аморфним (рис. 3.26, а), а товщина шару оксиду кремнію після відпалу не перевищує 1 нм. Крім цього, можна бачити, що межа поділу між шарами є також різкою, що означає хімічну та структурну стійкість цих шарів при відпалі. Ці результати є досить перспективними для створення діелектричних структур на основі різних діелектриків, завдяки сумісності різних технологічних методів.

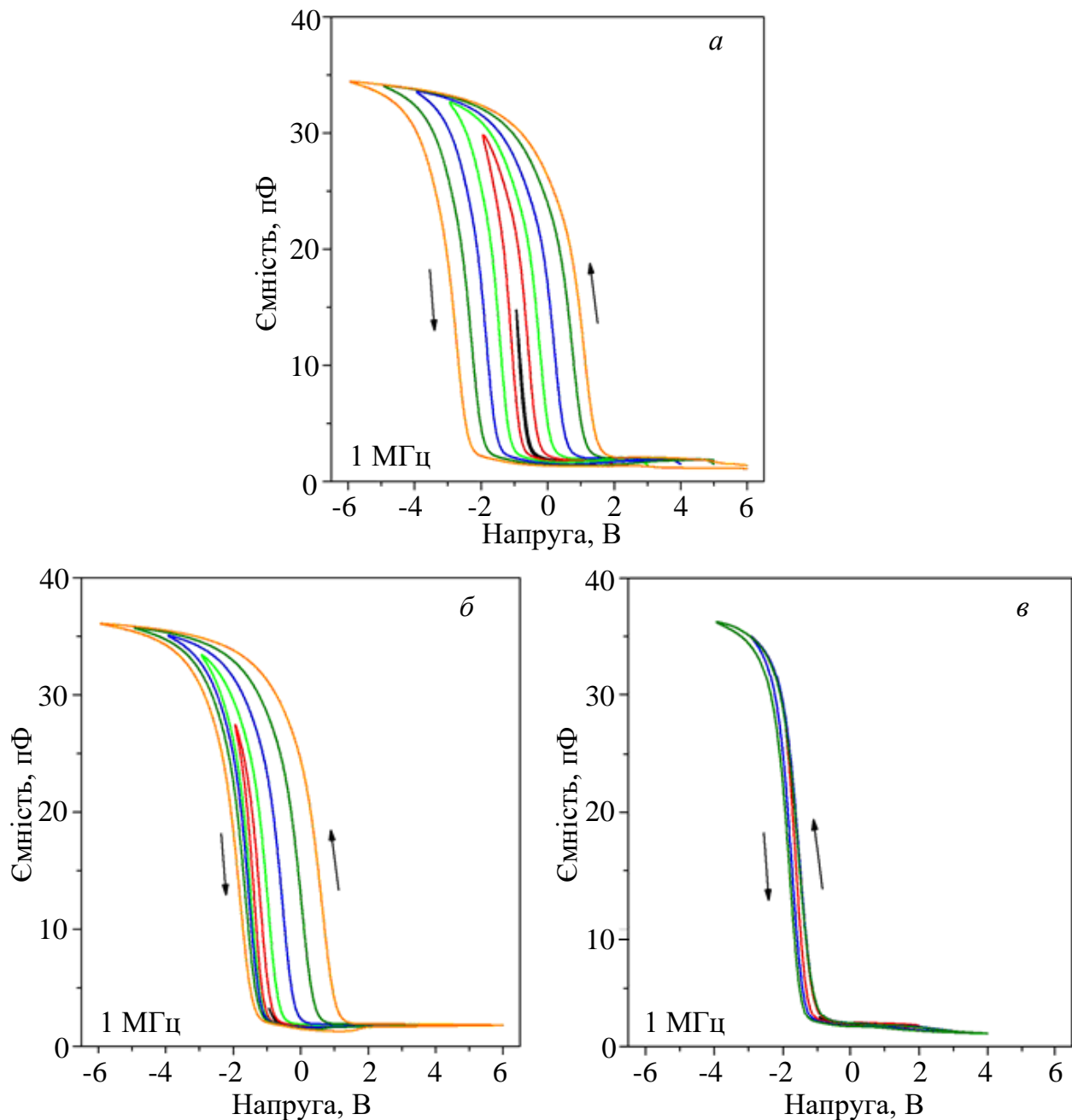
На основі зразків, досліджених методом ПЕМ, були виготовлені МНД структури та досліджені їх високочастотні (1 МГц) вольт-фарадні характеристики (ВФХ). Проведено статистичний аналіз ємнісних характеристик шляхом вимірювання ВФХ на різних ділянках одного зразка з кроком 3 мм, результати якого наведені на рис. 3.27. У більшості випадків ВФХ збігаються між собою, що свідчить про однорідність еквівалентної товщини діелектрика та напруги прямих зон. Слід зазначити, що не спостерігалось різниці між вимірюванням ВФХ у темряві та на світлі.



**Рис. 3.27.** ВФХ для структур: а)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{p-Si}$ , виміряні для різних ділянок зразка; б) залежність ВФХ від типу шару на основі гафнію: 1)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{Hf}_{0,27}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{0,68}/\text{p-Si}$ ; 2)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{SiN}_{0,8}/\text{p-Si}$ ; 3)  $\text{SiN}_{0,8}/\text{HfO}_2/\text{SiN}_{0,8}/\text{p-Si}$ ; 4)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{SiN}_{0,8}/\text{p-Si}$ , 5)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{Hf}_{0,17}\text{Si}_{0,25}\text{O}_{0,58}/\text{p-Si}$ . Всі структури відпалені при  $T_A = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $t_A = 30 \text{ хв}$  в потоці азоту. Шари  $\text{SiN}_{1,33}$  напилені методом хімічного осадження з газової фази, а шар  $\text{SiN}_{0,8}$  – методом магнетронного напилення

Порівняння ВФХ, виміряних в залежності від хімічного складу шару на основі оксиду гафнію, наведені на рис. 3.27, б. Можна бачити, що структури, виготовлені на основі чистого оксиду гафнію, а також ті, що містять невеликий вміст кремнію, демонструють різкий перехід від режиму збіднення до режиму акумулювання заряду (рис. 3.27, б, криві 1 – 3). В той же час, структури з більшим вмістом кремнію характеризуються значним зсувом ВФХ у бік від’ємних значень напруг, що свідчить про присутність значної кількості позитивно заряджених пасток в структурах (рис. 3.27, б,

криві 4, 5). Слід також зазначити, що ВФХ структур  $\text{SiN}_{1,33}/\text{Hf}_{0,27}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{0,68}/\text{p-Si}$  та  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{p-Si}$  демонструють помітний гістерезис, пов'язаний з інжекцією електронів та дірок для структури  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{p-Si}$  (рис. 3.28, а), або тільки електронів у випадку  $\text{SiN}_{1,33}/\text{Hf}_{0,27}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{0,68}/\text{p-Si}$  зразка (рис. 3.28, б). Цей ефект спостерігається при освітленні зразків при вимірюванні ВФХ. У темряві лише незначна інжекція неосновних носіїв (електронів) має місце в обох зразках. Крім цього, для зразків  $\text{SiN}_{0,8}/\text{HfO}_2/\text{SiN}_{0,8}/\text{p-Si}$  ефект пам'яті є відсутнім (рис. 3.28, в). Але завдяки досить різкій ВФХ такі багатошарові структури можуть бути використані в якості підзатворного діелектрика.



**Рис. 3.28.** ВФХ для структур: а)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{HfO}_2/\text{p-Si}$ ; б)  $\text{SiN}_{1,33}/\text{Hf}_{0,27}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{0,68}/\text{p-Si}$ ; в)  $\text{SiN}_{0,8}/\text{HfO}_2/\text{SiN}_{0,8}/\text{p-Si}$ . Всі структури відпалені при  $T_A = 800^\circ\text{C}$  і  $t_A = 30$  хв в потоці азоту. Шари  $\text{SiN}_{1,33}$  напилені методом хімічного осадження з газової фази, а шар  $\text{SiN}_{0,8}$  – методом магнетронного напилення

При вивченні електричних властивості структур встановлено, що найменша густина поверхневих станів спостерігається в шарах Si-HfO<sub>2</sub> з вмістом надлишкового кремнію, меншим за 25 ат. % завдяки різкому інтерфейсу шар Si-HfO<sub>2</sub>/Si підкладка. Для зразків, відпалених при T<sub>A</sub> = 900 – 1100 °С, кількість інтерфейсних станів не перевищує 10<sup>12</sup> пасток/см<sup>2</sup>. Це свідчить про високу якість інтерфейсу Si-HfO<sub>2</sub>/p-Si і відкриває можливість використання шарів на основі оксиду гафнію, легovanого кремнієм, для елементів мікроелектронних схем завдяки їх термічній та хімічній стабільності в прямому контакті з кремнієвою підкладкою.

### 3.6. Вплив термічних обробок на структурні та оптичні властивості шарів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, збагачених германієм

#### 3.6.1. Визначення хімічного складу шарів методом спектральної еліпсометрії

Як зазначено у п. 3.3.4.4., метод спектральної еліпсометрії є швидким, чутливим і неруйнівним методом для дослідження характеристик тонких плівок. Як було продемонстровано для зразків Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (див. п. 3.4.1), цей метод дозволив оцінити вміст надлишкового кремнію в них. Цей підхід було також використано і для дослідження зразків Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, виготовлених напиленням з двох різних мішеней (Ge та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на довгу (140 мм) кварцову підкладку. Приклад такого зразка наведено на рис. 3.3. Для зручності проведення експериментів, підкладки було поділена на 14 зразків, після чого для всіх зразків були виміряні експериментальні залежності для Ψ і Δ (рис. 3.29). Зазначимо, що для більшості випадків було одержано кореляцію між експериментальними даними та теоретичними кривими (рис. 3.29, б), але для деяких зразків Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мала місце відмінність між експериментом та розрахунком, наприклад, існування долин, що не описувалися теоретичною кривою (рис. 3.29, а). Причиною цього може бути неоднорідний розподіл домішки в об'ємі шарів з малим вмістом германію. Крім цього, було одержано дисперсійні криві для напилених шарів чистого Ge та нелегованого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3.30), які узгоджуються з даними роботи [75].

Для визначення взаємозв'язку показника заломлення *n* композитного шару з його стехіометрією *x*, було використано наближення ефективного середовища Бруггемана на основі підходу, описаного у роботі [38]. У цьому випадку зміна діелектричної проникності (тобто показника заломлення) визначається рівняннями:

$$v_{\text{Ge}} \frac{\varepsilon_{\text{Ge}} - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{Ge}} + 2\varepsilon_{\text{eff}}} + v_{\text{Al}_2\text{O}_3} \frac{\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2\varepsilon_{\text{eff}}} = 0, \quad (3.10)$$

та

$$v_{\text{Ge}} + v_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1, \quad (3.11)$$

де  $\varepsilon_i$  і  $v_i$  – комплексна оптична діелектрична функція і об'ємна частка *i*-ої складової відповідно; *v* – ефективна діелектрична функція, що відповідає

вимірній величині для шару. Результати цього моделювання наведені на рис. 3.30, а.

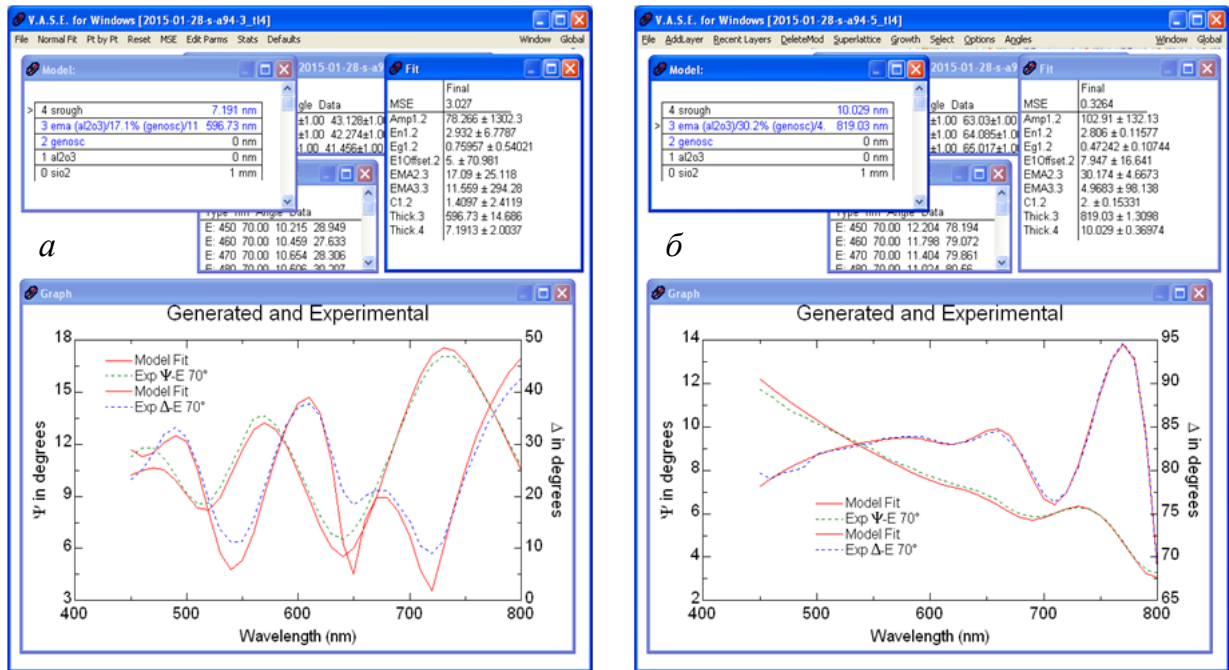


Рис. 3.29. Експериментальні залежності для  $\Psi$  і  $\Delta$  та їх підгонка для зразків 94(3) (а) та 94(5) (б)

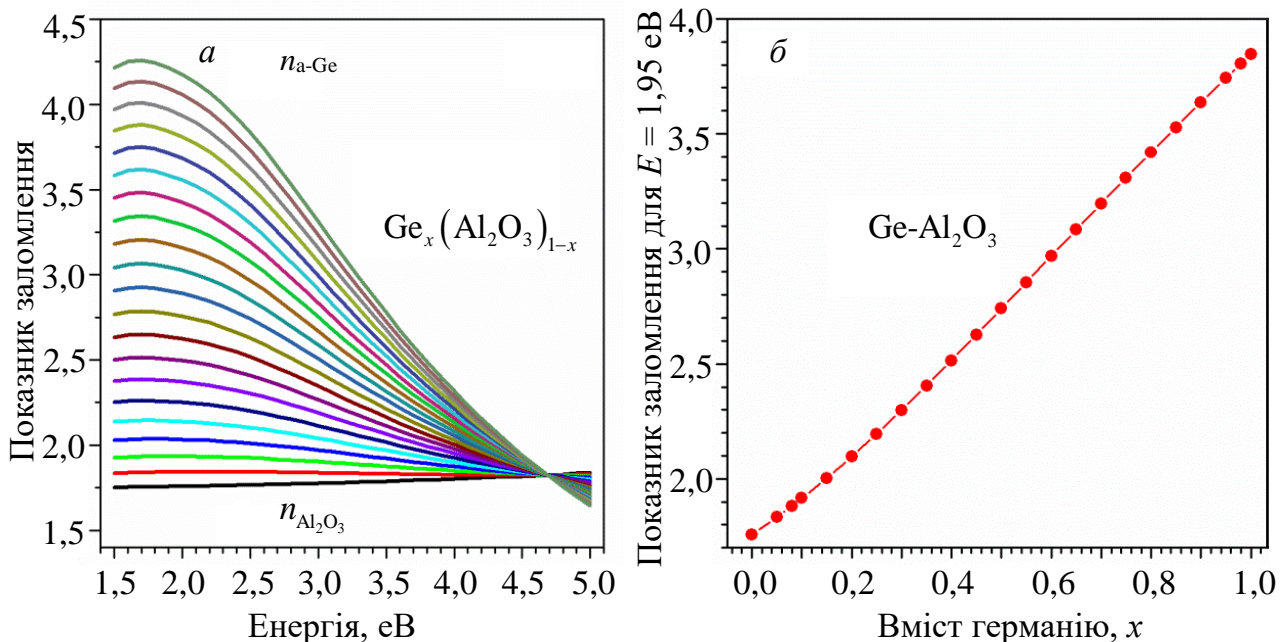


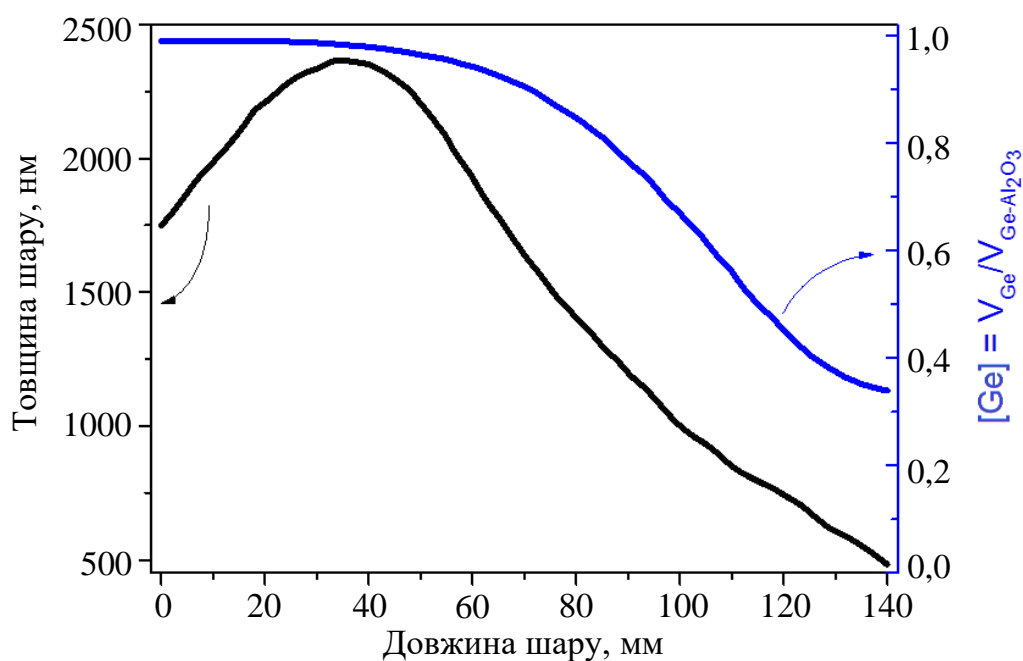
Рис. 3.30. а) Моделювання дисперсійної залежності показника заломлення  $n$  від вмісту германію в Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шарах. Зміна вмісту германію між кривими становить 5 ат. %; б) зміна показника заломлення на енергії 1,95 eV (632,8 nm) для шарів Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різним вмістом Ge ( $x$ )

Дисперсійні криві, що відповідають шарам Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, розташовані між кривими, що належать чистому Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і аморфному Ge. Вони демонструють поступовий перехід до залежності для аморфного Ge із зростанням вмісту Ge

(рис. 3.30). Це означає, що шар  $\text{Ge-Al}_2\text{O}_3$  може розглядатися скоріше як суміш  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Ge}$  (або  $\text{GeO}_x$  з  $x < 2$ ), ніж суміш  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з  $\text{GeO}_2$ .

Аналіз дисперсійних кривих (рис. 3.30, а) дозволяє визначити зміну показника заломлення  $n$  для певної енергії світла. Така залежність для енергії 1,95 еВ (632,8 нм) наведена на рис. 3.30, б. На основі цієї залежності можна приблизно оцінити вміст германію в шарах і, тим самим, визначити залежність стехіометрії напилених зразків від технологічних параметрів.

З урахуванням рівнянь (3.10) та (3.11) та значень відповідних показників заломлення чистих матеріалів (рис. 3.30, а), було встановлено, що відносна частка  $\text{Ge}$  фази збільшується від  $x \approx 0,1$  ( $n = 1,73 \pm 0,01$ ) до  $x \approx 0,98$  ( $n = 3,8 \pm 0,01$ ) при віддаленні від  $\text{Al}_2\text{O}_3$  краю (рис. 3.30, б). Слід зазначити, що при  $x > 0,7$  шари  $\text{Ge-Al}_2\text{O}_3$  можна розглядати як шар  $\text{Ge}$ , збагачений  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ніж як оксид алюмінію, збагачений  $\text{Ge}$ . У зв'язку з цим, далі будуть аналізуватись тільки зразки з  $x < 0,7$  (рис. 3.31).



**Рис. 3.31.** Варіація товщини та вмісту германію вздовж зразку

Підгонка даних також показала поступове збільшення товщини шару від  $\sim 500$  нм (« $\text{Al}_2\text{O}_3$ -бік») до  $\sim 2500$  нм (« $\text{Ge}$ -бік»). Незалежне вимірювання товщини шарів за допомогою профілометра Dektak 3030 підтвердило цю тенденцію (табл. 3.1). Таке зростання товщини шару при наближенні до « $\text{Ge}$ -боку» пов'язано з більшою швидкістю розпилення германієвої мішені у порівнянні з розпиленнями оксиду алюмінію, а подальше її зменшення із зменшенням внеску оксиду алюмінію при віддаленні від мішені  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Слід зазначити, що вміст германію в зразках 94(10) – 94(14), які були розташовані безпосередньо над германієвою мішенню, не змінювався та складав близько 98 ат. %. Можна бачити, що товщини, оцінені з спектрів еліпсометрії та виміряні безпосередньо для зразків 94(1) – 94(7) відрізняються на 60 – 130 нм. Така «невідповідність» може бути пов'язана з моделлю, використаною для розрахунку показника заломлення, яка не

враховувала наявність інших фаз з меншим показником заломлення, наприклад, оксидів германію або пористість матеріалу. Крім цього, вимірювання та підгонка спектрів еліпсометрії є правомірною для шарів, товщина яких не перевищує 1500 нм. Похибка в оцінці параметрів більш товстих шарів є дуже великою навіть для зразків з малим коефіцієнтом поглинання, тоді як для сильно поглинаючих шарів така оцінка стає зовсім неможливою. Тому в табл. 3.1 відсутні дані для зразків 94(8) – 94(14).

**Таблиця 3.1. Параметри зразків з різним вмістом германію**

№ зразка	Відстань від Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> краю, мм	Теоретичні параметри		Експериментальні параметри			
		Товщина, нм	[Ge], %	Товщина, нм	[Ge], %	<i>n</i> для 1,95 еВ	Шорсткість, (нм)
94(1)	2	512	35	456	17	1,85	3
94(2)	12	605	40	504	19	1,91	3
94(3)	22	730	45	597	17	2,06	7
94(4)	32	820	58	723	21	2,35	11
94(5)	42	950	70	819	30	2,75	10
94(7)	65	1300	80	1280	58	3,18	12
94(8)	75	1700	88	–	–	–	–
94(10)	95	2300	95	–	–	–	–
94(11)	105	2360	98	–	–	–	–
94(12)	115	2310	98	–	–	–	–
94(13)	125	2200	98	–	–	–	–
94(14)	138	2000	98	–	–	–	–

Оскільки спектри не мають ніяких особливостей, то можна припустити, що всі вихідні шари були аморфними. Цей факт підтверджено дослідженням спектрів комбінаційного розсіювання світла, а також даними рентгенівської дифракції (див. нижче). Таким чином, надалі ми будемо розглядати шари Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, збагачені Ge, як ефективне середовище, чії макроскопічні властивості визначаються відносним внеском Ge і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тобто як Ge<sub>*x*</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-*x*</sub>.

### 3.6.2. Дослідження структурних характеристик шарів

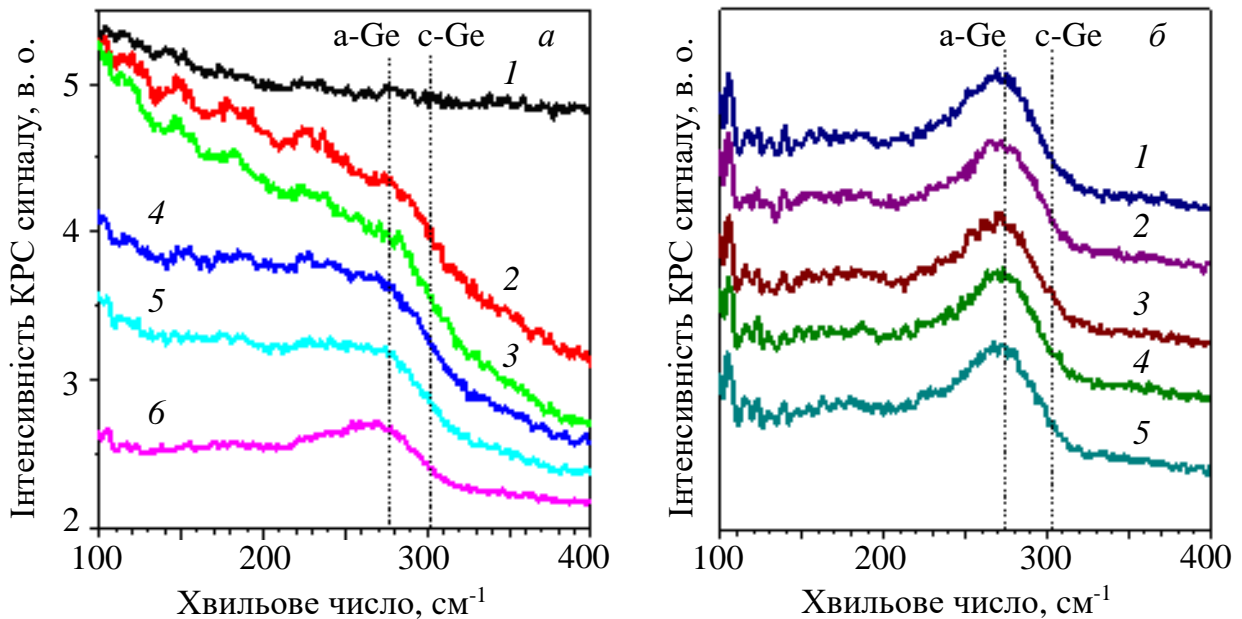
#### 3.6.2.1. Спектри комбінаційного розсіювання світла Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Відомо, що обмеження фононів у нанокристалітах викликає зсув положення піка комбінаційного розсіювання світла (КРС) в бік менших хвильових чисел і його розширення [41], тоді як зміна положення максимуму та напівширини смуги КРС в процесі обробок надає інформацію про структурні зміни матеріалу. Тому дослідження спектрів КРС проводились для вихідних та відпалених шарів в залежності від вмісту германію. Слід зазначити, що на

відміну від кремнієвих нанокристалітів, експериментальні дані про германієві кристаліти зустрічаються рідше, особливо для випадку Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> шарів.

Спектри КРС невідпалених зразків наведені на рис. 3.32. Можна бачити, що існує дві групи зразків. Положення максимуму КРС зразків першої групи спостерігається при  $\omega_{\text{TO}} \approx 268 - 280 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.32, *а*), а для другої – при  $\omega_{\text{TO}} \approx 274 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.32, *б*). При цьому відсутність сигналу КРС (крива 1) або мала його інтенсивність (криві 2 та 3) на рис. 3.32, *а* зумовлені малим коефіцієнтом поглинання та великою прозорістю шару з малим вмістом германію.

Як показано на рис. 3.32, *б*, спектри КРС для зразків 94(10) – 94(14) є подібними з положенням максимуму КРС поблизу  $274 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає спектру КРС від аморфного германію. В той же час, для зразків з меншим вмістом германію положення максимуму КРС зсувається від 280 до  $268 \text{ см}^{-1}$  при збільшенні вмісту кремнію від 17 до 58 ат. % (рис. 3.32, *а*). Зсув  $\omega_{\text{TO}}$  у бік менших хвильових чисел ( $268 \text{ см}^{-1}$ ) у порівнянні з положенням піку КРС аморфного германію ( $274 \text{ см}^{-1}$ ) означає, що мікроструктура цих зразків є «нерелаксованою». Це може відбуватися або внаслідок присутності точкових дефектів, або напруг розтягу внаслідок різниці у постійних ґратки германію ( $a = 0,566 \text{ нм}$ ) та оксиду алюмінію ( $a = 0,475 \text{ нм}$  та  $c = 1,299 \text{ нм}$  для гексагонального типу та  $a = 7,92 \text{ нм}$  для кубічного) [76].

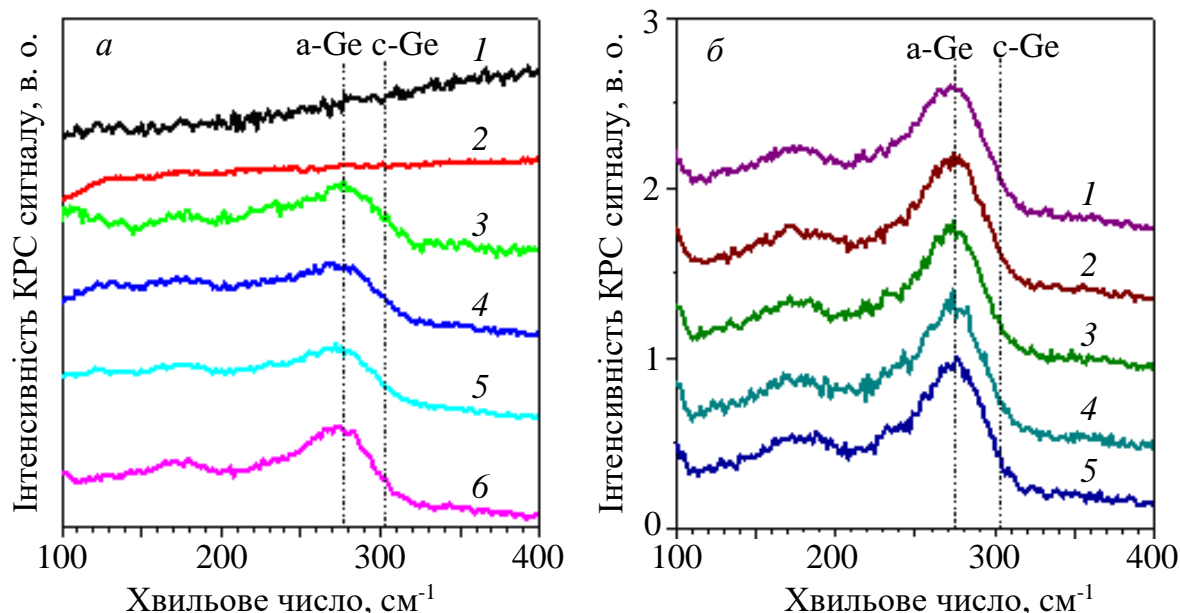


**Рис. 3.32.** Спектри КРС невідпалених зразків в залежності від відстані від оксидного краю шару (вмісту германію). *а*) Криві 1 – 6 відповідають зразкам 94(1), 94(2), 94(3), 94(4), 94(5) та 94(7); *б*) криві 1 – 5 відповідають зразкам 94(10) – 94(14) відповідно

Відпал зразків 94(1) – 94(7) при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 50 хв в атмосфері азоту спричиняє звуження піка КРС та його зсув у бік більших хвильових чисел до  $272 - 275 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3.33, *а*), що свідчить про релаксацію напруг. При цьому має місце зростання прозорості шару, що може бути наслідком не тільки формування германієвих зародків, а також формування оксиду германію

GeO<sub>2</sub> та субоксиду германію. Відомо, що монооксид германію GeO є летючим, його присутність в шарі є малоімовірною, але його утворення може спричиняти видалення германію з шару при відпалі.

Відпал інших зразків за цих умов сприяв тільки звуженню сигналу КРС без суттєвого зсуву максимуму в бік більших хвильових чисел (рис. 3.33, б). На відміну від шарів чистого германію, цей відпал не призводив до утворення кристалічної фази.



**Рис. 3.33.** Спектри КРС зразків, відпалених при 550 °С протягом 50 хв, в залежності від відстані від оксидного краю шару (вмісту германію). *а)* Криві 1 – 6 відповідають зразкам 94(1), 94(2), 94(3), 94(4), 94(5) та 94(7); *б)* криві 1 – 5 відповідають зразкам 94(10) – 94(14) відповідно

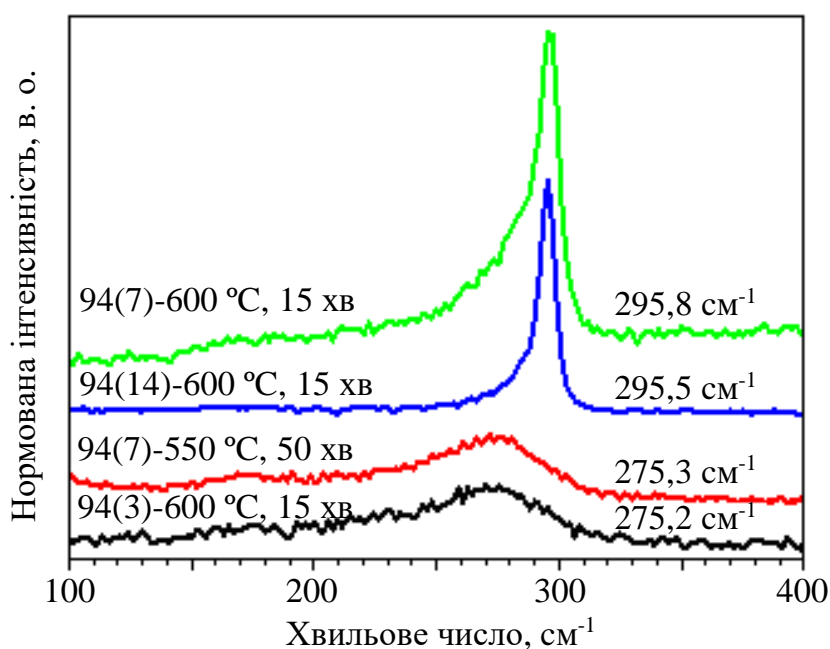
Підвищення температури відпалу до 600 °С призводить до суттєвої трансформації спектрів КРС зразків з великим вмістом германію (рис. 3.34). При цьому спектр стає несиметричним. Крім сигналу від нанокристалітів германію, в ньому присутня смуга, що відповідає аморфному германію. Спектри КРС зразків з меншим вмістом германію практично не змінюються. Це свідчить про те, що на відміну від властивості алюмінію пришвидшувати кристалізацію германію [76], в наших зразках фаза германію та сформовані кластери лишаються стабільними при 600 °С.

Як обговорювалося в попередніх розділах, такий саме ефект мав місце для нанокристалів кремнію, сформованих у шарах Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, виготовлених таким же методом. Він пояснювався тим, що Si-нк у матриці оксиду алюмінію знаходяться під впливом напруг стискання між шаром і кварцовою підкладкою [20, 52], не зважаючи на те, що сама матриця призводить безпосередньо до напруг розтягу. Це було також підтверджено вимірюванням спектрів рентгенівської дифракції [51, 52].

Представлені результати показують, що значення  $\omega_0$  для відпалених зразків не дозволяють правильно оцінити розміри германієвих кристалітів

внаслідок механічних напруг і наявності аморфної фази германію. Тому було проведено додаткове дослідження структурних властивостей зразків за допомогою методу рентгенівської дифракції.

Слід зазначити також, що відпал при 700 та 800 °С протягом 1 та 5 хв призводив до суттєвого зростання прозорості шару, тоді як більш тривала обробка – до зникнення кольору шарів, що свідчить про видалення германію із зразків шляхом утворення летючого монооксиду германію GeO. Тільки зразки з великим вмістом Ge відпалені при 700 °С протягом 1 хв демонстрували присутність слабого сигналу КРС від кристалічного германію. Таким чином, дослідження спектрів КРС в залежності від режимів термічних обробок показує, що відпал при температурі  $T_A = 600 - 650$  °С є оптимальним для утворення германієвих кристалітів.



