

Академія наук України  
Інститут фізики напівпровідників

На правах рукопису

КУДРЯВЦЕВ Олександр Олександрович

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОТО-  
ТА ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНОЇ МІГРАЦІЇ СРІБЛА  
В ТОНКИХ ШАРАХ ТРИСУЛЬФІДУ МИШ'ЯКУ

01.04.10 — фізика напівпровідників та діелектриків

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ 1993



АВ 28921

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників АН України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук  
ІНДУТНИЙ Іван Захарович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук  
КОРСУНСЬКА Надія Євсєївна,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор  
БЛОНСЬКИЙ Богдан Васильович

Провідна організація: Київський державний університет  
ім. Т. Г. Шевченка Міністерства  
народної освіти України, м. Київ.

Захист відбудеться «17» з грудня 1993 р. о 14-5  
год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 016.25.01 при  
Інституті фізики напівпровідників АН України за адресою:  
252650 МСП Київ 28, проспект Науки, 45.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту  
фізики напівпровідників АН України.

Автореферат розісланий «16» листопада 1993 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

БЕЛЯЄВ О. Є.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Халькогенідні склоподібні напівпровідники /ХСН/ уже давно зарекомендували себе як модельний об'єкт для вивчення структури та фізичних властивостей некристалічних твердих тіл. Серед ряду спостережуваних у них фотоіндукованих явищ особливе місце посідає відкрите в 1966 р. М.Т.Костициним, К.В.Михайловською та П.С.Романенко [1] явище фотостимульованої взаємодії ХСН із нанесеним на його поверхню шаром металу - фотолегкування. Його суть полягає в тому, що при наявності щільного атомного контакту між напівпровідником і металом під дією видимого світла відбувається проникнення металу в напівпровідник із утворенням нової фази, фізико-хімічні властивості якої істотно відрізняються від властивостей вихідних компонентів. Механізм такої взаємодії до цього часу не виявлений. Це стримує подальший розвиток уявлень про фізичну природу фотостимульованого масопереносу поблизу меж поділу та в об'ємі неупорядкованих твердих тіл. Крім того, було знайдено, що тонкошарові структури ХСН-метал чутливі також до впливу  $\beta$ -,  $\gamma$ -, рентгенівських та гамма-променів, а також електронних та іонних потоків. І хоча перелічені властивості таких структур покладені в основу розробок сучасних технологій мікроелектроніки, оптотехніки, оптоелектроніки, середовищ для запису та зберігання інформації, поліграфії і т. ін., проте оптимальний вибір складу використовуваних шарів та режимів їх обробки утруднений недостатнім розумінням фізики протікаючих процесів. Останнє зумовлено тим, що тонкошарові структури напівпровідник-метал являють собою дуже складний для дослідження об'єкт, в якому під дією світла одночасно відбуваються взаємозв'язані процеси масопереносу, хімічної взаємодії, структурних перетворень, зміни параметрів гетеропереходів, товщини шарів та їх оптичних, електричних та інших фізико-хімічних властивостей. До того ж, протікаючі в структурі зміни властивостей доводиться спостерігати: при досить малій кількості речовини ( $10^{-6} \dots 10^{-7}$  г/); на фоні чутливості структури до зовнішніх /у тому числі, зондуємих/ впливів; в умовах необоротності процесів взаємодії металу та ХСН. При цьому доводиться враховувати: відсутність надійних даних про густину, структуру, електрофізичні та інші властивості тонких шарів ХСН; специфічність оптичних властивостей - прояв оборотних та необоротних структурних перетворень, "втоми", інтер-

ференції світла; особливу валентну гнучкість цих сполук, що приводить до різноманітності варіантів хімічного зв'язку компонентів; відмінність властивостей тонких шарів порівняно з відповідними властивостями масивних стекол; сильну залежність характеристик шарів від технології їх виготовлення. І все ж таки, перспективи практичного застосування таких структур стимулюють інтерес до подальших досліджень цього явища та вказують на їх актуальність.

Аналіз літератури, присвяченої дослідженню фотолегування, показав, що існуючі уявлення про його механізм недостатньо обґрунтовані експериментально. До початку цієї роботи навіть для найбільш дослідженої структури  $As_2S_3 - Ag$  були відсутні відомості про повний концентраційний профіль срібла в напівпровіднику та його еволюцію під час легування. Докладно не розглядалось питання про перенос срібла в об'ємі ХСН після вичерпання шару металу на поверхні напівпровідника. Неповними були також дані про місця активного поглинання світлової енергії. Постульований в ряді моделей зв'язок фотоелектричних процесів на межах поділу та в об'ємі структури з масопереносом не був підтверджений результатами експерименту. Не виявлений був також зв'язок термо-стимульованого переносу срібла з темновими електричними процесами. Все це визначило мету даної роботи: одержати додаткові експериментальні відомості про процеси фото- та термостимульованої міграції срібла в тонких шарах ХСН, їх зв'язку з фотоелектричними процесами та темновим ЕРС в структурі ХСН-метал, а також сформулювати уявлення про механізми переносу срібла до та після вичерпання металічного шару.

