

**Національна академія наук України
Інститут фізики напівпровідників**

На правах рукопису

СТЕЦУН Аполлінарій Іванович

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ФОТОЛЕГОВАНИХ ШАРІВ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ
СКЛОПОДІБНИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ**

01.04.10 — фізика напівпровідників та діелектриків

**Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Київ 1994

АВ 30.643



00756831 (U)

Робота виконана в Інституті фізики напівпровідників НАН України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук
ІНДУТНИЙ Іван Захарович.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор ФЕКЕШГАЗІ Іштван Вінцейович,
доктор фізико-математичних наук
ПОПЕРЕНКО Леонід Володимирович.

Провідна організація: Інститут проблем реєстрації інформації НАН України.

Захист відбудеться «23» вересня 1994 р. о 14¹⁵ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 016.25.01 при Інституті фізики напівпровідників НАН України за адресою: 252650 МСП Київ 28, проспект Науки, 45.

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

Автореферат розісланий «19» листопада 1994 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

БЕЛЯЄВ О. Є.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми.

Розробка і дослідження реєструючих середовищ для оптичного запису інформації в наш час виділялись в окремий, перспективний науковий напрямок. Основна увага в цьому напрямку приділяється дослідженню нових фізичних та інженерно-технологічних принципів, які б дозволяли покращувати параметри реєструючих середовищ. Одним із нових перспективних класів реєструючих середовищ є тонкшарові світлочутливі структури напівпровідник-метал, які характеризуються надзвичайно високою роздільною здатністю і використовуються як неорганічний резист в оптичній та електронній літографії, як середовище для голографії, виробництва голографічних оптичних елементів, запису інформації. Світлочутливі структури напівпровідник-метал утворюють тонкі шари металу (звичайно срібла чи міді) та халькогенідного склоподібного напівпровідника (ХСН), осаджені на підкладку. Під дією освітлення метал дифундує в ХСН, утворюючи проміжний шар фотолегованого металом напівпровідника. Це явище називають фотостимульованою дифузією, чи фотолегуванням.

Основу практичного застосування таких світлочутливих структур складає відмінність фізико-хімічних властивостей фотолегованих шарів від нелегованих, що приводить до зміни оптичних характеристик (відбивання, пропускання), а також розчинності в лужних розчинах експонованих ділянок структур ХСН-метал.

Оптичні властивості фотолегованих шарів визначають особливості взаємодії світла із світлочутливою системою напівпровідник-метал, тобто вони зв'язані безпосередньо із механізмом явища фотолегування. Тому дослідження оптичних властивостей фотолегованих шарів ХСН є актуальним як у фундаментальному відношенні - для вивчення механізму явища фотолегування, так і для прикладних цілей. Однак систематичних оптичних досліджень, які охоплюють широкий спектральний інтервал і різні склади легуючих металами напівпровідників, до початку даної роботи виконано не було.

Зміни властивостей ХСН внаслідок фотолегування обумовлені особливостями взаємодії домішкових атомів металу з атомами халькогену, утворенням хімічних зв'язків та їх характеристиками. Зв'язування металу в матриці ХСН може привести до змін вонової структури, перерозподілу густини електронних станів, зміни ближнього чи оє-

реднього порядку, що буде проявлятися в першу чергу в оптичних властивостях таких сполук. Досліджуючи оптичні спектри фотолегованих шарів у широкому спектральному інтервалі, включаючи область прозорості, міжзонне поглинання, коливні спектри, можна визначити зміну зонної структури, зробити певні висновки про зв'язки атомів металу в матриці напівпровідника та структуру фотолегованих шарів ХСН. В зв'язку із особливостями фотолегованих зразків, які одержуються у вигляді тонких аморфних плівок, осаджених на підкладку, оптичні методи досліджень є найбільш зручними та інформативними.

Тому мета даної роботи полягає в систематичному вивченні оптичних властивостей фотолегованих металами халькогенідних склоподібних напівпровідників, встановленні особливостей їх структури і включає такі пункти:

- дослідження спектрів міжзонних електронних переходів нелегованих та фотолегованих сріблом шарів ХСН, вивчення впливу фотолегкування металом на розподіл густини електронних станів валентної зони напівпровідника;
- дослідження спектрів інфрачервоного (ІЧ) поглинання та комбінаційного розсіяння світла (КРС), їх модифікації при фотолегванні металами;
- аналіз змін, які відбуваються в густині фононних станів напівпровідників при фотолегванні, встановлення основних особливостей утворення хімічних зв'язків між атомами металу та напівпровідниковою матрицею, структури фотолегованих шарів, їх динамічних характеристик.