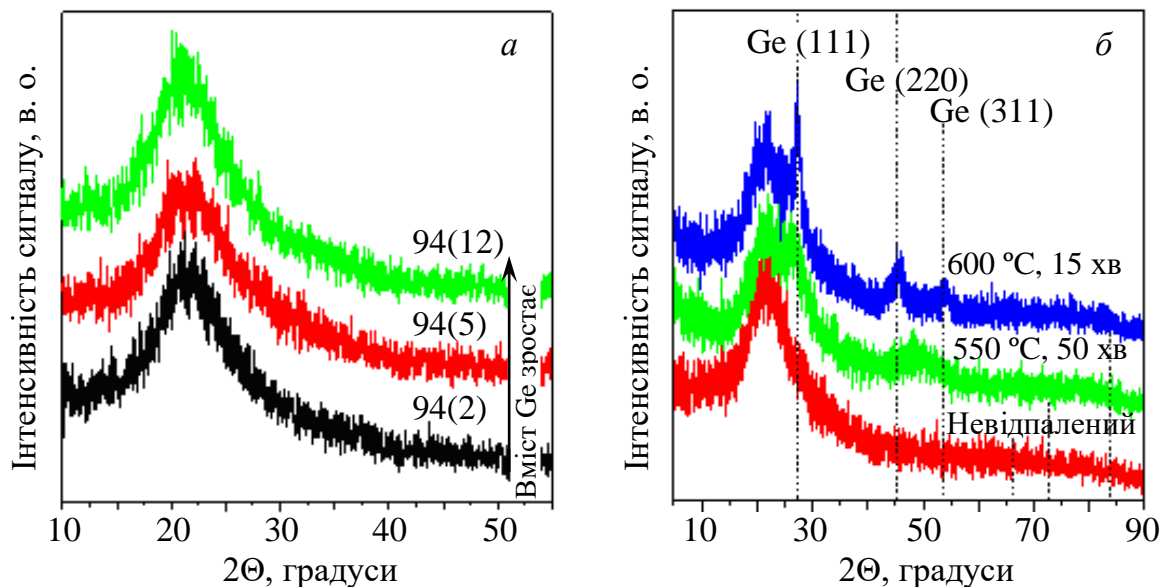
**Рис. 3.34.** Спектри КРС зразків 94(3), 94(7) та 94(14), відпалених при різних режимах, вказаних на рисунку. Положення максимуму смуги КРС вказано справа. Спектри зсунуті по вертикалі для ясності

### 3.6.2.2. Рентгенівська дифракція

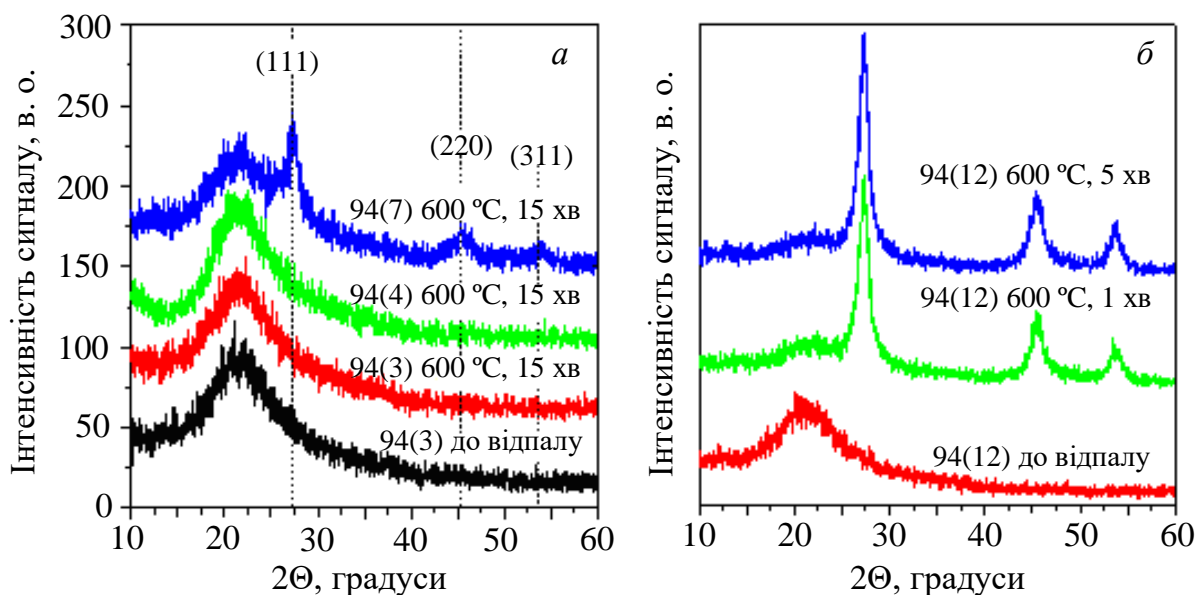
Дослідження зразків методом рентгенівської дифракції виявило, що невідпалені зразки є аморфними (рис. 3.35, *a*). Відпал при 550 °С – 50 хв призводить до появи декількох піків у зразках з більшим вмістом германію, що відповідають дифракції від (111), (220) та (311) кристалографічних площин германію. Інтенсивність піків рентгенівської дифракції зменшується з його зменшенням та для зразків 94(1) – 94(6) вони не спостерігаються.

Порівняння дифрактограм зразка 94(7), відпаленого при різних умовах (рис. 3.35, *б*), показало, що відпал при 550 °С – 50 хв призводить до утворення германієвих кристалітів, а відпал при 600 °С – 15 хв сприяє їх кристалізації. Зазначимо, що зразки з дуже великим вмістом германію, наприклад 94(12), починають кристалізуватися при швидкому відпалі. Вже за

1 хв при 600 °С утворюються кристаліти великих розмірів (рис. 3.36, б). Ніяких дифракційних піків від кристалічного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не було виявлено, що свідчить про те, що Ge кристаліти вбудовані в аморфну матрицю.



**Рис. 3.35.** а) Рентгенограми невідпалених зразків  $\text{Ge-Al}_2\text{O}_3$  з різним вмістом германію 94(2), 94(5) та 94(12); б) трансформація рентгенограми зразка 94(7) при відпалах при 550 °С – 50 хв та 600 °С – 15 хв



**Рис. 3.36.** а) Рентгенограми зразків  $\text{Ge-Al}_2\text{O}_3$  з різним вмістом германію 94(3), 94(4) та 94(7) після відпалу при 600 °С – 15 хв; криву для невідпаленого зразка 94(3) наведено для порівняння; б) трансформація рентгенограми зразка 94(12) після відпалу при 600 °С протягом 1 та 5 хв

За допомогою формули Шеррера було оцінено середній розмір кристалітів для зразків, спектри яких демонструють появу відповідних германієвих рефлексів. При цьому можна стверджувати, що кристаліти не є сферичними, а демонструють більший розмір у напрямку (111). Так для

зразка 94(7), відпаленого при 600 °С –15 хв, він складає  $\approx 3,7 - 4,0$  нм, тоді як для зразка 92 (12) він зростає від 5 до 8 нм при збільшенні часу відпалу з 1 до 5 хв при 600 °С. Слід також зазначити, що така оцінка не виключає існування кристалітів з меншими розмірами в зразках.

Порівняння даних рентгенівської дифракції (рис. 3.35 та 3.36) та спектрів комбінаційного розсіювання (рис. 3.31 та 3.32), одержаних для одних і тих же відпалених зразків, показує «невідповідність» між формою та положенням піка КРС та розмірами кристалітів. Це доводить присутність напруг, що заважають використовувати метод КРС для оцінки розподілу кристалітів за розмірами в зразках оксиду алюмінію, легovanого германієм.

### 3.6.3. Люмінесцентні властивості зразків

У спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) вихідних зразків з малим вмістом германію при збудженні світлом з довжиною хвилі 488 нм спостерігалася слабка люмінесценція з максимумом поблизу 560 нм, що відповідає  $F^{2+}$  центрам в  $Al_2O_3$  [42, 48].

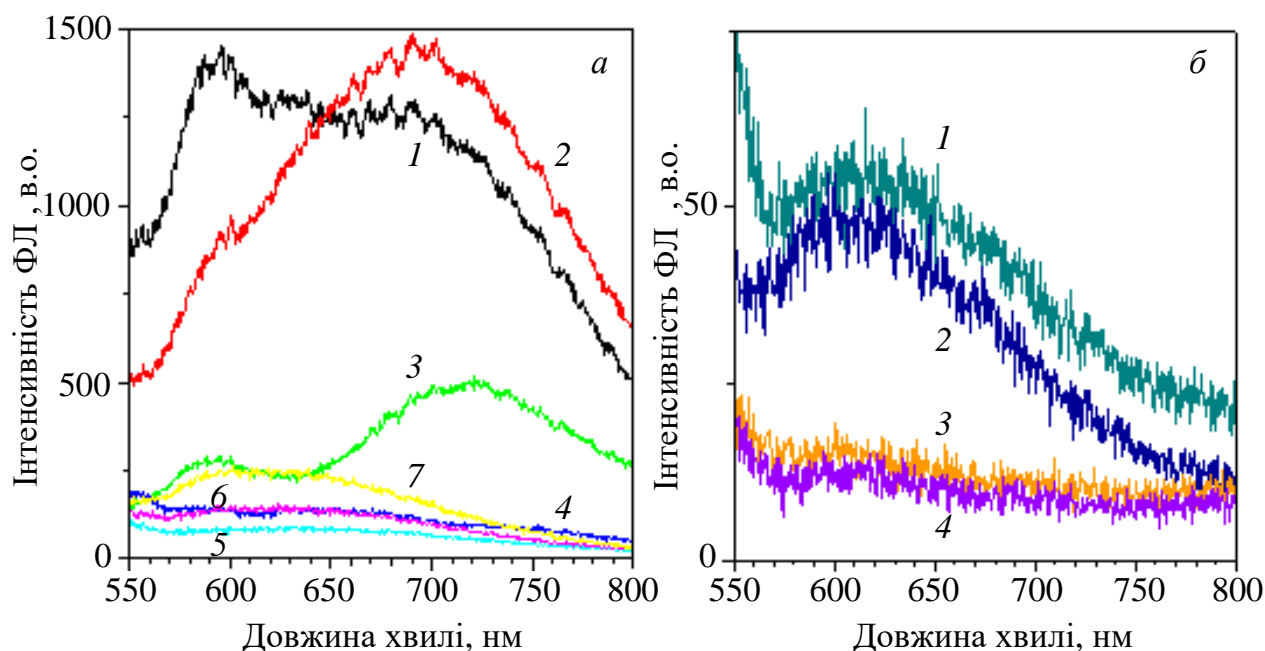
Відпал зразків при 550 °С протягом 50 хв не призводив до помітної трансформації спектрів ФЛ. Проте, після відпалу при 600 °С та 15 хв з'являлося випромінювання у видимій області спектра. Як видно з рис. 3.37, б, смуга ФЛ є неелементарною та має три основних компоненти з максимумами при 580 – 600 нм, 620 – 630 нм та 700 – 730 нм. При зростанні вмісту германію внесок смуги при 700 – 730 нм спочатку зростає, а потім зменшується. Інтенсивність двох інших смуг зменшується при збільшенні вмісту германію (рис. 3.37, а). Подальше зростання вмісту германію призводить до згасання смуги при 700 – 730 нм і для зразків з великим вмістом германію спостерігається лише слабка люмінесценція з максимумом поблизу 600 – 620 нм (рис. 3.37).

Така поведінка спектрів ФЛ з вмістом германію свідчить про те, що в процес рекомбінації дають внесок декілька каналів рекомбінації. Можна припустити, що смуга при 700 – 730 нм пов'язана з випромінюванням носіїв у германієвих кристалітах, оскільки на сьогодні не існує ніяких повідомлень про випромінювання оксиду алюмінію або оксиду германію в червоній та інфрачервоній областях спектра.

Інші смуги ФЛ (при 580 – 600 та 600 – 620 нм) можуть бути приписані випромінюванню дефектів, розташованих в матриці оксиду алюмінію або на інтерфейсі кристаліт/матриця. Таке припущення базується на співставленні спектрів ФЛ досліджених зразків з літературними даними. Так, у роботі [77] було показано, що Ge-нк великих розмірів (понад 20 нм) випромінюють в області поблизу 600 нм завдяки існуванню оболонки  $GeO_2$  на їх поверхні. Тому для наших зразків з великим вмістом германію можна припустити, що спектр ФЛ, наведений на рис. 3.37, б, зумовлений випромінювальною рекомбінацією носіїв через дефекти на інтерфейсі кристаліт/матриця.

З другого боку, в роботах [78, 79] продемонстровано, що завдяки великому радіусу екситона, випромінювання германієвих кристалітів може спостерігатися в видимій області спектра і бути пов'язаним з рекомбінацією

екситонів у кристалітах або на дефектах в оксиді. Проте, оскільки розміри кристалітів перевищують 4 нм, то можна припустити, що смуги при 580 – 620 нм пов'язані також з дефектами матриці, тоді як смуга з максимумом при 700 – 730 нм зумовлена рекомбінацією носіїв у самих кристалітах.



**Рис. 3.37.** Спектри ФЛ зразків з різним вмістом германію, відпалені при 600 °С протягом 15 хв: а) для зразків 94(1) – 94(7); б) 94(11) – 94(14). Довжина хвилі збудження – 488 нм

### 3.7. Вплив термічних обробок на властивості шарів $\text{HfO}_2$ , збагачених германієм

Як було підкреслено вище, оксид гафнію також має переваги над оксидом кремнію, що зумовлює його використання в сучасних мікроелектронних приладах. Проте, кристалічна структура цього матеріалу суттєво залежить від технологічних умов осадження та відпалу, а також від товщини шару.

Відомо, що ультратонкі (кілька нанометрів) аморфні шари оксиду гафнію перетворюються у полікристалічні шари з моноклінною фазою при збільшенні їх товщини [80]. Оскільки аморфні шари мають значні переваги над полікристалічними з точки зору електричних властивостей, постає питання щодо розробки підходів одержання аморфних шарів та стабілізації їх структури. Оскільки тетрагональна та кубічна сингонії оксиду гафнію мають більшу діелектричну проникність, ніж моноклінна сингонія, тому їх одержання є також перспективним.

Теоретично було показано, що діелектрична проникність оксиду гафнію може бути значно збільшена за рахунок його легування кремнієм або германієм [81]. Крім того, було зроблено припущення, що обидві домішки дозволяють стабілізувати аморфну структуру оксиду гафнію.

Як було продемонстровано у п. 3.5., легування оксиду гафнію кремнієм покращує термічну стабільність ультратонких шарів при високих

температурах відпалу (800 – 900 °C) [5, 6, 83], що дозволяє їх застосування для приладів пам'яті [82]. Проте, вивчення впливу германію на структурні властивості оксиду гафнію потребує додаткової уваги.

В цьому розділі буде показано роль германію в трансформації структури шарів оксиду гафнію, а також в процесах розпаду твердого розчину та утворенні нанокристалітів. Дослідження шарів проводилось методами дифракції рентгенівських променів, комбінаційного розсіювання світла, інфрачервоного поглинання, фотолюмінесценції, просвітлювальної електронної мікроскопії та ємнісними методами з метою визначення механізмів розділу фаз та формування нанокластерів германію в шарах, а також з'ясування механізмів випромінювання світла в цих матеріалах.

### **3.7.1. Вплив термічних обробок на властивості плівок Ge-HfO<sub>2</sub>**

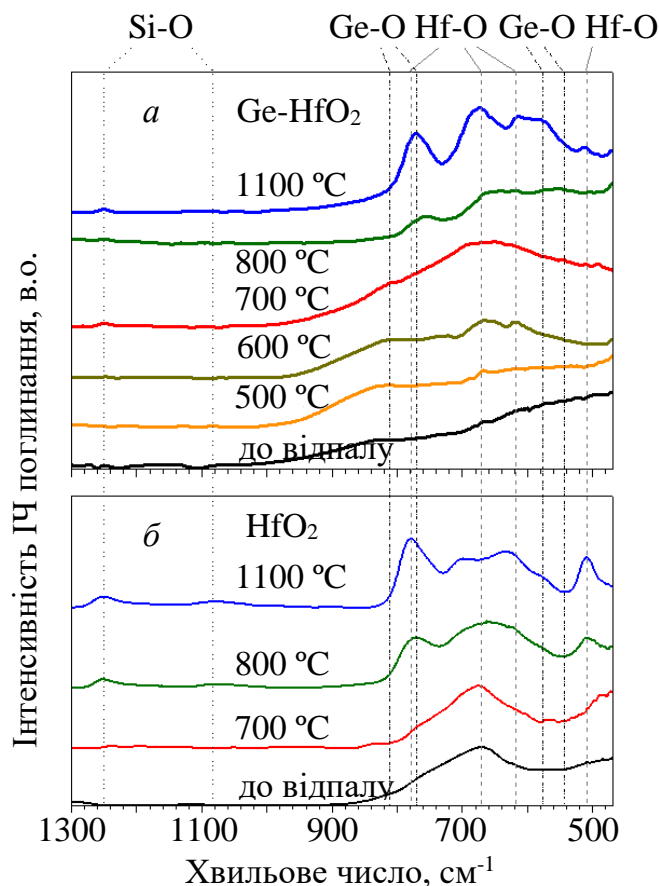
#### **3.7.1.1. Еволюція спектрів інфрачервоного поглинання**

Еволюція хімічних властивостей зразків при відпалах вивчалася за допомогою інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії. Вимірювання спектрів ІЧ-поглинання проводилось при нормальному падінні світла та під кутом Брюстера (65°), що надає можливість виявити додаткові смуги коливань, які не спостерігаються або мають малу інтенсивність при нормальному падінні світла. Слід зазначити, що інтерпретація спектрів ІЧ-поглинання зразків Ge-HfO<sub>2</sub> має певні труднощі. Це зумовлено невеликою кількістю робіт, присвячених вивченню таких матеріалів з різним рівнем легування. Серед них більшу увагу було приділено германату гафнію (HfGeO<sub>4</sub>) [83, 84]. Тому, для наших зразків інтерпретація спектрів ІЧ-поглинання буде проведена за допомогою порівняння спектрів, отриманих для нелегованих та легованих германієм шарів оксиду гафнію однакової товщини, а також з даними, відомими для GeO<sub>2</sub> [85, 86].

Відомо, що смуги коливань, зумовлених германієм, які спостерігаються при 850 – 880 та 500 – 550 см<sup>-1</sup>, обумовлені коливанням розтягу та вигину Ge-O-Ge групи відповідно. Спектральне положення цих смуг залежить від ступеня кристалічності оксиду германію, а також від вмісту кисню [87, 88]. При надлишку кисню спектральне положення максимуму валентної моди змінюється від 750 до 870 см<sup>-1</sup>, що відповідає аморфному GeO<sub>2</sub> [87, 88].

На рис. 3.38 наведені спектри ІЧ-поглинання нелегованого та легованого германієм зразків, а також їх трансформація при термічних обробках. Можна бачити, що спектри невідпалених та відпалених при  $T_A < 800$  °C зразків містять широку смугу в спектральному діапазоні 460 – 1000 см<sup>-1</sup> з плечем близько 820 см<sup>-1</sup>. ІЧ-спектри чистих шарів HfO<sub>2</sub> містять коливальні смуги в діапазоні 570 – 880 см<sup>-1</sup> з максимумом поблизу 670 – 680 см<sup>-1</sup> і збільшення інтенсивності у бік менших хвильових чисел до 480 см<sup>-1</sup> (рис. 3.38, б). Порівняння спектрів зразків, легованих германієм, із спектрами чистих зразків HfO<sub>2</sub> надає підстави вважати, що плече близько 820 см<sup>-1</sup> зумовлено присутністю Ge в матриці оксиду гафнію. Проте, ця смуга зсунута в бік менших хвильових чисел по відношенню до положення, характерного для

стехіометричного Ge-O-Ge ( $870\text{ cm}^{-1}$ ). Це може бути зумовлено заміщенням йону Ge йоном Hf, що приводить до утворення Ge-O-Hf зв'язків.



**Рис. 3.38.** Еволюція спектрів ІЧ-поглинання шарів Ge-HfO<sub>2</sub> (а) і HfO<sub>2</sub> (б) при відпалах. Спектри реєстрували при куті падіння світла збудження 65°. Час відпалу складав 15 хв

Додатковий доказ зв'язку смуги при  $820\text{ cm}^{-1}$  з Ge-O коливаннями може бути одержано при аналізі ІЧ-спектрів потрійних сполук на основі GeO<sub>2</sub>. В роботі [86] було показано, що положення піка Ge-O-Ge коливань розтягу зміщується в бік менших хвильових чисел при заміщенні одного йона Ge йоном домішки. Ще одним доказом на користь цього висновку можуть бути результати наших попередніх досліджень шарів HfO<sub>2</sub>, легованих кремнієм [4]. Було продемонстровано, що смуга коливань розтягу Si-O-Si зв'язків зсувається у бік менших хвильових чисел при заміщенні йона Si атомом Hf і утворенні Si-O-Hf зв'язків. Таким чином, для невідпалених зразків смуга поблизу  $820\text{ cm}^{-1}$  обумовлена утворенням Ge-O-Hf зв'язків.

Слід зазначити, що відпал при  $T_A < 600\text{ °C}$  не призводить до будь-якої по-мітної трансформації спектрів (рис. 3.38), що означає хімічну і структурну стабільність плівок. Подальше збільшення  $T_A$  до  $700\text{ °C}$  призводить до підсилення смуги при  $820\text{ cm}^{-1}$ , а також до виникнення і зростання за інтенсивністю смуги при  $680\text{ cm}^{-1}$ . Остання обумовлена коливаннями Hf-O [4]. Оскільки склад плівок залишається незмінним, можна зробити висновок про те, що така трансформація ІЧ-спектрів пов'язана з процесом розділу фаз при відпалах шарів.

ІЧ-спектри зразків, відпалених при  $T_A = 700$  °С, демонструють зростання інтенсивності смуги поблизу  $680\text{ см}^{-1}$ , а також присутність плеча при  $820\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.38, *a*). Оскільки смуга поблизу  $680\text{ см}^{-1}$  зумовлена Нf-О зв'язками, збільшення внеску цих смуг в спектри ІЧ поглинання означає значний розділ фаз в Ge-HfO<sub>2</sub> плівках.

Порівняння з чистими шарами HfO<sub>2</sub>, відпалених при аналогічних умовах (рис. 3.21, *б*) показало, що моноклінна фаза HfO<sub>2</sub> не утворюється при термічних обробках, оскільки у діапазоні  $880 - 550\text{ см}^{-1}$  не виникає смуг з максимумами поблизу  $780$  і  $660\text{ см}^{-1}$  [5]. У той же час аморфні і тетрагональні шари HfO<sub>2</sub> показують тільки одну широку смугу з максимумом поблизу  $680\text{ см}^{-1}$  [4]. Отже, в результаті розділу фаз в шарах Ge-HfO<sub>2</sub> може утворюватися тетрагональна фаза HfO<sub>2</sub>.

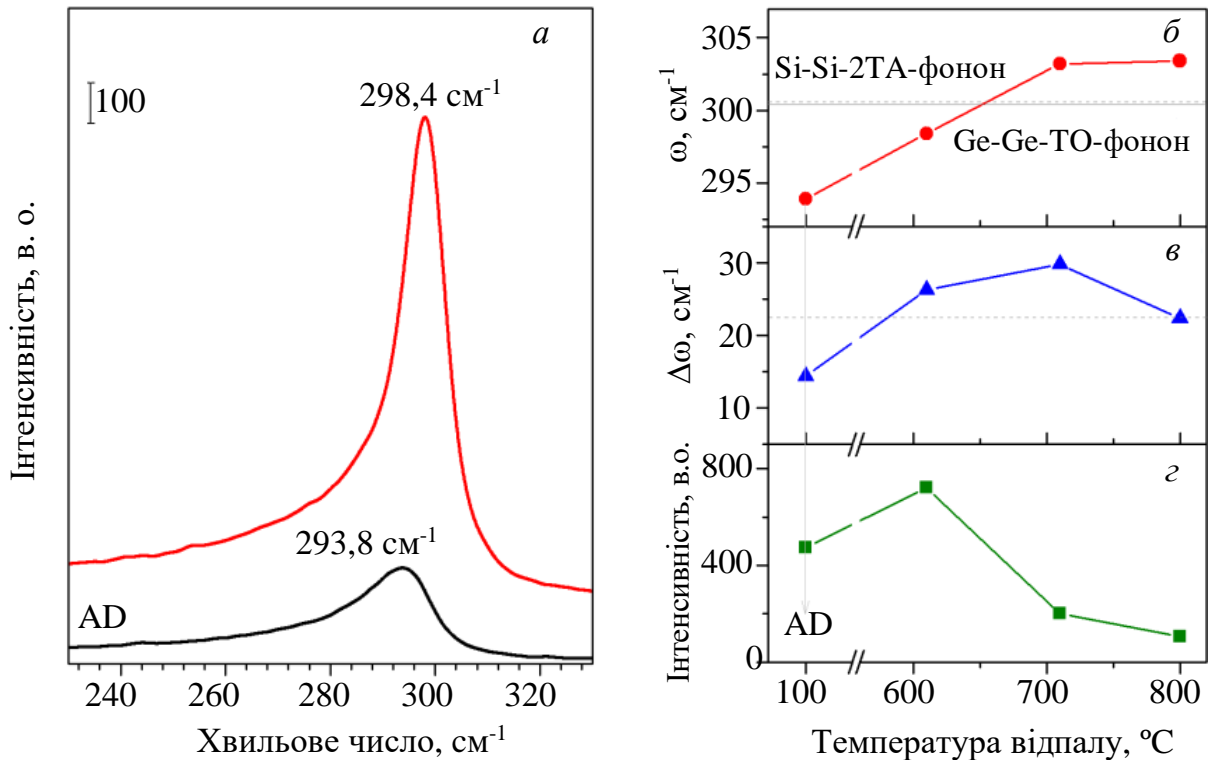
Збільшення температури відпалу до  $800 - 1100$  °С призводить до появи смуги при  $780\text{ см}^{-1}$  як у спектрах чистого HfO<sub>2</sub>, так і шарів Ge-HfO<sub>2</sub> (рис. 3.38, *a, б*). Ця смуга є ознакою утворення моноклінної фази (рис. 3,38, *б*). Проте, для випадку Ge-HfO<sub>2</sub> плівок, наявність смуги поблизу  $770 - 780\text{ см}^{-1}$  може бути пов'язана з внеском як моноклінної фази HfO<sub>2</sub>, так і фази GeO<sub>2</sub> [86]. Відносно останнього, присутність коливальної моди при  $770\text{ см}^{-1}$  була продемонстрована для GeO<sub>2</sub>, збагачених киснем. Більше того, відпал при  $800 - 1100$  °С зсуває цю інтенсивну смугу до  $770\text{ см}^{-1}$  подібно до результатів, описаних у роботі [86], що призводить до її перекриття із смугою при  $770 - 780\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає коливанням Нf-О (рис. 3.38).

Інформація про процес поділу фаз у плівках Ge-HfO<sub>2</sub> може бути отримана при аналізі термодинамічних властивостей окремих фаз. Зміна вільної енергії Гіббса для фаз GeO<sub>2</sub> і HfO<sub>2</sub> складає  $\Delta G_{\text{GeO}_2} = -111,8$  ккал/моль і  $\Delta G_{\text{HfO}_2} = -260,1$  ккал/моль при  $300\text{ К}$  відповідно. Тому, утворення фази HfO<sub>2</sub> в легованих шарах є термодинамічно вигідним. Було встановлено також, що реакція  $\text{GeO}_2 + \text{Hf} \rightarrow \text{HfO}_2 + \text{Ge}$  має негативну різницю в енергії, а отже, суміш чистого Ge і HfO<sub>2</sub> має нижчу вільну енергію Гіббса. Таким чином, можна вважати, що відпал шарів Ge-HfO<sub>2</sub> при невисоких температурах призводить до утворення фази HfO<sub>2</sub> та формування нанокристалів Ge, а за високих температур відбувається видалення германію внаслідок утворення монооксиду германію. Це припущення було підтверджено вимірюваннями спектрів КРС для зразків, описаних вище.

### 3.7.1.2. Спектри комбінаційного розсіювання Ge-HfO<sub>2</sub>

Спектри КРС невідпалених та відпалених плівок представлені на рис. 3.39, *a*. Асиметрична і широка смуга фононів першого порядку невідпалених зразків спостерігається при  $\omega_{\text{ТО}} = 293,9\text{ см}^{-1}$ . Її напівширина дорівнює  $\Delta\omega_{\text{ТО}} = 18\text{ см}^{-1}$ . Обробка при  $T_A = 600$  °С призводить до зсуву цієї смуги в «блакитний» бік до  $\omega_{\text{ТО}} = 298,4\text{ см}^{-1}$ , що супроводжується збільшенням інтенсивності сигналу і зменшення напівширини  $\Delta\omega_{\text{ТО}}$  (рис. 3.39, *a*). Подальше збільшення температури відпалу спричиняє додатковий «блакитний» зсув положення максимуму до  $303,4\text{ см}^{-1}$ , його розширення, а

також зменшення інтенсивності сигналу (рис. 3.39, б). При цьому має місце суттєве перекриття цієї смуги КРС зі смугою акустичного фонуна Si, що спостерігається, як правило, поблизу  $\omega_{2TA-Si} = 300 \text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 3.39.** Еволюція оптичних і люмінесцентних властивостей плівок Ge-HfO<sub>2</sub> з вмістом германію 22 ат. % при відпалах: *a*) спектри КРС невідпаленого та відпаленого при  $T_A = 610 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хв; Зміна положення піка КРС (*б*), напівширини (*в*) та інтенсивності (*г*) при збільшенні  $T_A$ . Дані для  $T_A = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  відповідають невідпаленому зразку, напиленому при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , спектр КРС якого показаний на рис. (*a*). Пунктирна лінія на рис. (*б*) вказує положення фононів об'ємного германію та кремнію

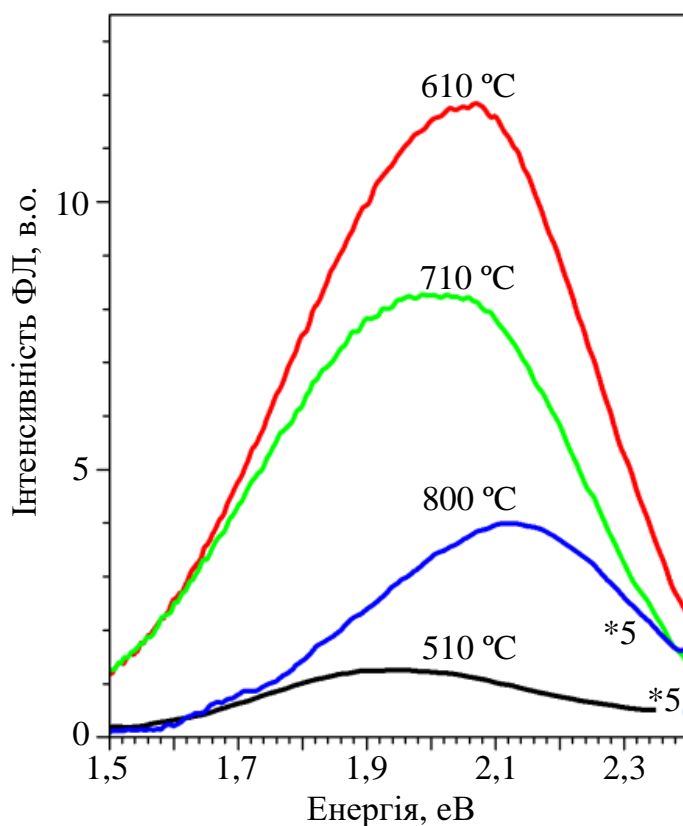
Оскільки прозорість шару зростає після відпалів за високих температур, внесок кремнієвої підкладки в спектр КРС може бути значним. Це ускладнює ідентифікацію сигналу КРС від Ge нанокристалітів з великими розмірами. Відомо, що напівширина смуг КРС об'ємного Ge (ТО-фонон) і об'ємного Si (2ТА-фонон) складає  $\Delta\omega_{\text{TO-Ge}} = 3,6 \text{ cm}^{-1}$  і  $\Delta\omega_{2\text{TA-Si}} = 20 \text{ cm}^{-1}$  відповідно [90, 91]. Проте, в наших зразках, відпалених при  $T_A = 700^\circ$  і  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , напівширина сигналу становить  $\Delta\omega = 28 - 30 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3.39, б). Це означає, що внесок сигналу від нанорозмірного Ge до сигналу КРС залишається вагомим. Крім того, положення максимуму КРС зсувається в бік більших хвильових чисел (до  $303,4 \text{ cm}^{-1}$ ) на відміну від фононів об'ємного германію або кремнію (рис. 3.39, б). Таким чином, можна зробити висновок, що Ge нанокристаліти, присутні в зразках, відпалених при  $T_A \geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$ , але вони знаходяться під напругою стискування матриці HfO<sub>2</sub>.

На основі даних КРС можна оцінити розміри германієвих нанокристалітів за допомогою моделей, наведених в роботах [89, 90]. Для зразків, відпалених при  $T_A = 610 \text{ }^\circ\text{C}$ , середній їх розмір складає  $\langle d_{\text{Ge-нк}} \rangle = 5 \text{ nm}$  ( $\Delta\omega = 14 \text{ cm}^{-1}$ ).

Проте, положення піка комбінаційного розсіювання спостерігається при  $\omega_{\text{TO}} = 298,4 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає  $\langle d_{\text{Ge-нк}} \rangle = 18 \text{ нм}$ . Ця невідповідність підтверджує, що Ge-нк знаходяться під напругами стискання матриці  $\text{HfO}_2$ .

### 3.7.1.3. Люмінесцентні властивості зразків Ge-HfO<sub>2</sub>

З метою одержання додаткової інформації про взаємозв'язок між хімічними, структурним та оптичними властивостями шарів оксиду гафнію, легованого германієм, проводились дослідження його люмінесцентних характеристик в залежності від температури відпалу. На рис. 3.40 наведені спектри ФЛ шарів Ge-HfO<sub>2</sub>, структурні властивості яких описані вище. Вміст германію в них складав 22 ат. %.



**Рис. 3.40.** Спектри ФЛ шарів Ge-HfO<sub>2</sub> в залежності від температури відпалу; час відпалу – 15 хв. Довжина хвилі збудження – 488 нм

Слід зазначити, що при збудженні світлом з довжиною хвилі 488 нм, ФЛ не спостерігалася для невідпалених зразків, а також для зразків, відпалених при  $T_A > 800 \text{ °C}$  (рис. 3.40). В інших випадках, спектр ФЛ містив одну широку, безструктурну смугу в області 1,4 – 2,4 еВ (рис. 3.40). Положення його максимуму зсувається від 1,95 еВ ( $T_A = 500 \text{ °C}$ ) до 2,15 еВ ( $T_A = 800 \text{ °C}$ ), а максимальна інтенсивність ФЛ спостерігається для зразків, відпалених при  $T_A = 610 \text{ °C}$  (рис. 3.40).

Аналіз спектрів ФЛ буде наведений у порівнянні зі спектрами КРС та ІЧ-поглинання, одержаних для цих зразків. Як було зазначено вище, широкий спектр КРС невідпалених шарів свідчить про їх аморфну структуру

та основний внесок аморфного германію. Аналогічні спектри ФЛ та КРС спостерігалися в роботі [89] і були приписані кристалітам Ge з розмірами  $d_{\text{Ge-нк}} \leq 2$  нм. Проте, в наших зразках ФЛ не було виявлено, що може бути пов'язано як з існуванням тільки аморфної фази германію, так і з суттєвим внеском безвипромінювальної рекомбінації внаслідок наявності обірваних зв'язків германію. Поява ФЛ після відпалу при 500 – 800 °С, а також зсув її максимуму в «синю» область спектра при зростанні  $T_A$  може бути пояснена утворенням Ge нанокристалітів, як це було зроблено в роботах [78, 89 – 91]. В той же час, форма смуги ФЛ свідчить про її комплексну природу (рис. 3.40). Тому, можна припустити, що не тільки Ge кристаліти, але й деякі дефекти матриці або розташовані на інтерфейсі кристаліт/матриця дають свій внесок у спектр ФЛ.

Зменшення інтенсивності ФЛ при зростанні температури відпалу від 610 до 800 °С відбувається, найбільш ймовірно, внаслідок окислення фази Ge і зменшення її вмісту в зразках, наприклад, при утворенні летючого монооксиду германію. Цей факт може пояснити також зникнення ФЛ після відпалу при  $T_A > 800$  °С.