Як об'єкт дослідження було вибрано тонкошарову структуру  $As_2S_3 - Ag$ . Такий вибір обумовлений хімічною стійкістю даної пари шарів при кімнатній температурі, а також тим, що вона як типовий представник структур ХСН-метал частіше за інші використовується як модельна при дослідженні процесів фотолегування.

#### Наукова новизна

1. Уперше в тонкошаровій сендвічній структурі  $As_2S_3 - Ag$  побудовано повний концентраційний профіль срібла та вивчена його еволюція в процесі фотолегування при невичерпаному шарі металу на поверхні ХСН та після його вичерпання.

2. Відкрито явище переносу срібла в об'ємі ХСН, пов'язане з неоднорідним розподілом поглинутої світлової енергії та вини-

каюче після вичерпання шару металу при надлишковій товщині напівпровідника. Напрямок переносу однозначно пов'язаний з градієнтом освітленості: міграція іонного пакету завжди відбувається в бік найбільш освітленої частини напівпровідника й носить оборотний характер /на відміну від необоротного переносу при невичерпаному шарі металу/. Це явище покладено в основу нового принципу підсилення рельєфу високочастотних голографічних дифракційних решіток.

3. Уперше в сендвічній структурі показано, що освітлення лише межі поділу метал-легований XCN забезпечує здійснення всіх стадій процесу фотолегування: перехід атомів срібла з металічного шару в легований напівпровідник, їх рух крізь леговану область структури та проникнення в нелеговану область напівпровідника, тобто переміщення фронту легування.

4. Знайдено співвідношення внесків меж поділу срібло-легований  $As_2S_3$  та легований-нелегований  $As_2S_3$  у процес фотолегування при збудженні світлом із області поглинання напівпровідника  $\lambda = 436$  нм/. При однаковій освітленості меж поділу на цій довжині хвилі внесок межі легований-нелегований  $As_2S_3$  втричі перевищує внесок протилежної межі.

5. Опромінення межі легований-нелегований  $As_2S_3$  світлом із області прозорості напівпровідника не приводить до витрати металу та переміщення фронту легування, тобто не стимулює процес фотолегування.

6. Показано, що фотоелектричні процеси на обох межах поділу ведуть до генерації додаткових електричних полів, напрямком і величина яких сприяє переносу іонів  $Ag^+$  в нелеговану область напівпровідника.

7. Знайдено, що й при термолегуванні в сендвічній структурі  $As_2S_3 - Ag$  концентраційний профіль срібла не описується розв'язком рівняння Фіка зі сталим коефіцієнтом дифузії, має форму близьку до прямокутної та відповідає розподілу речовини при твердофазній хімічній реакції.

8. Генерація темної ЕРС при термолегуванні пов'язана з великою різницею в рухливості іонів  $Ag^+$  та електронів. Її знак визначається дифузійним полем Нернста та межі легований-нелегований  $As_2S_3$ .

9. Уперше знайдено, що швидкість термолегування залежить від опору навантаження комірки  $Sb - As_2S_3 \langle Ag \rangle - As_2S_3 - Sb$ .

тобто. від електронної провідності зовнішнього кола. Це означає, що швидкість переносу срібла в полі електрохімічного потенціалу визначається компенсацією дифузійного поля Нернста електронними носіями.

Практична цінність результатів досліджень:

1. Відкрите явище групового переносу срібла крізь об'єм шару  $As_2S_3$  під дією поля Дембера дозволяє здійснити два способи підсилення рельєфу високочастотних голографічних дифракційних решіток із метою одержання оптимального співвідношення висоти рельєфу й періоду решітки та відповідного підвищення їх дифракційної ефективності.
2. Розроблені методичні прийоми побудови концентраційних профілей срібла в  $As_2S_3$  можуть бути використані для досліджень розподілу дифундуючої домішки в інших аналогічних тонкошарових структурах.

На захист виносяться такі положення:

1. Фотостимульований перенос срібла в структурі  $As_2S_3 - Ag$  до та після вичерпання шару металу здійснюється за рахунок фізичних механізмів, що відрізняються один від одного. До вичерпання шару металу вирішальну роль грає генерація електронних носіїв, розділення яких в області меж  $Ag - As_2S_3Ag_{2,4}$  та  $As_2S_3Ag_{2,4} - As_2S_3$  приводить до виникнення додаткового електричного поля, що прискорює перенос іонів  $Ag^+$  в бік нелегованого шару  $As_2S_3$ .