Як об'єкт дослідження були вибрані фотолеговані сріблом та міддю шари As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 , $GeSe_2$. Вивчення напівпровідників різного складу з деякими відмінностями структури скловидної матриці дає можливість зіставляти їх оптичні властивості, встановити найбільш характерні особливості хімічних зв'язків між атомами металу і напівпровідника, структури фотолегованих шарів ХСН.

Наукова новизна.

1. Досліджені спектральні залежності оптичних постійних ϵ_1 і ϵ_2 фотолегованих сріблом шарів As_2S_3 , As_2Se_3 , $GeSe_2$, GeS_2 в області міжзонних електронних переходів.

2. Виконаний аналіз змін густини електронних станів у вершині

валентної зони As_2S_3 і $GeSe_2$ при фотолегуванні сріблом. Розраховані густина електронних станів у вершині валентної зони, ефективне число електронів для однієї формульної одиниці скла, ефективна діелектрична проникність нелегованих та фотолегованих сріблом шарів As_2S_3 , $GeSe_2$.

3. Проведено систематичне дослідження спектрів інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіяння світла фотолегованих сріблом та міддю халькогенідних напівпровідників різного складу (As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 , $GeSe_2$).

4. Вперше розрахована густина фононних станів фотолегованих шарів складу $As_2S_3Ag_{2,4}$, $GeS_2Ag_{0,5}$, $GeSe_2Ag_{0,75}$. Одержані спектральні залежності співставлені із спектрами густини фононних станів відповідних нелегованих напівпровідників.

Практична цінність результатів досліджень.

Визначені оптичні константи нелегованих та фотолегованих шарів халькогенідних напівпровідників різного складу в широкому спектральному інтервалі. Одержані спектральні залежності можуть бути використані для оптимізації технологічних процесів запису інформації, літографії на світлочутливих системах напівпровідник-метал.

На вахист виносяться такі положення:

1) фотолегування сріблом ХСН приводить до збільшення густини електронних станів у вершині валентної зони цих напівпровідників. Таке збільшення проявляється у зростанні абсолютних значень ϵ_2 в області краю поглинання та міжзонних переходів, зменшенні ширини забороненої зони і зміні параметрів одноосциляторної моделі, збільшенні ефективного числа електронів і ефективною діелектричної проникності;

2) атоми металу зв'язуються з матрицею напівпровідника за допомогою координаційних і нормальних ковалентних зв'язків метал-халькоген. Цим зв'язкам відповідають слабкі смуги в низькочастотній області спектрів ІЧ поглинання та КРС. Формування цих зв'язків є також відповідальним за певний перерозподіл в густині фононних станів фотолегованих шарів по відношенню до нелегованих;

3) основна частина зв'язків напівпровідникової матриці в процесі фотолегування залишається непошкодженою, що підтверджується приблизною рівністю інтегральної інтенсивності основних смуг

спектрів ІЧ поглинання, КРС та густини фононних станів фотолегованих та відповідних нелегованих шарів;

4) фотолегування ХСН сріблом та міддю приводить до подібних змін в коливних спектрах халькогенідів, що свідчить про однакову природу хімічних зв'язків цих металів з напівпровідниковою матрицею.

Апробація роботи.

Результати роботи були представлені на II Всесоюзній конференції з фізики скловидних твердих тіл (Рига, 1991), III Всесоюзній нараді "Використання ХСН в оптоелектроніці" (Кишинів, 1991), конференціях міжнародного товариства оптичної техніки (SPIE) в м. Сан-Дієго (США) 1993 р., в м. Києві 1993 р.

Публікації.

Основні результати дисертації опубліковані в 9 роботах, перелік яких наведено в кінці автореферату.

Всі статті написані в співавторстві. Особистий внесок автора в ці роботи полягає у вдосконаленні методики дослідження оптичних констант тонких плівок, проведенні вимірювань спектрів відбивання та пропускання, розрахунку спектральних залежностей оптичних констант.

Дисертант виконав обробку, інтерпретацію та узагальнення одержаних результатів. Дослідження проводились пошукачем самостійно під керівництвом доктора фіз.-мат. наук Індутного І.В.

Структура та об'єм дисертації.

Дисертація складається із вступу, п'яти глав і підсумків. В роботі 127 сторінок машинописного тексту, 35 малюнків, 2 таблиці і список літератури із 133 назв.

Основний зміст роботи.

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета роботи. Далі елементарні уявлення про явище фотолегуван-

ня, визначена практична цінність дослідження оптичних властивостей фотолегованих шарів ХСН. Висладення стислий зміст п'яти глав роботи, приведені положення, що виносяться на захист.