Додатковим аргументом на користь взаємозв'язку між ФЛ та кристалітами германію є той факт, що для чистих шарів  $\text{HfO}_2$  люмінесценція не спостерігалася при збудженні світлом з довжиною хвилі 488 нм. Ще одним аргументом, який підтверджує зв'язок ФЛ з фазою германію, можуть бути дані роботи [91], автори якої показали наявність двох смуг з максимумами при 1,44 та 1,50 еВ у спектрі ФЛ зразків Ge- $\text{HfO}_2$  з кристалітами германію. Обидві смуги були приписані рекомбінації носіїв в кристалітах з розмірами близько 8,0 і 7,8 нм.

У зразках, відпалених при  $T_A = 610$  °С, розмір кристалітів складає близько 5 нм, а відповідне положення смуги ФЛ є зсунутим у «синю» область по відношенню до положення смуги ФЛ в роботі [91]. Можна припустити, що ФЛ наших зразків зумовлена рекомбінацією носіїв у кристалітах. Слід зазначити, що в цей спектр можуть давати внесок дефекти матриці (наприклад, кисневі вакансії або комплекси дефектів), що потребує додаткових досліджень.

### **3.7.2. Електричні властивості структур на основі $\text{HfO}_2$ , легovanого германієм**

На підставі результатів, наведених вище, були визначені технологічні умови та виготовлені метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) структури з шаром Ge- $\text{HfO}_2$ , який передбачено використовувати в якості шару, що зберігає заряд. У табл. 3.2 наведені типи структур, які були вивчені з метою їх застосування в комірках пам'яті. Кожна із структур містить шар Ge- $\text{HfO}_2$  з вмістом германію 22 ат. %, розташований між шарами чистого оксиду гафнію (тип А) або силікату гафнію (тип Б).

Дослідження електричних властивостей МДН структур проводилося в залежності від умов відпалу. Алюмінієві електричні контакти наносилися на відпалені зразки методом термічного випаровування, і потім відпалювалися

при 200 °С. Слід зазначити, що така додаткова обробка не призводить до суттєвої трансформації кристалічної структури шарів.

Таблиця 3.2. Типи матеріалів, використані в МДН структурах

Тип	Тунельний шар	Шар, що зберігає заряд	Контрольний шар
А	HfO <sub>2</sub> (8 нм)	Ge-HfO <sub>2</sub> (5 нм)	HfO <sub>2</sub> (12 нм)
Б	HfSiO (4 нм)	Ge-HfO <sub>2</sub> (5 нм)	HfSiO (6 нм)

Слід зазначити, що МДН структури, які містять тільки один шар (або чистого HfO<sub>2</sub>, або HfSiO), не показували жодного ефекту пам'яті [6]. Більш того, ефекти пам'яті не спостерігалися також і для МДН структур на основі невідпалених зразків. Гістерезисна поведінка вольт-фарадної характеристики (ВФХ) з'являється тільки для зразків після відпалу. Це означає, що будь-яке накопичення заряду зумовлено еволюцією структури шару Ge-HfO<sub>2</sub>.

### 3.7.2.1. Електричні властивості структур типу А

Схематичне зображення структури типу А (Al/HfO<sub>2</sub>/Ge-HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/p-Si/Al) представлено на рис. 3.41. МДН зразки типу А показують гістерезисну поведінку ВФХ, хід петлі якої відбувається проти годинникової стрілки. Величина «вікна пам'яті» ( $\Delta V_{fb}$ ) має найбільше значення для зразків, відпалених при  $T_A = 610$  °С та часі відпалу 15 хв (рис. 3.43, а). Для фіксованого часу відпалу (15 хв) максимальне значення  $\Delta V_{fb}$  спостерігається для МДН структур, відпалених при  $T_A = 610 - 700$  °С (рис. 3.43, б). Додатковий відпал зразків в атмосфері суміші азоту та водню (вміст водню 5 %) при 400 °С дозволяє суттєво збільшити ефект пам'яті (рис. 3.44).

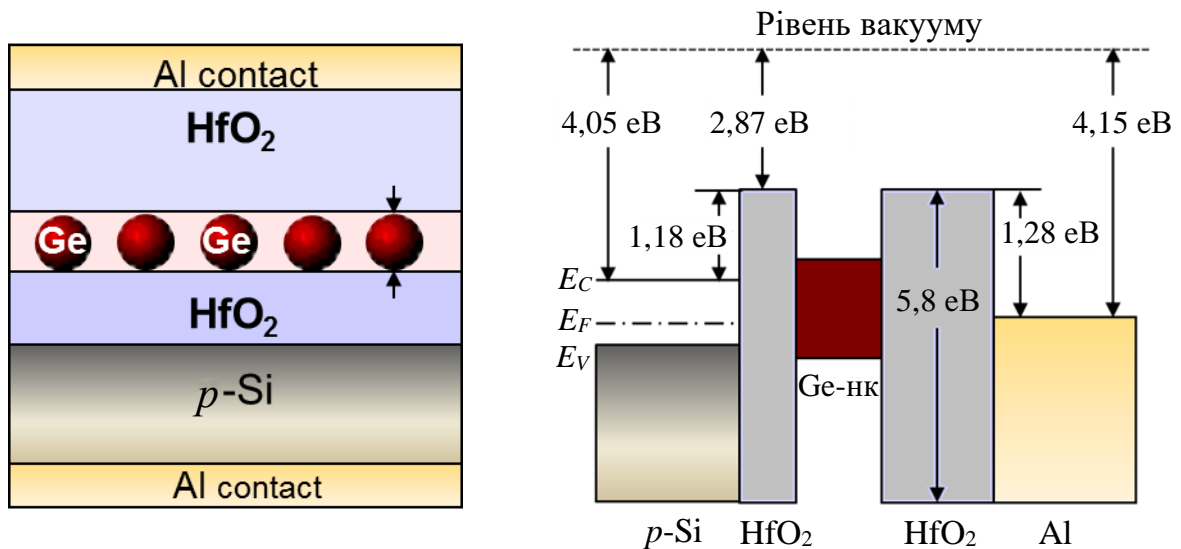
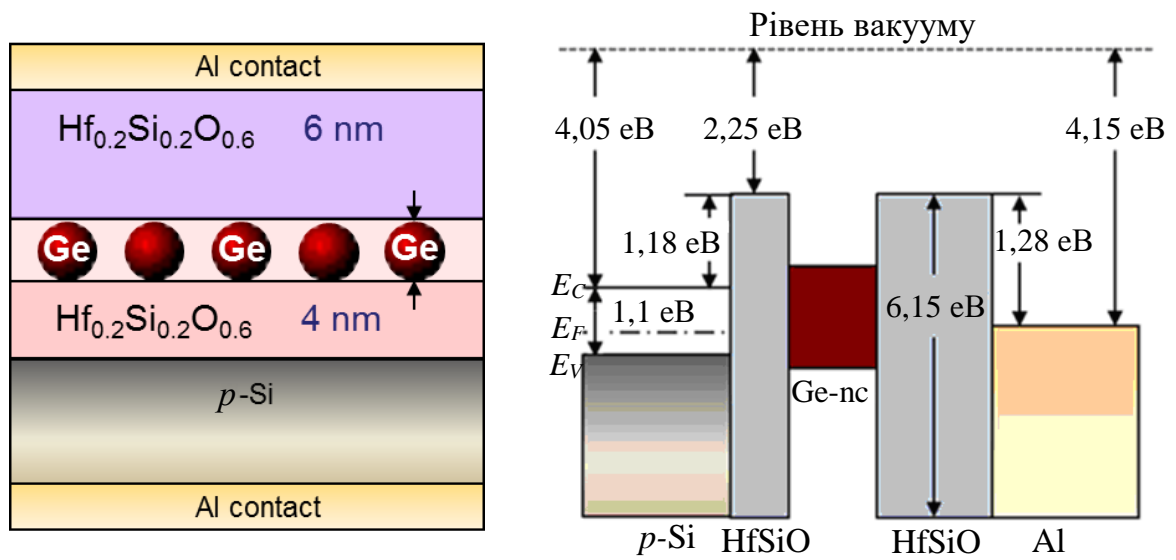
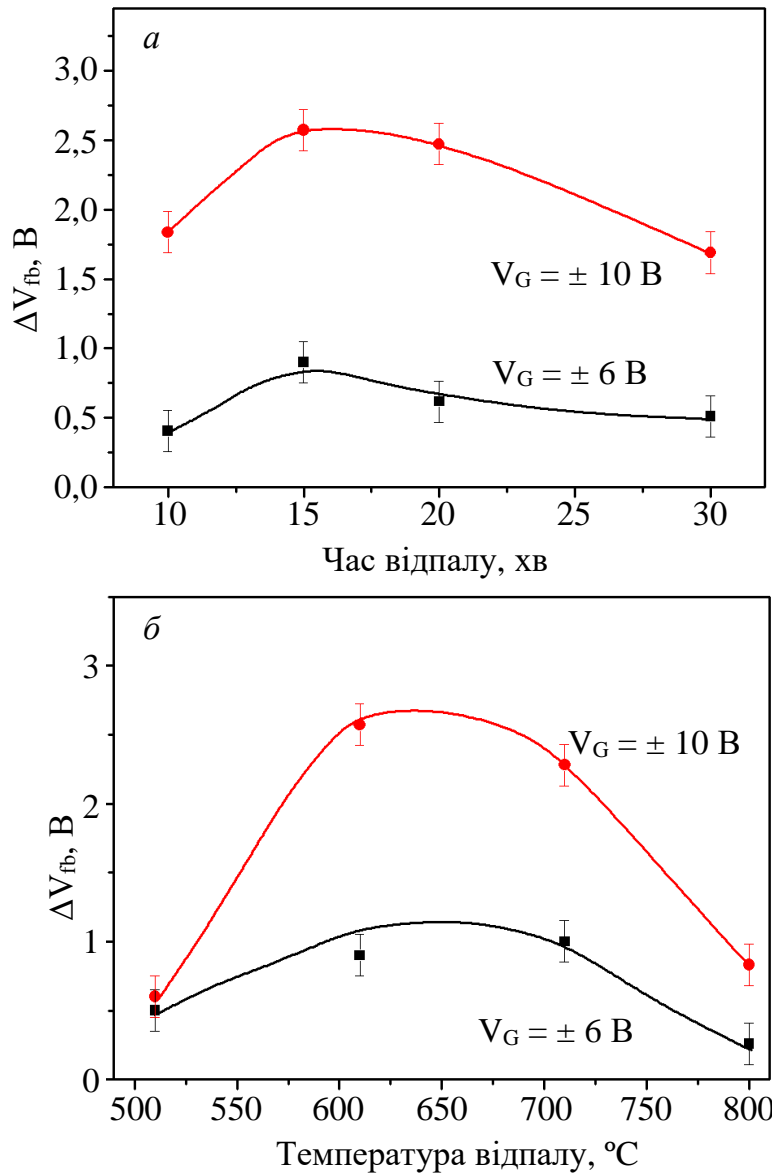


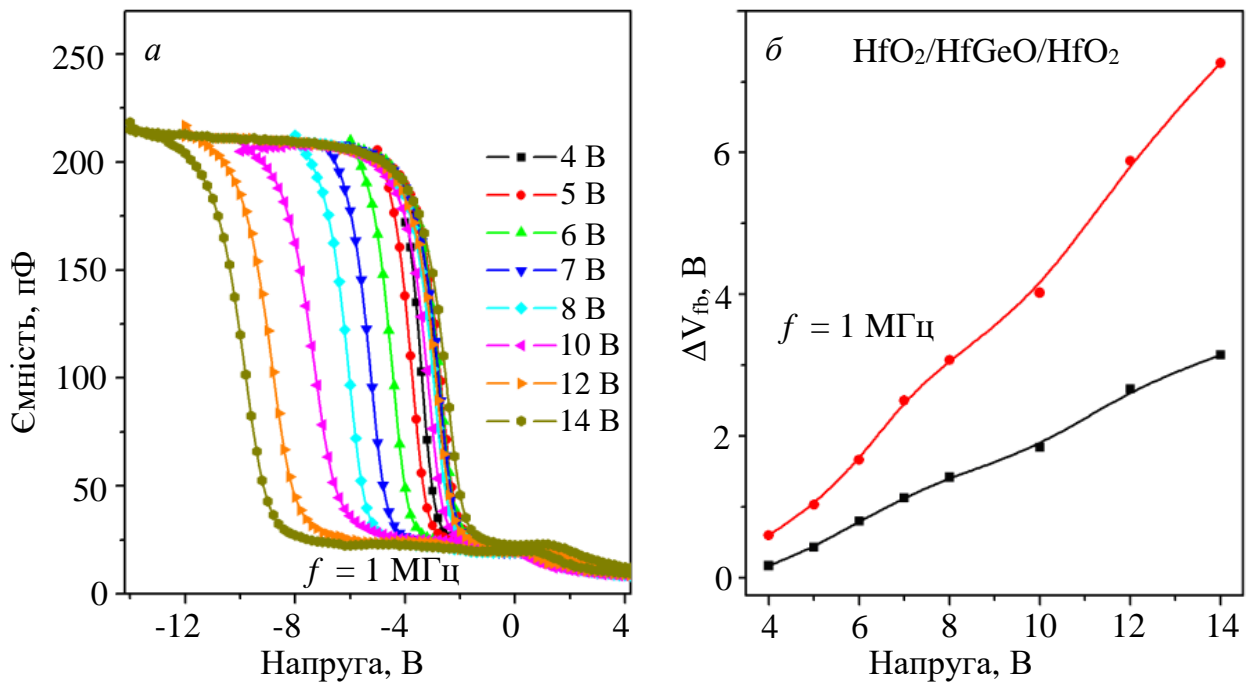
Рис. 3.41. Схематичне зображення структури типу А та відповідна енергетична діаграма прямих зон



**Рис. 3.42.** Схематичне зображення структури типу Б та відповідна енергетична діаграма прямих зон

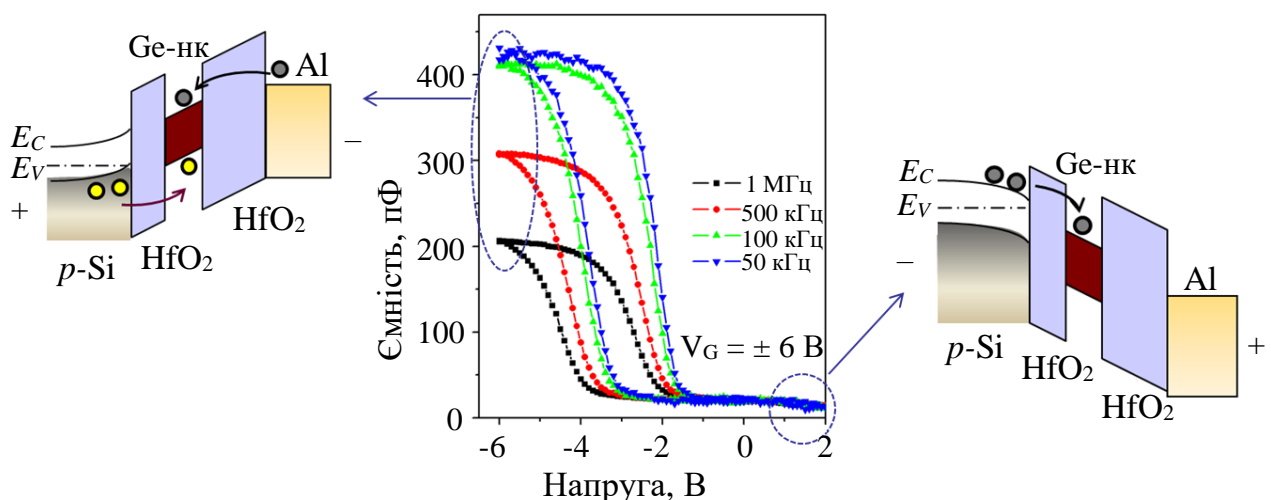


**Рис. 3.43.** Еволюція  $\Delta V_{fb}$  ( $V_G$ ) в залежності від часу відпалу (а) і температури (б) представлені для  $V_G = \pm 6$  і  $\pm 10$  В. Частота вимірювання  $f = 1$  МГц



**Рис. 3.44.** Електричні властивості структури типу А, відпалених при  $T_A = 610 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 15 хв з подальшим додатковим відпалом в суміші азоту та водню при температурі  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 60 хв: а) ВФХ при різних напругах розгортки, виміряні на частоті 1 МГц; б) еволюція  $\Delta V_{fb}$  ( $V_G$ ) при різних типах відпалів

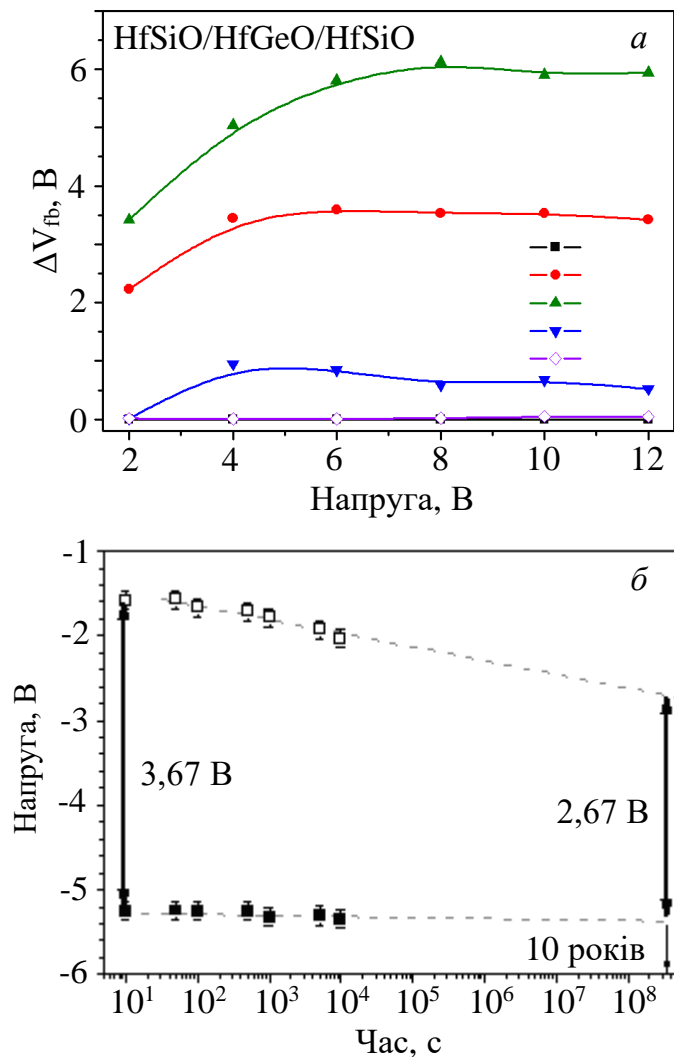
Зазначена вище поведінка петлі гістерезису ВФХ вказує на захоплення електронів у конденсаторі через механізм інжекції носіїв з підкладки кремнію. Вплив послідовного опору і зміна діелектричної проникності зі зміною частоти вимірювань є дуже низькою. Проте, має місце зсув ВФХ кривих у бік позитивних значень напруг із зниженням частоти (рис. 3.45). Це може бути пов'язане з наявністю швидких пасток у матеріалі або поблизу міжфазних границь, які мають достатньо швидкий обмін носіями з підкладкою. Цікаво відзначити, що збільшення значення напруги розгортки до  $V_G = \pm 14 \text{ В}$  призводить до збільшення значення вікна пам'яті до  $\Delta V_{fb} = 7 \text{ В}$ , яке практично не змінюється при подальшому збільшенні  $V_G$  і показує деяку тенденцію до насичення.



**Рис. 3.45.** Схематичне зображення процесів, що відповідають за режим накопичення заряду (ліва схема) та його збіднення (права схема)

### 3.7.2.2. Електричні властивості структур типу Б

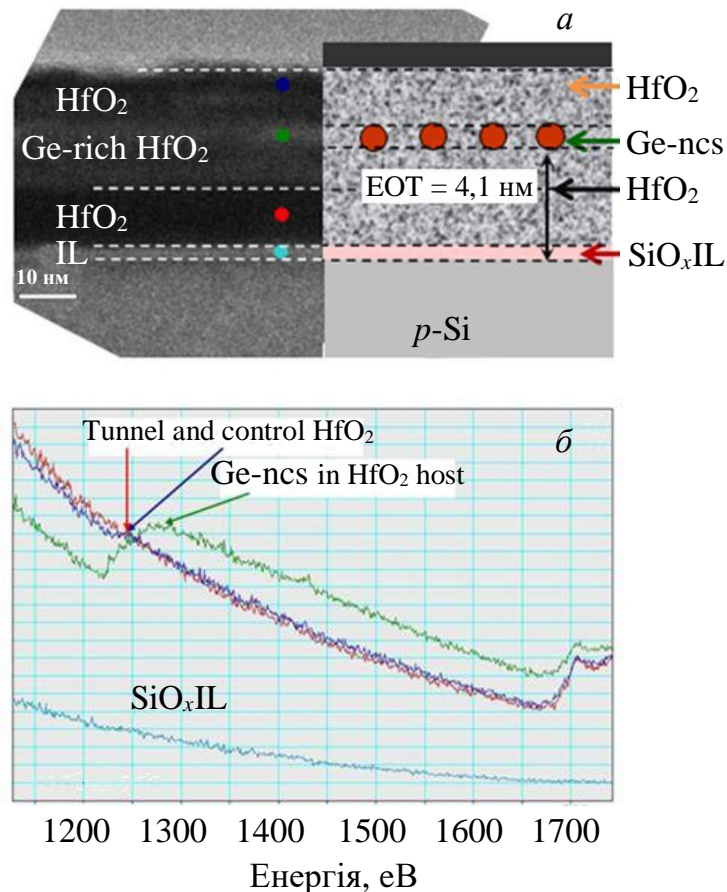
Зразки типу Б (Al/HfSiO/Ge-HfO<sub>2</sub>/HfSiO/*p*-Si/Al), схематичне зображення яких подано на рис. 3.42, показують електричні властивості, які є подібними до властивостей зразків типу А. Як видно з рис. 3.46, найбільше значення  $\Delta V_{fb}$  може бути одержано після відпалу структур при  $T_A = 710$  °С. Більш високу температуру відпалу, яка є необхідною для одержання максимального значення  $\Delta V_{fb}$ , можна пояснити тим, що Ge нанокристалів в структурах з HfSiO замість HfO<sub>2</sub> відчують менший вплив матриці на них внаслідок кращої релаксації структури. Це зумовлено тим, що оксид гафнію, легований кремнієм, має високу температуру кристалізації (850 °С) та зберігає аморфну структуру при відпалах при 610 °С [5, 6]. Таким чином, можна зробити висновок, що оптимальними умовами відпалу для структур типу А є  $T_A = 610$  °С, а для структур типу Б – значення  $T_A = 710$  °С. Ці структури демонструють достатньо стабільний ефект пам'яті, величина якого зменшується на 25 % при інтерполяції часу роботи.



**Рис. 3.46.** Залежність  $\Delta V_{fb}(V_G)$  від напруги розгортки та температури відпалу (а) та часі роботи (б). Час відпалу 15 хв, частота вимірювання  $f = 1$  МГц

### 3.7.2.3. Структурні властивості МДН зразків

Для того, щоб підтвердити наявність Ge кристалітів у шарах Ge-HfO<sub>2</sub>, на основі яких одержано найбільші ефекти пам'яті, проводилося дослідження зразків обох типів методом ПЕМ (рис. 3.47). Аналіз перетинів показує наявність контрасту, в якому більш світлі області відповідають Ge нанокристалітам у шарі Ge-HfO<sub>2</sub>. Оцінка розмірів кристалітів показала, що їх середній розмір складає 4 – 6 нм, що добре узгоджується з даними КРС (рис. 3.39).



**Рис. 3.47.** Зображення перетинів структури типу А, одержаної методом ПЕМ. Структура відпалювалася при 610 °С протягом 15 хв. *а)* Схематичне представлення структури HfO<sub>2</sub>/HfGeO/HfO<sub>2</sub>; *б)* EELS спектри, одержані для різних областей структури, які демонструють утворення кристалітів германію

Цей висновок було підтверджено дослідженням спектрів EELS, що показує формування Ge кристалітів, яке відбувається тільки в матриці HfO<sub>2</sub>. Зазначимо, що ні в МДН структурах типу А, відпалених при 610 °С, ні в структурах типу Б, відпалених при 700 °С, дифузія германію не відбувається. Проте, має місце утворення тонкого шару SiO<sub>x</sub> на межі поділу шар/підкладка. Його утворення може впливати на електричні властивості структур внаслідок утворення швидких пасток, а також появи кисневих вакансій.

### 3.8. Узагальнення результатів досліджень

В цьому розділі продемонстровано, що метод магнетронного напилення дозволяє виготовляти тонкі шари та структури з заданими параметрами. Показано, що оптимізація умов напилення, вмісту домішок та термічних обробок надає можливість створювати аморфні шари на основі high-k діелектриків, легованих кремнієм або германієм, а також структури на їх основі для подальшого застосування в елементах пам'яті та світло-випромінюючих структурах. Крім цього, розроблено методику визначення хімічного складу шарів на основі методу спектральної еліпсометрії. Більш детально основні висновки цього розділу наведено нижче.

Для нелегованих зразків показано, що:

- шари оксиду алюмінію є аморфними незалежно від швидкості напилення та товщини шару, а також залишаються структурно стабільними при високотемпературних відпалах;

- на відміну від цього результату, кристалічна структура нелегованих шарів  $\text{HfO}_2$  визначається швидкістю осадження шару та змінюється від аморфної до полікристалічної при її зростанні. Більш того, зростання товщини шару призводить до його кристалізації внаслідок зменшення впливу поверхневої енергії шару на його структуру. Цей фактор також зумовлює температуру кристалізації та структурну трансформацію шарів оксиду гафнію при відпалах.

Для зразків, легованих кремнієм, показано, що:

- в процесі напилення шарів  $\text{Si-HfO}_2$  та  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ , вміст надлишкового кремнію в яких є меншим за 25 ат. %, формуються однорідні за хімічним складом шари, а при більшому вмісті надлишкового кремнію в шарах утворюються аморфні кластери кремнію. Виявлено, що формування  $\text{Si}$  нанокристалітів при термічних відпалах у шарах  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  відбувається за більш високих температур (1050 – 1100 °C), ніж у шарах  $\text{Si-HfO}_2$  (900 – 950 °C) при однаковому вмісті надлишкового кремнію;

- зразки  $\text{Si-HfO}_2$  з вмістом кремнію, меншим за 25 ат. %, є однорідними та термічно стійкими при відпалах до 950 °C (на відміну від шарів  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$ ), що робить їх перспективними для застосування в приладах мікроелектроніки. При вищих температурах, в шарах  $\text{Si-HfO}_2$  формування  $\text{Si}$  кристалітів відбувається внаслідок спінодального розпаду твердого розчину з виділенням фаз  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Si}$ , а в шарах  $\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  утворення  $\text{Si}$  кристалітів та їх зростання за розмірами іде за рахунок оствальдового визрівання. Було також показано, що кристаліти кремнію, що утворюються в шарах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{HfO}_2$ , вкриті тонким шаром  $\text{SiO}_x$  та  $\text{HfSiO}_x$  відповідно;

- форма спектра ФЛ у видимому діапазоні істотно залежить від вмісту надлишкового  $\text{Si}$  та від довжини хвилі збудження. При збудженні видимим світлом (420 – 500 нм) основний внесок у спектрі ФЛ дає рекомбінація екситонів у  $\text{Si}$  кристалітах. При збудженні ультрафіолетовим світлом (280 – 360 нм) спектр ФЛ обумовлений випромінювальною рекомбінацією носіїв через дефекти матриці, розташовані на інтерфейсі кристаліт/матриця;

– найменша густина поверхневих станів спостерігається в шарах Si-HfO<sub>2</sub> з вмістом надлишкового кремнію, меншим за 25 ат. %, завдяки різкому інтерфейсу шар Si-HfO<sub>2</sub>/Si підкладка. Для зразків, відпалених при 900 – 1100 °С, кількість інтерфейсних станів не перевищує 10<sup>12</sup> пасток/см<sup>2</sup>. На основі цих результатів визначено технологічні режими, що дозволяють керувати емнісними характеристиками матеріалів та запропонувати багатошарові діелектричні структури для їх застосування в якості підзатворних діелектриків, а також в елементах пам'яті.

Для зразків, легованих германієм, продемонстровано, що:

– в процесі напилення шарів Ge-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вміст надлишкового германію в яких є меншим за 30 ат. %, формуються однорідні за хімічним складом шари, а при більшому вмісті германію в шарах утворюються аморфні кластери германію;

– легування оксиду гафнію германієм поступово зменшує ступінь кристалічності плівки при зростанні вмісту германію, а при [Ge] ≥ 20 ат. % стимулює утворення аморфних шарів, що узгоджується з теоретичними розрахунками. Показано, що леговані шари зберігають аморфну природу при термічній обробці до  $T_A \leq 600^\circ\text{C}$ .

– формування германієвих кристалітів в обох типах шарів відбувається при 600 – 700 °С внаслідок процесу розділу фаз, тоді як відпал за більш високих температур спричиняє видалення германію з шару внаслідок формування монооксиду германію. Показано, що чим вищий вміст Ge, тим нижча температура кристалізації кластерів Ge;

– кристалізація фази оксиду гафнію відбувається при  $T_A = 600 - 670^\circ\text{C}$ , зростання вмісту германію підвищує температуру її кристалізації. Виявлено утворення тетрагональної фази HfO<sub>2</sub>, що також узгоджується з теоретичними розрахунками. Проте, відпал при  $T_A > 700^\circ\text{C}$  стимулює появу моноклінної фази внаслідок зменшення вмісту германію в шарах за рахунок утворення летючого монооксиду германію.

– більшість зразків демонструє ФЛ у видимому діапазоні. Форма спектра ФЛ залежить від внеску різних каналів рекомбінації, а саме - рекомбінації носіїв через дефекти матриці та в германієвих кристалітах. Відносний внесок цих каналів рекомбінації залежить від умов термічних обробок, а також від довжини хвилі збудження;

– для діелектричних структур з архітектурою типу HfO<sub>2</sub>/Ge-HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> з вмістом германію ~ 22 % та відпалених при 600 – 700 °С одержано найбільший ефект пам'яті, а його стабільність становитиме близько 75 % при роботі протягом 10 років.

Таким чином, одержані результати показують, що метод магнетронного напилення може бути використаний для виготовлення різних нанокристалічних структур на основі матеріалів, сумісних з сучасною КМОН-технологією.

## РОЗДІЛ 4

# ВПЛИВ ДОМІШОК ТА ДЕФЕКТІВ РАДІАЦІЙНОГО ПОХОДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР A<sup>3</sup>B<sup>5</sup>

---

### 4.1. Вступ

Проникаюча радіація в даний час широко використовується в різних областях науки і техніки. Тривалі польоти космічних апаратів, робота обладнання в радіаційних полях ядерних установок (атомних електростанцій, підводні і надводні кораблі з ядерними реакторами), необхідність контролю і управління сучасною вимірювальною технікою пред'являють серйозні вимоги до радіоелектронної апаратури, використовуваної на зазначених об'єктах. Ще більш жорсткі вимоги мають місце при конструюванні ракетних комплексів стратегічного призначення, які повинні долати протиракетну оборону потенційного противника, засновану на використанні ядерної зброї. Найбільш уразливими складовими апаратури до впливу проникаючої радіації є вироби напівпровідникової електроніки, без якої немислиме створення сучасних радіоелектронних засобів забезпечення працездатності зазначеної техніки. Тому питання, пов'язані з впливом радіації на напівпровідникові матеріали, є дуже актуальними. Викладений в цьому розділі матеріал є базовим для подальшого вивчення радіаційних ефектів у різних виробках електронної техніки і оцінки реакції радіоелектронної апаратури на вплив проникаючої радіації.

### 4.2. Дефекти кристалічної ґратки

Дефектом кристалічного тіла є будь-яке відхилення від його періодичної структури [1]. Дефекти класифікують за геометричними ознаками. Виділяють чотири класи дефектів: точкові дефекти (нульмірні); лінійні дефекти (одномірні); поверхневі дефекти (двовимірні); об'ємні дефекти (тривимірні).

Точкові дефекти – це домішкові атоми, що входять в ґратку за схемою заміщення або впровадження; атоми основної речовини, відсутні атоми (вакансії) або зміщені атоми з нормальних положень, тобто з вузлів (антиструктурні дефекти). Лінійні дефекти – це дислокації, яким відповідають зміщення великого числа атомів з нормальних вузлів до деяких проміжних положень. Поверхневі дефекти – межі зерен у монокристалах, кордонні мозаїки, межі двійників, дефекти упаковки, площини розділу між твердими фазами і вільні (зовнішні) поверхні монокристалів. Об'ємні дефекти – це пори (порожнечі), тріщини, включення сторонньої фази (кластери). Дефекти у загальному розумінні мають сильний вплив на фізичні властивості твердого тіла: 1) провідність напівпровідників в основному залежить від незначних концентрацій домішок; 2) забарвлення монокристалів часто викликана наявними в них дефектами; 3) люмінесценція монокристалів завжди пов'язана з дефектами; 4) дифузія в твердому тілі протікає значно швидше при наявності дефектів; 5) механічні властивості твердих тіл сильно

залежать від дефектів кристалічної ґратки. Розглянемо порушення кристалічної ґратки твердого тіла, а саме, вакансії. Розрізняють два види вакансій – вакансії по Френкелю і вакансії по Шотткі (рис. 4.1, 4.2). Дефектом Шотткі є вакансія, утворена за рахунок переміщення атома з вузла ґратки на якісь стоки.

Стоками точкових дефектів можуть слугувати дислокації, границі блоків або поверхня монокристалу. У бінарних сполуках дефект Шотткі – це пара вакансій протилежного знака (позитивних катіонних і негативних аніонних вакансій). Дефекти по Шотткі, зазвичай, зустрічаються в монокристалах з щільною упаковкою атомів. Утворення таких дефектів зменшує щільність монокристалу. Дефект Френкеля – це парний дефект, що утворюється при перенесенні атома з вузла в досить віддалену міжвузловину. При утворенні дефектів по Френкелю в області вакансії ґратка твердого тіла стискається, а міжвузловина, навпаки, займає деякий простір. З теорії пружності випливає, що результуюча зміна об'єму монокристалу для дефектів Френкеля дорівнює нулю і його щільність залишається незмінною. Дефекти по Френкелю, як правило, зустрічаються в монокристалах з малим коефіцієнтом упаковки.

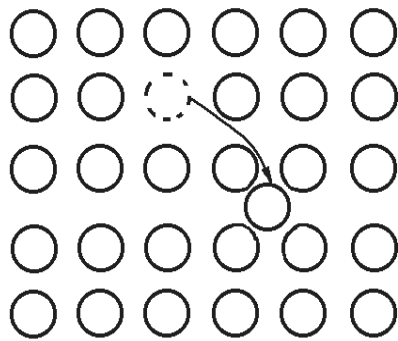


Рис. 4.1. Дефект по Френкелю

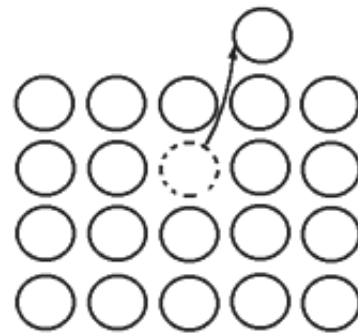


Рис. 4.2. Дефекти по Шотткі

*Вакансії в стані рівноваги.* Причиною утворення вакансій є теплові коливання атомів у кристалічній ґратці твердого тіла. Амплітуда коливань атомів збільшується з ростом температури. Оскільки постійна ґратки GaAs дорівнює  $a_0 = 5,65 \text{ \AA}$ , то при  $T = (100 \div 600) \text{ K}$  атоми коливаються з відносно невеликою амплітудою  $(1,5 \div 3\%)a_0$ .

Середньоквадратичне відхилення рівноважних атомів ґратки GaAs при підвищенні температури наведено у табл. 4.1. Однак, серед атомів монокристалу є такі, швидкість яких набагато більша середніх значень. Подібні атоми можуть зриватися зі своїх рівноважних положень і мігрувати по об'єму монокристалу утворюючи або вакансії Френкеля, або вакансії Шотткі.