2. Після вичерпання шару металу перенос іонів  $Ag^+$  в об'ємі  $As_2S_3$  при достатньо низьких концентраціях  $Ag$  /не більше, ніж 10 ат.%/ стимулюється полем Дембера, обумовленим градієнтом освітленості об'єму напівпровідника та великою різницею в рухливості електронів та дірок в  $As_2S_3$ .

3. Термостимульований перенос срібла в  $As_2S_3$  являє собою процес спряженої дифузії іонів  $Ag^+$  та електронів у полі електрохімічного потенціалу. Величина та знак темної ЕРС, що генерується в області переходу легований-нелегований  $As_2S_3$ , мінус з боку легованої області, визначається більшою, в порівнянні з електронами, рухливістю іонів  $Ag^+$ , тобто визначається дифузійним полем Нернста. Компенсація поля Нернста електронними носіями приводить до прискорення процесу термолегування.

## Апробація роботи

Викладені в дисертації результати роботи пройшли апробацію на двох міжнародних конференціях /"Некристаличні напівпровідники - 89", Ужгород, 1989; "Фотохімія - 92", Київ, 1992/, чотирьох всеукраїнських /4-й та 5-й конференціях "Безсрібні та незвичайні фотографічні процеси", Суздаль, 1984 та 1988; "Склоподібні напівпровідники", Ленінград, 1985; 12-й конференції по фізиці напівпровідників, Київ, 1990/ та двох конференціях пам'яті академіка АН України В.Є.Лашкарьова в Інституті фізики напівпровідників АН України.

## Публікації

Основні результати дисертації опубліковані в 14 роботах, перелік яких наведено в кінці автореферату.

## Структура та об'єм дисертації

Дисертація складається із вступу, семи глав, висновків та списку літератури, викладена на 166 сторінках і містить 46 рисунків. Список літератури включає 149 найменувань.

## Основний зміст роботи

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета роботи, аргументований вибір об'єкту дослідження, визначена наукова новизна одержаних результатів, перелічені основні положення, що виносяться на захист, наведено стислий опис змісту окремих глав та структури дисертації.

У першій главі викладено огляд літератури, присвяченої дослідженню явищ фото- та термолегування в структурах ХСН-метал, в якому основна увага приділяється системі  $As_2S_3 - Ag$ . Відомі феноменологічні характеристики процесу фотолегування описані з урахуванням двох відмінних варіантів його спостереження: у вигляді поздовжньої та поперечної дифузії. В першому випадку фронт легування переміщується в напрямку дії світла й перпендикулярно до межі поділу шарів, а в другому - навпаки, що приводить до істотних відмінностей в геометричних параметрах легування. Наведені короткі відомості про структуру, оптичні та електричні властивості трисульфиду мис'яку в кристалічному, склоподібному та аморфному стані. Розглянуте класифікація модельних уявлень про природу фотолегування. Докладно проаналізовані ос-

танні найбільш конструктивні моделі явища, зазначені їх недоліги та суперечності. Наведені короткі відомості про фізичні процеси, що супроводжують фотолегування, та про процес термолегування. На закінчення сформульовані задачі подальшого дослідження процесів фото- та термостимульованої міграції срібла в ХСН.

У другій главі описані методики експериментального дослідження процесів фото- та термолегування в тонкошаровій структурі  $As_2S_3 - Ag$ , коротко перелічені способи вакуумного нанесення тонких шарів напівпровідника та металу, їх попередньої фото- та термообробки. Перелічені прийоми радіотехнічного та оптичного контролю товщини шарів під час виготовлення та в процесі легування, в тому числі, вимірюванням пропускання структури в області прозорості як легованого, так і нелегованого напівпровідника, де поглинання обумовлене тільки шаром металу.

Більш докладно тут описано розроблену автором методику побудови концентраційних профілів срібла в об'ємі ХСН, що базується на залежності швидкості травлення легованого ХСН в лужних розчинах від концентрації срібла в ньому. Під час розробки методики знайдено зв'язок між концентрацією срібла та часом травлення контрольної товщини ХСН, який визначається як час переходу від одного екстремуму до сусіднього при інтерференційних коливаннях потужності відбитого від структури світла під час травлення напівпровідникового шару. Цей зв'язок має монотонний характер і дозволяє знаходити розподіл срібла по товщині шару ХСН.

Наприкінці глави наведено графік відповідної залежності, проаналізовані границі застосування та похибки запропонованої методики вимірювань. Показано, що вона дає можливість надійно вимірювати розподіл срібла в діапазоні концентрацій 0,5...10 ат%.