У першій главі проаналізована література, що стосується дослідження оптичних властивостей фотолегованих шарів і явища фотолегування в світлочутливих структурах напівпровідник-метал. Показано, що експериментальні роботи, в яких розглядається явище фотолегування, можна умовно розділити на дві групи. До першої групи можна віднести роботи, в яких вивчається безпосередньо сам процес фотолегування і його феноменологічні характеристики - світлочутливість, концентраційний профіль металу у напівпровіднику, кінетика вичерпання металу і рух фронту дифузії, дослідження електрорушійних сил, які генеруються при освітленні світлочутливих структур напівпровідник-метал, встановлення області поглинання активничного світла і т. д. Друга група робіт зв'язана з вивченням фотолегованих шарів як продукта фотолегування в світлочутливій структурі напівпровідник-метал. Властивості і структура проміжних фотолегованих шарів відіграють значну роль для протікання процесу фотолегування, проте вони ще недостатньо вивчені.

Загальновідомою оптичною властивістю фотолегованих шарів є зсув краю поглинання такого шару у бік менших енергій відносно до краю поглинання нелегованого шару. Однак ця властивість не була ще обгрунтовано пояснена, оскільки детальний аналіз спектральної залежності оптичних констант в області поглинання напівпровідникової матриці і модифікації густини електронних станів у верхній валентної зони не виконувався.

Традиційними оптичними методами дослідження структури напівпровідників є спектроскопія інфрачервоного поглинання і комбінаційного розсіяння світла. Проте за допомогою цих методів досліджувалось тільки скло складу As-S-Ag. Суттєвим недоліком цих досліджень є те, що однорідність розподілу срібла по товщині напівпровідника не контролювалась. Спектри ІЧ поглинання були вивчені для шарів As_2S_3 , які наносились методом центрифуги [1], хоча звичайно при дослідженні фотолегування використовується метод вакуумного напилення плівок. Інтерпретація, яка була запропонована авторами робіт [2,3] при дослідженні спектрів КРС, не зовсім узгоджується з висновками, які були зроблені при дослідженні спектрів ІЧ поглинання. Так, автори роботи [1] відзначили, що в спектрах ІЧ погли-

нання фотолегованих шарів не реєструються ніякі смуги Ag_2S , наявність якого передбачалась при дослідженні спектрів КРС. Тобто можна зробити висновок, що, не зважаючи на значну кількість робіт по вивченню явища фотолегування, систематичні дослідження оптичних властивостей фотолегованих шарів ХСН не виконувались. Таким дослідженням присвячені наступні розділи роботи.

Друга глава має методичний характер. У ній описуються методики виготовлення та контролю однорідності зразків, методики оптичних досліджень. Значна увага приділялась досягненню однорідного розподілу концентрації легуючого металу по товщині напівпровідника. Контроль однорідності зразків здійснювався за допомогою трьох методик - багатокутової еліпсометрії, залежності швидкості травлення шару фотолегованого напівпровідника в розчині луку від концентрації легуючого металу, вимірювання спектрів відбивання і пропускання системи плівка-підкладка з боку плівки і прозорої підкладки.

Основна частина другої глави присвячена методу розрахунку оптичних констант ϵ_1 і ϵ_2 тонкої напівпровідникової плівки, яка знаходиться на підкладці за даними відбивання R і пропускання T системи плівка-підкладка, тобто так званому R, T методу визначення оптичних постійних. Цей метод є актуальним у зв'язку з тим, що він відносно просто реалізується експериментально і дає можливість визначати оптичні константи тонких плівок в широкому спектральному інтервалі. Головна проблема цього методу зв'язана із багатозначністю рішень. При деяких відношеннях d/λ - товщини напівпровідникової плівки до довжини світлових променів одним і тим же експериментально виміряним параметрам R і T в результаті розрахунку може відповідати не одна, а декілька пар значень оптичних констант. Тому в даній роботі для зменшення багатозначності рішень при розрахунку оптичних констант у програмі використовувались спеціально оформовані функції типу $(I^{\pm}R)/T$. Також за допомогою чисельного моделювання вивчався вплив експериментальних похибок на точність розрахунку оптичних констант, їх багатозначність, залежність програмного типу коренів від відношення d/λ .

У третій главі наведені результати дослідження оптичних констант нелегованих та фотолегованих шарів ХСН в області міжзонного електронного поглинання. В спектральному інтервалі 1.03 - 6.2 еВ досліджувались спектри ϵ_1 і ϵ_2 шарів As_2S_3 , $As_2S_3Ag_{2.4}$, As_2Se_3 .

$\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_{1.25}$, GeS_2 , $\text{GeS}_2\text{Ag}_{0.53}$, GeSe_2 , $\text{GeSe}_2\text{Ag}_{0.75}$. Для системи $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ також досліджувалась залежність ширини забороненої зони фотолегованого напівпровідника від вмісту легуючого металу.