**Таблиця 4.1. Середньоквадратичне відхилення рівноважних атомів ґратки GaAs**

$\langle U^2_{\text{GaAs}} \rangle^{0,5}$	100 K	300 K	600 K
	0,08	0,13	0,18

Концентрація вакансій залежить від температури і енергії утворення. Розрахунок концентрації вакансій, що утворюються, можна провести, розглядаючи генерацію вакансій, як термодинамічний рівноважний процес. Розглянемо типовий процес, що проходить при постійному тиску  $p$  і постійній температурі  $T$ . За таких умов рівноважному стану монокристала відповідає мінімум термодинамічного потенціалу Гіббса  $G$ .

Розглянемо спочатку процес утворення вакансії Шотткі. Вакансія Шотткі утворюється, коли з поверхневого шару вискакує якийсь атом і починає будову наступного атомного шару, а на його місце приходить атом з внутрішньої області кристала. У результаті вакансія дифундує вглибину кристала. Тому утворення однієї вакансії в дійсності передуює створенню  $n$  вакансій у кристалі.

Термодинамічний потенціал Гіббса дорівнює:

$$G = H - TS = U + pV - TS, \quad (4.1)$$

де  $H = U + pV$  – ентальпія.

Знайдемо повний диференціал  $dG$ . Згідно першого начала термодинаміки,

$$d'Q = TdS, \quad dA = pdV, \quad dG = TdS + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT. \quad (4.2)$$

Цей вираз доводить, що  $G$  являє собою функцію тиску та температури. Якщо  $p = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$  і  $dG = 0$  відповідно, то при оборотньому термодинамічному процесі  $G = \text{const}$ . При необоротньому процесі має місце нерівність Клаузіуса  $TdS \geq d'Q$ , згідно якої

$$T \frac{ds}{dt} \geq \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt}. \quad (4.3)$$

При сталому значенні  $p$  і  $T$  цю нерівність можна подати у вигляді

$$\frac{dU + pV - TS}{dt} = \frac{dG}{dt} \leq 0. \quad (4.4)$$

При заданій температурі  $T$  рівноважна концентрація вакансій  $n_{\text{eq}}$  визначається балансом двох складових  $G$ : енергетичної  $nG_1$  і ентропійної  $TS_{\text{mix}}$ . Нехай монокристал складається з  $N$  однакових атомів, тоді в ньому буде  $N$  вузлів ґратки. Конфігураційна ентропія такого монокристала рівна

$$S_{\text{mix}} = k_B \ln P, \quad (4.5)$$

де  $k_B$  – стала Больцмана;  $P$  – термодинамічна ймовірність, яка дорівнює числу способів, якими  $n$  вакансій Шотткі можна розташувати по  $N$  вузлах ґратки.

Із загальної кількості перестановок усіх вузлів ґратки  $N!$  треба виключити перестановки однакових структурних елементів системи:  $(N - n)!$  перестановок атомів між собою і  $n!$  перестановок вакансій між собою, тому

$P = \frac{N!}{(N - n)!n!}$ . Оскільки  $N$  і  $n$  – великі числа, то можна застосувати формулу

Стірлінга [2]:

$$\begin{aligned} \ln N! &\approx N \ln N - N \quad \text{і} \quad \ln n! \approx n \ln n - n, \\ \ln(N-n)! &\approx (N-n) \ln(N-n) - (N-n). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Тоді  $\ln P = N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n$ . При утворенні  $n$  вакансій потенціал Гіббса

$$G = nG_1 - k_b T - [N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n]. \quad (4.7)$$

У рівноважному стані системи потенціал Гіббса повинен бути мінімальним  $-\left(\frac{dG}{dn}\right)_{T=\text{const}} = 0$ . Звідки отримуємо

$$G_1 - T \frac{dS_{\text{max}}}{dn} = G_1 + k_b T \ln \frac{n_{eq}}{N - n_{eq}} = 0. \quad (4.8)$$

Оскільки, зазвичай,  $n_{eq} \leq N$ , отримаємо  $G_1 + k_b T \ln \frac{n_{eq}}{N - n_{eq}} \approx 0$ . Отже,

$$n_{eq} = N \exp\left(-\frac{G_1}{k_b T}\right) = N \exp\left(\frac{S_1}{k_b}\right) \exp\left(\frac{H_1}{k_b T}\right). \quad (4.9)$$

Таким чином, рівноважна концентрація вакансій  $n_{eq}$  зменшується при зниженні температури. Треба врахувати, що експериментальні дослідження проводять за умов, коли об'єм і тиск майже постійні. Отже, ентальпію утворення однієї вакансії  $H_1$  можна замінити енергією її утворення (енергією активації)  $E_V$ . Крім того,  $\exp(S_1/k_b) \sim 1$ , тому відносна частка вакансій визначається за виразом  $\frac{n_{eq}}{N} \sim \exp\left(-\frac{E_V}{k_b T}\right)$ . Типові енергії утворення вакансії

у монокристалах становлять  $E_V = (1 \div 2)$  еВ, а теплова енергія при 1000 К дорівнює 0,1 еВ. Тому відносна частка вакансій складає величину  $10^{-5}$ . Оскільки щільність вузлів ґратки  $N \approx 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, є рівноважна концентрація вакансій Шоттки при різних температурах дорівнює  $T$  (300, 500, 1000) К відповідно (див. табл. 4.2). За кімнатної температури концентрація вакансій мізерно мала. При високій температурі в монокристалі генерується велика кількість вакансій. Якщо монокристал швидко охолодити, то підвищена кількість вакансій не встигає зникнути і монокристал буде містити підвищену кількість нерівноважних вакансій. Тому кількість вакансій у реальному монокристалі залежить від попередньої термообробки (так званої біографії) монокристала. За рахунок явища дифузії надлишкова у порівнянні з рівноважним кількість вакансій з часом зникає. Однак, за кімнатної температури процес дифузії проходить дуже повільно. «Заліковування» вакансій можна прискорити, нагріваючи монокристал, але не настільки, щоб почалася генерація нових вакансій. Процес зникнення заморожених вакансій при нагріванні з витримкою в часі називається відпалом.

Таблиця 4.2. Рівноважна концентрація вакансій Шотткі

$T, K$	300	500	1000
$n_{eq}, \text{см}^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{10}$	$10^{17}$

Для бінарних сполук стехіометричного складу характерним є утворення катіонних і аніонних вакансій Шотткі попарно. Утворення таких пар зберігає електронейтральність монокристалу, а їх число дорівнює  $n_{eq} \approx N \exp\left(-\frac{E_p}{2k_b T}\right)$ ,

де  $E_p$  – енергія утворення однієї пари. Для випадку дефектів Френкеля при визначенні рівноважної концентрації необхідно додатково враховувати число міжвузловинних позицій  $N'$ . Розрахунок, аналогічний проведеному для вакансій Шотткі, дає  $n_{eq} \approx \sqrt{NN'} \exp\left(-\frac{E_\phi}{2k_b T}\right)$ , де  $E_\phi$  – енергія, необхідна для

переміщення атома з вузла ґратки в міжвузловину. У лужно-галоїдних монокристалах і більшості напівпровідників з щільноупакованими структурами (Si, Ge, GaAs) типовими є дефекти Шотткі, у галогенідів срібла – дефекти Френкеля. При великій концентрації вакансій у монокристалі відбувається їх об'єднання у дивакансії, тривакансії і складні комплекси. За таким механізмом у монокристалі утворюються мікропорожнечі (пори).

*Динамічна стадія:* – первинно вибиті атоми; – каскади атом-атомних зіткнень.

Результат опромінення напівпровідникового матеріалу буде залежати від виду радіації, її часових характеристик (імпульсна або безперервна дія) і типу взаємодії з матеріалом, а також від характеристик самого матеріалу. Коли енергетична частка пролітає крізь речовину, вона втрачає енергію в двох майже незалежних процесах: (I) пружних зіткненнях з ядрами, що характеризуються ядерними втратами енергії  $(dE/dx)_n$  при енергіях аж до 1 кеВ/аєм; (II) і непружних зіткненнях із зарядженою частинкою – атомів речовини з електронами, які відомі як електронні втрати  $(dE/dx)_e$  при енергіях від 1 МеВ/аєм, і вище. У непружних зіткненнях з типовим перерізом  $\sim 10^{-16} \text{ см}^2$  енергія передається від налітаючої частки атомам мішені через збудження і йонізацію електронних оболонок. Електронні втрати енергії знаходяться у межах від десятків еВ до одиниць кеВ на ангстрем пробігу частинки. Зсув атомів з вузлів кристалічної ґратки відбувається завдяки передачі імпульсу від налітаючої частки атомам ґратки (ядерні втрати). Якщо атом отримує в зіткненні досить велику енергію, він буде зміщений з вузла в міжвузловину, а на його місці виникне вакансія.

Усунутий атом може зустріти іншу вакансію і рекомбінувати з нею, або залишитися в міжвузловинному положенні (власну міжвузловину), або бути захопленим домішковим атомом. Вакансії також можуть бути рухливими і або створювати комплекси з домішками, або об'єднуватися в багатовакансні комплекси. Дефекти, стабільні при температурі опромінення, можуть стати рухомими при подальшому нагріванні. Для еволюції радіаційних порушень у

твердих тілах рухливість дефектів має величезне значення. Власні міжвузловини в кремнії рухливі в умовах опромінення навіть при 0,5 К. У таких напівпровідниках, як Si, Ge, GaAs, GaSb, GaN, InP, InAs, AlAs і InSb, значна частина первинних РД анігілює при температурах, нижче кімнатної. РД, що спостерігаються в цих матеріалах при 300 К, складаються в основному з вторинних і третинних комплексів, що утворюються внаслідок міграції та агломерації вакансій і міжвузловинних атомів між собою і з домішками. Ці комплекси, як правило, вносять рівні в заборонену зону напівпровідника і виявляють електричну і рекомбінаційну активність.

Повний поперечний переріз зсуву атома з вузла ґратки при пружному зіткненні дається інтегралом  $\sigma(E) = \int_{T_d}^{T_m} d\sigma(E, T)$ , де  $E$  – кінетична енергія налітаючої частки;  $T$  – кінетична енергія, що передана атому мішені;  $d\sigma(E, T)$  – диференціальний перетин відповідної взаємодії. Інтегрування проводиться по енергії від мінімально необхідної для зсуву атома в міжвузловинні положення ( $T_d$  – порогова енергія зміщення) до максимальної, яка може бути передана в зіткненні ( $T_m$ ).

*Первинно вибиті атоми.* Щоб утворити дефект, частка повинна передати атому ґратки досить велику енергію  $E$ , яка більше порогової енергії зміщення  $T_d$ . Виникає первинно вибитий атом речовини, на місці якого утворюється вакансія. Сам же атом, розтративши свою енергію в зіткненнях, застрягне в ґратці у вигляді міжвузловинного атома. Коли енергія первинного атома досить велика, виникає каскад зсувів, оскільки первинні атоми вибивають інші атоми ґратки. Якщо атом в зіткненні з атомом ґратки передає йому енергію, меншу за  $T_d$ , то останній буде брати участь лише у теплових коливаннях з великою амплітудою.

Слід зазначити, що в напівпровідникових матеріалах (Si, Ge) для енергій нейтронів у діапазоні близько 1 МеВ основний внесок у розсіювання дає пружна взаємодія, тоді як при енергіях нейтронів 14 МеВ внесок пружного і непружного розсіювання можна порівняти (для кремнію при  $E_n = 14$  МеВ,  $\sigma_S = 0,9$  барн, а  $\sigma_{S'} = 0,8$  барн.) «Швидкі» нейтрони найінтенсивніше гальмуються в середовищах з малим атомним номером, оскільки найбільша передача енергії при пружному розсіюванні відбувається при однакових масах взаємодіючих об'єктів. З табл. 4.3 видно, що для «швидких» нейтронів переважає процес розсіювання, тоді як теплові нейтрони в ряді матеріалів (берилій, кобальт) можуть ефективно поглинатися. Диференціальний перетин залежить від потенціалу взаємодії. У разі заряджених частинок (електронів, протонів, йонів) взаємодія може бути описана кулонівським потенціалом; для нейтральних частинок (нейтронів) можна розглядати зіткнення твердих сфер. Експериментальні значення  $T_d$  лежать у межах від 3 ÷ 4 до 35 еВ.

На рис. 4.3 наведено уявлення про енергію, що передається налітаючою часткою атома мішені, при опроміненні електронами, протонами і нейтронами [2]. Повний переріз взаємодії нейтрона з речвиною:

$$\sigma = \sigma_S + \sigma_{S'} + \sigma_a. \quad (4.10)$$

Таблиця 4.3. Взаємодія нейтронів з деякими елементами (у барнах) [41]

Елементи	Теплові нейтрони		Нейтрони з енергією 1 MeV	
	$\sigma_a$	$\sigma_s + \sigma_{s'}$	$\sigma_a$	$\sigma_s + \sigma_{s'}$
Водень	0,33	36,0	–	4,3
Азот	1,78	13,0	0,01	1,5
Берилій	775	–	0,4	–
Алюміній	0,21	1,4	0,00037	2,5
Кремній	0,13	1,7	0,001	4,5
Германій	2,45	3,0	0,012	4,5
Кобальт	35,4	5,0	0,0011	3,1
Мідь	3,6	7,2	–	3,5

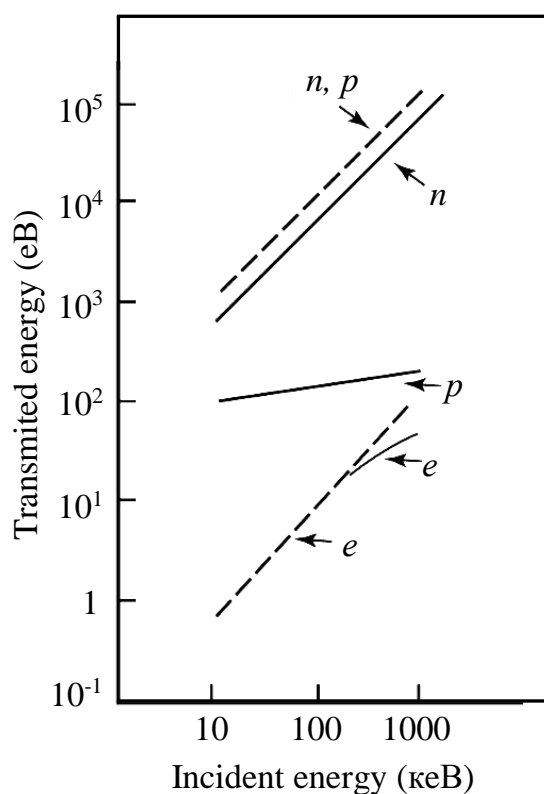


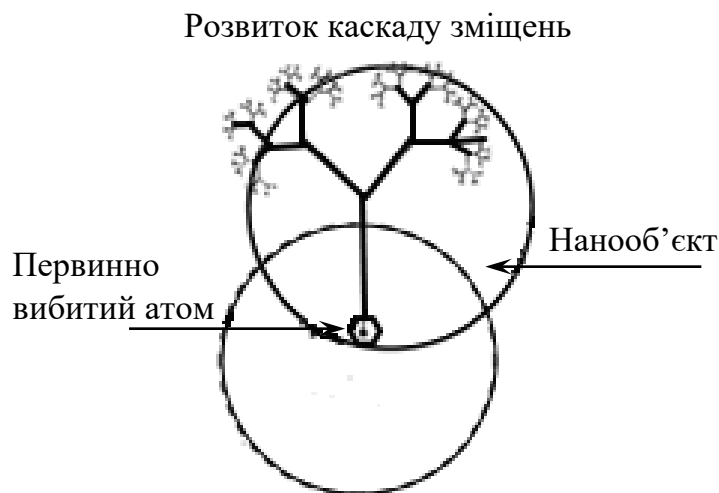
Рис. 4.3. Максимальна (штрихові лінії) і середня (суцільні лінії) енергія, що передається атомам кремнію як функція енергії бомбардують електронів ( $e$ ), протонів ( $p$ ) і нейтронів [2]

З рис. 4.3 безпосередньо видно, що в разі електронів потрібні енергії в сотні кеВ, щоб передати атомам енергію, що перевищує  $T_d$ . Маса ж йонів порівнянна з масою атомів мішені, так що передача енергії відбувається дуже ефективно, і навіть при йонному травленні поверхні з енергіями в сотні еВ слід рахуватися з утворенням РД. Якщо енергія первинного атома віддачі велика, що зазвичай має місце при йонному або нейтронному бомбардуванні, спрацює каскад зіткнень, в якому щільність дефектів набагато вища, ніж у разі електронного або протонного опромінення. Висока щільність РД може

привести до аморфізації імплантованого шару. Супутні процеси перебудови дефектів дуже складні і не до кінця зрозумілі навіть у разі такого елементарного напівпровідника, як кремній. Критичне значення флюенса йонів, яке необхідне для аморфізації монокристала, залежить від маси йона і температури мішені. Для кожної комбінації йон-мішень існує критична температура, вище за якої аморфізація стає неможливою через динамічний відпал дефектів. (При криогенних температурах аморфізація кремнію була досягнута при електронному опроміненні, але необхідний флюенс був надзвичайно великий [3, 4]. Теоретичний опис процесу переходу з кристалічного в аморфний стан при опроміненні до цих пір є предметом дискусій [5]. Іншим важливим аспектом йонної імплантації є розпорошення мішені [6].

Це явище має важливе застосування в радіаційній технології наноструктур. Вплив йонізації на радіаційне дефектоутворення в звичайних напівпровідниках існує, але його дія є незначною. Проте, деградація, наприклад, польових транзисторів особливо за низьких доз опромінення є дуже небезпечним чинником внаслідок довгоживучих ефектів йонізації підзатворного діелектрика.

*Процес утворення каскаду.* На рис. 4.4 зображено умовний розвиток каскаду зміщень. Первинно вибитий атом або інша частка, що рухається в напрямку  $\Omega$  з енергією  $E$ , взаємодіє з атомами кристалічної ґратки з ймовірністю, яка визначається перетином передачі енергії ( $E, \Omega$ ). При цьому атом змінює напрямок  $\Omega_1$  свого руху, а енергію – на  $E_1$ . Він стає розсіяним атомом і передає зміщеному з вузла ґратки атому енергію  $E_2$  і імпульс в напрямку  $\Omega_2$ . Якщо  $E_2 < T_d$ , поступальний рух цього атома припиняється і він зупиняється, утворюючи з одним з атомів ґратки міжвузловинну конфігурацію. При цьому енергія  $E_2$  переходить у тепло. Якщо енергія  $E_2 > T_d$ , то атом ґратки зміщується зі свого вузла і може, в свою чергу, вибивати вторинні атоми. На місці вибитих атомів залишаються вакансії.



**Рис. 4.4.** Умовне зображення розвитку каскаду зміщень

Рухомі атоми втрачають також енергію на збудження електронної підсистеми монокристала. Однак, при енергіях, менших за (10 – 100) кеВ, які

представляють основний інтерес для формування каскадів, ці втрати несуттєві. Рух атомів у монокристалі може бути орієнтованим (наприклад, утворення каналонів, фокусонів, динамічних краудіонів) та неорієнтованим. Неорієнтовано в основному рухаються атоми і створюють радіаційні точкові дефекти. Роль атомів, що рухаються орієнтовано, відволікати частину атомів і енергії з каскадного процесу, що призводить, з одного боку, до перерозподілу речовини у каскаді, а з другого, до зниження ефективності каскаду, оскільки частина енергії втрачається на зміщення (вибивання) атомів з вузла ґратки [7]. Наслідком проходження каскаду є розподіл точкових дефектів – вакансій і міжвузловинних атомів. Розвиток каскаду закінчується, коли всі зміщені атоми сповільнюються настільки, що їх енергія стає нижче за  $T_d$ . Час життя каскаду становить величину  $\sim 10^{-11}$  с.

*Лінійні і нелінійні каскади.* Якщо число зміщених атомів у каскаді невелике і зіткненнями між ними можна знехтувати, то такий каскад називається лінійним. Коли число зсувів у каскаді велике і частка зіткнень зміщених атомів з рухомими атомами велика, то це – нелінійний каскад. В цілому дефектна область одиничного каскаду атомних зіткнень являє собою так звану зону збіднення (область локально підвищеної концентрації вакансій) з мантиєю по периферії, що складається з міжвузловинних атомів (збагачена зона, тобто область з підвищеним вмістом міжвузловинних атомів). Коефіцієнти міграції міжвузловинних атомів ( $D_i$ ) і вакансій ( $D_v$ ) для більшості щільних ґраток співвідносяться як  $D_i \gg D_v$ . Тому в центрі каскадної області утворюється зона скупчення вакансій (збіднення), а на периферії каскаду – підвищений вміст міжвузловинних атомів (зона збагачення).

*Каскадна функція – модель для розрахунку.* Каскадна функція  $N_d(E_1)$  – середнє число атомів у каскаді зміщення (тобто зміщених атомів), ініційованого первинно вибитим атомом з енергією  $E_1$ . Нехай середнє число атомів, наведених в рух первинних атомів з  $E_1$ , і рухаються з енергією від  $E_0$  до  $(E_0 + dE_0)$ , дорівнює  $F(E_1, E_0)dE_0$ , де  $F(E_1, E_0)$  – середнє число атомів, що рухаються з енергією, яка знаходиться в одиничному інтервалі в околі  $E_0$ . Тоді повне число зміщених атомів первинно вибитим атомом з енергією  $E_1$

рівне  $\sigma(E) = \int_{T_d}^{T_m} d\sigma(E, T)$ . Для побудови інтегрального кінетичного рівняння

(4.11) та знаходження  $F(E_1, E_0)$  можна розглянути, з яких членів буде складатися функція  $F(E_1, E_0)$  після проходження первинно зміщеним атомом достатньо короткого відрізка траєкторії  $\Delta R$ :

$$F(E_1, E_0) = n_0 \Delta R d\sigma(E_1, E_0) + n_0 \Delta R \int \left[ F((E_1 - E_n), E_0) + F(E_1, E_0) \right] \times \\ \times d\sigma(E_1, E_0) + [1 - n_0 \Delta R] \int \left[ F((E_1 - n_0 S_b \Delta R), E_0) d\sigma(E_1, E_0) \right], \quad (4.11)$$

де  $d\sigma(E_1, E_0)$ ,  $d\sigma(E_1, E_n)$  – перерізи розсіяння атома з енергією  $E_1$  з передачею енергії в інтервалах  $E_0 \dots E_0 + dE_0$  і  $E_n \dots E_n + dE_n$  відповідно.

Перший доданок у правій частині цього рівняння визначає внесок в  $F(E_1, E_0)$  від зіткнень первинного атома у шарі  $\Delta R$ , що призводять безпосередньо

до передачі зміщеним атомам енергії в одиничному інтервалі в околі  $E_0$ , другий доданок вказує на внесок, який повинен привнести первинний атом в усіх наступних взаємодіях після проходження  $\Delta R$ , якщо на ділянці  $\Delta R$  він випробував пружну взаємодію з передачею зміщеному атому, будь-якої енергії  $E_N$ , а також внесок в генерацію атомів з енергією цього вторинного зміщеного з енергією  $E_n$  атома. Третя складова рівняння у правій частині описує ситуацію, коли первинний атом взагалі не зазнав на ділянці  $\Delta R$  пружних взаємодій, проте в ньому враховується зменшення енергії атома через наявність середніх втрат в непружних взаємодіях, які, очевидно, рівні  $n_0 S_e \Delta R$ , де  $S_e$  – непружний (з дистанційним управлінням) перетин гальмування. Розв'язання кінетичного рівняння дозволяє знайти  $N_d(E_1)$ , тобто середнє число зміщених атомів у каскаді, або каскадну функцію. Наприклад, таким способом отримана формула  $N_d(E_1) = \frac{0,8E_D(E_1)}{2T_d}$ , де  $E_D$  – енергія, яка

пішла на створення радіаційних пошкоджень. Оскільки в металах енергія, передана електронній підсистемі (тобто в непружних взаємодіях йонів з атомами мішені)  $Q(E_1)$ , це не дає істотного внеску у створення ушкоджень, то під величиною  $E_D$  слід розуміти енергію частинки пучка, передану атомам середовища в пружних зіткненнях:  $E_D = E_1 - Q(E_1)$ . Цей вираз буде вірний, коли  $E_1 \gg T_d$ . При цьому в число зміщених атомів не включаються атоми, вибиті в міжвузловину в результаті зіткнень зміщення, тобто таких, при яких вибитий атом виходить у міжвузловину (тобто враховується генерацію тільки френкелевських пар).

Міра радіаційних пошкоджень  $dpa$  характеризується числом зсувів на один атом, тобто скільки разів кожен атом зміщується із свого положення рівноваги у кристалічній ґратці в результаті радіаційного опромінення. Ця величина вводиться для того, щоб оцінити сумарне розупорядкування ґратки в результаті опромінення (тобто ефект генерації каскадів і їх перекриття). Вона залежить від типу йонів,  $T$  мішені, енергії йонів, сумарної дози і ефекту каналювання.

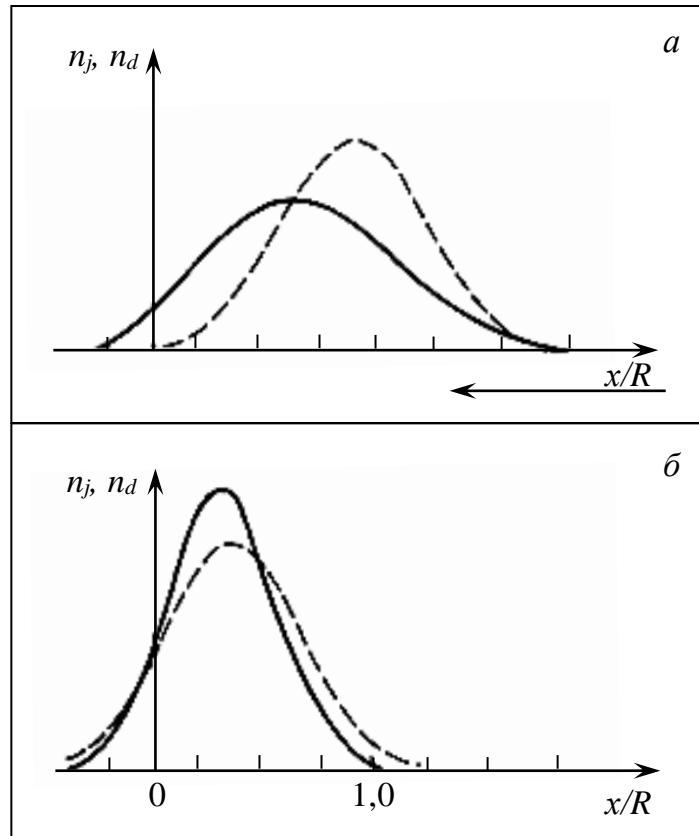
Розглянемо питання про розподіл генерації зміщених атомів по глибині, або профіль ушкоджень (вакансій, міжвузловинних атомів)  $D(x)$ , оскільки повинна розглядатись і подальша еволюція каскаду, тобто формування зон збіднення та збагачення, а також подальший розвиток системи пор і дислокаційних петель. Теоретичні дослідження проводяться, як правило, зазвичай різними способами, наприклад: шляхом розв'язання кінетичного рівняння; методом Монте-Карло. У першому наближенні розподіл  $D(x)$  може бути отримано із співвідношення

$$D(x) = N_c \Phi = \frac{0,8Q_D(x)\Phi}{2E_d}, \quad (4.12)$$

де  $N_c$  – число пар Френкеля, створюваних йоном на одиниці глибини  $x$ ;  $\Phi$  – доза бомбардуючих мішень йонів;  $Q_D(x)$  – усереднені питомі втрати енергії, що йдуть на створення радіаційних дефектів, обчислені з урахуванням розподілу часток по енергіях на заданій глибині  $x$ :

$$Q_d(x) = \int_0^{E_1} P(E_1, E, x) \frac{S_d(E) dE}{S_n(E) + S_e(E)}, \quad (4.13)$$

де  $S_d(E)$  – питомі втрати енергії, що йдуть на створення радіаційних дефектів часткою з енергією  $E$ . На рис. 4.5 представлено теоретичні профілі розподілу впроваджених йонів  $n_j$  і зміщенням  $x$  атомів  $n_d$  по глибині при відношенні: а)  $M_2/M_1 = 1/4$ ; б)  $M_2/M_1 = 4$  ( $M_1$  – масове число налітаючих йонів;  $M_2$  – масове число речовини мішені).



**Рис. 4.5.** Теоретичні профілі розподілу впроваджених йонів  $n_j$  (пунктирні лінії) і зміщенням  $x$  атомів  $n_d$  (суцільні лінії) по глибині

Отже, в результаті генерації каскаду зсувів відбувається пошкодження матеріалу, тобто утворюється область ембріонального пошкодження. Для цієї стадії характерне утворення великої кількості френкелевських пар, може відбуватися локальний нагрів. Область ембріонального пошкодження складна за складом. Вона містить зони збіднення (скупчення вакансій) та зони збагачення (скупчення міжвузловинних атомів). Ця область дуже нестабільна. Вона еволюціонує. Оскільки зміщені атоми і вакансії можуть мігрувати з області їх генерації, рекомбінувати між собою і на різних стоках вступати в реакції з домішками та іншими дефектами, профіль розподілу дефектів по глибині після переходу системи до метастабільного стану при даній температурі, буде істотно відрізнятися від профілю генерації. В експериментах можна побачити тільки наслідки генерації дефектної структури.

Після динамічної стадії опромінення мішені відбувається дифузійна перебудова дефектної структури матеріалу, а саме, відпал дефектної структури. Це призводить до зміни первинної дефектної структури, сформованої в каскадних областях.

*Відпал дефектів.* Відпал дефектів – процес зникнення дефектів з пересичених ними кристала. В результаті або відбувається повне відновлення колишньої структури кристала, або утворюється стабільна структура, яка містить скупчення точкових дефектів. Без процесу загибелі точкових дефектів при постійному опроміненні їх концентрації зростають необмежено.

*Реакції точкових дефектів у процесі дифузії.* Точкові дефекти беруть участь в наступних процесах, що визначають дифузійну стадію формування дефектної структури в результаті опромінення:

- рекомбінація різнойменних дефектів;
- взаємодії з внутрішніми стоками (дислокаціями, межами зерен, частками виділень вторинних фаз, зовнішньою поверхнею і т.д.);
- утворення нових скупчень у вигляді дислокаційних вакансійних або міжвузловинних петель, або вакансійних пор;
- дисоціації комплексів точкових дефектів.

*Рекомбінація дефектів* – це взаємне зникнення дефектів протилежного знаку (анігіляція) при зустрічі. Якщо вакансія і міжвузловинний атом виявляються на близькій один від одного відстані, то за рахунок наявного поля внутрішніх напружень ґратки між ними може діяти притягуюча сила, яка незалежно від температури мішені призведе до їх рекомбінації. В результаті міжвузловинний атом вбудується в вакантний вузол кристала. При цьому відновлюється правильний вузол ґратки, а обидва дефекти (вакансія і міжвузловинний атом) зникнуть. Процес рекомбінації вакансій і міжвузловин можна розділити на миттєву і дифузійну стадії. Миттєва (спонтанна) рекомбінація відбувається, коли дефект протилежного знака потрапляє в так звану зону спонтанної рекомбінації близько першого дефекту. Дифузійна рекомбінація вакансій і міжвузловин може статися, коли при міграції дефекти виявляються на відстанях радіуса спонтанної рекомбінації один від одного.

*Взаємодія точкових дефектів із стоками.* Точкові дефекти при їх міграції по кристалу взаємодіють з дефектами більш високої розмірності (лінійними, плоскими, об'ємними). В результаті перші можуть осісти на другі, що призведе до зникнення самих точкових дефектів. При цьому говорять, що сталася взаємодія точкових дефектів із стоками. Таким чином, під стоками для точкових дефектів маються на увазі будь-які неоднорідності в кристалі з більшою розмірністю, ніж нульові.

*Генерація скупчень точкових дефектів.* Тут маються на увазі утворення бівакансій, біміжвузловин і т.п. Головна рушійна сила утворення скупчень точкових дефектів – прагнення матеріалу зменшити свою вільну енергію.

*Дисоціація комплексів точкових дефектів.* Комплекс точкових дефектів може дисоціювати на компоненти, наприклад, дисоціація тривакансій

приведе до появи бівакансії і вакансії. Якщо ж, зокрема, розглядати дисоціацію бівакансії, то при її розпаді виникають дві вакансії. Для опису реакцій дисоціації необхідно знати значення енергій зв'язку  $E_{nj}$  комплексів з  $n$  дефектів типу  $j$ .

Опромінення, що генерує точкові дефекти (стадія I), а також дифузія останніх (стадія II) сприяють переміщенню точкових дефектів і призводять до формування радіаційної структури матеріалу, що складається з наступних утворень:

- міжвузловинних і вакансійних дислокаційних петель;
- вакансійних пор;
- виділень вторинних фаз.

Вони є стоками точкових дефектів, які зазнають подальшу еволюцію. Стоки характеризуються розмірами  $R_q$ , функцією розподілу за розмірами  $f_q(R_q)$ , які під дією опромінення і температури змінюють свої значення. Ці параметри стоків визначають зміну у макроскопічних властивостях матеріалу під впливом радіаційного опромінення.

*Вплив радіаційного випромінювання на нанoeлектронні структури і схеми.* Ймовірність безвідмовної роботи функціональних елементів мікроелектроніки спеціального застосування  $\sim 10^6$  радій по  $\gamma$ -квантах і  $10^{14}$   $N/cm^2$  по нейтронах (для порівняння, для людини доза опромінення складає 400 рад). Це прилади на матеріалах із високою радіаційною стійкістю, зокрема, халькогенідні стекла, сегнетоелектрики. На сьогодні конструкції матеріали, що стійкі до радіації, – це кремній на ізоляторі і просто кремній, а функціональні елементи слабо чутливі до радіації – це тунельні діоди, бар'єрні діоди Шоттки. Основна мета переходу від мікро- до нанoeлектроніки – збільшення інтеграції та швидкодії. Дія випромінювання на мікроелектронні прилади (тіло транзистора – підкладка) викликають плавну зміну з дозою параметрів усіх приладів приблизно одночасно, а саме, зміну структури напівпровідника, накопичення заряду на межах розділу. Сучасні технологічні норми  $\sim 10^9$  елементів/ $cm^2$  (45 нм технологія) з прогнозом очікується збільшення до  $\sim 10^{12}$  елементів/ $cm^2$ . Важливим є питання, що відбувається, коли розмір області радіаційного пошкодження від однієї частинки буде порівнянний з розміром функціонального елемента? Відповідь очевидна, вихід з ладу одиничного елемента нанoeлектронного пристрою призводить до відмови всього чіпа ( $\sim 1 cm^2$ ).

*Радіаційні ефекти в квантово-розмірних напівпровідникових структурах.* У ядерному реакторі матеріали та прилади піддаються впливу нейтронів і гамма-квантів. На найбільш корисних навколосемних орбітах радіаційний фон складається з електронів з енергіями до 7 МеВ, протонів з енергіями до сотень МеВ і невеликих кількостей низькоенергетичних важких йонів. Спектр протонів на низьких орбітах особливо жорстокий знаходиться у межах (50 ÷ 500) МеВ. Опромінення твердого тіла енергетичними частинками і гамма-квантами призводить до пошкоджень кристалічної структури на атомному рівні, які відомі як радіаційні дефекти (РД). На жаль, утворення РД є неминучим побічним ефектом при йонній імплантації, яка давно стала

популярною технологією модифікації матеріалів у сучасній наноелектроніці. Опромінення нейтронами дозволяє вводити до напівпровідникового матеріалу домішки з однорідністю недосяжною металургійними методами, що дозволяє різко поліпшити робочі параметри, наприклад, силових приладів. Але не все так однозначно, знову-таки необхідним є вивчення фізики РД. Всі частинки (електрони, протони, важкі йони і фотони в діапазоні від УФ до гамма-квантів), за винятком нейтронів, призводять до йонізації мішені. Крім того, радіаційні ефекти в твердотільних приладах включають одиничні пошкодження (single-event pssets) чисто електронного характеру, які ми тут розглядати не будемо, обмежившись в цьому матеріалі тільки структурними порушеннями кристалічної будови твердого тіла. Отже, розглянемо ефекти йонізації з цієї точки зору. Вивчення РД в твердому тілі почалося давно, мабуть, ще Е. Резерфордом і його співробітниками. Проходження ядерних частинок через речовину розраховували Н. Бор, Х. Бете, Й. Ліндхард, О.Б. Фірсов та ін. Але на РД звернули увагу пізніше, коли знадобилися радіаційно стійкі конструкційні матеріали для ядерних реакторів, а потім і прилади, здатні тривалий час працювати в полях радіації. З мініатюризацією напівпровідникових функціональних компонентів виявилось, що нанометрові об'єкти (чиї розміри порівнянні з довжиною хвилі де Бройля електронів провідності) поведуться при радіаційному опроміненні по-іншому, ніж об'ємні матеріали. Так виникла і відокремилася область досліджень, присвячених радіаційним ефектам у квантових напівпровідникових структурах. Але спочатку звернемося до класики.