Третя глава присвячена дослідженню феноменологічних характеристик процесу фотолегування. Тут наведені експериментальні дані про переміщення та форму фронту легування в структурі  $As_2S_3 - Ag$ . Ці дані одержані за допомогою чотирьох методик: 1/ вимірювання з використанням мікроінтерферометру залишкової товщини структури після травлення верхнього нелегованого шару ХСН; 2/ вимірювання товщини травленого нелегованого шару; 3/ послідовна побудова розподілів срібла біля "підніжжя" фронту легування, що змінюються під час експонування, а також 4/ побудова концентраційних профілів за допомогою вторинно-іонної мас-спектрометрії.

Остання методика була розроблена спеціально для більш пов-

ного опису розподілів срібла в легованій ділянці структури. При цьому роздільна здатність методу по глибині була покращена до 15 нм і знайдено спосіб визначення внесків іонів  $^{107}\text{Ag}^+$  і  $^{109}\text{Ag}^+$  у вимірювані парціальні вторинні струми іонів із масовими числами 107 і 109, що дозволило побудувати концентраційні профілі срібла.

Показано, що ширина фронту легування під час руху поступово збільшується, але його форма не може бути описана розв'язком рівняння Фіка з сталим /не залежним від концентрації/ коефіцієнтом дифузії.

Спостереження за пропусканням та амплітудою потужності відбитого зондувального світла під час експонування структури дозволило виявити, що в момент вичерпання металічного шару виникає сильне тіндалевське розсіяння світла, обумовлене розпадом суцільного шару срібла на острівці колоїдних розмірів. Це підтверджує модель Вліотта щодо початкового етапу фотолегування, у відповідності з якою джерелом дифузанта на цьому етапі є граничні поверхні мікрокристалів срібла.

Показано також, що рух фронту легування не припиняється після вичерпання шару металу, а ширина фронту продовжує плавно зростати. Більш докладно еволюція фронту легування на цьому етапі процесу розглянута в главі 5.

У четвертій главі викладені результати дослідження ролі меж поділу метал-легований та легований-нелегований  $\text{As}_2\text{S}_3$  під час фотолегування в структурі  $\text{Ag} - \text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{2,4} - \text{As}_2\text{S}_3$ . Роль кожної із цих меж окремо від іншої досліджувалась раніше тільки на модельних зразках планарної конфігурації, в яких ці межі поділу роз'єднані в просторі й можуть бути збуджені світлом незалежно. В сендвічних структурах, що викликають практичну зацікавленість, обидві розглядувані межі розташовані настільки близько, що звичайно опромінюються одночасно, отже процеси поблизу них можуть робити внесок в перенос срібла також одночасно. Крім того, враховуючи малу віддаль між ними, не можна розглядати їх як електрично незалежні під час аналізу ролі фотоелектронних процесів, особливо на початковій стадії фотолегування. Це утруднює інтерпретацію результатів. В даній роботі ці перешкоди усунуті введенням екранувального шару потрібної товщини, що завдяки поглинанню забезпечує оптичну ізоляцію досліджуваних меж. Умова їх електричної незалежності виконується завдяки малому значенню  $1/\dots 2 \text{ нм} /$  дебаївської довжини екранування цього шару. Роль такого шару відіграє одержуваний під час освітлення вихідної структури

$As_2S_3 - Ag$  легований напівпровідник  $As_2S_3Ag_{2.4}$  із концентрацією срібла 32 ат.%. Швидкість процесу фотолегування визначалась із залежності товщини індикаторної частини шару  $Ag$ , що залишається після формування екрануючого шару, від часу наступного експонування монохроматичним світлом.

Вимірювання швидкостей фотолегування під час освітлення кожної з меж та відповідних переміщень фронту легування дозволило зробити такі висновки: 1/ освітлення межі метал-легований  $As_2S_3$  забезпечує всі стадії фотолегування /раніше це було доведено лише для межі легований-нелегований  $As_2S_3$  /; 2/ внесок останньої у темп фотолегування при довжині хвилі актинічного випромінювання 436 нм втричі перевищує внесок межі метал-легований  $As_2S_3$ ; 3/ опромінення світлом із області прозорості напівпровідника  $\lambda = 579$  нм / збуджує лише межу поділу поблизу металу.

Одержані результати дозволяють пояснити форму спектральної залежності квантової світлочутливості звичайно використовуваної структури  $As_2S_3 - Ag$ , під час опромінення якої крізь шар напівпровідника через малу товщину останнього збуджуються одночасно обидві межі.