Дослідження спектральний інтервал включав область прозорості, краю поглинання і область міжзонних електронних переходів для цих напівпровідників. Обробка спектральних залежностей виконувалась окремо для цих трьох ділянок спектрального інтервалу. В області прозорості по спектру $\epsilon_1(\hbar\omega)$ визначались параметри E_0 і E_d одноосциляторної моделі. На основі спектральної залежності коефіцієнта поглинання в області краю визначалось значення ширини забороненої зони, найбільш детальна обробка оптичних постійних виконувалась в області міжзонного поглинання. Було встановлено, що внаслідок фотолегування ширина забороненої зони напівпровідника зменшується, також зменшується параметр одноосциляторної моделі E_0 , що характеризує резонансне положення осцилятора, тобто його ефективне положення зміщується у бік менших енергій. Характерним наслідком фотолегування є те, що абсолютні значення ϵ_2 зростають у всьому спектральному інтервалі так, що спектральна залежність $\epsilon_2(\hbar\omega)$ фотолегованого шару перекидає цю залежність для нелегованого шару. Одержані експериментальні результати свідчать про збільшення густини електронних станів у вершині валентної зони халькогенідних напівпровідників при фотолегуванні їх сріблом.

Цей висновок підтверджується безпосередньо розрахунком густини електронних станів у вершині валентної зони нелегованих та фотолегованих сріблом шарів As_2S_3 і GeSe_2 , ефективного числа електронів і ефективної діелектричної проникності. Розрахунок густини електронних станів виконувався на основі методики, яка застосовувалась для розрахунку густини електронних станів валентної зони аморфного германію [4]. Застосовність такого підходу до тонких шарів As_2S_3 була показана на основі експериментального дослідження спектральної залежності коефіцієнта поглинання і теоретичного розрахунку цієї спектральної залежності [5]. Результати цих розрахунків свідчать про те, що внаслідок фотолегування електронні стани зсуваються ближче до вершини валентної зони, їх кількість у цій області в цілому зростає. Аналогічний результат дає зіставлення значення ефективного числа електронів $n_{\text{еф}}$, розрахованого на одну формульну одиницю нелегованого і фотолегованого напівпровідника в кінці досліджуваного спектрального інтервалу:

$$n_{\text{еф}} = \frac{m}{2\pi^2 n^2 N e^2} \int_0^{h\nu} \epsilon_2(\epsilon) d\epsilon, \quad (1)$$

де m , e - маса і заряд електрона, N - концентрація формульних одиниць. Розраховане таким чином ефективне число електронів визначає кількість валентних електронів однієї формульної одиниці скла, які в даному спектральному інтервалі збуджуються квантами світла з енергією $h\nu$ [6]. Для формульної одиниці нелегованого скла As_2S_3 в кінці досліджуваного спектрального інтервалу при $h\nu=6.2$ еВ ефективне число електронів $n_{\text{еф}}=4.95$, тоді як для формульної одиниці фотолегованого скла $As_2S_3Ag_{2.4}$ при $h\nu=6.2$ еВ $n_{\text{еф}}=10$. Аналогічно для $GeSe_2$ при $h\nu=6.2$ еВ $n_{\text{еф}}=4.41$, а для $GeSe_2Ag_{0.75}$ при $h\nu=6.2$ еВ $n_{\text{еф}}=6.97$. Тобто цей параметр дає оцінку збільшення густини електронних станів, які розташовані в верхній валентної зони і беруть участь у міжзонних оптичних переходах при дії на напівпровідник квантів світла з енергією $h\nu$.

Одержані експериментальні результати можуть бути пояснені на основі загальних теоретичних уявлень про те, як атоми металу зв'язуються з матрицею халькогенідного скловидного напівпровідника. Такі уявлення, підтверджені результатами експериментів, були розроблені в роботах М.Кастнера [7]. Відповідно до його теорії метал валентністю ν , введення у вигляді домішки в розплав халькогенідного скла, формує ν нормальних ковалентних зв'язки і декілька (звичайно $4-\nu$) координаційних зв'язків. При цьому він є 4-координуваним. Для утворення нормальних ковалентних зв'язків (цей термін вживається як умовний, оскільки такі зв'язки можуть мати значну долю іонної складової) використовуються валентні електрони атомів металу і електрони обірваних зв'язків атомів халькогенів. Тобто такі зв'язки утворюються в місцях дефектів халькогенідного скла. Координаційні зв'язки метал-халькоген формуються за рахунок переходу неподілених пар електронів атомів халькогенів на вакантні орбітали атомів металу. При 4-кратній координації атомні орбітали металу, що відповідають нормальним і координаційним зв'язкам, є sp^3 гібридизованими. Внаслідок великої різниці в електронегативностях атомів металу і халькогену в розплаві халькогенідного скла можлива дисоціація нормального ковалентного зв'язку метал-халькоген з утворенням C_1^- центру і наступним заміщенням цього зв'яз-