У деяких квантово-розмірних структурах спостерігалися виражені радіаційні ефекти при опроміненні електронами підпорогових енергій і рентгенівськими квантами. Чутливість їх робочих параметрів до опромінення визначається, крім того, такими властивостями цих матеріалів, як порогова енергія зсуву атомів, вірогідність анігіляції власних міжвузловин з вакансіями, тип і рівень легування, положення рівнів енергії дефектів у забороненій зоні. Наведемо кілька прикладів. GaN на два порядки величини більш стійкий до опромінення протонами MeV-них енергій, ніж GaAs. Деградація електричних і рекомбінаційних характеристик *p*-GaAs виражена слабше, ніж у *n*-GaAs. ZnO є вельми радіаційно стійким матеріалом: він на два порядки більш стійкий, ніж GaN. Кремній, на жаль, не вирізняється високою радіаційною стійкістю, тому космічні апарати забезпечуються сонячними батареями на основі напівпровідників  $A^3B^5$ .

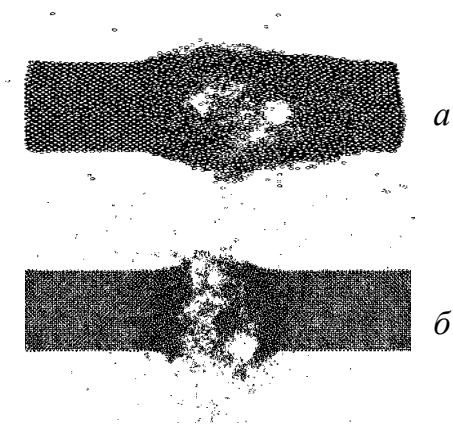
Щоб передбачити радіаційні пошкодження квантово-напівпровідникових структур, у першу чергу, необхідно знання процесів генерації, перетворення і анігіляції РД у відповідних об'ємних матеріалах, включаючи сплави. У той час, у порівнянні з кремнієм, для якого ці процеси досить добре вивчені, інформації щодо Ge, GaAs і InP є набагато менше. Саме незадовільний стан речей спостерігається в разі інших напівпровідників  $A^3B^5$  і їх сплавів, не кажучи вже про з'єднання  $A^2B^6$  [8], хоча, наприклад, CdTe є одним із найбільш широко використовуваних матеріалів для ядерних детекторів [9]. Далі, щоб передбачити радіаційну стійкість приладу, треба

встановити, який шар (або шари) в дуже складній за архітектурою гетероструктурі буде визначати деградацію параметрів. У приладах типу світловипромінювальних діодів (СВД) або діодних лазерів, що містять низькорозмірні активні шари, важливо знати просторовий розподіл хвильових функцій електронів і дірок, що беруть участь у випромінювальній рекомбінації. Потрібно з'ясувати роль положення рівня Фермі, поверхонь розділу, внутрішніх напружень в еволюції і реакціях дефектів, взаємодії сусідніх шарів і впливу квантового обмеження на гетероструктуру і властивості локальних дефектів, які передбачаються відомими з попередніх досліджень для об'ємних матеріалів результатами. Не слід забувати, що в квантоворозмірних структурах та об'єктах відношення поверхні до об'єму набагато більше, ніж в об'ємних матеріалах, тому поверхні і межі розділу в них грають часто визначальну роль.

Turnbull, ймовірно, був першим, хто вказав ще в 1950 році, що маленькі кристали повинні містити меншу щільність дефектів [10].

#### 4.3. Специфіка пошкодження наноструктур та стійкість нанопровідників

На рис. 4.6 представлено мідний нанодріт під дією бомбардування атомами Ag з початковою енергією 20 кеВ, де мають місце розрив і локальний отвір у нанодроті відповідно.

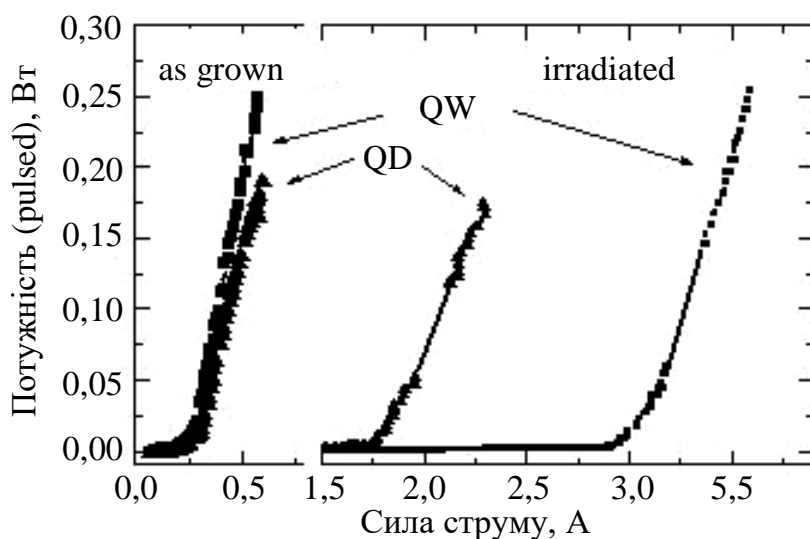


*Рис. 4.6.* Розрив мідного нанодроту в результаті бомбардування атомом Ag: а) розрив; б) отвір у нанопроводі

Причиною різкої відмови нанооб'єктів можуть бути: значна зміна атомної структури об'єкта; зміна потенційного бар'єру або ж межі розділу; зміна заряду всередині і на поверхні напівпровідника.

Підвищена стійкість до утворення РД є однією з важливих і привабливих властивостей самоорганізованих масивів квантових точок (КТ). Основною причиною є той факт, що локалізовані носії менше схильні мігрувати до центрів безвипромінювальної рекомбінації. На рис. 4.7 порівнюються криві деградації порогового струму лазерів на КТ і на кванових ямах (КЯ) до і після опромінення протонами. Видно, що деградація лазера на КТ виражена значно слабкіше. При цьому цікаво, що лазери на подвійних гетероперехідах більш радіаційно стійкі, ніж їх аналоги на гомопереходах [11, 12]. Експерименти з вимірювання люмінесценції на відповідних епітаксійних структурах дозволили прийти до наступного

висновку: крім локалізації носіїв в КТ, важливу роль відіграє виштовхування дефектів на поверхню КТ, тобто має місце явище, подібне досамоочищення КТ [13]. З часу першої публікації про графені почався бум досліджень двовимірних матеріалів. У 2014 р з'явився навіть новий журнал, 2D Materials. З'явилися роботи по опроміненню графена, гексагонального нітриду бору ( $h$ -BN) та ін. При цьому виявилось, що, наприклад, вакансії, створювані опроміненням високоенергетичними йонами різко знижують рухливість електронів, погіршуючи характеристики приладів [14]. Мембрани  $h$ -BN більш стійкі до електронного опромінення, ніж графен. Більша маса атомів азоту і порівняльні порогові енергії зміщення атомів С і N потребують більшої енергії електронів для зміщення атомів N в  $h$ -BN ніж атомів С у графені. А енергії зміщення у  $h$ -BN та С в графені майже однакові.



**Рис. 4.7.** Потужність оптичного випромінювання в імпульсному режимі в залежності від струму для двох лазерів, на КТ і КЯ, з близькими вихідними параметрами до і після протонного опромінення [12]

У багатошаровому  $h$ -BN не створюються вакансійні дефекти і не спостерігається аморфізація навіть при тривалому опроміненні електронами [2]. У той же час дефекти в графені містять неспарені електрони, так що в результаті опромінення графен стає парамагнітним [15], що дозволяє сподіватися на його використання у спінтроніці [16]. Електронне опромінення може використовуватися для функціоналізації графена, наприклад, шляхом створення ковалентних зв'язків між радикалами поліароматичних молекул і подвійними зв'язками  $C = C$  у графені [17].

*Ефект малих доз.* Відомо, що при використанні опромінення структур із КТ або лазерів на основі КТ їх малими потоками електронів, протонів або йонів з енергіями, достатніми для створення дефектів типу зсувів, приводять до поліпшення параметрів, наприклад, збільшення інтенсивності фотолюмінесценції (ФЛ). Подібний «ефект малих доз» раніше спостерігався в Si [18],  $CuInS_2$  [19] і GaAs [20] і пояснювався як результат дисоціації ростових дефектів при сприянні рухомих точкових дефектів, створюваних опроміненням. З точки зору термодинаміки, «ефект малих доз» є проявом

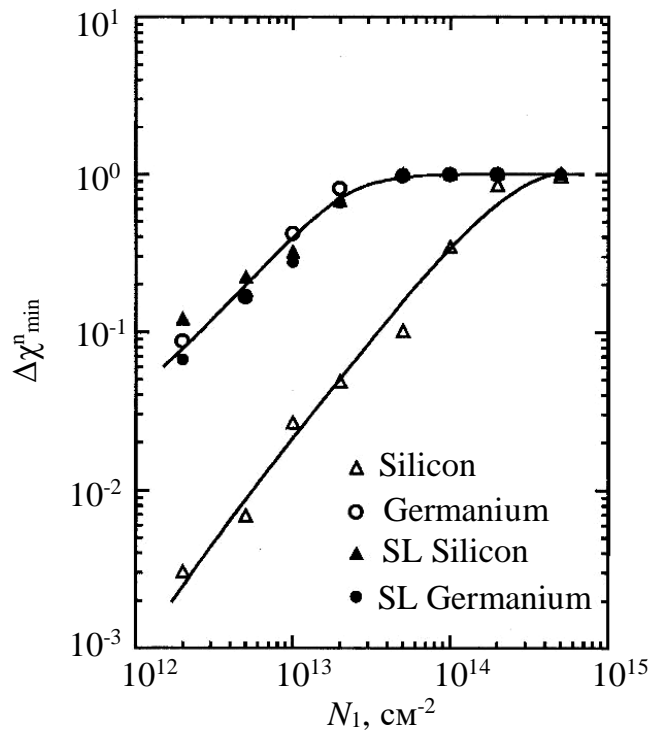
метастабільного стану у системі точкових дефектів недосконалого кристала після вирощування в бік термодинамічної рівноваги. І навпаки, опромінення високими флюенсами виводить монокристал з рівноваги, в той час як пострадіаційний відпал знову його відновлює. «Ефект малих доз» проявляється також у відпалі ростових дефектів у нанотрубках BN [21]. Механізм ефекту в даному випадку не до кінця зрозумілий.

*Опромінення електронами підпорогових енергій і рентгенівськими квантами.* У КПС на основі широкозонних напівпровідників радіаційна обробка нездатна створювати структурні порушення, проте викликає стійкі радіаційні ефекти. Так, згідно роботи [22], опромінення світлодіодів на основі КЯ InGaN/GaN електронами з енергією 10 кеВ призводить до зростання інтенсивності катодолюмінісценції шару InGaN і до появи нових смуг випромінювання зі зсувом у короткохвильовий бік. Спостережувані явища пояснювалися прискоренням процесу дифузії In, який викликаний рекомбінацією нерівноважних носіїв заряду збуджених електронним пучком.

*Ефекти аморфізації і розпилення.* Вплив зменшення розмірів структур до нанометрів на їх радіаційну стійкість не так однозначно в разі опромінення важкими йонами, що приводить до аморфізації. Наприклад, об'ємний оксид цирконію  $ZrO_2$  не проявляє ознак аморфізації при флюенсі, що призводить до 100 зсувів на атом (*displacements per atom, dpa*). Однак, нанокристали  $ZrO_2$  діаметром близько 3 нм аморфізуються в результаті опромінення флюенсом, відповідним за все 0,9 *dpa* [23]. Цікаво, що в контрольному експерименті автори не змогли аморфізувати 3-нанометрові преципітати золота в аморфному  $SiO_2$ . Результат був інтерпретований, як наслідок делікатного балансу між об'ємною та поверхневою вільною енергією різних поліморфних форм  $ZrO_2$  та вільною енергією вводяться опроміненням дефектів. Надлишкова поверхнева вільна енергія нанокристалічного оксиду цирконію зрушує баланс на користь аморфізації опроміненням. Термодинамічні властивості золота значно відрізняються від властивостей оксиду цирконію: не існує стабільних високотемпературних фаз, вільна енергія поверхні досить мала і, крім того, дефекти легко рекомбінують в силу еквівалентності вузлів ґратки.

*Надґратки.* Впроваджуючи йони в короткоперіодні надґратки Si/Ge, ми виявили цікавий ефект. Справа в тому, що флюенси йонів, необхідні для аморфізації германію, на порядок величини менші, ніж для кремнію. Але у надґратках шари Si і Ge аморфізувались синхронно при флюенсах, характерних для германію (рис. 4.8) [24].

На той час уже були відомі результати з селективної аморфізації періодичних структур Si/SiGe з «товстими» шарами. Ми припустили (і підтвердили це припущення в подальших дослідженнях надґраток InAs/GaAs, де різниця критичних флюенсів набагато більша), що синхронна (або когерентная) аморфізація шарів у надґратках спостерігається у випадках, коли період надґратки менший характерного розміру щільного каскаду атомних зіткнень, що породжується енергетичним атомом віддачі [25]. При збільшенні товщини шарів аморфізація стає селективною.



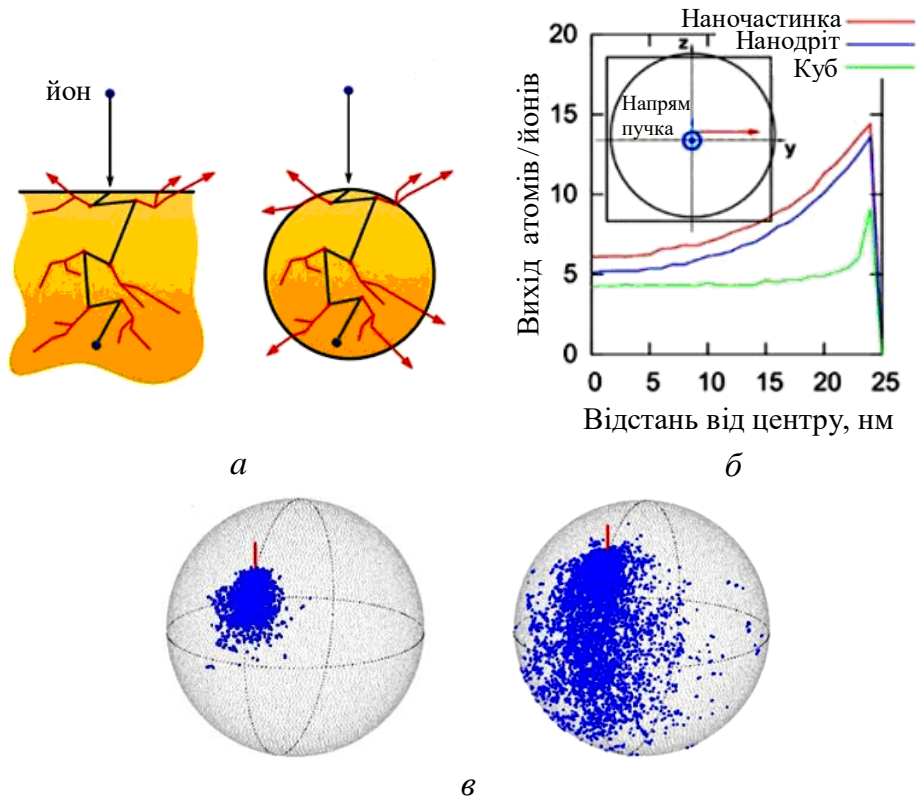
**Рис. 4.8.** Відносна концентрація радіаційних порушень в об'ємних монокристалах Si і Ge у порівнянні з шарами Si і Ge у надгратках Si/Ge як функція флюенсу йонів  $\text{Ar}^+$  з енергією 150 кеВ [24]

*Нанодроти та нанотрубки.* Аналогічно двовимірним мембранам, нанотрубки BN виявляють набагато більш високу радіаційну стійкість при електронному опроміненні, ніж вуглецеві. Флюенс електронів, що приводить до повної аморфізації останніх, майже не завдає видимих пошкоджень BN нанотрубкам. Однак, при більш тривалому опроміненні аморфізація нанотрубок BN все-таки спостерігається [26]. У разі ж йонів  $\text{Ar}^+$  з енергією 40 кеВ та флюенса  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  досить, щоб аморфізувати нанотрубки BN, і це не набагато менше, ніж флюенс аморфізації вуглецевих нанотрубок [27]. У КПС нанокристалах і нанотрубках геометрія опромінення може відігравати вирішальну роль. Приклад моделювання наведено на рис. 4.9.

*Радіаційна технологія.* Так зване радіаційне прискорення дифузії зазвичай обумовлено введенням РД у напівпровідниковий матеріал. Цей ефект виявився вкрай корисний при опроміненні квантових ям, дротів і точок з метою спрямованої зміни ширини забороненої зони композитних елементів у монолітних інтегральних схемах оптоелектроніки. Відповідна технологія давно стала класичною [29]. Так, у першій роботі з йонного перемішування КТ InAs / GaAs [30] шляхом йонної імплантації  $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  йонів Mn з енергією 50 кеВ з подальшим відпалом був отриманий «синій» спектральний зсув переходу в основний стан до 150 меВ (рис. 4.10).

Перемішування також відкриває шлях до зниження розмірності напівпровідникових гетероструктур. Так, наприклад, імплантація через отримані літографією маски і опромінення сфальцьованими йонними пучками [31] вже давно стали застосовуватися для йонного впровадження в

структури КЯ і перемішування гетероструктур  $A^3B^5$ , створюючи таким чином квантові дроти, точки.

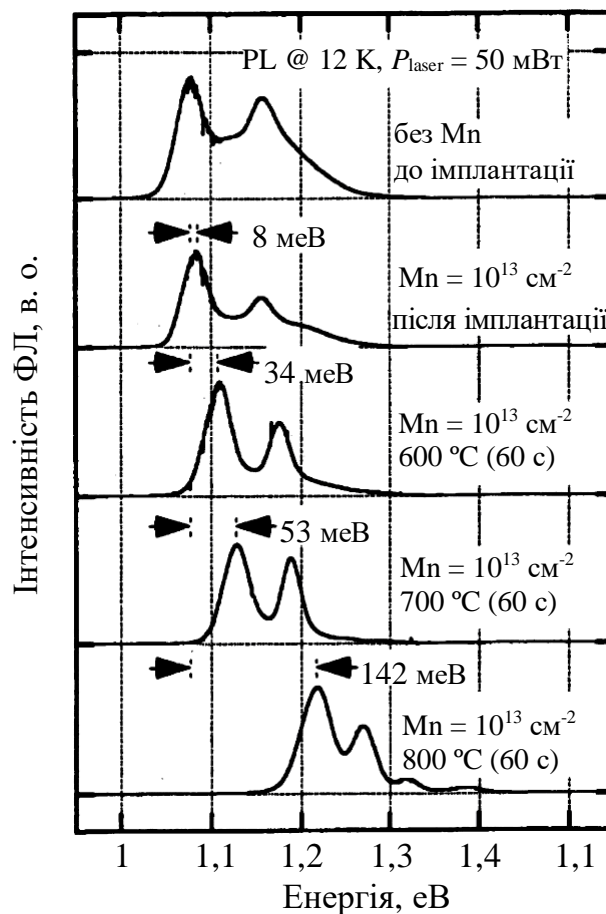


**Рис. 4.9.** а) Схема взаємодії йонів з твердим тілом в об'ємній (зліва) і наногеоетрії (праворуч). Атоми віддачі можуть покинути мішень тільки через поверхню. В силу більшого відношення поверхня/об'єм більш імовірно, що йони перетнуть поверхню сферичних нанокристалів збоку; б) Вихід розпилення (в атомах на йон) в залежності від місця падіння йонного пучка на нанокристал для різних геометрій. Вставка показує принцип моделювання; в) Точки перетину каскадів атомних зіткнень двох розмірів з поверхнею нанокристалів при нецентральному падінні йона [28]

*Йонно-променевиий синтез (самоорганізація) при опроміненні.* Самоорганізація при опроміненні кристалів йонними пучками призводить до появи різних наноперіодичних структур, наприклад, масивів КТ [32]. Цей напрям досліджень продовжує активний розвиток. Йонна імплантація, завдяки своєму сильно нерівноважному характеру, дозволяє синтезувати метастабільні фази. Розпад цих фаз під час опромінення при підвищеній температурі або в результаті подальшого відпалу дозволяє отримати напівпровідникові або магнітні нанокристали, вбудовані в кристалічну матрицю. Класикою є синтез нанокристалів кремнію в кварцову матрицю в надії отримати на цій основі лазерну генерацію [33 – 34]. Нам вперше вдалося отримати кремній, функціоналізований магнітними нанокристалами MnAs [35], з температурою Кюрі, що перевищує кімнатну. Потім ми синтезували також нанокристали MnSb в Si [36] (рис. 4.11).

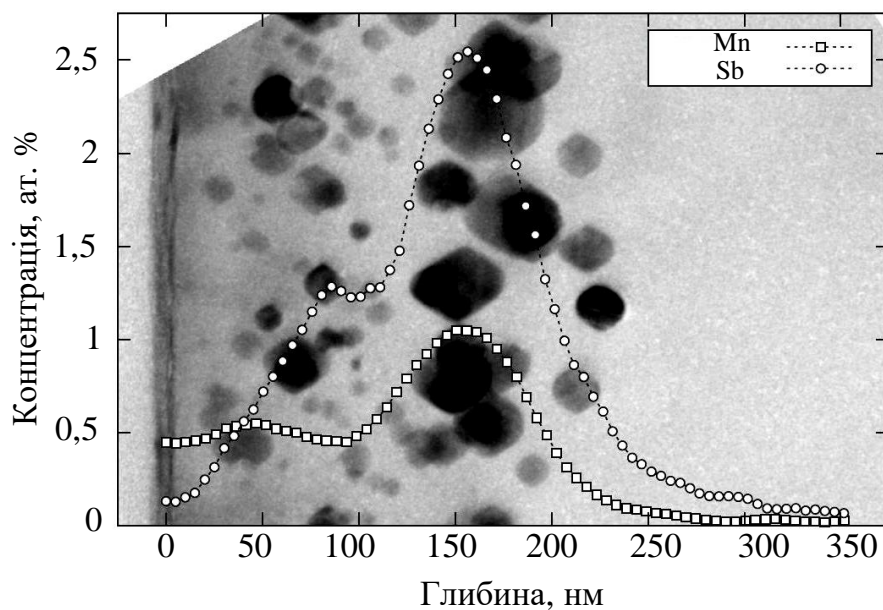
*Важкі йони високих енергій, треки.* В даний час спостерігається новий бум досліджень, присвячених використанню важких йонів високих енергій

(swift heavy ions, SHI) для створення треків у плівках оксидів і інших матеріалів (див. Програму симпозиуму BB Defect-induced effects in nanomaterials, 2016 E-MRS Spring Meeting).



**Рис. 4.10.** Еволюція спектрів ФЛ КТ InAs/GaAs ( $T = 12$  К) в залежності від температури відпалу після імплантації  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> йонів Mn [30]

Технологія треківих мембран на основі полімерних плівок була створена ще в 60-ті роки минулого століття акад. Г.Н. Флерова в Дубні. В даний час роз'ятрені треки, заповнені функціональними матеріалами, використовуються для виготовлення масивів наночастинок, наностержней, нанотрубок або дендритних наноструктур з різних матеріалів – напівпровідників [37, 38] металів [39 – 41] та ін. На цій основі можна виготовити різні сенсори, використовуючи чутливість наноструктур до світла, вологості, магнітних полів, органічних речовин і т.п. Використовуючи властивості матеріалів із нанопорами, можна також отримати резистори, конденсатори, діоди та індуктори [42, 43]. Необхідність вивчення радіаційних ефектів у квантово-розмірних структурах обумовлена, першочергово, появою все нових приладів наноелектроніки та їх застосуванням у космосі, ядерній енергетиці та фізиці елементарних частинок, а також широким застосуванням йонної імплантації та ядерного легування. Не слід забувати також про можливість використання РД в технології приладів, а отже, роботи в цьому напрямку вистачить ще на багато років [28, 44 – 47].



**Рис. 4.11.** Накладання світлопольного SEM-зображення і розподілу Mn і Sb за глибиною, отриманого методом Резерфордського зворотного розсіювання, в зразку кремнію, імплантованого  $Mn^+$  і  $Sb^+$  при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  і підданого швидкому термічному відпалу при  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  [36]

#### 4.4. Деградація $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ гетероструктур у $\gamma$ -полі $Co^{60}$

Тверді розчини напівпровідникових сполук  $A^3B^5$  є перспективною групою матеріалів для виготовлення інжекційних джерел світла нового покоління з великим зовнішнім квантовим виходом. Так, світловипромінюючі діоди (СВД) на основі  $Al_xGa_{1-x}As$ , який залишається прямозонним при зростанні молярної концентрації Al аж до  $x = 0,4$  ( $h\nu = 1,77\text{ eV}$ ), порівняно з традиційними фосфід-галієвими джерелами світіння позбавлені суттєвого недоліку, який обмежує величину квантового виходу, – низької ймовірності випромінюючих переходів непрямозонного напівпровідника. Крім цього, для зазначеного матеріалу відносно просто розв'язати питання односторонньої інжекції носіїв шляхом вирощування варизонних шарів  $Al_xGa_{1-x}As$  в єдиному технологічному циклі та виводу випромінювання через широкозонне вікно, використовуючи ефект перевипромінювання [47]. Галузі застосування новітніх світловипромінювачів достатньо різнопланові – від панельних індикаторів до відеоекранів великих площ і дисплеїв різноманітного призначення та систем оптоволоконного зв'язку. Межі застосування – від побутового використання до експлуатації в умовах значних радіаційних навантажень космосу. В останні роки в літературі з'явилося також повідомлення про можливість ефективного використання  $Al_xGa_{1-x}As$  СВД у ролі детекторів  $\gamma$ -променів [48]. Стабільність роботи згаданих електронно-оптичних перетворювачів та висока швидкодія визначають застосування гетероструктур у височастотних колах. Перебуваючи у складі багатофункціонального оптрона, СВД на гетеропереходах можуть працювати в імпульсному режимі з суперлінійною люксамперною

характеристикою, коли висуваються особливо жорсткі вимоги до перехідних процесів та радіаційної стійкості. У поданій роботі приведені результати дослідження впливу  $\gamma$ -опромінення на електролюмінесценцію (ЕЛ) світлодіодних структур на основі  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . Проаналізовані перехідні процеси, які відбуваються при введенні та виведенні гетероструктури з активної зони. Зроблені попередні висновки про механізми, які обумовлюють зміни електричних характеристик СВД, стимульовані дією  $\gamma$ -опромінення.

Досліджувалися зразки світловипромінюючих діодних структур  $n^+-n-p$ - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , вирощені на сильно легovanій підкладці GaAs  $p$ -типу провідності в єдиному технологічному циклі методом рідиннофазної епітаксії з галієвого розплаву в потоці водню. Діаметр епітаксійної структури становив 40 мм. Розміри діодних структур склали  $4 \times 4$  мм. Рівень легування в  $p$ - та  $n^+$ -шарах складав  $(5 \div 8) \cdot 10^{18}$  та  $(0,9 \div 2) \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  відповідно. Товщина шарів коливалася у межах  $(14 \div 16)$  мкм, а для високоомного  $n$ -шару з рівнем легування  $10^{16}$   $\text{см}^{-3}$  становила  $(1 \div 1,8)$  мкм. Сила світла діодів складала  $1 \div 2$  мкд при номінальному струмі 10 мА та прямій напрузі не більше 2 В. Параметри шарів гетероструктури приведені в табл. 4.4. Опромінення діодних структур проводилося  $\gamma$ -квантами  $\text{Co}^{60}$  за кімнатної температури. Причому, зразки С-392В-1 та С-402 опромінювалися в активному режимі, у процесі пропускання струму в прямому напрямку, решта зразків опромінювалася у пасивному режимі. Потужність дози становила 70 рад/с. Вимірювання інтенсивності свічення зразків у  $\gamma$ -полі велися по чергово кремнієвим елементом із врахуванням опромінення фотодатчика упродовж 40 годин. Процеси відновлення свічення (релаксації) спостерігалися за межами  $\gamma$ -поля. Вимірювання спектрального розподілу інтенсивності електролюмінесценції проводилося в інтервалі температур  $77 \div 300$  К до і після опромінення.

Типові для досліджуваних об'єктів спектри ЕЛ до і після опромінення, зняті при 77 та 300 К, представлені на рис. 4.12. Виявлено, що  $\gamma$ -обробка зразків призводить до зменшення інтегральної інтенсивності їхнього свічення (рис. 4.12). Його величина залежить від температури вимірювання: при  $T = 300$  К вона становить 40 %, при  $T = 77$  К – змінюється в два – три рази в залежності від зразка. Температурні залежності інтенсивності випромінювання діодів у максимумі спектрального розподілу подано на рис. 4.13.

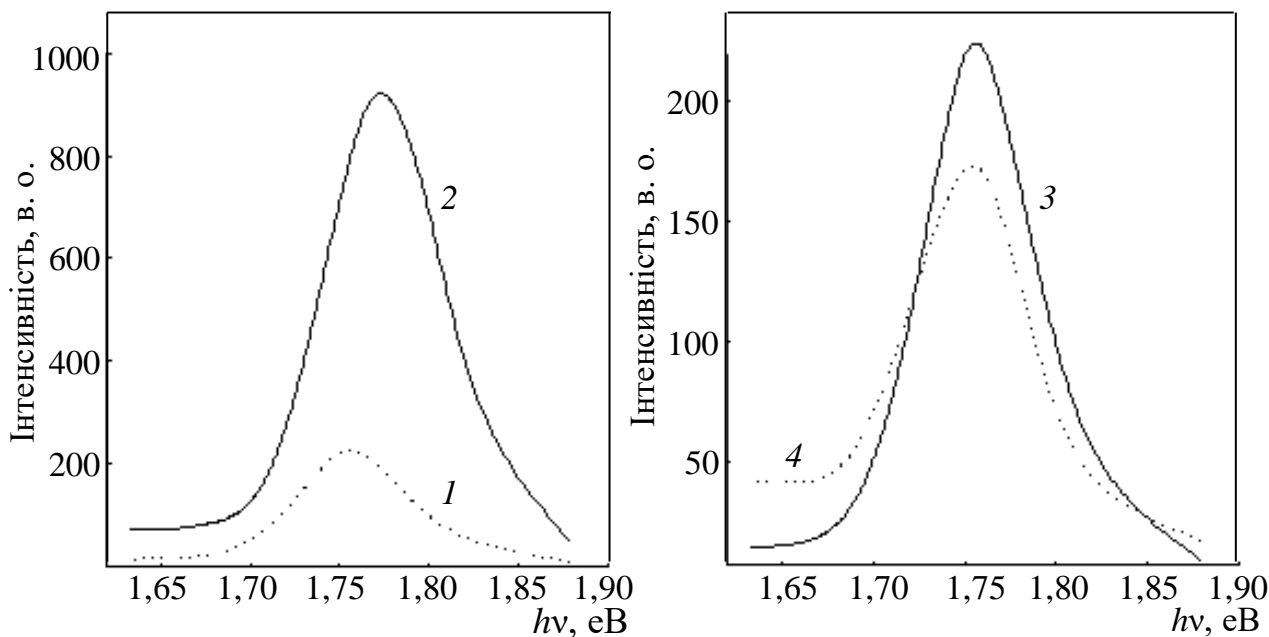
Видно, що підвищення температури призводить до зменшення квантового виходу, причому ця залежність немонотонна для всіх зразків при  $T > 150$  К. Зокрема, спостерігається зростання яскравості свічення з подальшим спадом для зразків С-401 та С-392В-1 в області  $(150 \div 250)$  К, для С-392В-3 – при  $T > 200$  К. Необхідно відзначити, що характерні максимуми в зазначених діапазонах температур спостерігались також на спектрах термо-стимульованого струму в кристалах GaAs [49] та арсенід-галієвих СВД [50]. На думку авторів [49, 50], їхня присутність обумовлена термоактивацією центрів точкових дефектів в цьому матеріалі. Зокрема, в області  $(200 \div 220)$  К виявлено рівень  $E_v + 0,43$  еВ, близький до енергії залягання пастки дірок – домінуючого дефекту GaAs шарів, вирощених методом рідинно-фазної епітаксії з галієвого розплаву. Це так званий А-центр, який пов'язується із

вакансіями As [49]. Можна також припустити, що в цьому температурному діапазоні активується неконтрольована домішка – мідь, котемперра в *p*-GaAs ідентифікується як HL4 з енергією  $E_v + (0,41 \div 0,46)$  eВ та суттєво асиметричним перерізом захоплення: для дірок –  $S_p \sim 10^{-15}$  см<sup>2</sup>, для електронів –  $S_n \sim 3,4 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> [51]. Вона водночас виступає домішкою заміщення та проникнення, зменшуючи залишкові напруження, а в процесі дифузії осідає на дислокації та  $V_{Ga}$ , утворюючи ізольовані центри та складні комплекси  $Cu_{Ga}V_{As}$  [52].

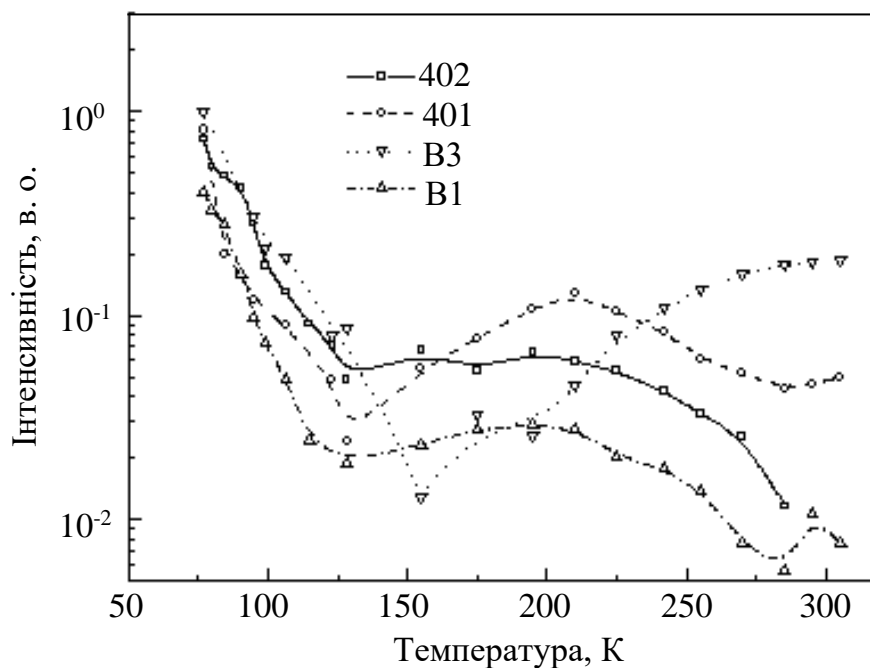
Таблиця 4.4. Параметри досліджених СВД структур

Зразки	Шар	$x$	$H$ , мкм	$(n, p)$ , см <sup>3</sup>	$\lambda_{max300}$ , нм	$\lambda_{max77}$ , нм
С-401	$p^-Al_xGa_{1-x}As$	0,22	12	$5 \cdot 10^{18}$	716	710
	$n^-Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,2	$5 \cdot 10^{16}$		
	$n^+Al_xGa_{1-x}As$	0,6	16	$1 \cdot 10^{18}$		
С-402	$p^-Al_xGa_{1-x}As$	0,24	14,4	$7 \cdot 10^{18}$	708	700
	$n^-Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,0	$7 \cdot 10^{16}$		
	$n^+Al_xGa_{1-x}As$	0,6	14,5	$9 \cdot 10^{17}$		
С-392В-3	$p^-Al_xGa_{1-x}As$	0,2	16	$5 \cdot 10^{18}$	725	700
	$n^-Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,7	$6,5 \cdot 10^{16}$		
	$n^+Al_xGa_{1-x}As$	0,6	15	$1 \cdot 10^{18}$		
С-392В-1	$p^-Al_xGa_{1-x}As$	0,23	14,4	$8 \cdot 10^{18}$	716	698
	$n^-Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,8	$6 \cdot 10^{16}$		
	$n^+Al_xGa_{1-x}As$	0,6	14,5	$2 \cdot 10^{18}$		
С-409	$p^-Al_xGa_{1-x}As$	0,385	14,4	$8 \cdot 10^{18}$	640	630
	$n^-Al_xGa_{1-x}As$	0,6	1,8	$6 \cdot 10^{16}$		
	$n^+Al_xGa_{1-x}As$	0,6	16	$2 \cdot 10^{18}$		

Залежність нормованої на вихідну яскравості випромінювання від дози  $\gamma$ -квантів (до  $D = 10^7$  рад) для діодів, що опромінювалися в активному режимі, приведена на рис. 4.14. На відміну від червоних діодів на основі GaP [53], у зразках на гетеропереходах  $Al_xGa_{1-x}As$  зростання інтенсивності свічення на початковій стадії опромінення (так званий ефект малих доз в області до  $2 \cdot 10^5$  рад) незначне та знаходиться в межах точності вимірювань. Головною особливістю дозової залежності інтенсивності свічення є існування ділянки, в межах якої яскравість випромінювання монотонно відновлюється після тимчасового призупинення впливу радіації. На рис. 4.14 фази відновлення зображені вертикальними скачками інтенсивності. З даного рисунка також видно, що амплітуда релаксаційного процесу зростає при збільшенні величини поглинутої дози. Детальний характер зміни інтенсивності свічення після евакуації зразка з  $\gamma$ -зони показаний на рис. 4.15. Процес відновлення свічення складається із швидкої та повільної компонент. Якщо «швидку» релаксаційну ділянку в умовах нашого експерименту було складно точно проконтролювати, то повільний процес, який триває десятки хвилин, легко фіксується.