У другому розділі глави наведені результати досліджень зв'язку фотолегування з фотоелектричними процесами в структурі  $Ag - As_2S_3Ag_{2.4} - As_2S_3$ . Тут подані кінетичні, спектральні, температурні та локс-вольтові залежності фото-ЕРС, що генерується при збудженні структури на різних етапах фотолегування. Порівняння одержаних залежностей для асиметричних  $Ag - As_2S_3Ag_{2.4} - As_2S_3 - In_2O_3(Sn)$  / та симетричних  $Ag - As_2S_3 - Ag$  і  $As_2S_3Ag_{2.4} - As_2S_3 - As_2S_3Ag_{2.4}$  / комірок показало, що поглинання світла поблизу кожної із меж поділу приводить до генерації додаткового електричного поля, знак /"+" з боку вихідного шару металу/ та амплітуда якого здатні забезпечити перенос іонів  $Ag^+$  в нелеговану частину структури. Зв'язок фотостимульованого потоку срібла крізь більш активну межу поділу легований-нелегований  $As_2S_3$  з амплітудою фото-ЕРС підтверджується добрим кореляцією наведених спектральних залежностей.

Результати цих вимірювань показують, що в області змінної концентрації срібла на фронті легування при освітленні генерується фото-ЕРС, полярність якої протилежна полярності концентраційної ЕРС, що стримує потік срібла. Це сприяє переносу іонів  $Ag^+$  в нелеговану частину структури, тобто, переміщенню фронту легування. Відповідальне за фото-ЕРС розділення нерівноважних

електронних носіїв в області змінної концентрації срібла обумовлене "квазіелектричним" полем врівісної структури й великою різницею в рухливості електронів та дірок в  $As_2S_3$ .

У заключному розділі глави викладені уявлення про механізм фотостимульованого переносу срібла в досліджуваній структурі. Показано, що за типом стимулювання масопереносу це явище повинно бути віднесене скоріш до інтегральних ефектів, ніж до локальних. Іншими словами, для переносу іонів  $Ag^+$  більш важливою вважається роль генерованих електричних полів, ніж локального збільшення рухливості чи концентрації мігруючих іонів, які принципово можливі при поглинанні світлових квантів поблизу зв'язаних атомів чи рухливих іонів срібла, однак поки що не виявлені в досліджах із розглядуваною структурою.

Наведений в кінці розділу перелік експериментальних фактів, одержаних в даній роботі, а також в роботах інших авторів, дозволяє зробити висновок про працездатність електропольового механізму переносу срібла в режимі фотостимуляції і, таким чином, обґрунтувати фотоелектричну модель явища.

У п'ятій главі розглянуті результати досліджень фотостимульованого переносу срібла в об'ємі шару  $As_2S_3$  після вичерпання шару металу на поверхні напівпровідника. Як показано в главі 3, рух фронту легування при цьому не припиняється, хоча й стає більш повільним, а ширина його помітно збільшується. Цей процес можна було б розглядати як дифузійний, тобто зумовлений наявністю градієнта хімічного потенціалу /з поправкою на наявність поля Нернста та прискорюючого поля під час освітлення/. Проте при дослідженні було відкрито нове явище - перерозподіл срібла в шарі  $As_2S_3$  під дією градієнта поглинутої світлової енергії. Було виявлено, що рівноважний розподіл срібла, який має місце після тривалого опромінення структури світлом із області поглинання напівпровідника, залежить від напрямку її опромінення. При цьому максимальне значення концентрації срібла завжди спостерігається біля освітлюваної поверхні структури незалежно від початкового розподілу. Це свідчить про наявність силового впливу на іони, спрямованого в бік більш освітленої частини об'єму, який спричиняє перенос іонів  $Ag^+$  за типом "висхідної дифузії" із неоднорідним кінцевим розподілом. Показано, що такий вплив може бути забезпечений полем Дембера, яке виникає внаслідок неоднорідного поглинання світла в ХСН і в зв'язку з великою різницею в дрейфових рухливостях електронів та дірок.

в  $As_2S_3$   $\mu_p/\mu_n \sim 10^4$ . Більш рухливі носії - дірки відходять в глибину напівпровідника, а від'ємний заряд накопичується біля освітлюваної поверхні, що приводить до виникнення відповідного поля. Ця гіпотеза знайшла підтвердження під час дослідження еволюції концентраційного профілю в процесі експонування. Було знайдено, що рух срібла описується переміщенням дзвоноподібного профілю до освітлюваної поверхні ХСН. Це вказує на польовий характер переносу іонного пакету. Оцінка величини поля Дембера двома незалежними способами дозволила розраховувати швидкість переносу пакету, яка виявилась близькою до спостережуваної експериментально.