ку координаційним. Таким чином утворюється дещо інший тип центру, в якому метал зв'язується з матрицею ХСН у вигляді зарядженого іона за допомогою 4-координаційних зв'язків. Між двома типами центрів відповідно до уявлень М.Кастнера встановлюється хімічна рівновага, так що їх концентрації регулюються законом діючих мас і ентропійним фактором. У даній роботі при інтерпретації експериментальних результатів приймалось до уваги, що такі теоретичні уявлення щодо явища фотолегуння можуть бути застосовані лише загалом, оскільки фотолегуння є низькотемпературним процесом на відміну від легуння в розплаві ХСН. При фотолегунні атоми металу впроваджуються в матрицю напівпровідника, яка є вже повністю сформованою. Для фотолегуння характерні концентрації легуючого металу, які значно (в середньому на порядок) перевищують вміст металу в розплаві ХСН, якія розглядався М.Кастнером.

Відносно одержаних експериментальних результатів можна відмітити, що формування координаційних зв'язків метал-халькоген за рахунок неподілених пар електронів атомів халькогену, стани яких формують верхню валентної зони ХСН, буде приводити до збудження цих станів, тобто перерозподілу густини електронних станів у верхині валентної зони. Внаслідок sp^3 гібридизації орбіталей нормальних ковалентних і координаційних зв'язків метал-халькоген до станів неподілених пар електронів будуть додаватись стани нормальних ковалентних зв'язків, що є частково відповідальним за збільшення густини електронних станів у верхині валентної зони ХСН. При високих концентраціях легуючого металу за це також може бути відповідальним гібридизація станів p^2 і s^2 неподілених електронних пар халькогенів [8].

У четвертій главі розглядаються результати дослідження спектрів інфрачервоного поглинання і комбінаційного розсіяння світла нелегованих і фотолегованих шарів ХСН. Оптична активність мод халькогенідних скловидних напівпровідників взагалі пояснюється на основі молекулярної моделі [9]. В цій моделі було показано, що значення силової постійної, яка визначає силу зв'язку структурних одиниць халькогенідного скла між собою, є набагато меншим від внутрішньомолекулярних силових постійних. Тому особливості коливних спектрів ХСН можуть бути в основному пояснені коливаннями умовно виділених структурних одиниць скла - AsX_3 ($X=S$,

Se) пірамідальних молекулярних одиниць для халькогенідів мш'яку і CeX_4 (X=S, Se) тетраедрів для халькогенідів германію.

Інтерпретація спектрів ІЧ поглинання і КРС фотолегованих сріблом і міддю шарів ХСН виконана на основі їх зіставлення із відповідними спектрами нелегованих шарів. При цьому приймались до уваги такі експериментально встановлені нами закономірності, характерні для колибних спектрів фотолегованих шарів:

1) Інтегральні інтенсивності основних смуг спектрів ІЧ поглинання і КРС фотолегованих шарів та відповідних нелегованих є приблизно рівними. Незначне зменшення інтенсивності спектрів (близько 10%) спостерігається при фотолегуванні халькогенідів германію. Якщо врахувати високу концентрацію атомів металу в фотолегованому шарі, то це означає, що основна маса атомів металу зв'язується з ХСН, не руйнуючи зв'язків напівпровідникової матриці. Більш детально цей висновок обгрунтований на основі зіставлення розрахованої густини фононних станів фотолегованих металами і нелегованих шарів ХСН. Для спектральної залежності коефіцієнта поглинання халькогенідних стекол в інфрачервоній області є справедливим вираз [10]

$$\omega_2(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{4\pi N e^2}{M} I(\omega) g(\omega), \quad (2)$$

де $I(\omega)$ - сила осцилятора, яка враховує частотну залежність матричних елементів, N - густина осциляторів, M - маса осцилятора, $g(\omega)$ - однофононна густина станів. Інтегральні інтенсивності основних смуг спектральних залежностей $\omega_2(\omega)$ пропорційні кількості структурних одиниць скла в одиниці об'єму. Оскільки ці інтенсивності для нелегованих і фотолегованих шарів є приблизно рівними, то це означає, що основна маса структурних одиниць скла при фотолегуванні залишається непошкодженою:

2) внаслідок фотолегування ХСН до високих концентрацій металу відбувається перерозподіл густини фононних станів напівпровідника по шкалі частот (як правило, у височастотну область). Такий перерозподіл спостерігається, наприклад, при фотолегуванні As_2S_3 сріблом до 32 ат. % у зміщенні мінімуму спектра ІЧ пропускання від 310 см^{-1} до 340 см^{-1} і максимуму спектра КРС від 344 см^{-1} до 370 см^{-1} . При фотолегуванні As_2S_3 міддю до 20 ат. % мінімум спектра ІЧ пропускання не зсувається, але в області близько 340 см^{-1} від основної смуги спектра відщеплюється додаткова слабка смуга. Внаслі-

док фотолегвання GeS_2 сріблом до концентрації 16 ат.%. високочастотне крило основної смуги спектра ІЧ пропускання 370 см^{-1} помітно посилюється;

3) в низькочастотній області спектру ІЧ пропускання і КРС халькогенідних стекол, фотолегованих металами до високих концентрацій, з'являються слабкі широкі смуги, які не спостерігались у спектрах нелегованих шарів ХСН. Наприклад, у спектрі ІЧ пропускання фотолегованого сріблом до 32 ат. % шару As_2S_3 і до 16 ат. % шару GeS_2 реєструється слабка широка смуга з мінімумом в області 220 см^{-1} . Ці смуги обумовлені утворенням зв'язків між атомами металу і матрицею ХСН.

Одержані експериментальні результати добре узгоджуються з ідеєю формування координаційних зв'язків метал-халькоген. Неподілені пари електронів атомів халькогену не беруть безпосередньої участі в утворенні хімічних зв'язків структурних одиниць халькогенідних стекол. Тому формування за допомогою цих неподілених пар координаційних зв'язків дає можливість іонам металу зв'язуватись з матрицею ХСН, не руйнуючи в ній зв'язків. Ці зв'язки є слабшими від зв'язків напівпровідникової матриці, тому в коливних спектрах фотолегованих шарів зберігаються основні риси, характерні для відповідних нелегованих ХСН. Утворення координаційних зв'язків метал-халькоген означає певний перерозподіл густини заряду неподіленої електронної пари від атома халькогену до атома металу, внаслідок чого ефективна електронегативність халькогену зростає. В молекулярній моделі було показано, що внутрішньомолекулярна валентна силова постійна k_T структурних одиниць для основних представників ХСН може бути розрахована на основі правила В.Горді [9]

$$k_T = aN \left[\frac{\chi_{\text{As}} \chi_{\text{X}}}{d^2} \right]^{3/4} + b, \quad (3)$$

де χ_{As} , χ_{X} - електронегативності відповідних елементів, а і b - емпіричні постійні, d - довжина зв'язку, N - порядок зв'язку. Відповідно до правила В.Горді внаслідок такого перерозподілу значення k_T зростає, що проявляється в коливних спектрах у зміщенні густини фононних станів у бік високих частот. Необхідно відмітити, що збільшення значення силової постійної k_T є наслідком підвищення іонності певних зв'язків напівпровідникової матриці при формуванні

координаційних зв'язків метал-халькоген. Таке підвищення іонності компенсує віддалення від атома халькогену неподіленої пари електронів. Більш детально цей висновок був обґрунтований на основі розрахунку зміни значення ефективного заряду Борна для As_2S_3 внаслідок його фотолегування Ag до концентрації 32 ат. %.

Координаційним і нормальним ковалентним зв'язкам метал-халькоген відповідають слабкі широкі смуги в низькочастотній області спектрів. Оскільки концентрація дефектів у шарі ХСН є значно нижчою від концентрації металу в фотолегуваному шарі, то для утворення хімічних зв'язків атомами металу з матрицею халькогенідного скла переважну роль відіграють координаційні зв'язки. На основі припущення про формування координаційних зв'язків метал-халькоген одержані експериментальні результати можуть бути пояснені не тільки на основі формалізму силових постійних, а і за допомогою теоретико-групового аналізу. Так, за рахунок формування координаційних зв'язків S-Cu при фотолегуванні скловидного As_2S_3 міжю симетрія AsS_3 молекулярних структурних одиниць знижується від C_{3v} до C_s , внаслідок чого основна смуга спектра ІЧ пропускання, що відповідає двічі виродженому коливанню типу $\nu_3(E)$, розщеплюється на складові. Зсув основної смуги спектра ІЧ пропускання As_2S_3 в область високих частот при фотолегуванні сріблом також можна розглядати як наслідок зняття виродження, при якому відбувається накладання двох смуг. Внаслідок того, що одна з цих двох смуг розташована у високочастотній області по відношенню до основної, їх перекриття спостерігається у вигляді зсуву спільної смуги у бік високих частот.