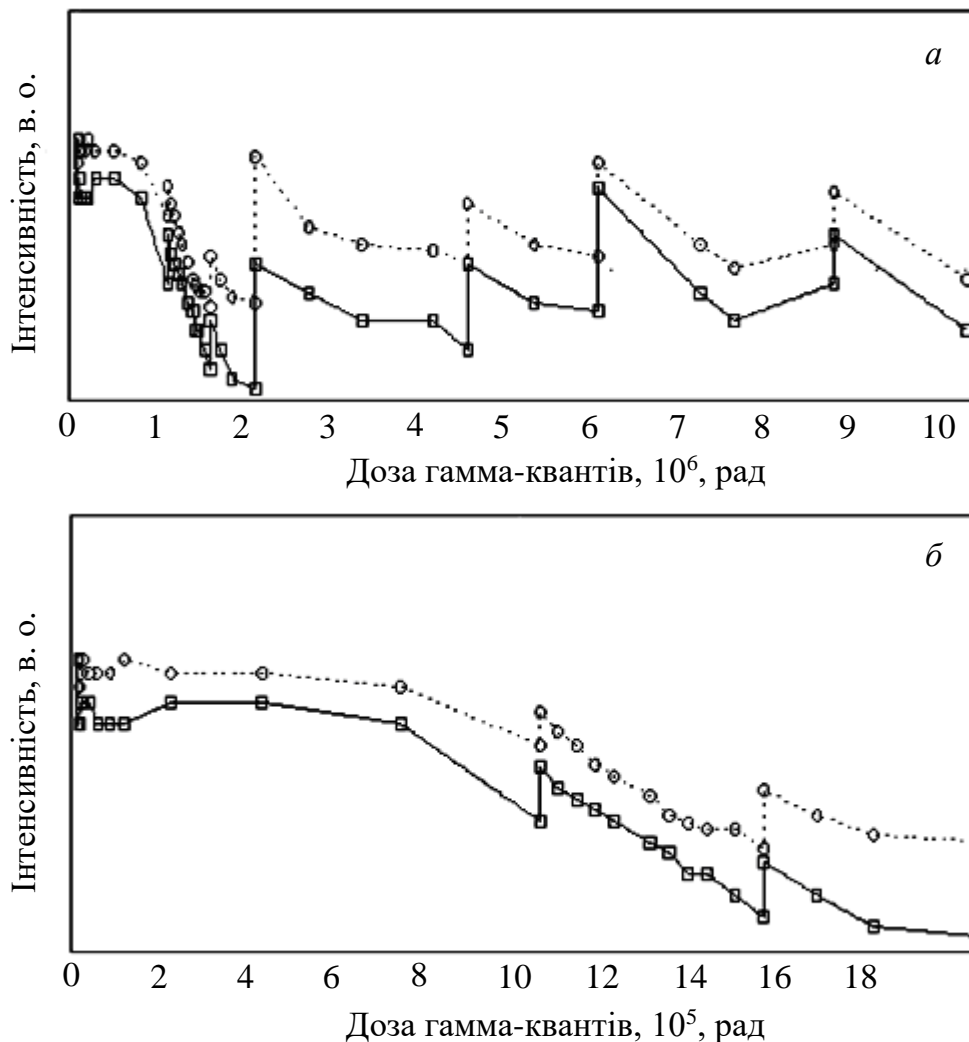
**Рис. 4.12.** Спектральний розподіл ЕЛ світлодіода  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  (C402): 1 – 77 К; 2, 3, 4 – 300 К; 4 –  $\Phi = 10^7$  рад



**Рис. 4.13.** Температурна залежність інтенсивності свічення вихідних зразків

З рис. 4.15 видно, що інтенсивність свічення більшості діодних структур спочатку зростає, а потім починає зменшуватися, прямуючи до постійного значення. Деградація випромінювальної здатності світлодіодів різних видів, в тому числі і одержаних на основі системи  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , досліджувалась у роботі [54], де введення радіаційних пошкоджень здійснювалося протонами з  $E = 50$  МеВ при максимальних потоках  $10^{12}$   $\text{см}^{-2}$ . За цих умов падіння інтенсивності свічення сягало двох порядків, причому майже для всіх зразків виявлено ефект інжекційного відпалу радіаційних дефектів. Зразки, які бомбардувалися протонами у режимі пропускання через них робочого

струму, проявили вищу стійкість до радіації, ніж ті, що опромінювались у пасивному режимі. У роботі [54] не зроблено висновків, які могли б безпосередньо стосуватись механізмів деградації свічення, але поза цим, деякі паралелі між роботою [54] та нашими результатами всерівно можна провести.

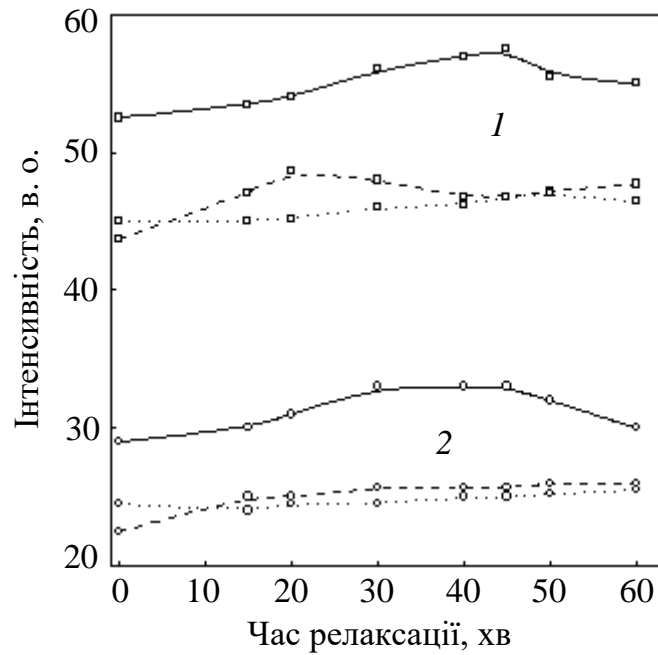


**Рис. 4.14.** Залежність інтенсивності свічення для двох гетеродіодів від дози опромінення: *а*) область великої дози (до  $1 \cdot 10^7$  рад); *б*) область малої дози (до  $1,8 \cdot 10^6$  рад). Вертикальні ділянки відповідають моментам виведення зразків із  $\square$ -поля  $\text{Co}^{60}$  (  $\blacksquare$  – С-392В-1;  $\blacklozenge$  – С-402)

Перше – стосовно природи випромінювання діодів. У роботі [55] показано, що ширина забороненої зони  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  для різних величин молярної концентрації Al « $x$ » у межах прямозонних переходів ( $0 < x \leq 0,4$ ) при 300 К може бути розрахована за допомогою полінома другого порядку:

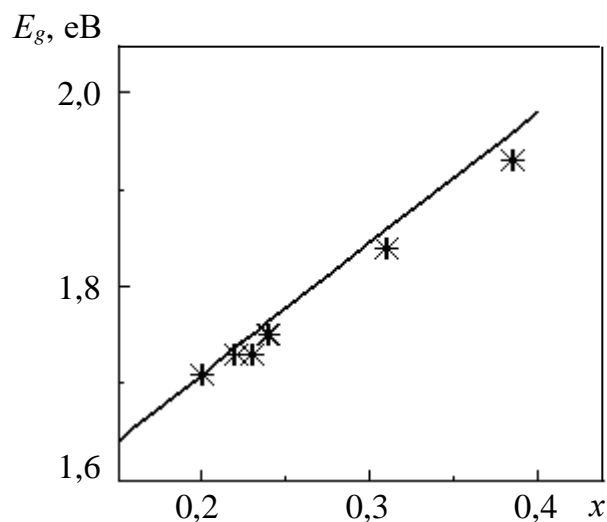
$$E_g(x) = E_{g, \text{GaAs}} + 1,429x - 0,14x^2. \quad (4.14)$$

На рис. 4.16 приведена залежність  $E_g(x)$ , розрахована за виразом (4.3), та нанесені точки, які відповідають піковим значенням інтенсивності ЕЛ за кімнатної температури для досліджених структур.



**Рис. 4.15.** Релаксація інтенсивності свічення СВД після припинення опромінення: 1 – (□) С-402; 2 (о) – С-392В-1; 1Д –  $10^6$  рад; 2Д –  $2 \cdot 10^6$  рад; 3Д –  $10^7$  рад

Видно, що, по-перше, експериментальні точки, які відповідають положенням максимумів смуг ЕЛ, добре лягають на розрахункову залежність  $E_g(x)$ , що є свідченням білякрайового характеру випромінювальних переходів у досліджуваних структурах. По-друге, як у нашій роботі, так і в роботі [54] спостерігається спад інтенсивності свічення діодних структур при опроміненні. Відомо, що ефективний час життя носіїв  $\tau_{\text{еф}}$  визначається характеристичним часом рекомбінації випромінювального та безвипромінювального каналів (ВК та БК) –  $\tau^{-1}_{\text{еф}} = \tau^{-1}_{\text{в}} + \tau^{-1}_{\text{б}}$ . При низькому рівні збудження  $\tau^{-1}_{\text{в}}$  пропорційне рівноважній концентрації носіїв  $n_0$ , а при високому – приросту концентрації  $\delta n$ . Оскільки концентрація радіаційних дефектів при застосованих дозах – опромінення значно менша  $n_0$  і релаксація надлишкових носіїв через ВК відбувається значно швидше (гіперболічний закон), ніж через рівні введених дефектів [56], то зменшення інтенсивності свічення СВД після опромінення можна кваліфікувати саме як радіаційно-стимульоване зростання ефективності рекомбінації через БК, наприклад, за рахунок утворення центрів безвипромінювальної рекомбінації (ЦБР). На думку авторів роботи [57], саме утворення ЦБР – стабільних за кімнатної температури комплексів домішка  $^+\text{As}_i$  або домішка  $^+\text{V}_{\text{As}}$  призводить до деградації лазерних діодів на основі GaAs при опроміненні до  $1,3 \cdot 10^7$  рад. Підвищення ефективності безвипромінювального каналу рекомбінації можна також пов'язати з радіаційно-стимульованою активацією дифузії неконтрольованих домішок, наприклад, міді, на присутність якої в досліджуваних структурах, як зазначалося, вказують характерні особливості на температурних залежностях зовнішнього квантового виходу діодів (рис. 4.13).



**Рис. 4.16.** Залежність ширини забороненої зони  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  від складу  $x$ , розрахована за виразом (1). Точки (\*) – експериментальні значення положення максимуму свічення досліджуваних СВД

Нарешті, звернемося до обговорення ефекту довготривалої релаксації СВД. В  $\text{GaAs}$  і  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при опроміненні  $\gamma$ -квантами та електронами утворюються виключно власні точкові дефекти – переважно пари Френкеля [58], відпал яких у підсистемі галію відбувається в області температур (200 ÷ 300) К, а в підсистемі арсену – при значно вищих температурах. Міжвузловинні атоми As стають помітно рухливими при ~500 К [59 – 61]. Необхідно також зауважити, що відпал точкових дефектів відбувається протягом десятків хвилин, тоді як релаксація свічення досліджуваних структур триває кілька годин після евакуації із зони опромінення. Довготривалі релаксаційні процеси вперше були виявлені для  $\text{GaP}$  та  $\text{InP}$ , опромінених електронами з  $E = 1$  MeV та високоенергетичними  $\alpha$ -частинками ( $E = 45$  MeV) [53, 62]. Релаксація провідності опромінених кристалів спостерігалася протягом десятків хвилин і пов'язувалась авторами з існуванням у зразках великомасштабних неоднорідностей. Пізніше певною мірою аналогічні явища спостерігалися у світлодіодних структурах  $\text{GaP}$ , підданих ультразвуковій обробці [63]. Причиною релаксаційного процесу в цьому разі слугували збуджені ультразвуковою хвилею або високими рівнями йонізації дислокаційні поля (дислокаційні сітки). Тривалість процесу відновлення свічення залежала від часу перебування зразка в ультразвуковому полі, або в зоні  $\alpha$ -опромінення. Порівнюючи характер деградаційно релаксаційних кривих  $\text{GaP}$  [53, 62, 63] з аналогічними кривими, показаними на рис. 4.14, можна переконатися в їхній майже повній якісній відповідності, а отже, очевидно, і ідентичності механізмів, які стимулюють розвиток таких характерних для обох об'єктів явищ. Тобто в опромінених зразках  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  причиною існування затяжних релаксаційних явищ слід вважати наявність заряджених скупчень дефектів лінійного типу, здатних реагувати на потужні радіаційні поля.

*Висновки.* Кореляція розрахункової залежності ширини забороненої зони

з положенням максимумів смуг електролюмінісцентного випромінювання, як функції молярного вмісту алюмінію у розчині  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , а також різка температурна залежність цих смуг свідчать про крайовий характер свічення  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  світлодіодів. Деградація інтенсивності свічення світлодіодних структур  $n^+-n-p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при  $\alpha$ -опроміненні відбувається внаслідок утворення стійких за кімнатних температур асоціацій точкових дефектів, яким відповідають глибокі рівні безвипромінювальної рекомбінації. Для нашого випадку це можуть бути пошкодження типу  $V_{\text{As}}\text{-As}_i$ . Пострадіаційні властивості досліджуваних діодів визначаються їх взаємодією між собою та із залишковими хімічними домішками. Причиною існування затяжної релаксації – своєрідного пострадіаційного фіддінгу, спрямованого на відновлення інтенсивності свічення, який виникає на фоні монотонного зниження яскравості випромінювання в момент тимчасового призупинення радіаційної обробки, може бути наявність у вихідних зразках скупчень лінійних дефектів, можливо дислокаційних сіток. За умов існування високого рівня радіаційного збудження їхній перехід з нерівноважного стану у рівноважний під час евакуації діода із  $\gamma$ -зони якраз і формує той релаксаційний процес, який проявляється у коливаннях інтенсивності свічення.

#### **4.5. Вплив нейтронного опромінення на характеристики світлодіодів $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$**

Світлодіоди на основі твердих розчинів  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  мають ряд переваг у порівнянні з традиційними фосфід-галієвими. Це можливість плавної зміни довжини хвилі випромінювання шляхом зміни складу, одержання більшого квантового виходу завдяки прямозонності сполук при  $x \leq 0,4$ , мінімальна концентрація дислокацій невідповідності на межі розділу розчин – підкладинка ( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ) внаслідок близькості параметрів ґраток  $\text{AlAs}$  та  $\text{GaAs}$ . На можливості створення умов для односторонньої інжекції носіїв струму в активну область гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  ґрунтується дія високоефективних лазерів з низьким пороговим струмом, лазерів з вертикально пов'язаними масивами квантових точок [64 – 66] тощо.

Застосування світловипромінюючих структур достатньо різнопланове – від панельних індикаторів до екранів великих площ та систем оптоволоконного зв'язку. Перебуваючи у складі багатофункціонального оптрона, світлодіоди на гетеропереходах можуть працювати в імпульсному режимі з суперлінійною люксамперною характеристикою, коли висувуються особливо жорсткі вимоги до перехідних процесів. Враховуючи достатньо високу стійкість арсеніду галію до опромінення та опромінення електронами, оптоелектронні пристрої на основі гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  використовують також для діагностики високотемпературної плазми та у ролі  $\gamma$ -детекторів [66]. Недоліком структури  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ , обумовленим різницею величин коефіцієнтів теплового розширення цих матеріалів, є нагромадження дефектів у перехідній області, які формують систему центрів безвипромінювальної рекомбінації та відповідно знижують ефективність електролюмінесценції і строк служби приладів [67]. Крім того, наявність

гетерограниці вважають додатковим чинником ризику при високоенергетичному опроміненні, оскільки потрійний розчин у таких умовах схильний до розпаду [68]. Вище сказане, а також широке застосування елементів оптоелектронної техніки на основі гетероструктур  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  в керуючих та контролюючих пристроях прискорювачів, силових ядерних установках та у космосі, обумовлює необхідність дослідження радіаційної стійкості останніх та пошуку способів її підвищення. Досліджувалися зразки світловипромінюючих діодних структур  $n^+n\text{-}p\text{-}\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0,27 - 0,31$ ) (НПО «Карат»), вирощені на сильно легованій підкладинці  $\text{GaAs}$   $p$ -типу провідності методом рідиннофазної епітаксії з галієвого розплаву в потоці водню [69]. В якості легуючих домішок були використані  $\text{Zn}$  та  $\text{Te}$ . Вольт-амперні (ВАХ) та вольт-фарадні (ВФХ) характеристики вимірювались на автоматизованій установці в інтервалі температур  $77 \div 300$  К. Номінальний струм діодів складав  $20 \div 30$  мА при прямому зміщенні не більше 3 В. Опромінення швидкими нейтронами здійснювалось на реакторі ВВРМ ( $E_n = 1$  МеВ,  $\Phi_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ ). Температура опромінення не перевищувала 300 К. Рівень легування в  $p$ - та  $n^+$ -шарах складав  $(5 \div 8) \cdot 10^{18}$  та  $(1 \div 2) \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$  відповідно. Товщина шарів коливалась у межах  $14 \div 20$  мкм, а для високоомного  $n$ -шару з рівнем легування  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$  становила  $2 \div 4$  мкм. Дослідження ВФХ для двох типових світлодіодних структур показали, що розподіл електрично-активних домішок в області збіднення СД характеризується середнім градієнтом  $10^{23}$  см $^{-4}$  (рис. 4.17).

На рис. 4.18 показано залежності величини прямого струму, що протікає через діод, від прикладеної напруги для вихідного та опроміненого СД, знятих за різних температур. В області робочих струмів  $15 \div 30$  мА, інтервал температур  $300 \div 132$  К в результаті опромінення спостерігається збільшення прямих струмів, що можна кваліфікувати як «поліпшення» електрофізичних характеристик діода – при 300 К струм зростає в декілька разів.

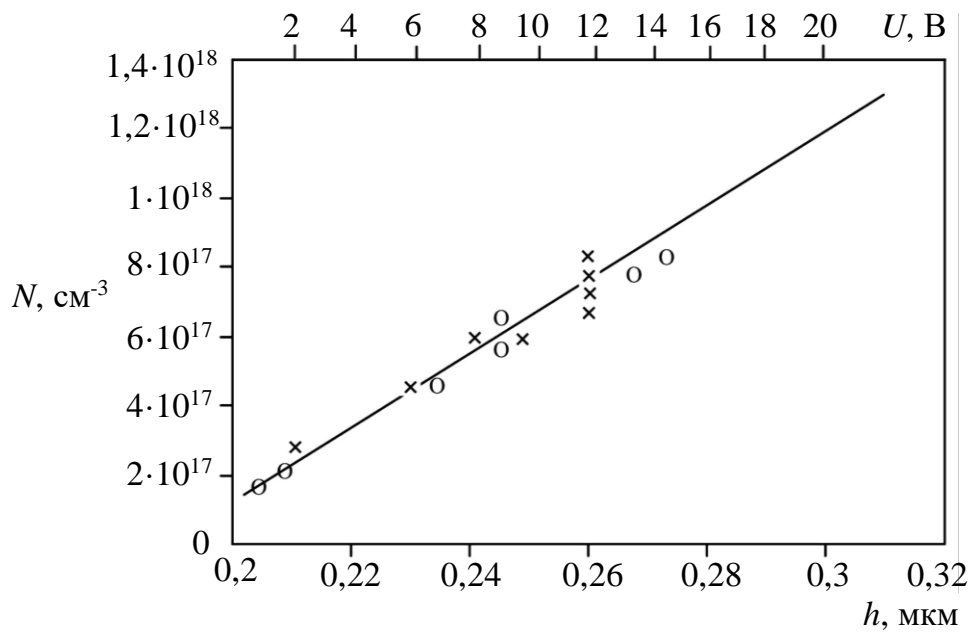
Відомо, що величина струму через  $p$ - $n$ -перехід без урахування впливу опору його бази визначається формулою Шоклі [70]:

$$I = I_s \left( e^{\frac{qU}{mKT}} - 1 \right), \quad (4.15)$$

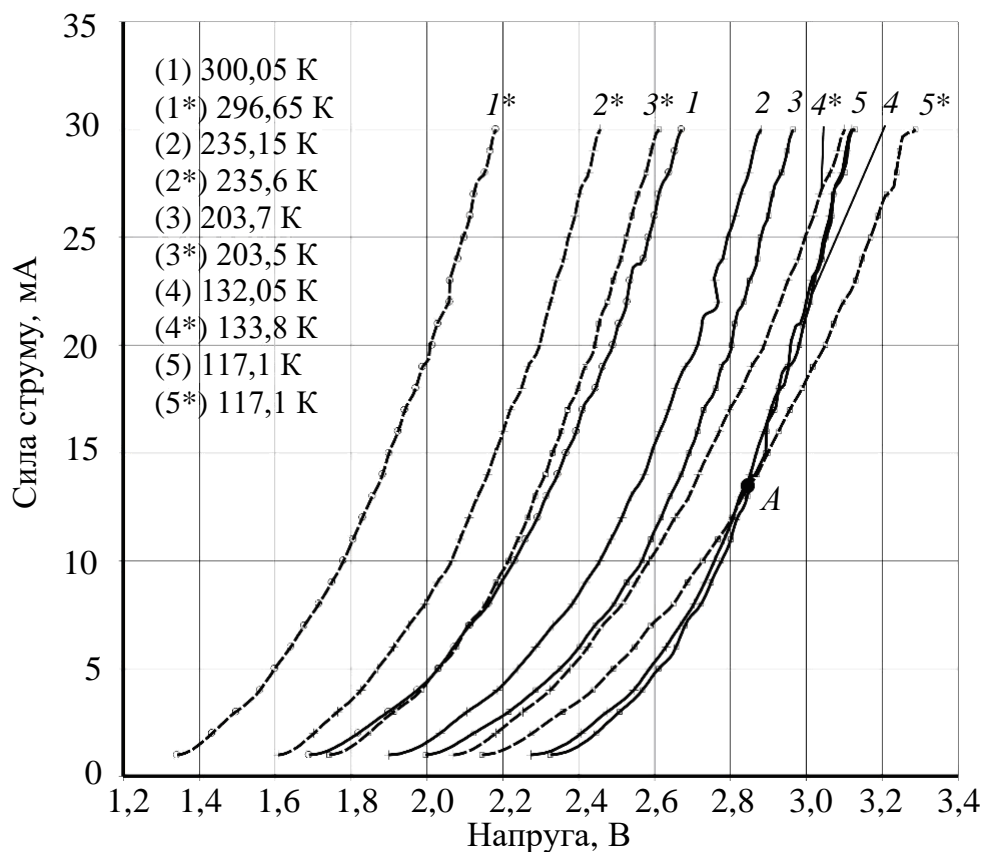
де  $I_s = q \left( \frac{D_p p_n}{L_p} + \frac{D_n n_p}{L_n} \right)$  – дифузійний струм насичення;  $L_{p,n} = \sqrt{D_{p,n} \tau_{p,n}}$  –

довжина дифузії носіїв заряду;  $m = 1, 2$  – для дифузійного та рекомбінаційно-генераційного механізму протікання струму відповідно. Для асиметричного переходу  $n_n \ll p_p$ , враховуючи  $n_i^2 = p_n n_n$ , другим членом у виразі для струму насичення можна знехтувати. Тоді величину струму через  $p$ - $n$ -перехід можна визначити за наступним виразом:

$$I = q \frac{n_i^2}{n_n} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \left( e^{\frac{qU}{mKT}} - 1 \right). \quad (4.16)$$



**Рис. 4.17.** Розподіл домішок в області збіднення для двох зразків світлодіодів  $n^+$ - $n$ - $p$ - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  при  $T = 300 \text{ K}$ ,  $S = 0,25 \text{ мм}^2$  ( $\times$  – перший зразок;  $o$  – другий зразок)



**Рис. 4.18.** Температурні залежності величини прямого струму від прикладеної напруги для вихідного та опроміненого діода  $n^+$ - $n$ - $p$ - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $x = 0,31$ ;  $\lambda = 664 \text{ нм}$ ),  $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ : — до опромінення ( $n$ ); - - - після опромінення ( $n^*$ )

Відомо, що характер впливу швидких нейтронів на властивості арсеніду галію та розчинів на його основі ( $\text{AlGaAs}$  та  $\text{InGaAsP}$ ) суттєво залежить від

дозы опромінення [71]. Зокрема, в результаті дії потоку нейтронів з флюенсом у межах від  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> до  $10^{18}$  см<sup>-2</sup> відбувається підвищення коефіцієнта поглинання світла з області  $E < E_g$  внаслідок утворення ділянок з високою концентрацією радіаційних дефектів. Опромінення потоком нейтронів з флюенсом  $\sim 10^{14}$  см<sup>-2</sup> призводить до зміни транспортних властивостей, обумовленої утворенням пасток та центрів безвипромінювальної рекомбінації. Ми не досліджували оптичні коефіцієнти гетероструктури. Дослідження ж впливу опромінення на ВАХ дозволяють зробити припущення, що в нашому випадку відбувається утворення пасток. Як показано у роботі [72], радіаційне введення пасток в активну зону арсенід-галієвої структури призводить до підвищення концентрації неосновних носіїв заряду, що означає зменшення їх часу життя та концентрації основних носіїв заряду. Дійсно, величини  $n_i$  та  $D_p$  у виразі (4.16) виявляють слабку дозову залежність. Залежність від інтегрального потоку частинок  $\Phi$  концентрації основних носіїв та часу життя неосновних носіїв має вигляд [73]:

$$n_n = n_0 e^{-k_n \Phi}; \tau_p = \frac{\tau_0 k_\tau}{k_\tau + \tau_0 \Phi}, \quad (4.17)$$

де  $k_n$  та  $k_\tau$  – коефіцієнти пошкоджень концентрації та часу життя носіїв заряду, тобто при опроміненні величина прямого струму зростає як внаслідок зменшення концентрації основних носіїв заряду, так і внаслідок зменшення часу життя неосновних носіїв заряду. Необхідно також відмітити, що на відміну від результатів  $\gamma$ -опромінення аналогічних світлодіодів [74], обробка нейтронами не призвела до введення стабільних центрів безвипромінювальної рекомбінації, оскільки дослідження, проведені через певний час після опромінення (від двох тижнів до двох місяців), не виявили помітних змін ні інтенсивності, ні спектрального положення максимуму свічення СД. Розглянемо, як температура впливає на струм, що тече через  $p$ - $n$ -перехід. Температурна залежність ВАХ певною мірою аналогічна дозовій. Якщо скористатися виразом для температурної залежності концентрації власних носіїв  $n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$ , а також врахувати незалежність  $\tau_p$  від температури при переході до області повної йонізації домішки [75, 76] і вважати, що  $\frac{D_p}{\tau_p} \sim T^\gamma$ , де  $\gamma$  – число, то для густини струму насичення  $I_S$  матимемо вираз [70]:

$$I_S = A \left[ T^3 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \right] T^{\frac{\gamma}{2}} = AT^{\left(3+\frac{\gamma}{2}\right)} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (4.18)$$

де  $A = \frac{4q}{n_n} \left( \frac{2\pi k}{h^3} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{\frac{3}{2}}$ . Отже, зростання температури повинно приводити до зростання струму насичення, а відтак і величини зворотнього струму.

Оскільки за кімнатної температури  $kT/q$  складає близько 0,025 В, то при прямому зміщенні діода 0,1 В одиницею у формулі Шоклі можна знехтувати. Підставивши значення (4.18) в (4.15), отримуємо:

$$I = I_s \exp\left(\frac{qU}{mkT}\right) = AT^{\left(3+\frac{\gamma}{2}\right)} \exp\left[-\frac{1}{kT}\left(E_g - \frac{qU}{m}\right)\right], \quad (4.19)$$

звідки впливає можливість двох граничних випадків:  $U < \frac{mE_g}{q}$  та  $U > \frac{mE_g}{q}$ .

У першому випадку, який відповідає малим прикладним напругам, збільшенню температури відповідає зменшення струму через  $p$ - $n$ -перехід; у другому – тенденція протилежна. Таким чином, дві ВАХ, виміряні за різних температур, повинні перетнутися в точці, котра розділяє область малих і великих напруг. Для ідеального  $p$ - $n$ -переходу на ділянці характеристики, де переважає дифузійний механізм протікання струму ( $m = 1$ ), точка перетину двох ВАХ, знятих за різних температур, повинні відповідати напрузі, чисельно рівній величині  $E_g$ .

Коли ж головну роль у проходженні струму починає відігравати рекомбінаційно-генераційний механізм ( $m = 2$ ), або ж стає помітним вплив послідовного опору бази, що еквівалентно подальшому зростанню ваги коефіцієнта  $m$ , точка перетину продовжує зсуватися далі вздовж осі напруг. Для реальної діодної структури в нашому випадку, як видно з рис. 4.4, ця точка знаходиться далеко за межами  $E_g/q \approx 2$  В. Подальше зниження температури до 78 К зсуває її по осі струмів вниз, тобто, чим менша температура, тим нижче розташована точка перетину сусідніх ВАХ – ефект, подібний до впливу опромінення. Остання аналогія видається цілком зрозумілою, оскільки обидва ефекти є прямим наслідком зменшення концентрації основних носіїв струму. Як видно з рис. 4.4, ВАХ вихідного та опроміненого діодів перетинаються (точка  $A$  на рис. 4.4), що властиво також і діодам на основі GaP [13], причому збільшення дози опромінення зсуває точку перетину донизу по осі струмів. При  $T > 134$  К вона лежить вище області робочих струмів і тому на кривих  $I$ ,  $I^*$  – 4, 4\* (рис. 4.18) характерним є лише зростання прямих струмів в результаті нейтронного опромінення. На кривій 5\* ( $T = 117,1$  К) позитивний ефект має місце лише при  $I < 12$  мА. При  $U > 2,85$  В величина струму, що тече через опромінений діод, стає меншою від вихідного значення, що обумовлене, імовірно, зростанням опору бази СД. Зворотній струм, величина якого дорівнює струму насичення  $I_s$ , повинен зростати з підвищенням температури, що узгоджується з експериментом (див. рис. 4.18). Введення радіаційних дефектів зумовлює експоненційне зростання  $I_{зв}$ . згідно з виразом [77]:

$$I_{зв} = I_s(0) \exp(k_n \Phi) \sqrt{\frac{D_p (k_1 + \tau_{p0} \Phi)}{\tau_{p0} k_1}} + I_2(0) \frac{k_1 + \tau_p \Phi}{k_1}, \quad (4.20)$$

де  $I_s(0)$  – вихідне значення струму насичення неопроміненого діода. Проте, як видно з рис. 4.18, опромінення досліджуваних  $p$ - $n$  переходів приводить до зменшення зворотнього струму, що очевидно зумовлюється зростанням опору бази. В окремих зразках у результаті радіаційної обробки на ВАХ виникає ділянка переважно тунельного пробою (рис. 4.18). Підтвердженням дії саме механізму тунельного просочування носіїв служить температурне зміщення зворотньої гілки ВАХ. Очевидно, що у формуванні цього механізму приймають участь введені нейтронами радіаційні дефекти. Таким чином, дослідження вольт-амперних характеристик світловипромінюючих структур  $n^+$ - $n$ - $p$ - $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  ( $x = 0,27 - 0,31$ ) показало, що в результаті нейтронного опромінення ( $E_n = 1 \text{ MeV}$ ,  $\Phi_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) відбувається покращення однієї з основних характеристик – падіння напруги на діоді при прямому зміщенні.

Відбувається зростання прямого струму внаслідок зменшення концентрації основних носіїв заряду та зменшення часу життя неосновних носіїв заряду, що може зменшити величину розсіюваної потужності при паралельному сполученні діодів.