Співставлення результатів четвертої та п'ятої глав приводить до висновку, що після вичерпання шару металу в процесі пониження середньої концентрації  $Ag$  до 10 ат. % відбувається зміна механізму фотостимульованого переносу срібла. До вичерпання шару металу, коли фронт легування близький до прямокутного, головну роль грає додаткове електричне поле, генероване світлом в області різкого спаду концентрації на межі поділу легуванний-нелегований  $As_2S_3$ . Після вичерпання металу ця роль переходить до поля Дембера, що охоплює весь об'єм шару напівпровідника.

Загальною рисою цих двох механізмів масопереносу є дрейф іонів  $Ag^+$  в електричному полі, а різниця полягає в способах генерації цього поля. В першому випадку - це розділення електронних носіїв в області неоднорідної концентрації /тобто варіаційної структури/, а в другому - фотодифузійне розділення носіїв в області неоднорідної освітленості. Але в обох випадках релаксаційний потік іонів  $Ag^+$  є наслідком фотостимульованого потоку дірок у протилежному напрямку.

У шостій главі викладені результати дослідження процесів термостимульованого переносу срібла в тонких шарах  $As_2S_3$ . Показано, що при термолегуванні так само, як і при фотолегуванні, форма фронту не описується розв'язком рівняння Фіка зі сталим коефіцієнтом дифузії, що пояснюється сильною залежністю коефіцієнта дифузії срібла в ХСН від його концентрації за механізмом перколяції. Крутизна фронту легування плавно зменшується під час руху в об'ємі напівпровідника.

У другому розділі цієї глави описані методика та результати досліджень кінетичних, навантажувальних та температурних характеристик темної ЕРС, що генерується в структурі  $Ag-As_2S_3$  під час руху фронту легування. Знайдено, що кінетика темної

ЕРС безпосередньо пов'язана з положенням та формою фронту. При цьому виявлено, що швидкість руху останнього зростає зі збільшенням провідності зовнішнього кола виміральної комірки.

Зроблено висновок, що темнова ЕРС має гальванічну природу, а термостимульований перенос срібла в  $As_2S_3$  - це процес спряженої дифузії іонів  $Ag^+$  та електронів в полі електрохімічного потенціалу. Величина та знак темної ЕРС, генерованої в області переходу легований-нелегований  $As_2S_3$  /мінус з боку легованої області/, визначається більшою а порівнянні з електронами рухливістю іонів  $Ag^+$ , тобто є заданими дифузійним полем Нернста. Компенсація поля Нернста електронними носіями призводить до прискорення процесу термолегування.

Одержані висновки підтверджуються результатами моделювання кінетики ЕРС за допомогою формули Вагнера для гальванічної комірки на основі твердого електроліту. З урахуванням експериментальних даних про співвідношення електронної та іонної провідностей  $As_2S_3$  та його залежності від концентрації срібла [2], ця формула набуває вигляду формули Нернста для концентраційної ЕРС, що дозволяє одержати залежність темної ЕРС від часу руху фронту легування. Ця залежність якісно співпадає з даними експерименту.

У сьомій главі розглянуті можливості практичного застосування явища переносу срібла крізь об'єм  $As_2S_3$  під дією поля Дембера. Відомо, що світлочутливі властивості тонкошарових структур ХСН-метал дозволяють використовувати ці структури для виготовлення різноманітних оптико-технічних виробів і, в тому числі, голографічних дифракційних решіток та мікрорельєфних зображень із субмікронними розмірами елементів. Проте одержання достатньо високого рельєфу за допомогою таких структур виявлялось не завжди можливим. Виявлений перенос срібла крізь шар напівпровідника до освітлюваної поверхні та пов'язана з цим зміна стійкості напівпровідника по відношенню до лужних розчинів зробила можливою розробку нових принципів збільшення висоти рельєфу голографічних дифракційних решіток. Їх суть можна сформулювати таким чином.

У відомих способах виготовлення голографічних дифракційних решіток на базі простої двошарової структури  $As_2S_3 - Ag$  висота рельєфу після експонування структури визначалась різницею товщин оптимально легованої області напівпровідника в максимумах та мінімумах інтерференційної картини після видалення нелегова-