У п'ятій главі наведені приклади практичного застосування одержаних значень оптичних констант нелегованих і фотолегованих шарів ХСН. Використовуючи рівняння феноменологічної теорії оптики тонких плівок, виконано розрахунок зміни відбивання світлочутливої системи напівпровідник-метал і розподілу інтенсивності поглинутого світла в цій системі по мірі збільшення товщини фотолегованого шару під час її експонування. Показано, як, використовуючи значення оптичних констант, можна оптимізувати деякі процеси літографії з використанням неорганічних резистів на основі ХСН.

ВИСНОВКИ.

Узагальнюючи результати проведених досліджень, можна відмітити основні, найбільш характерні оптичні властивості фотолегованих металами шарів ХСН і зробити висновки:

1) внаслідок фотолегування ХСН металами в області міжзонних електронних переходів абсолютні значення ϵ_2 зростають. Спостерігається зсув краю поглинання, із збільшенням вмісту металу в фотолегованому шарі ХСН значення ширини забороненої зони зменшується у всьому інтервалі концентрація, які можуть існувати в фотолегованих структурах. В спектральній залежності $\epsilon_2(\omega)$ халькогенідів германію в області 1.03 - 6.2 eВ відбувається згладжування максимумів, які відповідають переходам із станів p^2 неподілених електронних пар халькогенів і зв'язків германій-халькоген валентної зони в зону провідності;

2) дисперсія показника заломлення в області прозорості як нелегованих, так і фотолегованих шарів добре описується одноосциляторною моделлю. Внаслідок фотолегування відбуваються суттєві зміни в параметрах одноосциляторної моделі (зокрема, зсув положення осцилятора та збільшення сили осцилятора);

3) розрахунки ефективного числа електронів, ефективно діелектричної проникності та безпосередньо густини електронних станів у вершині валентної зони нелегованих та фотолегованих сріблом шарів As_2S_3 та $GeSe_2$ показують, що в результаті фотолегування густина електронних станів у вершині валентної зони ХСН збільшується. Таке збільшення відбувається в результаті формування хімічних зв'язків між атомами металу і напівпровідника;

4) частоти коливань структурних елементів нелегованих та фотолегованих металами ХСН лежать в далекій інфрачервоній області спектра 400-100 cm^{-1} . Характерним наслідком фотолегування є зміщення частотного положення основних смуг спектрів КРС, ІЧ поглинання та густини фононних станів;

5) інтегральні інтенсивності основних смуг густини фононних станів фотолегованих металами і нелегованих шарів ХСН є приблизно рівними. Якщо врахувати високу концентрацію атомів металу в фотолегованому шарі напівпровідника, то це означає, що основна маса атомів металу зв'язується з напівпровідниковою матрицею, не пошкоджуючи в ній зв'язків;

6) у спектрах ІЧ поглинання та КРС фотолегованих шарів ХСН в низькочастотній області реєструються слабкі смуги, які відповідають коливним збудженням зв'язків атомів металу з матрицею напівпровідника;

7) атоми металу зв'язуються з матрицею ХСН за допомогою координаційних і нормальних ковалентних зв'язків метал-халькоген. У формуванні координаційних зв'язків значну роль відіграє іон-дипольна взаємодія. Локальні конфігурації хімічних зв'язків металу з матрицею ХСН в місцях локалізації дефектів (обірганих зв'язків матриці халькогенідного напівпровідника) і в бездефектній частині цієї матриці відповідають два типи центрів;

8) у фотолегованих шарах ХСН природа хімічних зв'язків срібла та міді з матрицею напівпровідника є однаковою;

9) залежність інтенсивності поглинутої світлової енергії в структурі $\text{GeSe}_2\text{-Ag}$ від товщини різко змінюється з появою і збільшенням товщини проміжного фотолегованого шару. На початковому етапі в структурі нелегований напівпровідник-метал ця залежність визначається стоячою хвилею інтенсивності поглинутої світлової енергії так, що положення її максимумів і мінімумів по відношенню до границі між напівпровідником і металом залишається незмінним для різних товщин напівпровідникового шару. Внаслідок розповсюдження фотолегованого шару розподіл інтенсивності змінюється таким чином, що енергія поглинутого світла в середньому рівномірно розподіляється по товщині напівпровідника.

Цитована література.

1. Hajto E., Ewen P.J.S., Hill P.G., Owen A.E. Spectroscopic investigation of spin-deposited As-S amorphous films//Phys. Stat. Sol. (a).-1989.-Vol.114.-P.587-597.

2. Firth A.P., Ewen P.S., Owen A.E. Structural change in amorphous arsenic sulfide films on photodoping with silver studied by Raman spectroscopy//Struct. Non-Cryst. Mater. Proc. 2-nd Intern. Conf., Cambridge, London, New-York, 1982.-P.286-293.