Найбільш імовірною причиною зміни параметрів носіїв заряду є радіаційне введення пасток. Встановлено, що за малих напруг  $U < \frac{mE_g}{q}$  підвищення температури зразка приводить до зменшення прямого струму; при  $U > \frac{mE_g}{q}$  характер змін – протилежний. Останній факт може бути корисним при виборі режиму роботи приладу. Величина зворотнього струму при опроміненні зменшується, що обумовлено впливом опору бази. Виникнення тунельного пробою в окремих зразках обумовлене тунелюванням на рівнях радіаційних дефектів, уведених нейтронами.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

---

### Розділ 1

1. Физика и химия соединений  $A_2B_6$  / Под ред. С.А. Медведева. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
2. Лашкарёв В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. – К.: Наук. думка, 1981. – 264 с.
3. Бьюб Р. Фотопроводимость твёрдых тел. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 558 с.
4. Єрмлович І.Б., Матвієвська Г.І., Пекар Г.С., Шейнкман М.К. Люмінесценція монокристалів CdS, легованих різними донорами і акцепторами // УФЖ. – 1973. – Т. 18. – С. 732–741.
5. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: Физматгиз, 1961. – 462 с.
6. Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$  / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. – М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1986. – 320 с.
7. Sullivan G.A. Diffusion and Solubility of Cu in CdS Single Crystals // Phys. Rev. – 1969. – V. 184. – P. 796–805.
8. Troxell J.R., Watkins G.D. Interstitial boron in silicon: A negative-U system // Phys. Rev. B – 1980. – Vol. 22, N 2. – P. 921–931.
9. Hoppfield J.J. A theory of edge-emission phenomena in CdS, ZnS and ZnO // J.Phys.Chem.Solids. – 1959. – V. 10, N 2–3. – P.110–119.
10. Halsted R.E., Aven M., Coghill H.D. Fluorescent Emission Spectra in II-VI Compounds // J.Electrochem.Soc. – 1965. – V. 112, N 2. – P.177–181.
11. Van Doorn C.Z. Nature of donor-acceptor pairs in cadmium sulphide // J.Phys.Chem.Solids. – 1968. – V. 29, N 4. – P.599–608.
12. Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В. Сафронов Л.Н. О краевом излучении CdS // ФТП. – 1970. – вып. 3. – С. 478–483.
13. Корсунская Н.Е., Кролевец Н.М., Маркевич И.В., Торчинская Т.В. // Фотолюминесценция и фотопроводимость монокристаллов CdS, легированных Li / ФТП. – 1976. – вып. 2. – С. 293–296.
14. Yoshizawa M. Edge emission of CdS:Li single crystals // Jap. J. Appl. Phys. – 1971. – V. 10, N 9. – P. 1225–1232.
15. Гринь В.Ф., Лепсверидзе Д.С., Сальков Е.А., Шепельский Г.А. Изменение параметра электрон-фононного взаимодействия CdS под влиянием одноосного сжатия и электрического поля // Письма в ЖЭТФ. – 1975. – Т. 21, № 7. – С. 415–417.
16. Goede O., Fink F. Uniaxial stress effects on edge emission bands in CdS // Phys. stat. sol. (b). – 1974. – V. 66. – P. K33–K36.
17. Litton C.W., Reynolds D.C. Edge emission in CdS crystals that show mechanically excited emission // Phys.Rev. – 1962. – V. 125(2), N 2. – P. 516–523.
18. Вавилов В.С., Ключанов А.А., Чукичев М.В., Шаповал О.М., Ававдех

- А.З., Резванов Р.Р. Форма примесных полос люминесценции и смешивание фононов и плазмонов // ФТП. – 1994. – вып. 12. – С. 2134–2144.
19. Борковская Л.В., Джумаев Б.Р., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Сингаевский А.Ф. Влияние формы края фундаментального поглощения на форму спектра зеленой люминесценции кристаллов CdS // ФТП. – 1996. – вып. 4. – С. 745–750.
  20. Borkovskaya L.V., Dzhumaev B.R., Korsunskaya N.E. et al. Decorated dislocation effect on light absorption and photoluminescence of II-VI compounds // Proc. of Int. School-Conference for Young Scientists, «Solid State Physics: Fundamentals and Applications». – Katsyveli, Crimea, Ukraine, 1997. – June 14–22. – P. R9–R10.
  21. Осипьян Ю.А., Петренко В.Ф. Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$ . – М., 1986. – 320с. – Из содерж.: Дислокации в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ . – С. 35–71.
  22. Malysh N.I., Kunets V.P., Valiukh S.I., Kunets Vas. P. Saturation of optical absorption in CdS single crystals // Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics. – 1999. – Т. 2, № 1. – С. 31–34.
  23. Энергетическая структура и процессы рекомбинации в сильно легированном сульфиде кадмия / Моин М.Д. – Канд. дисс., – Киев, 1976, 131с.
  24. Vyvenko O.F., Schroter W. Point-defect clouds at low-angle boundaries in cadmium sulfide // Phil. Mag. A. – 1984. – V. 50, N 4. – P. L11–L17.
  25. Morigaki K, Hoashina T. EPR studies of shallow donors in CdS // J. Phys. Soc. Jap. – 1968. – V. 24, N 1. – P. 120–126.
  26. Баран Н.П., Джумаев Б.Р., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Хоменкова Л.Ю., Шульга Е.П. Спектры ЭПР мелких доноров, ответственных за электронно-стимулированные реакции дефектов в кристаллах CdS // ФТТ. – 1996. – вып. 6. – С. 1735–1741.
  27. Borkovska L.V., Baran N.P., Korsunskaya N.O., Markevich I.V., Singaevsky O.F., Sheinkman M.K., Torchinska T.V. Redistribution of mobile point defects in CdS crystals under ultrasound treatment // Physica B. – 2003. – V. 340–342. – P. 258–262.
  28. Марков Е.В., Давыдов А.А. Выращивание ориентированных кристаллов сульфида кадмия из газовой фазы // Изв. АН СССР, сер. Неорг. Материалы. – 1975. – № 10. – С. 1755–1758.
  29. Алешин И.В., Анисимов С.И., Бонч-Бруевич А.М., Имас Я.А., Комолов В.С. Оптический пробой прозрачных сред, содержащих микронеоднородности // ЖЭТФ. – 1976. – V. 70, № 4. – С. 1214–1224.
  30. Анисимов С.И., Макшанцев Б.И. Роль поглощающих неоднородностей в оптическом пробое прозрачных сред // ФТТ. – 1973. – вып. 4. – С. 1090–1095.
  31. Комолов В.Л., Либенсон М.Н., Румянцев А.Г. Особенности оптического пробоя полупроводников с флуктуациями ширины запрещенной зоны // Письма в ЖТФ. – 1981. – вып. 18. – С. 1140–1146.
  32. Негрий В.Д., Осипьян Ю.А. Влияние дислокаций на процессы излучательной рекомбинации в сульфиде кадмия // ФТТ. – 1978. – вып. 20. – С. 744–752.

33. Козловский В.И., Насибов А.С., Резников П.В. Влияние дислокаций на характеристики лазерных экранов из CdS // Квант. Электроника. – 1981. – Т. 8, № 4. – С. 745–750.
34. Korsunskaya N.E., Ostapenko S.S., Sheinkman M.K. Influence of ultrasound treatment on defects in semiconductors // Proc. Int. School-Conference for Young Scientists, SSPFA'97. – Katsyveli, Crimea, Ukraine, 1997. – June 14–22. – P. L13–L21.
35. Здебский А.П., Миронюк Н.В., Остапенко С.С. и др. Механизм стимулированного ультразвуком изменения фотоэлектрических и люминесцентных свойств сульфида кадмия // ФТП. – 1986. – вып. 10. – С. 1861–1867.
36. Заверюхин Б.Н., Кревчик В.Д., Муминов Р.А., Шамагдиев А.Ш. Особенности ультразвукового воздействия на Si <Li> детекторы с неравномерным распределением электрического поля // ФТП. – 1986. – вып. 3. – С. 525–528.
37. Гаибов А.Г., Заверюхин Б.Н., Кревчик В.Д., Муминов Р.А., Нигманов О., Шамагдиев А.Г. Акустостимулированные процессы в Si(Li)-p-i-n детекторах // Письма в ЖТФ. – 1984. – Т. 10, № 10. – С. 616–620.
38. Ostapenko S.S., Jastrzebski L., Lagowski J., Sopori B. Increasing short minority carrier diffusion lengths in solar-grade polycrystalline silicon by ultrasound treatment // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. 65, N 12. – P. 1555–1557.
39. Buyanova I.A., Ostapenko S.S., Sheinkman M.K., Murrikov M. Ultrasound regeneration of EL2 centers in GaAs // Semicond. Sci. Technol. – 1994. – V. 9, N 2. – P. 158–162.
40. Granato A., Lucke K. Theory of mechanical damping due to dislocations // J. Appl. Phys. – 1956. – V. 17, N 6. – P. 583–596.
41. Борковская Л.В., Джумаев Б.Р., Дроздова И.А., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Сингаевский А.Ф., Шейнкман Н.К. Безактивационное движение доноров под действием ультразвука в кристаллах CdS // ФТТ. – 1995. – вып. 9. – С. 2745–2748.
42. Korsunskaya N.E., Markevich I.V., Torchinskaya T.V., Sheinkman M.K. Electrodiffusion of shallow donors in CdS crystals // J. Phys. C. – 1980. – V. 13, N 4. – P. 2975–2978.
43. Янушкевич В.А. Критерий возможности образования ударных волн при воздействии лазерного излучения на поверхность поглощающих конденсированных сред // Физ. и хим. обраб. материалов. – 1975. – № 5. – С. 9–11.
44. Янушкевич В.А., Полянинов А.В., Пруцков Е.Г., Польшгалов Г.А. Механизм образования и ионизации точечных дефектов в полупроводниках при импульсном лазерном облучении // Изв. АН СССР, Сер. Физ. – 1985. – Т. 49, № 6. – С. 1146–1152.
45. Borkovska L.V., Bulakh V.M., Kushnirenko V.I., Markevich I.V., Rusavski A.V. Influence of dislocation decoration with mobile donors on exciton luminescence in ZnO crystals // Phys. stat. sol. (c). – 2007. – V. 4, N 8. – P. 3086–3089.

46. Богданкевич О.В., Дарзбек С.А., Елисеев П.Г. Полупроводниковые лазеры. – М.: Наука, 1976. – 418 с.
47. Акимова И.В., Козловский В.И., Коростелин Ю.В., Насибов А.С., Печенов А.Н., Резников П.В., Решетов В.И., Скасырский Я.К., Шапкин П.В. Влияние стехиометрии в монокристаллах  $A_2B_6$  на характеристики полупроводникового лазера с накачкой электронным пучком // Труды ФИАН. – 1987. – 177. – С. 142–171.
48. Козловский В.И., Насибов А.С., Печенов А.Н., Попов Ю.М., Таленский О.Н., Шапкин П.В. Лазерные экраны из монокристаллических слитков  $CdS$ ,  $CdS_xSe_{1-x}$ ,  $ZnSe$  // Квант. электроника. – 1977. – Т. 4, № 2. – С. 351–354.
49. Способ выращивания фоточувствительных монокристаллов халькогенидов кадмия методом сублимации / Климова Н.В., Корсунская Н.В., Маркевич И.В., Г.С. Пекарь, А.Ф. Сингаевский // Решение о выдаче патента России по заявке № 48421440/26. – 1995.
50. Klimova N.E., Korsunskaya N.V., Markevich I.V., Pekar G.S., Singaevsky A.F. Large  $CdS$  single crystals with a high optical strength // Mat. Sci. Eng. B. – 1995. – V. B34. – P. 12–17.
51. Акимова И.В., Березина Т.И., Печенов А.Н., Решетов В.И., Решетова Л.Е., Шапкин П.В. Влияние избыточного давления серы при выращивании кристаллов  $CdS$  на характеристики лазеров, возбуждаемых электронным пучком // Квант.электроника. – 1985. – Т. 12, № 6. – С. 1307–1309.
52. Дроздова И.А., Ембергенов Б.Е., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Сингаевский А.Ф. Механизм образования проводящих каналов в кристаллах  $CdS$  под действием электрического поля // ФТП. – 1995. – вып. 3. – С. 536–542.
53. Marlor J.A., Woods J. Space charge limited currents in cadmium sulfide crystals // Proc. Phys. Soc. – 1963. – V. 81. – P. 1013–1019.
54. Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Шейнкман М.К. Образование новых локальных центров в кристаллах  $CdS$ , вызванное присутствием свободных электронов и дырок // ФТТ. – 1968. – вып. 2. – С. 522 – 527.

## Розділ 2

1. Bacherikov Yu.Yu., Baran N.P., Vorona I.P., Gilchuk A.V., Zhuk A.G., Polishchuk Yu.O., Lavorik S.R., Kladko V.P., Kozitskii S.V., Venger E.F., Korsunskaya N.E. Structural and optical properties of  $ZnS:Mn$  micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2017. – V. 28, N 12. – P. 8569–8578.
2. Бачериков Ю.Ю., Корсунская Н.Е., Кладько В.П., Венгер Е.Ф., Баран Н.П., Кучук А.В., Жук А.Г. Структурные превращения в  $ZnS:Cu$  в процессе термического отжига // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, В. 2. – P. 198–203.
3. Корсунская Н.Е., Бачериков Ю.Ю., Стара Т.Р., Кладько В.П., Баран Н.П., Полищук Ю.О., Кучук А.В., Жук А.Г., Венгер Е.Ф. Особенности

- легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига // ФТП. – 2013. – Т. 47. – С. 702–709.
4. Bacherikov Y., Kuchuk A., Zhuk A., Polischuk Y., Kladko V., Kryshtab T., Korsunskaya N. Correlation between luminescent characteristics and phase composition of ZnS:Cu powder prepared by self-propagating high temperature synthesis // J. Lumin. – 2014. – V. 14. – P. 970–975.
  5. Korsunskaya N.E., Shulga E.P., Stara T.R., Litvin P.M., Bondarenko V.A. Mechanisms of the degradation of Schottky-barrier photodiodes based on ZnS single crystals // Semiconductors. – 2016. – V. 50. – P. 112–119.
  6. Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Галстян В.Г., Гаврищук Е.М. Особенности спектров люминесценции кристаллов ZnS(O) и ZnS Cu(O) с позиций теории непересекающихся зон // ФТП. – 2008. – Т. 42, № 9. – С. 1039–1042.
  7. Авен М. Физика и химия соединений  $A_2B_6$  / М. Авен, Д.С. Пренер. – М.: Мир, 1970. – 624 с.
  8. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – М.: Высш. школа, 1971. – 336 с.
  9. Агемян В.Ф. Внутрицентровые переходы ионов группы железа в полупроводниковых матрицах типа II – VI (Обзор) // ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 11. – С. 1921–1940.
  10. Vorobiev Y.V., Sandoval S.J., Hernandez J.G., Kozitsky S.V., Zakharchenko R.V., Zakharchenko V.N. Electrical and optical properties of semiconducting ZnS and ZnMnS ceramics prepared by Self-Propagating High Temperature Synthesis // Superficies y Vacio. – 1999. – V. 8. – P. 37–41.
  11. Самохвалов М.К., Давыдов Р.Р. Определение параметров активаторов в люминофорах тонкоплёночных электролюминесцентных конденсаторов // Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 28, № 24. – С. 58–62.
  12. Молодецкая И.Э., Козицкий С.В., Полищук Д.Д. Термодинамика и кинетика процессов синтеза соединений переменного состава и материалов на их основе // Изв. АН СССР. Серия «Неорг. матер.» – 1991. – Т. 27, № 6. – С. 114–122.
  13. Воробьёв Ю.В., Захарченко В.Н., Козицкий С.В. Особенности легирования порошкообразного ZnS примесью Mn в процессе синтеза и последующего отжига // Квантовая электроника (Киев). – 1995. – Т. 4. – С. 73–78.
  14. Kozitsky S.V., Pusarsky V.P., Polishchuk D.D. Electric power ZnS, rendered by the method of self-embroidered high-temperature synthesis // Phys. Chem. Sol. State. – 2003. – V. 4, N 4. – P. 749.
  15. Bacherikov Yu.Yu., Golovina I.S., Kitsyuk N.V., Mukhlyo M.A., Rodionov V.E., Stadnik A.A. Thermal transformation in ZnS in the Course of Doping with CuCl // J. Funct. Mater. – 2004. – V. 11, N 2. – P. 347–349.
  16. Барабаш С.М. Структура и свойства металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1986. – 598 с.
  17. Huang F., Banfiela J.F. Size-Dependent Phase Transformation Kinetics in Nanocrystalline ZnS // ACS. – 2005. – V. 127. – P. 4523–4529.

18. Борисенко Н.Д., Буланый М.Ф., Коджеспиров Ф.Ф., Полежаев Б.А. Свойства центров свечения в монокристаллах сульфида цинка с примесью марганца // ЖПС. – 1991. – Т. 55. – С. 452–456.
19. Буланый М.Ф., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А., Черненко И.М. Спектры возбуждения и структура центров люминесценции ионов марганца в монокристаллах сульфида цинка // ЖПС. – 2000. – Т. 67, № 2. – С. 208–210.
20. Борисенко Н.Д., Полежаев Б.А. Новые электролюминофоры переменного поля на основе сульфида цинка, активированного медью и марганцем // ЖПС. – 1990. – Т. 53. – С. 1820.
21. Karar N., Singh F., Mehta B.R. Structure and photoluminescence studies on ZnS:Mn nanoparticles // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95, N 2 – P.656–659.
22. Yeom T.H., Lee Y.H., Hahn T.S., Oh M.H. Nano Physics: ZnS Nanoparticles // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79, N 2. – P. 104 – 132.
23. Гуткин М.Ю., Дынкин Н.К.. Дислокационно-дисклинационные модели миграции границ зерен в сверхтонких нанокристаллических плёнках // ФТТ. – 2012. – Т. 54, № 4. – С. 750–758.
24. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. – М.: Химия, 1983. – С. 6–45.
25. Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. и др. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 12. – С. 2472–2476.
26. Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. Особливості отримання полікристалів ZnS методом самопоширюваного високотемпературного синтезу // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т. 4, № 4. – С. 749–753.
27. Козицкий С.В., Молодецкая И.Э., Писарский В.П., Уланова О.О. Формирование мелкозернистой структуры поликристаллического сульфида цинка, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Инжен. физич. журнал. – 1993. – Т. 65, № 5. – С. 602–606.
28. Александров В.В., Корчагин М.А. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем // Физ. горения и взрыва. – 1987. – Т. 23, № 5. – С. 55–63.
29. Rubenstein M. Zn-rich liquids of Zn-S system between 1000 and 1300 C // J. Crystal. Growth. – 1977. – V. 41, N 2. – P. 311–316.
30. Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. Про особливості СВС технології та перспективах використання їх продуктів // Матер. II Укр. научн. практ. конфер. «Проблемы горения, баллистики и механики». – 1996. – С. 79–83.
31. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 670 с.
32. Rudowicz S., Misra S.K. Spin-Hamiltonian formalisms in electron magnetic resonance (EMR) and related spectroscopies // Appl. Spectrosc. Rev. – 2001. – N 36. – P. 11–63.
33. Ворона И.П., Грачев В.Г., Ищенко С.С., Баран Н.П., Бачериков Ю.Ю.,

- Жук А.Г., Носенко В.В. Определение кристаллической структуры низкоразмерных порошков ZnS с помощью ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  // ЖПС. – 2016. – Т. 83, № 1. – С. 60–64.
34. Korsunskaya N.E., Bacherikov Yu.Yu., Stara T.R., Kladko V.P., Baran N.P., Polishchuk Yu.O., Kuchuk A.V., Zhuk A.G., Venger Ye.F. Features of ZnS Powder Doping with a Mn Impurity during Synthesis and Subsequent Annealing // *Semiconductors*. – 2013. – V. 47, N 5. – P. 713–720.
  35. Yeom T.H., Lee Y.H., Hahn T.S. and Oh M.H. Electron-paramagnetic-resonance study of the  $Mn^{2+}$  luminescence center in ZnS:Mn powder and thin films // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V.79. – P. 1004–1007.
  36. Морозова Н.К., Мидерос Д.А., Данилевич Н.Д. Поглощение, спектры возбуждения люминесценции и инфракрасного пропускания кристаллов ZnS(O)-ZnSe(O) в модели непересекающихся зон // ФТП. – 2009 – Т. 43, № 2. – С. 174–178.
  37. Georgobiani A.P., Kotlyarevski M.B., Mihalenko V.N. Properly defective luminescence centers in p-type ZnS // *Neorg. Mater.* – 1981. – V. 17. – P. 132–136.
  38. Калеева З.П., Панасюк Е.К., Туницкая В.Ф. К вопросу о происхождении центров свечения и уровней захвата электронов в самоактивированных кристаллах ZnS // ЖПС. – 1969. – Т. 10, вып. 5. – С. 819–824.
  39. Борисенко Н.Д., Полежаев Б.А. Время жизни возбужденного состояния марганцевого центра в сульфиде цинка // ЖПС. – 1990. – Т. 53. – С. 1020–1022.
  40. Gummlich H.-E. Electro- and photoluminescence properties of Mn in ZnS and ZnCdS // *J. Luminescence*. – 1981. – V. 23 – P. 73–99.
  41. Counio G., Esnouf S., Gacoïn T., Boilot J.-P. CdS:Mn Nanocrystals in Transparent Xerogel Matrices: Synthesis and Luminescence Properties // *J. Phys. Chem.* – 1996. – N 100. – P. 20021–20026.
  42. Bacherikov Yu.Yu., Vorona I.P., Konchits A.A., Optasyuk S.V., Kozitskiy S.V., Kardashov K.D. The paramagnetic and luminescence properties of single-stage synthesized ZnS:Cu // *Functional Mater.* – 2010. – V. 17, N 2. – P. 158–163.
  43. Бачериков Ю.Ю., Оптасюк С.В. Диффузионная релаксация в ZnS после его термолегирования марганцем при 800 °С // ЖПС. – 2010. – Т. 77, № 1. – С. 104–112.
  44. Gurvich A.M., Gutan V.B., Plyuhina M.A. Introduction to the physical chemistry of crystal phosphors // *Izv. Acad. Sci. USSR, Ser. Phys.* – 1973. – V. 37. – P. 419.
  45. Riehl N., Sizmann R., in: Kallmann H.P. und Spruch G.M., eds., *Proc. Inter. Conf. Luminescence of Organic and Inorganic Materials*. Wiley, New York, London. – 1962. – P. 344–354.
  46. Urabe K., Shionoya Sh., Suzuki A. Associated point defects in II–VI compounds // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 5. – P. 1201–1212.
  47. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1961. – 462 с.

48. Borkovska L.V., Korsunskaya N.O., Markevich I.V., Sheinkman M.K. in J.V. Chang (ed.). *New Developments in Condensed Matter Physics* – Nova Science Publishers, Inc., 2006. – P. 215–248.
49. Vlasenko N.A. Franz-keldysh effect in emission of electroluminescent ZnS:Cu, Cl films // *Phys. Stat. Sol. A.* – 1973. – V. 19. – P. 137–141.
50. Горбенко Н.В., Косяченко Л.А., Махний В.П., Шейнкман М.К. Механизмы деградации фотодиодов с барьером Шоттки на основе монокристаллов ZnS // *ФТП.* – 1987. – Т. 22. – С. 1651–1655.
51. Горбенко Н.В., Косяченко Л.А., Махний В.П., Шейнкман М.К. Фото- и электровозбуждение центров свечения в дисперсных системах на основе соединений ZnS:Cu (Cl, Al) и SrTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>,Al // *ЖПС.* – 1989. – Т. 51. – С. 335–338.
52. Аверин С.В., Кузнецов П.И., Житов В.А., Алкеев Н.В., Котов В.М., Захаров Л.Ю., Гладышева Н.Б. МПМ-фотодиоды на основе широкозонных гетероструктур ZnCdS/GaP // *ЖТФ.* – 2012. – Т. 82, вып. 11. – С. 49–53.
53. Chen M.Y., Chang Ch.Ch. Comparison of Performance of Integrated Photodetectors Based on ZnS and ZnSe Metal–Semiconductor–Metal Photodiodes // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 48 – P. 112201.
54. Losev V.V., Orlov V.M., Stafeev V.I. Optical generation of carriers by photoionization of deep centers in a strong electric field / *Sov. Phys. Semicond.* – 1975. – V. 9. – P. 25.
55. Losev V.V. Injection photodiodes based on low-resistivity ZnS single crystals // *Semiconductors.* – 2009. – V. 43. – P. 1700–1703.
56. Бобренко Ю.Н., Павелец С.Ю., Павелец Ф.М., Киселюк М.П., Ярошенко Н.В. Фотоэлектрические преобразователи ультрафиолетового излучения с варизонными слоями на основе твердых растворов Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S // *ФТП.* – 2010. – Т. 44. – С. 1114–1117.
57. Бобренко Ю.Н., Ярошенко Н.В., Шереметова Г.И., Семикина Т.В., Атдаев Б.С. Фотодиод ультрафиолетового диапазона на основе селенида цинка // *Функциональная микро- и нанoeлектроника.* – 2010. – №. 3. – С. 29–31.
58. Morlin Z. Zup Physic Chemie Cristallphosphore // *Phys. Stat. Sol.* – 1962. – V. 2. – P. 205–212.
59. Sviszt P. Investigation of the Photochemical Behaviour of ZnS Single Crystals // *Phys. Stat. Sol.* – 1964. – V. 4. – P. 631–638.
60. Sviszt P., Kovacs P. Decoration Patterns of ZnS Single Crystals Obtained by Photolysis // *Phys. Stat. Sol.* – 1965. – V. 9. – P. 5–8.
61. Sviszt P. Luminescence characteristics and the darkening effect of zinc sulphide phosphors // *Phys. Stat. Sol.* – 1971. – V. 4. – P. 113–118.
62. Семенов В.Н., Клюев В.Г., Дервянко Е.В. и др. Фотостимулированные процессы на поверхностных дефектах широкозонных полупроводников // *Неорган. материалы.* – 1987. – Т. 23. – С. 202–205.
63. Кочкина М.В., Клюев В.Г., Старов И.П., Семенов В.Н. Дефектная структура пленок системы CdS-ZnS и их люминисцентные свойства // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2003. – Т. 5. – С. 204–208.

64. Дроздова И.А., Ембергенов В.Б., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В. Влияние подвижных дефектов на характеристики контакта метал-полупроводник в кристаллах CdS // ФТП. – 1993. – Т. 27. – С. 674–676.
65. Маркевич И., Корсунська Н., Стара Т. Тезиси VI Української наукової конференції по фізиці напівпровідників // УНКФН, Черновці, 2013. – С. 509–510.
66. Ахоян А.П., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В. Взаимозависимость оптических свойств, кристаллической структуры и состава кристаллов CdS(O) // Письма в ЖТФ. – 1985. – Т. 11. – С. 41–45.
67. Ахоян А.П., Корсунская Н.Е., Маркевич И.В. Подвижные дефекты как фактор нестабильности параметров полупроводников  $A^2B^6$  // ЖПС. – 1988. – Т. 49. – С. 859–861.
68. Орешко Е.В. Исследование процессов формирования дифракционных решеток в приповерхностной области монокристаллов сульфида кадмия. Автореферат канд. дис., К., 1989.
69. Корсунская Н.Е., Маркевич И.В., Торчинская Т.В., Шейнкман М.К. Влияние миграции точечных дефектов на радиационную стойкость гетерофазного полупроводника // ФТП. – 1979. – Т. 13. – С. 435–440.
70. Лашкарёв В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. – К.: Наук. думка, 1981. – 264 с.

### Розділ 3

1. He G., Zhu L.Q., Sun Z.Q., Wan Q., Zhang L.D. Integrations and challenges of novel high-k gate stacks in advanced CMOS technology // Progress in Materials Science. – 2011. – V. 56. – P. 475–572.
2. Ciurea M. L., Lepadatu A.M., Tuning the properties of Ge and Si nanocrystals based structures by tailoring the preparation conditions // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2015. – V. 10. – P. 59–87.
3. Ray S.K., Das S., Singha R. K., Manna S., Dhar A. Structural and optical properties of germanium nanostructures on Si(100) and embedded in high-k oxide // Nanoscale Res. Lett. – 2011. – V. 6. – P. 224–235.
4. Khomenkova L., Portier X., Cardin J., Gourbilleau F. Thermal stability of high-k Si-rich HfO<sub>2</sub> layers grown by RF magnetron sputtering // Nanotechnology. – 2010. – V. 21. – P. 285707–285724.
5. <http://www.intel.com/pressroom/archive/releases/2007/20071111comp.htm>.
6. Khomenkova L., Sahu B.S., Slaoui A., Gourbilleau F. Hf-based high-k materials for Si nanocrystal floating gate memories // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6. – P. 172–188.
7. Kiisk V., Sildos I., Lange S., Valter Reedo, Tanel Tatte, Marco Kirm, Aaric J. Photoluminescence characterization of pure and Sm<sup>3+</sup>-doped thin metaloxide films // Appl. Surf. Science. – 2005. – V. 247. – P. 412–417.
8. Liu L. X., Ma Z. W., Xie Y. Z., Su Y. R., Zhao H. T., Zhou M., Zhou J. Y., J. Li, Xie E. Q. Photoluminescence of rare earth 3+ doped uniaxially aligned HfO<sub>2</sub> nanotubes prepared by sputtering with electrospun polyvinylpyrrolidone nanofibers as templates // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 107. – P. 243–249.

9. Khoshman J.M., Khan A., Kordesch M.E. Amorphous hafnium oxide thin films for antireflection optical coatings // *Surf. Coat. Technology*. – 2008. – V. 202. – P. 2500–2502.
10. Stenzel O., Wilbrandt S., Yulin S., Kaiser N., Held M., Tünnermann A., Biskupek J., Kaiser U. Plasma ion assisted deposition of hafnium dioxide using argon and xenon as process gases // *Opt. Mater. Express*. – 2011. – V. 1. – P. 278–292.
11. Kirm M., Aarik J., Jrgens M., Sildos I. Thin films of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> as potential scintillators // *Nucl. Instr. Meth. A* – 2005. – V. 537. – P. 251–255.
12. Smits K., Grigorjeva L., Millers D., Anatolijs Sarakovskis. Intrinsic defect related luminescence in ZrO<sub>2</sub> // *J. Lumin.* – 2011. – V. 131. – P. 2058–2062.
13. Khomenkova L., Korsunskaja N., Yukhimchuk V., Vivas Hernandez, A., Many A., Goldstein Y., Savir E. and Jedrzejewski J. Nature of visible luminescence and its excitation in Si–SiO<sub>2</sub> systems // *Journal of Luminescence*. – 2003. – V. 102. – P. 705–711.
14. Rinnert H., Vergnat M. Influence of the temperature on the photoluminescence of silicon clusters embedded in a silicon oxide matrix // *Physica E*. – 2003. – V. 16. – P. 382–387.
15. Khomenkov D., An Y.-T., X. Portier, C. Labbe. Light-emitting and structural properties of Si-rich HfO<sub>2</sub> thin films fabricated by RF magnetron sputtering // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2013. – V. 1617. – P. 85–91.
16. Righini G.C., Berneschi S., Nunzi Conti G., Pelli S., Moser E., Retoux R., Fron P., Gonsalves R.R., Speranza G., Jestin Y., Ferrari M., Chiasera A., Chiappini A., Armellini C. Er<sup>3+</sup>-doped silica–hafnia films for optical waveguides and spherical resonators // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2009. – V. 355, N 37 – 42. – P. 1853–1860.
17. Lysaght P., Forana B., Stemmer S., Bersuker G., Bennett J., Tichy R., Larson L., Huff H.R. Thermal response of MOCVD hafnium silicate // *Microelectronic Engineering*. – 2003. – V. 69. N 2–4. – P. 182–189.
18. Bonafos C., Carrada M., Benassayag G., Schamm-Chardon S., Groenen J., Paillard V., Pecassou B., Claverie A., Dimitrakakis P., Kapetanakis E., Ioannou-Sougleridis V., Normand P., Sahu B., Slaoui A. Si and Ge nanocrystals for future memory devices // *Mat. Sci. Semicond. Proc.* – 2012. – V. 15. – P. 615–626.
19. Khomenkova L., An Y.-T., Labbe C., Portier X., Gourbilleau F. Hafnia-Based Luminescent Insulator for Phosphor Applications Nanostructured Devices // *ECS Trans.* – 2012. – V. 45. – P. 119–128.
20. Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н., Белов А.И., Ершов А.В., Питиримова Е.А., Планкина С.М., Смирнов В.Н., Ковалев А.И., Turan R., Yerci S., Finstad T.G., Foss S. Свойства наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:nc-Si, сформированных путем ионной имплантации кремния в сапфир и аморфные пленки оксида алюминия // *ФТТ*. – 2009. – Т. 51, № 2. – С. 385–392.
21. Smit M.K., Acket G.A., C.J. van der Laan. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for integrated optics // *Thin Solid Films*. – 1986. – V. 138. – P. 171–181.
22. Bi L., Feng J.Y.. Nanocrystal and interface defects related photoluminescence in silicon-rich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films // *J. Lumin.* – 2006. – V. 121. – P. 95–101.

23. Khomenkova L., Korsunskaya N., Torchynska T., Yukhimchuk V., Jumayev B., Many A., Goldstein Y., Savir E., Jedrzejewski J. Defect-related luminescence of Si/SiO<sub>2</sub> layers // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – V. 14. – P. 13217–13221.
24. Soni R.K., Fonseca L.F., Resto O., Buzaianu M., Weisz S. Z. Size-dependent optical properties of silicon nanocrystals // *J. Lumin.* – 1999. – V. 83 – 84. – P. 187–191.
25. Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 57. – P. 1046–1048.
26. Бреслер М.С., Ясиевич И.Н. Физические свойства и фотолюминесценция пористого кремния // *ФТП*. – 1993. – Т. 27. – С. 871–883.
27. Averboukh B., Huber R., Cheah K.W., Chen R. Luminescence studies of a Si/SiO<sub>2</sub> superlattice // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92. – P. 3564–3568.
28. Stutzmann M., Weber J., Brandt M.S., Ernst S. Visible luminescence from silicon // *Adv. Sol. Stat. Phys.* – 1992. – V. 32. – P. 1–19.
29. Lehman V., Gosele U. Porous silicon. Quantum sponge structures grown via self-adjusting etching process // *Adv. Mater.* – 1992. – V. 4. – P. 114–116.
30. Nicotra G., Puglisi R., Lombardo S., Spinella C. Nucleation kinetics of Si quantum dots on SiO<sub>2</sub> // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 2049–2055.
31. Korsunskaya N., Stara T., Strelchuk V., Kolomys O., Kladko V., Kuchuk A., Khomenkova L., Jedrzejewski J., Balberg I. The influence of annealing on structural and photoluminescence properties of silicon-rich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by co-sputtering // *Physica E*. – 2013. – V. 51. – P. 115–119.
32. Charvet S., Madelon R., Gourbilleau F., Rizk R. Spectroscopic ellipsometry analyses of sputtered Si/SiO<sub>2</sub> nanostructures // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – P. 4032–4039.
33. Forouhi A.R., Bloomer I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics // *Phys. Rev. B*. – 1986. – V. 34. – P. 7018–7026.
34. Jellison Jr G.E., Modine F.A. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. – P. 371–373.
35. <http://www.horiba.com/scientific/products/ellipsometers/software/>.
36. Serenyi M., Lohner T., Petrik P., Frigeri C. Comparative analysis of amorphous silicon and silicon nitride multilayer by spectroscopic ellipsometry and transmission electron microscopy // *Thin Solid Films*. – 2007. – V. 515. – P. 3559–3562.
37. Houska J., Blazek J., Rezek J., Proksova S. Overview of optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by various techniques // *Thin Solid Films*. – 2012. – V. 520. – P. 5405–5408.
38. Bruggeman D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen // *Annalen der Physik*. – 1935. – V. 416. – P. 665–679.

39. Beeman D., Tsu R., Thorpe M.F. Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 32. – P. 874–878.
40. Vink R.L.C., Barkema G.T., W. F. van der Weg. Raman spectra and structure of amorphous Si // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P. 115210–115224.
41. Campbell I.H., Fauchet P.M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // *Sol. St. Commun.* – 1986. – V. 58. – P. 739–741.
42. Yin S., Xie E., Zhang C., Wang Z., Zhou L., Ma I. Z., Yao C. F., Zang H., Liu C. B., Sheng Y. B., Gou J. Photoluminescence character of Xe ion irradiated sapphire // *J. Nucl. Instrum. Methods. B.* – 2008. – V. 12. – P. 2998–3001.
43. Varshni Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors // *Physica.* – 1967. – V. 34. – P. 149–154.
44. O'Donnell K.P., Chen X. Temperature dependence of semiconductor band gaps // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 58. – P. 2925–2927.
45. Peng X.-H., Alizadeh A., Bhate N., Varanasi K.K., Kumar S.K., Nayak S.K. First-principles investigation of strain effects on the energy gaps in silicon nanoclusters // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2007. – V. 19. – P. 266212–266221.
46. Menendez J., Cardona M. Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and  $\alpha$ -Sn: Anharmonic effects // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 29. – P. 2051–2059.
47. Lautenschlager P., Garriga M, Vina L, Cardona M. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon // *Phys. Rev. B.* – 1987. – V. 36. – P. 4821–4830.
48. Kokonou M., Nassiopoulou A.G., Travlos A. Structural and photoluminescence properties of thin alumina films on silicon, fabricated by electrochemistry // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2003. – V. 101. – P. 65–70.
49. Dogan I. Yildiz I., Turan R. PL and XPS depth profiling of Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-sputtered films and evidence of the formation of silicon nanocrystals // *Physica E.* – 2009. – V. 41. – P. 976–981.
50. Михайлов А.Н. Белов А.И., Костюк А.Б., Жаворонков И.Ю., Королев Д.С., Нежданов А.В., Ершов А.В., Гусейнов Д.В., Грачева Т.А., Малыгин Н.Д., Демидов Е.С., Тетельбаум Д.И. Особенности формирования и свойства светоизлучающих структур на основе ионно-синтезированных нанокристаллов кремния в матрицах SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *ФТТ.* – 2012. – Т. 54, № 2. – С. 347–359.
51. Khomenkova L., Baran M., Kolomys O., Strelchuk V., Kuchuk A.V., Kladko V.P., Jedrzejewski J., Balberg I., Goldstein Y., Marie P., Gourbilleau F., Korsunskaya N. Comparative Investigation of Structural and Optical Properties of Si-Rich Oxide Films Fabricated by Magnetron Sputtering // *Adv. Mater. Res.* – 2014. – V. 854. – P. 117–124.
52. Khomenkova L., Baran M., Jedrzejewski J., Bonafos C., Paillard V., Venger Ye., Balberg I., Korsunskaya N. Silicon nanocrystals embedded in oxide films grown by magnetron sputtering // *AIMS Materials Science.* – 2016. – V. 3, № 2. – P. 538–561.