них ділянок шару напівпровідника. Ця різниця визначалась, головним чином, затримкою руху фронту легування на слабоосвітлених ділянках /в мінімумах інтерференційної картини/ на протязі початкового етапу, що не давало можливості одержати значення дифракційної ефективності більше 20% для решіток на відбивання. Цього, однак, недостатньо для практичного використання таких решіток. В даній роботі пропонуються дві можливості збільшення висоти рельєфу, який одержано вищезазначеним способом. І обидві базуються на тому, що після вичерпання шару металу на поверхні напівпровідника під час експонування подальше освітлення структури з боку вільної поверхні напівпровідника підтримує рух дифузанта до освітлюваної поверхні. Причому, як це впливає з результатів експериментів, що описані в главі 3, за певних умов освітлення товщина легованої області зростає пропорційно експозиції. Це дозволяє збільшувати висоту рельєфу, одержаного звичайним способом. Для цього достатньо на рельєф, утворений легуванням шаром напівпровідника, нанести додатковий шар нелегованого напівпровідника та проекспонувати структуру однорідним по поверхні світловим потоком. Якщо товщина додаткового шару вибрана таким чином, щоб під час виходу фронту легування на освітлювану поверхню напівпровідника концентрація дифузанта залишалась достатньою для збереження резистивних властивостей легованої області по відношенню до подальшого травлення нелегованих ділянок, то можна одержати істотний виграш у висоті рельєфу. Цей виграш обумовлений залежністю швидкості руху фронту легування в додатковому шарі напівпровідника від кількості срібла, що введено в ХСН на ділянках з різною освітленістю під час виготовлення вихідного рельєфу.

Цей спосіб не спотворює синусоїдальний характер вихідного рельєфу, придатний для будь-якої послідовності нанесення первинних шарів металу та ХСН на підкладку та дозволяє одержувати оптимальне відношення висоти рельєфу до періоду решітки, що необхідно для досягнення заданих значень дифракційної ефективності. Слабкий вихідний рельєф він допомагає підсилити в десятки-сотні разів. У стільки ж разів зростає при цьому мала початкова дифракційна ефективність. Це дозволяє також скоротити час первинного експонування при виготовленні голографічних дифракційних решіток.

Текстова частина дисертації завершується висновками по основних результатах роботи.

## ВИСНОВКИ

1. У процесі фотолегування в тонкошаровій сандвічній структурі  $As_2S_3 - Ag$  при невичерпаному шарі металу концентраційний профіль срібла має форму близьку до прямокутної. Крутизна фронту легування плавно зменшується з витратою металу.

2. Під час освітлення структури  $Ag - As_2S_3Ag_{2.4} - As_2S_3$  після вичерпання шару металу товщина легованої області продовжує збільшуватись, а концентрація срібла в ній - зменшуватись. Після пониження концентрації до 10 ат. % подальший перенос срібла визначається градієнтом освітленості об'єму, причому міграція іонного пакету завжди спрямована в бік більш освітленої частини об'єму ХСН. Перенос іонів срібла при цьому обумовлений полем Дембера, пов'язаним із великою різницею в рухливостях електронів і дірок.

3. Освітлення межі поділу срібло-легований сріблом  $As_2S_3$  забезпечує здійснення всіх стадій фотолегування: перехід срібла в легований ХСН, рух крізь леговану область і проникнення в нелеговану область, тобто, переміщення фронту легування. Але при цьому концентрація срібла в легованій області перевищує оптимальний рівень 32 ат. %.

4. При однаковій освітленості меж поділу метал-легований та легований-нелегований  $As_2S_3$  збудження світлом із області поглинання напівпровідника  $\lambda = 436$  нм/ приводить до неоднакового внеску в процес фотолегування: швидкість останнього при освітленні межі легований-нелегований  $As_2S_3$  втричі перевищує швидкість, спостережану при освітленні протилежної межі.

5. Збільшення швидкості переносу срібла при освітленні структури  $Ag - As_2S_3Ag_{2.4} - As_2S_3$  обумовлене генерацією додаткового електричного поля, знак та величина якого сприяють переносу іонів  $Ag^+$  в нелеговану область  $As_2S_3$ .

6. Подальше зростання швидкості фотолегування досягається електронною компенсацією контактних полів, що стримуть перенос металу у відсутності освітлення. При покращенні умов компенсації /зростання концентрації фотоносіїв, збільшення провідності зовнішнього кола/ швидкість фотолегування зростає.

7. При термолегуванні в структурі  $Ag - As_2S_3$  концентраційний профіль срібла має форму близьку до прямокутної, а крутизна фронту, як і при фотолегуванні, плавно зменшується в процесі витрачання металу.

8. ЕРС, генерована структурою  $As_2S_3(Ag) - As_2S_3$  під час термолегування, визначається дифузійним полем Нернста на межі

легований-нелегований  $As_2S_3$ . Її знак /мінус із боку леговоної області/ відповідає більшій рухливості іонів  $Ag^+$  у порівнянні з електронами.

9. Компенсація поля Нернста електронними носіями приводить до прискорення процесу термолегування.