3. Owen A.E., Firth A.P., Ewen P.J.C. Photoinduced structural and physico-chemical changes in amorphous chalcogenide semiconductors//Phil. Mag. B.-1985.-Vol.52, N^o3.-P.347-362.

4. Paul W., Connel G.N., Temkin R.J. Amorphous germanium. A model for the structural and optical properties//Advan. in Phys.-1973.-Vol.22, N⁰5.-P.531-520.

5. Hoshi H., Suzuki Y.M., Hirai M. UV absorbing shape between 3.5 and 5.6 eV in very thin α -As₂S₃ films at 80 K//J. of Non-Cryst. Solids.-1987.-Vol.95&96.-P.749-756.

6. Philipp H.R., Ehrenreich H. Optical properties of semiconductors//Phys. Rev.-1962.-Vol.129.-P.1550-1560.

7. Kastner M. Prediction on the influence of additives on density of valence-alternation centers in lone-pair semiconductors//Phil. Mag. B.-1978.-Vol.37, N⁰1.-P.127-123.

8. Inoue K, Koichi I., Kawamoto K., Electronic structures of GeSe₂ in crystalline, amorphous and Ag-photodoped amorphous phases studied by photoemission and optical spectra//Phys. Rev. B.-1987.-Vol.35, N⁰14.-P.7496-7504.

9. Lucovsky G. Optic modes in amorphous As₂S₃ and As₂Se₃//Phys Rev. B.-1972.-Vol.6, N⁰4.-P.1480-1489.

10. Connell G.A.N., Lucovsky G. Structural models for amorphous semiconductors and insulators//J. of Non-Cryst. Solids.-1978.-Vol. 31, N⁰1, 2.-P.123-155.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Индутный И.З., Сопинский Н.В., Стецун А.И. Оптические исследования слоев PbI₂, фотолегированных медью//Укр. физ. журн.-1990.-Т.35, N⁰2.-С.1791-1796.

2. Индутный И.З., Стецун А.И. Спектры междузонных оптических переходов слоев As₂S₃ фотолегированных серебром//Оптика и спектроскопия.-1991.-Т.71, вып 1.-С.83-87.

3. Электрические и оптические свойства тонких слоев As₂S₃, фотолегированных серебром/Данько В.А., Индутный И.З., Кудрявцев А.А., Минько В.И., Стецун А.И.//Укр. физ. журн.-1991.-Т.36, N⁰ 6.-С.937-943.

4. Спектральные характеристики светочувствительности тонкопленочной структуры ХСП-Ag/Данько В.А., Индутный И.З., Кудрявцев А.А., Минько В.И., Стецун А.И.//Фунд. основы оптич. памяти и среды.-1991.-Вып.22.-С. 26-31.

5. Индутный И.З., Стецун А.И. Междузонные оптические перехо-

ды и плотность электронных состояний в валентной зоне фотолегированного серебром As_2S_3 //Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физике стеклообразных твердых тел, Рига, 1991.-С.129.

6. Запись голограммных оптических элементов на слоях As-S-Se/Индутный И.З., Романенко П.Ф., Стронский А.В., Робур И.И., Стецун А.И.//Тез. докл. III Всесоюз. совещ. "Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников в оптоэлектронике". Кишинев.-1991.-С. 77-78.

7. Оптические свойства фотолегированных серебром слоев GeS_2 /Индутный И.З., Стецун А.И., Зименко В.Г., Кравец В.Г.//Оптика и спектроскопия.-1993.-Т.75, вып.6.-С.1262-1267.

8. Влияние фотолегирования сплосом на ИЧ та КР спектры аморфных шаров As_2S_3 /Индутный И.З., Стецун А.И., Кравец В.Г., Нечипорук Б.Д.// Укр. фіз. журн.-1993.-Т.38, №3.-С. 377-381.

9. Formation of optical disks direction path and optical master disks with the help of inorganic resists/Kostioukevich S.A., Schepeljavi P.E., Indutnyi I.Z., Stronski A.V., Stetsun A.I.//Proc. SPIE.-1993.-Vol.2026.-P.575-579.

Підп. до друку 07.06.94. Формат 60×84/16. Папір друк. №2. Офс. друк.
Ум. друк. арк. 0,93. Ум. фарбо-відб. 1,05. Обл.-вид. арк. 1,0. Тираж 100
прим. Зам. 655.

Редакційно-видавничий відділ з поліграфічною дільницею
Інституту кібернетики імені В. М. Глушкова АН України
252650 Київ МСД 22, проспект Академіка Глушкова 40

ЛІТІЙ ім. В. Стефаніка
АН України

458582

AB 30.643

AB 30.643