53. Bartzsch H., Glod D., Bacher B., Frach P., Goedicke K. Properties of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* – 2003. – V. 174–175. – P. 774–778.
54. Nowicki R.S., Properties of rf-sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by planar magnetron // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1977. – V. 14. – P. 127–133.
55. Nguyen N.V., Davydov A.V., Chandler-Horowitz D., Frank M.F. Sub-bandgap defect states in polycrystalline hafnium oxide and their suppression by admixture of silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87. – P. 192903–192909.
56. Zhao X., Vanderbilt D. First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 233106–233118.
57. Khomenkova L., Dufour C., Coulon P.-E., Bonafos C, Gourbilleau F. High-k Hf-based layers grown by RF magnetron sputtering // *Nanotechnology.* – 2010. – V. 21. – P. 955704–955715.
58. Yashima M., Takahashi H., Teruo Hirose. Formation of metastable forms by quenching of the HfO<sub>2</sub>-RO<sub>1.5</sub> melts (R = Gd, Y and Yb) // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1996. – V. 57. – P. 289–296.
59. Mattarelli M., Montagna M., Rossi F., Tosello C. Raman and Er<sup>3+</sup> spectroscopy of hafnia single crystals and nanocrystals // *Opt. Mat.* – 2009. – V. 31. – P. 1362–1365.
60. Kirk C.T. Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. – P. 1255–1273.
61. Lange P. Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO<sub>2</sub> films // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66. – P. 201–204.
62. Kim B.-K., Hamaguchi H.-O. Raman spectrum of <sup>18</sup>O-labelled Hafnia // *Mat. Res. Bull.* – 1997. – V. 32. – P. 1367–1370.
63. Arashi H. Pressure-Induced Phase Transformation of HfO<sub>2</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1992. – V. 75. – P. 844–847.
64. Khomenkova L., An Y.-T., Khomenkov D., Portier X. Spectroscopic and structural investigation of undoped and Er<sup>3+</sup> doped hafnium silicate layers // *Physica B.* – 2014. – V. 453. – P. 100–106.
65. Richter H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // *Sol. St. Comm.* – 1981. – V. 39. – P. 625–629.
66. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1961. – V. 19. – P. 35–60.
67. Cahn J.W. On spinodal decomposition // *Acta Metallurg.* – 1961. – V. 9. – P. 795–801.
68. Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // *УФН.* – 1979. – Т. 128. – С. 193–231.
69. Lui J., Wu X., Lennard W.N., Dharma-Wardana M.W.C. Surface-directed spinodal decomposition in the pseudobinary alloy (HfO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 123510–123523.

70. Talbot E., Roussel M., Khomenkova L., Fabrice Gourbilleau. Atomic scale microstructures of high-k HfSiO thin films fabricated by magnetron sputtering // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2012. – V. 177. – P. 717–720.
71. An Y.-T., Labbe C., Khomenkova L., Morales M. Microstructure and optical properties of Pr<sup>3+</sup>-doped hafnium silicate films // *Nanoscale Research Letters.* – 2013. – V. 8. – P. 43–58.
72. Talbot E., Lard R., Gourbilleau F., Dufour C., Pareige P. Si nanoparticles in SiO<sub>2</sub>: An atomic scale observation for optimization of optical devices // *Eur. Phys. Lett.* – 2009. – V. 87. – P. 26004–26014.
73. Khomenkova L., Kolomys O., Baran M., Andrian Kuchuk V. Structure and light emission of Si-rich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si-rich-SiO<sub>2</sub> nanocomposites // *Microel. Eng.* – 2014. – V. 125. – P. 62–67.
74. Khomenkova L., Normand P., Gourbilleau F., Slaoui A., Bonafos C. High-k MNOS-like stacked dielectrics for non-volatile memory application // *J. Nano Res.* – 2015. – V. 39. – P. 121–133.
75. Gangwar J., Gupta B.K., Tripathi S.K., Srivastava A.K. Phase dependent thermal and spectroscopic responses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures with different morphogenesis // *Nanoscale.* – 2015. – V. 7 – P. 13313–13344.
76. Peng Sh., Hu D., He D. Low-temperature preparation of polycrystalline germanium thin films by Al-induced crystallization // *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – P. 6003–6006.
77. Millo O., Balberg I., Azulay D., Purkait T.K., Swarnakar A.K., Rivard E., Veinot J.G.C. Direct Evaluation of the Quantum Confinement Effect in Single Isolated Ge Nanocrystals // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2015. – V. 6. – P. 3396–3402.
78. Maeda Y., Tsukamoto N., Yazawa Y., Kanemitsu Y., Masumoto Y. Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO<sub>2</sub> glassy matrices // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. 59. – P. 3168–3170.
79. Maeda Y. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO<sub>2</sub> matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, N 3. – P. 1658–1670.
80. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – P. 5243–5251.
81. D. Fischer, A. Kersch. The effect of dopants on the dielectric constant of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> from first principles // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 12908–13304.
82. Khomenkova L., Normand P., Gourbilleau F., Slaoui A., Bonafos C. Optical, structural and electrical characterizations of stacked Hf-based and silicon nitride dielectrics // *Thin Solid Films.* – 2016. – M. 617, Part B. – P. 143–149.
83. Lambert P.M. Hafnium Germanate from a Hydrous Hafnium Germanium Oxide Gel // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 1352–1357.
84. Rao P., Sakuntala T., Achary S.N., Tyagi A.K. High pressure behavior of ZrGeO<sub>4</sub>: A Raman spectroscopic and photoluminescence study // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106. – P. 123517–123528.

85. Hofmeister A.M., Horigan J., Campbell J.M. Infrared spectra of GeO<sub>2</sub> with the rutile structure and prediction of inactive modes for isostructural compounds // *Am. Mineralogist.* – 1990. – V. 75. – P. 1238–1248.
86. Singh A., Hogarth C.A. An infrared study of the structure of GeO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> thin films // *J. Mat. Sci.* – 1989. – V. 24. – P. 307–312.
87. Ardyanian M., Rinnet H., Vergnat M. Influence of hydrogenation on the structure and visible photoluminescence of germanium oxide thin films // *J. Lumin.* – 2009. – V. 129. – P. 729–733.
88. Lucovsky G., Chao S.S., Yang J., Taolor J.E., Ross R.C., Czubytyj W. Chemical bonding of hydrogen and oxygen in glow-discharge-deposited thin films of a-Ge:H and a-Ge:(H,O) // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31. – P. 2190–2197.
89. Fujii M., Hayashi Sh., Yamamoto K. Growth of Ge microcrystals in SiO<sub>2</sub> thin film matrices: A Raman and electron microscopic study // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1991. – V. 30. – P. 687–694.
90. Niquet Y.M., Allan G., Delerue C., Lannoo M. Quantum confinement in germanium nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 77. – P. 1182–1184.
91. Das S, Das K, Singha RK, Dhar A, Ray SK. Improved charge injection characteristics of Ge nanocrystals embedded in hafnium oxide for floating gate devices // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 91. – P. 233118–233215.

#### **Розділ 4**

1. Bourgoïn, Jacques. Point defects in Semiconductors II: Experimental aspects. Springer Science & Business Media, 2012.
2. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – Т. 2. – 810 с.
3. Takeda S., Yamasaki J. Amorphization in silicon by electron irradiation // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 320–323.
4. Yamasaki J., Takeda S., Tsuda K. Elemental process of amorphization induced by electron irradiation in Si // *Phys. Rev.* – 2002. – V. 65. – P. 115213.
5. Wesch W., Wendler E., Schnohr C.S. Damage evolution and amorphization in semiconductors under ion irradiation // *Nucl. Instrum. Methods.* – 2012. – V. 277. – P. 58–69.
6. Sigmund P. Sputtering by ion bombardment theoretical concepts In: *Sputtering by Particle Bombardment I* / Ed. by R. Behrisch. – Springer, Berlin, 1981. – P. 9–71.
7. Kim J.S., Borisenko K.B., Nicolosi V., Kirkland A.I. Controlled Radiation Damage and Edge Structures in Boron Nitride Membranes // *ACS Nano.* – 2011. – V. 5, N 5. – P. 3977–3986.
8. Ammerlaan, C. A. J., et al. Impurities and Defects in Group IV Elements and III-V Compounds/Störstellen und Defekte in Elementen Der IV. Gruppe und III-V-Verbindungen. Springer, 1989.
9. Schlesinger, T. Ehad. Semiconductors for room temperature nuclear detector applications. *Semiconductors and semimetals*, 1995, 43.

10. Turnbull D., Cech R.E. Microscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets // *J. Appl. Phys.* – 1950. – V. 21, N 8. – P. 804–810.
11. Johnston A.H., Rax B.G., Selva L.E., Barnes C.E. Proton degradation of light-emitting diodes // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 1999. – V. 46. – P. 1781–1789.
12. Ribbat C., Sellin R., Grundmann M., Bimberg D., Sobolev N. A., Carmo M.C. Enhanced radiation hardness of quantum dot lasers to high energy proton irradiation // *Electron. Lett.* – 2001. – V. 37. – P. 174–175.
13. Sobolev N.A., Cavaco A., Carmo M.C., Grundmann M., Heinrichsdorff F., Bimberg D. Enhanced Radiation Hardness of InAs/GaAs Quantum Dot Structures. // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2001. – V. 224, N 1. – P. 93–96.
14. Chen J.-H., Cullen W.G., Jang C., Fuhrer M.S., Williams E.D. Defect Scattering in Graphene // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V. 102. – P. 236805.
15. Palacios J.J., Fernandez-Rossier J., Brey L. Vacancy induced magnetism in graphene and graphene ribbons // *Phys. Rev.* – 2008. – V. 77. – P. 195428.
16. Roche S., Åkerman J., Beschoten B., Charlier J.-C., Chshiev M., Prasad Dash S., Dlubak B., Fabian J., Fert A., Guimarães M., Guinea F., Grigorieva I., Schönenberger C., Seneor P., Stampfer C., O Valenzuela S., Waintal X., van Wees B. Graphene spintronics: the European Flagship perspective // *2D Mater.* – 2015. – V. 2. – P. 030202.
17. Markevich A., Kurasch S., Lehtinen O., Reimer O., Feng X., Müllen K., Turchanin A., Khlobystov A.N., Kaiserb U., Besley E. Electron beam controlled covalent attachment of small organic molecules to graphene // *Nanoscale.* – 2016. – V. 8, N 5. – P. 2711–2719.
18. Иванов Г.М., Сирота Н.Н. К вопросу об относительной роли разупорядоченных областей и повреждении кремния при электронном облучении. / В кн.: Радиационные дефекты в полупроводниках. – Минск: Изд-во БГУ, 1972. – С. 256.
19. Диссертации по физике, математике и химии <http://fizmathim.com/defektoobrazovanie-v-kremnii-pri-obluchanii-alfa-chastitsami-s-energiey-5-4-mev#ixzz5hCS11mUN>Aksenov I.A., Sobolev N.A., Sheraukhov V.A. Luminescence studies of electron-irradiated CuInS<sub>2</sub> // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1991. – V. 123. – P. K171–K174.
20. Jorio A., Rejeb C., Parenteau M., Carlone C., Khanna S.M. Radiation induced carrier enhancement and intrinsic defect transformation in n – GaAs // *Journal of Applied Physics.* – 1993. – V. 74(4). – P. 2310–2317.
21. Goldberg D., Bando Y., Eremets M., Takemura K., Kurashima K., Tamiya K., Yusa H. Boron nitride nanotube growth defects and their annealing-out under electron irradiation // *Chemical Phys. Lett.* – 1997. – V. 279. – P. 191–196.
22. Schmidt N.M., Vergeles P.S., Yakimov E.E., Yakimov E.B. Effect of low-energy electron irradiation on the cathodoluminescence of multiple quantum well (MQW) InGaN/GaN structures // *Sol. State Commun.* – 2011. – V.151, N 3. – P. 208–211.
23. Meldrum A., Boatner L. A., Ewing R. C. Nanocrystalline Zirconia Can Be Amorphized by Ion Irradiation // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88, N 2. – P. 025503.

24. Sobolev N.A., Gartner K., Kaiser U., Konig U., Presting H., Weber B., Wendler E., Wesch W. On the Amorphization of the Si/Ge Superlattices upon Ion Bombardement // *Materials Science Forum.* – 1997. – V. 248–249. – P. 289–294.
25. Sobolev N.A., Kaiser U., Khodos I.I., Presting H., Konig U. Amorphization Mechanism of Si/Ge Superlattices upon Ion Implantation // In: «Microstructural Processes in Irradiated Materials» (Mat. Res. Soc. Symp. Proc.). – Warrendale, PA, USA, 1999. – V. 540.
26. Golberg D., Bando Y., Han W., Bourgeois L., Kurashima K., Sato T. Multi- and Single-Walled Boron Nitride Nanotubes Produced From Carbon Nanotubes by a Substitution Reaction // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2000. – V. 593. – P. 27.
27. Lehtinen O., Nikitin T., Krasheninnikov A.V., Sun L., Khriachtchev L., Banhart F., Terao T., Golberg D., Keinonen J. Ion irradiation of multi-walled boron nitride nanotubes // *Phys. Stat. Sol.* – 2010. – V. 7, N 3 – 4. – P. 1256–1259.
28. Johannes A., Holland-Moritz H., Ronning C. Ion beam irradiation of nanostructures: sputtering, dopant incorporation, and dynamic annealing // *Semicond. Sci. Technol.* – 2015. – V. 30. – P. 033001.
29. Вопросы радиационной технологии полупроводников. / Под ред. Л.С. Смирнова. – Новосибирск: Наука, 1980. – 296 с.
30. Диссертации по физике, математике и химии <http://fizmathim.com/defektoobrazovanie-v-kremnii-pri-obluchanii-alfa-chastitsami-s-energiey-5-4-mev#ixzz5hCXjUtDm> Wellmann P.J., Schoenfeld W.V., Garcia J.M., Petroff P.M. Tuning of electronic states in self-assembled InAs quantum dots using an ion implantation technique // *J. Electron. Mater.* – 1998. – V. 27, N 9. – P. 1030–1033.
31. Gamo K. Focused ion beam technology // *Semicond. Sci. Technol.* – 1993. – V. 8, N 6. – P. 1118.
32. Facsko S., Dekorsy T., Koerdts C., Trappe C., Kurz H., Vogt A., Hartnagel H. L. Formation of Ordered Nanoscale Semiconductor Dots by Ion Sputtering // *Science.* – 1999. – V. 285. – P. 1551–1553.
33. Beyer V., von Borany J. Ion-beam Synthesis of Nanocrystals for Multidot Memory Structures / In: *Materials for Information Technology. Devices, Interconnects and Packaging* / Ed. by E. Zschech et al. – Springer, London, 2005. – P. 139–147.
34. Normand P., Kapetanakis E., Dimitrakis P., Skarlatos D., Beltsios K., Tsoukalas D., Bonafos C., Ben Assayag G., Cherkashin N., Claverie A., Van Den Berg J. A., Soncini V., Agarwal A., Ameen M., Perego M., Fanciulli M. Nanocrystals manufacturing by ultra-low-energy ion-beam-synthesis for non-volatile memory applications // *Nucl. Instr. Methods.* – 2004. – V. 216. – P. 228–238.
35. Sobolev N.A., Oliveira M.A., Amaral V.S., Neves A., Carmo M.C., Wesch W., Picht O., Wendler E., Kaiser U., Heinrich J. Ferromagnetism and ferromagnetic resonance in Mn and As coimplanted Si and GaAs // *Mater. Sci. Eng.* – 2006. – V. 126. – P. 148.

36. Steinert M., Wesch W., Undisz A., Rettenmayr M., Nunes W.C., Borges R.P., Godinho M., Rubinger R.M., Carmo M.C., Sobolev N.A. Ion beam synthesis of Mn/Sb clusters in silicon // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42, N 3. – P. 035406.
37. Xu D., Xu Y., Chen D., Guo G., Gui L., Tang Y. Preparation of CdS Single-Crystal Nanowires by Electrochemically Induced Deposition // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12, N 7. – P. 520–522.
38. Chen R., Xu D., Guo G., Gui L. Silver Selenide Nanowires by Electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, N 3. – P. 183–186.
39. Schuchert I.U., Toimil Molares M.E., Dobrev D., Vetter J., Neumann R., Martin M. Electrochemical Copper Deposition in Etched Ion Track Membranes // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, N 4. – P. 189–194.
40. Demyanov S.E., Kaniukov E.Yu., Petrov A.V., Belonogov E.K., Streltsov E.A., Ivanov D.K., Ivanova Yu.A., Trautmann C., Terryn H., Petrova M., Ustarroz J., Sivakov V. On the morphology of Si/SiO<sub>2</sub>/Ni nanostructures with swift heavy ion tracks in silicon oxide // *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* – 2014. – V. 8, N 4. – P. 805–813.
41. Sivakov V., Kaniukov E.Yu., Petrov A.V., Korolik O.V., Mazanik A.V., Bochmann A., Teichert S., Hidi I.J., Schleusener A., Cialla D., Toimil-Molares M.E., Trautmann C., Popp J., Demyanov S.E. Silver nanostructures formation in porous Si/SiO<sub>2</sub> matrix // *J. Cryst. Growth.* – 2014. – V. 400. – P. 21–26.
42. Fink D., Alegaonkar P.S., Petrov A.V., Wilhelm M., Szimkowiak P., Behar M., Sinha D., Fahrner W.R., Hoppe K., Chadderton L.T. High energy ion beam irradiation of polymers for electronic applications // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res.* – 2005. – V. 236. – P. 11–20.
43. Lindeberg M., Hjort K. A comprehensive study of ion track enabled high aspect ratio microstructures in flexible circuit boards // *Microsyst. Technol.* – 2004. – V. 10, N 8–9. – P. 608–621.
44. Герасименко Н.Н. Наноразмерные структуры в имплантированных полупроводниках // *Рос. хим. ж.* – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 30–41.
45. Sobolev N.A. Radiation effects in quantum dot structures. In: *Handbook of self assembled semiconductor nanostructures for novel devices in photonics and electronics.* – Elsevier, 2008. – P. 392–447.
46. Krashennnikov A.V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107, N 7. – P. 071301.
47. Dupont E., Liu H.C., Buchanan M., Chiu S., Gao M., Efficient GaAs light-emitting diodes by photon recycling // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P. 4–6.
48. Pozela K., Pozela J., Dapkus L., Jasutis V., Silenas A., Smith K.M., Bendorins R.A. Optical response of the graded-gap Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As x-ray detector // *Nucl. Inst. and Meth.* – 2001. – V. 466. – P. 58–62.
49. Markov A.V., Polyakov A.Y., Smirnov N.B., Govorkov A.V., Biberin V.I., Korovin N.S., Gavrin V.N., Efimov G.D., Kalikhov A.V., Kozlova Y.P.,

- Veretenkin E.P., Eremin V.K., Verbitskaya E.M., Bowles T.J. Electrical properties deep levels in bulk solution grown GaAs crystal // *Sol. State Electronics*. – 2002. – V. 46. – P. 2161–2168.
50. Торчинская Т.В., Семенова Г.Н., Шейнкман М.К. Преобразование дефектов в светоизлучающих диодах GaAs:Si в неравновесных условиях // *УФЖ*. – 1989. – Т. 34, №7. – С. 1079–1084.
  51. Лашкарёв В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. – К.: Наук. думка, 1981. – 264 с.
  52. Василенко Н.Д., Горшков Л.И., Коваленко В.Ф., Марончук И.Е. и др. Особенности поведения меди и рекомбинация неравновесных носителей в варизонных растворах  $Al_xGa_{1-x}As(Cu)$  // *ФТП*. – 1980. – Т. 14, № 2. – С. 331–335.
  53. Литовченко П.Г., Макаренко В.Г., Опилат В.Я., Тартачник В.П., Тычина И.И. Релаксация проводимости облученного фосфида галлия // *УФЖ*. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 387–390.
  54. Johnston A.H., Raх V.G., Selva L.E., Barnes C.E. Proton Degradation on Light-Emitting Diodes // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 1999. – V. 46, N 6. – P. 1781–1789.
  55. El Allali M., Sorensen C.B., Veje E., Tidemand-Petersson P. Experimental determination of the GaAs and  $Al_xGa_{1-x}As$  band-gap energy dependence on temperature and aluminum mole fraction in the direct band-gap region // *Phys. Rev.* – 1993. – V. 48, N 7. – P. 4398–4404.
  56. Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. – М.: Мир, 1964. – 392 с.
  57. Barnes C.E. Effects of  $Co^{60}$  gamma irradiation on epitaxial GaAs laser diodes // *Phys. Rev.* – 1970. – V. 1, N 12. – P. 4735–4747.
  58. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. – М.: Радио и связь, 1981. – 248 с.
  59. Turos A., Stonert A., Breeger B., Wendler E., Wesch W., Fromknecht R.. Low temperature transformations of defects in GaAs and AlGaAs // *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Research*. – 1999. – V. 148. – P. 401–405.
  60. Hausmann H., Pillukat A., Ehrhart P. Point defects and their reactions in electron-irradiated GaAs investigated by optical absorption spectroscopy // *Phys. Rev.* – 1996. – V. 54, N 12. – P. 8527–8539.
  61. Stievenard D., Boddart X., Bourgoin J.C., von Bardeleben H.J. Behavior of electron-irradiated-induced defects in GaAs // *Phys. Rev.* – 1990. – V. 41, N 8. – P. 5271–5279.
  62. Радауцан С.И., Макаренко В.Г., Опилат В.Я., Тартачник В.П., Тычина И.И. Релаксация проводимости и отжиг радиационных дефектов в фосфиде индия, облученном  $\alpha$ -частицами // *Доклады Академии наук УССР*. – 1988. – Сер. А5. – С. 50–53.
  63. Вернидуб Р.М., Гонтарук О.М., Кудін А.П., Олих Я.М., Тартачник В.П. Деградаційно-релаксаційні процеси у фосфіді галію, спричинені радіацією та термообробкою // *ВАНТ*. – 1998. – Т. 71, № 5. – С. 29–31.
  64. Берг А., Дин П. Светодиоды. – М.: Мир, 1979. – 686 с.

65. Баранський П.І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. Неоднорідності напівпровідників і актуальні задачі міждефектної взаємодії в радіаційній фізиці і нанотехнології. – К.: Наук. думка, 2007. – 204 с.
66. Андриевский Р.А. Наноструктуры в экстремальных условиях // УФН. – 2014. – Т. 184. – С. 1017–1032.
67. Тхорик Ю.А., Хазан Л.С. Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах. – К.: Наук. думка, 1983. – 304 с.
68. Kiseleva E.V., Obolensky S.V., Kitaev M.A., Tkachev O.V., Shuka V.P., Gromov V.T. Stability of Quasi-Ballistic MESFETs with Various Buffer Layer Structures under Irradiation with Neutrons Possessing Different Energy Spectra // Technical Physics Letters. – 2005. – V. 31, N 10. – P. 881–884.
69. Круковський С.І. Комплексно леговані структури на основі  $A_3B_5$ : дис. д-ра техн. наук / Львівський національний ун-т ім. Івана Франка. – Л., 2006. – 281 с.
70. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир, 1984. – Т. 1. – 455 с.
71. Camparo J.C., Delcamp S.B., Frueholz R.P. AlGaAs diode laser blue shift resulting from fast neutron irradiation // J. Appl. Phys. – 1992. – V. 71, N 11. – P. 5323–5331.
72. Bourkoff E., Liu X.Y. Deep-level trap model of diode laser modulation: Significance of spontaneous emission and gain saturation // J. Appl. Phys. – 1989. – V. 65, N 8. – P. 2912–2917.
73. Вологдин Э.Н., Лысенко А.П. Радиационные эффекты в некоторых классах полупроводниковых приборов. – М.: МИЭМ, 2001. – 70 с.
74. Литовченко П.Г., Тартачник В.П., Опилат В.Я., Каневський С.О., Петренко І.В., Шахов О.П., Савкіна Р.К., Смірнов О.Б., Круковський С.І. Деградація  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$  гетероструктур у  $\gamma$ -полі  $Co^{60}$  // ФХТТ. – 2003. – Т. 4, № 3. – С. 474–480.
75. Шалимова Н.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1971. – 310 с.
76. Litovchenko P., Bisello D., Litovchenko A., Kanevskyj S., Opilat V., Pinkovska M., Tartachnyk V., Rando R., Khomenkov V. Some features of current-voltage characteristics of irradiated GaP light diodes // Nucl. Inst. and Methods in Physics Research. – 2005. – V. 552. – P. 93–97.
77. Коршунов Ф.П., Гатальский Г.В., Иванов Г.М. Радиационные эффекты в полупроводниковых приборах. – Минск: Наука, 1978. – 231 с.

<b>ПЕРЕДМОВА</b> .....	3
<b>РОЗДІЛ 1. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ ОБ'ЄМНИХ ДЕФЕКТІВ З ЕЛЕКТРИЧНИМ ПОЛЕМ ТА УЛЬТРАЗВУКОВИМИ КОЛИВАННЯМИ В НАПІВПРОВІДНИКАХ <math>A_2B_6</math></b>	5
<b>1.1. Дрейф дефектів у зовнішньому електричному полі як метод експресного легування та очищення кристалів, а також метод дослідження локальних центрів в напівпровідниках</b> .....	5
<b>1.1.1. Низькотемпературне експресне легування кристалів сульфїду кадмію міддю і сріблом та екстракція цих домішок за допомогою електричного поля</b> .....	6
<b>1.1.2. Локальні центри, пов'язані з міддю і сріблом, в кристалах сульфїду кадмію</b> .....	8
<b>1.1.3. Участь домішок Cu та Ag у фотостимульованих реакціях дефектів у кристалах CdS</b> .....	11
<b>1.1.4. Особливості дифузії домішок 1 групи (Li, Cu і Ag) у кристалах CdS. Анізотропія дифузії</b> .....	14
<b>1.1.4.1. Дифузія літію</b> .....	14
<b>1.1.4.2. Дифузія міді і срібла</b> .....	15
<b>1.1.4.3. Природа анізотропії дифузії в кристалах сульфїду кадмію</b> .....	17
<b>1.1.5. «Аномальний» дрейф дефектів у кристалах CdSe</b> .....	18
<b>1.1.6. Узагальнення результатів</b> .....	21
<b>1.2. Вивчення впливу дислокацій та точкових дефектів на оптичні і електричні характеристики сульфїду кадмію</b> .....	22
<b>1.2.1. Природа спотворення форми спектра крайової люмінесценції в кристалах CdS</b> .....	22
<b>1.2.1.1. Дослідження взаємозв'язку між формою спектрів оптичного пропускання і формою спектрів крайової фотолюмінесценції</b> ...	23
<b>1.2.1.2. Природа оптичного поглинання в спектральній області крайової ФЛ в кристалах CdS. Роль мілких донорів</b> .....	25
<b>1.2.1.3. Дослідження впливу декорованих мілкими донорами дислокацій на форму спектрів оптичного пропускання і крайової люмінесценції</b> .....	27
<b>1.2.1.4. Вплив ультразвукових коливань на оптичні та люмінесцентні характеристики кристалів CdS</b> .....	31
<b>1.2.2. Дослідження процесів поступової деградації активних елементів лазерів з електронним збудженням на основі монокристалів CdS</b> .....	35
<b>1.2.3. Дослідження природи анізотропії електропровідності, що виникає під дією електричного поля, в кристалах CdS</b> .....	37
<b>1.3. Висновки</b> .....	40

<b>РОЗДІЛ 2. ПРОЦЕСИ ЛЕГУВАННЯ ТА ДРЕЙФУ ВЛАСНИХ ДЕФЕКТІВ І ДОМІШОК В ZnS</b>	42
2.1. Вступ.....	42
2.2. Процеси легування міддю та марганцем порошкоподібного ZnS.....	42
2.2.1. Зразки і методика досліджень.....	43
2.2.2. Дослідження впливу термічного відпалу на характеристики зразків ZnS:Cu, легованих у процесі синтезу.....	44
2.2.3. Дослідження впливу відпалів на характеристики зразків ZnS:Mn.....	49
2.2.4. Вплив співвідношення внеску Zn та S у шихті на процеси легування ZnS марганцем при вирощуванні порошків методом СВС.....	57
2.3. Дрейф домішок у зовнішніх електричних полях.....	67
2.3.1. Природа центра, пов'язаного з домішкою Cu, що обумовлює синю смугу випромінювання в ZnS:Cu.....	67
2.4. Дрейф дефектів у внутрішніх полях.....	71
2.4.1. Механізми деградації фотодіодів з бар'єром Шотткі на основі монокристалів ZnS.....	71
2.4.2. Методика експерименту.....	72
2.4.3. Експериментальні результати.....	73
2.5. Обговорення результатів.....	78
2.6. Висновки.....	82
<b>РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНИХ ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЇ НА СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ, ЛЕГОВАНИХ КРЕМНІЄМ АБО ГЕРМАНІЄМ</b>	83
3.1. Вступ.....	83
3.2. Інформація про досліджені матеріали .....	84
3.2.1. Загальні зауваження.....	84
3.2.2. Властивості оксиду гафнію .....	85
3.2.3. Властивості оксиду алюмінію.....	87
3.2.4. Властивості нанокристалітів кремнію та германію.....	87
3.2.5. Механізми фотолюмінесценції оксидних шарів з кристалітами.....	88
3.2.6. Механізм формування напівпровідникових кластерів при термоактивованому розпаді твердих розчинів.....	89
3.3. Виготовлення матеріалів.....	91
3.3.1. Метод магнетронного напилення.....	91
3.3.2. Зразки на основі оксиду гафнію.....	93
3.3.3. Зразки на основі оксиду алюмінію.....	94
3.3.4. Методи досліджень.....	95
3.3.4.1. Спектроскопія інфрачервоного поглинання.....	95
3.3.4.2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла...	96

<b>3.3.4.3.</b> Просвітлювальна електронна мікроскопія.....	98
<b>3.3.4.4.</b> Спектральна еліпсометрія.....	98
<b>3.3.4.5.</b> Фотолюмінесценція: принципи та обладнання.....	100
<b>3.3.4.6.</b> Метод дифракції рентгенівських променів.....	102
<b>3.4.</b> Вплив термічних обробок на структурні та оптичні властивості шарів $Al_2O_3$ збагачених кремнієм.....	102
<b>3.4.1.</b> Визначення хімічного складу шарів методом спектральної еліпсометрії.....	102
<b>3.4.2.</b> Дослідження структурних характеристик шарів.....	104
<b>3.4.2.1.</b> Спектри комбінаційного розсіювання світла.....	104
<b>3.4.2.2.</b> Рентгенівська дифракція.....	107
<b>3.4.3.</b> Люмінесцентні властивості зразків.....	108
<b>3.4.3.1.</b> ФЛ шарів, відпалених у СА-режимі.....	109
<b>3.4.3.2.</b> ФЛ після швидкого (RTA) відпалу.....	109
<b>3.4.3.3.</b> Температурна залежність спектрів ФЛ відпалених зразків.....	110
<b>3.4.4.</b> Порівняння структурних та оптичних властивостей збагачених кремнієм шарів $Al_2O_3$ та $SiO_2$ .....	112
<b>3.4.4.1.</b> Спектри комбінаційного розсіювання світла шарів.....	112
<b>3.4.4.2.</b> Дослідження рентгенівської дифракції шарів $Si_x(SiO_2)_{1-x}$ і $Si_x(Al_2O_3)_{1-x}$ .....	113
<b>3.4.4.3.</b> Фотолюмінесценція шарів $Si_x(SiO_2)_{1-x}$ і $Si_x(Al_2O_3)_{1-x}$ ...	114
<b>3.4.4.4.</b> Аналіз результатів.....	114
<b>3.4.5.</b> Дослідження властивостей шарів з вмістом кремнію до 25 ат. %.....	117
<b>3.5.</b> Вплив термічних обробок на структурні та оптичні властивості шарів $HfO_2$ , збагачених кремнієм.....	118
<b>3.5.1.</b> Еволюція мікроструктури зразків при термічних відпалах.....	118
<b>3.5.1.1.</b> Спектри інфрачервоного поглинання шарів оксиду гафнію.....	119
<b>3.5.1.2.</b> Спектри комбінаційного розсіювання світла шарів оксиду гафнію.....	121
<b>3.5.1.3.</b> Дослідження зразків методом ПЕМ.....	123
<b>3.5.2.</b> Фотолюмінісцентні властивості зразків.....	125
<b>3.5.3.</b> Дослідження структур на основі $HfO_2$ з вмістом кремнію до 25 ат. %.....	127
<b>3.6.</b> Вплив термічних обробок на структурні та оптичні властивості шарів $Al_2O_3$ , збагачених германієм.....	131
<b>3.6.1.</b> Визначення хімічного складу шарів методом спектральної еліпсометрії.....	131
<b>3.6.2.</b> Дослідження структурних характеристик шарів.....	134
<b>3.6.2.1.</b> Спектри комбінаційного розсіювання світла $Ge-Al_2O_3$ ...	134

3.6.2.2. Рентгенівська дифракція.....	137
3.6.3. Люмінесцентні властивості зразків.....	139
3.7. Вплив термічних обробок на властивості шарів HfO <sub>2</sub> , збагачених германієм.....	140
3.7.1. Вплив термічних обробок на властивості плівок Ge-HfO <sub>2</sub> ...	141
3.7.1.1. Еволюція спектрів інфрачервоного поглинання.....	141
3.7.1.2. Спектри комбінаційного розсіювання Ge-HfO <sub>2</sub> .....	143
3.7.1.3. Люмінесцентні властивості зразків Ge-HfO <sub>2</sub> .....	145
3.7.2. Електричні властивості структур на основі HfO <sub>2</sub> , легованого германієм.....	146
3.7.2.1. Електричні властивості структур типу А.....	147
3.7.2.2. Електричні властивості структур типу Б.....	150
3.7.2.3. Структурні властивості МДН зразків.....	151
3.8. Узагальнення результатів досліджень.....	152
<b>РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ДОМШОК ТА ДЕФЕКТІВ РАДІАЦІЙНОГО ПОХОДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР А<sup>3</sup>В<sup>5</sup></b>	154
4.1. Вступ.....	154
4.2. Дефекти кристалічної ґратки.....	154
4.3. Специфіка пошкодження наноструктур та стійкість нанопровідників.....	168
4.4. Деградація Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As/GaAs гетероструктур у γ-полі Co <sup>60</sup> .....	174
4.5. Вплив нейтронного опромінення на характеристики світлодіодів Al <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> As.....	181
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	187

Наукове видання

**Корсунська** Надія Овсіївна,  
**Маркевич** Ірина Василівна,  
**Борковська** Людмила Володимирівна,  
**Хоменкова** Лариса Юріївна,  
**Савкіна** Рада Костянтинівна,  
**Смірнов** Олексій Борисович,  
**Венгер** Євген Федорович,  
**Мельничук** Людмила Юріївна,  
**Мельничук** Олександр Володимирович

**ВПЛИВ ТЕРМІЧНО ТА РАДІАЦІЙНО СТИМУЛЬОВАНИХ  
ПРОЦЕСІВ ДИФУЗІЇ НА ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ  
МІКРОЕЛЕКТРОНІКИ ТА ПРИЛАДІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

*Монографія*

Технічний редактор – І. П. Борис  
Комп'ютерна верстка та макетування – Т. П. Загородня

*Видання друкується за авторським редагуванням*

---

---

Підписано до друку 04.04.2019 р.  
Гарнітура Times New Roman  
Замовлення № 39

Формат 70x100/16  
Обл.-вид. арк. 18,04  
Ум. друк. арк. 17,22

Папір офсетний  
Тираж 300 прим.

---

---



Видавництво  
Ніжинського державного університету  
імені Миколи Гоголя.  
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3/4  
(04631) 7-19-72  
E-mail: [vidavn\\_ndu@ukr.net](mailto:vidavn_ndu@ukr.net)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 2137 від 29.03.05 р.