Цитована література:

1. Костишин М.Т., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, находящихся на металлических подложках // Физ. тверд. тела. - 1966. - Т. 8, №2. - С. 571 - 572.
2. Данько В.А., Индутный И.З., Минько В.И. Некоторые особенности электропроводности пленок  $As_2S_3$ , фотолегированных серебром // Физика и химия стекла. - 1992. - Т. 18, №6. - С. 128 - 131.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Костишин М.Т., Касярум О.П., Кудрявцев А.А. О движении фронта фотостимулированной диффузии  $Ag$  в тонких плёнках  $As_2S_3$  // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Стеклообразные полупроводники", - Ленинград, 1985. - С. 316 - 317.
2. Индутный И.З., Кудрявцев А.А., Ушенин Ю.В. Исследование гальванической ЭДС, возникающей при движении фронта легирования в светочувствительной системе  $As_2S_3 - Ag$  // Тез. докл. 5-й Всесоюз. конф. "Бессеребряные и необычные фотог. процессы", Суздаль, 1988. - Черногоровка, 1988. - С. 69.
3. Индутный И.З., Коломиец В.В., Кудрявцев А.А. Оптическое поглощение и электропроводность тонких слоев  $As_2Se_3$ , фотолегированных серебром // Фундамент. основы оптич. памяти и среды. - 1990. - Вып. 21. - С. 102 - 108.
4. Фотостимулированные процессы в светочувствительных системах ХСП- $Ag$  / В.А.Данько, И.З.Индутный, О.П.Касярум и др. - Киев, 1989. - 26 с. - (Препр./АН УССР, Ин-т полупроводников; 158-89).
5. Kasaryum O.P., Kudryavtsev A.A. Mechanism of photo-stimulated  $Ag$ -migration in the volume of ChVS // Тез. докл. Междунар. конф. "Некристаллические полупроводники - 89", Ужгород, 1989. - Т. 2. - С. 227 - 229.
6. Фотоэлектронные процессы на границах раздела и механизм переноса ионов в тонкослойной структуре  $As_2S_3 - Ag$  / В.А.Дань-

- ко, И.З.Индутный, А.А.Кудрявцев, В.И.Минько // Тез. докл. 12-й Всесоюз. конф. по физике полупроводников. - Киев, 1990. - Ч. 2. - С. 61 - 62.
7. Danko V.A., Indutnyi I.Z., Kudryavtsev A.A., Minko V.I. Photodoping in  $As_2S_3$ -Ag thin-film structure // *Phys. Stat. Sol. (a)*. - 1991. - V.124, №1. - P. 235-242.
  8. Электрические и оптические свойства тонких слоёв  $As_2S_3$ , фотолегированных серебром / В.А.Данько, И.З.Индутный, А.А.Кудрявцев и др. // *Укр. физ. журн.* - 1991. - Т.36, №6. - С. 937-943.
  9. Спектральные характеристики светочувствительности тонкоплёночной структуры  $ХСл$ -Ag / В.А.Данько, И.З.Индутный, А.А.Кудрявцев и др. // *Фундамент. основы оптич. памяти и среды.* - 1991. - Вып. 22. - С. 26 - 31.
  10. Индутный И.З., Кудрявцев А.А. О роли границ раздела при фотостимулированной диффузии серебра в тонкоплёночной структуре  $As_2S_3$  - Ag // Там же. - С. 21 - 26.
  11. Взаимосвязь фото-ЭДС и фотолегирования в структуре  $As_2S_3$  - Ag / И.З.Индутный, А.А.Кудрявцев, Е.В.Михайловская, В.М.Шарый // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по физике стеклообразных твёрдых тел. - Саласпилс, 1991. - С. 130.
  12. Индутный И.З., Кудрявцев А.А., Михайловская Е.В. Фото-ЭДС в структурах  $As_2S_3$  - Ag. - Киев, 1991. - 20 с. - (Препр. /АН Украины, Ин-т полупроводников; № 10 - 91).
  13. Индутный И.З., Кудрявцев А.А., Михайловская Е.В. Фотостимулированное перемещение гетероперехода и фото-ЭДС в структуре  $As_2S_3Ag_{2.4} - As_2S_3$  // Тез. докл. Междунар. конф. "Фотохимия - 92", Киев, 1992. - С. 73.
  14. Фото-ЭДС и фотодиффузия серебра в тонкослойных структурах  $As_2S_3$  - Ag / А.А.Кудрявцев, Е.В.Михайловская, И.З.Индутный, В.М.Шарый // *Квантовая электроника (Киев)*. - 1993. - Вып. 45. - С. 45 - 49.

Підп. до друку 10.11.93. Формат 60x84/16. Нап'ір друк. № 2.

Офс. друк. Ум. друк. арк. 0,93. Ум. фарб.-відб. 1,05.

Обл. вид. арк. 1,0. Тираж 100 прим. Зам. 1532.

Редакційно-видавничий відділ з поліграфічною дільницею  
Інституту кібернетики імені В.М.Глушкова АН України  
252207 Київ 207, проспект Академіка Глушкова, 40

464465

AB 28921

**AB 28.921**