

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І. ФРАНКА

На правах рукопису

УДК 535.312;535.346

621.315.592

**КОСОБУЦЬКИЙ
ПЕТРО СИДОРОВИЧ**

**ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РАДІАЦІЙНОЇ МОДИФІКАЦІЇ
ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШИРОКОЗОННИХ
МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ**

Спеціальність 01.04.10

Фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора фізико-математичних наук

Л Ь В І В 1996

АВ 33.300

На правах рукопису

Робота виконана в Інституті фізики Національної академії наук України та державному університеті «Львівська політехніка»

Науковий консультант: -академік НАН України, професор Бродин Михайло Семенович

Офіційні опоненти: -член-кореспондент НАН України ЛИТОВЧЕНКО Володимир Григорович, зав. відділом Інституту фізики напівпровідників НАН України

-доктор фізико-математичних наук, професор САВИЦЬКИЙ Володимир Григорович, директор Інституту прикладної фізики

-доктор фізико-математичних наук, зав. лабор. Інституту фізики НАН України БЛОНСЬКИЙ Іван Васильович

Провідна організація -Чернівецький державний університет ім. Ю. Федьковича

Захист відбудеться «11» 09 1996 р. о 15 год. на засіданні спеціалізованої ради по захисту дисертацій на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук (Д.04.04.08) при університеті, 290005, м. Львів, вул. Драгоманова, 50.

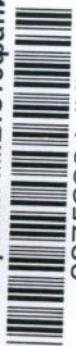
З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського держуніверситету (вул. Драгоманова, 50).

Автореферат розісланий «15» 07 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої д.ф.-м.н., проф.



ЛННБ України ім. В. Стефаника



00752204 (K)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Фізичні дослідження радіаційних процесів у матеріалах радіоелектроніки, оптоелектроніки та мікроелектроніки є провідним напрямом сучасних критичних технологій. Вони інтенсивно проводяться в усіх розвинутих країнах. Практичне застосування цих явищ, серед яких особливо виділяється «радіаційна модифікація», тобто керована зміна фізичних властивостей, розвивається надзвичайно швидко, про що свідчить зростаюча кількість робіт з даної проблеми.

Особливу увагу в цьому плані привертають широкозонні напівпровідникові (н/п) сполуки A_2B_6 , з їх унікальним поєднанням оптичних, акусто-, фото-, сцинтиляційних і сегнетоелектричних властивостей, та акустоелектронні і акустооптичні діелектричні кристали, котрі є основними матеріалами, в тому числі в комбінації з н/п, для виготовлення пристроїв функціональної мікроелектроніки обробки сигналів і керування параметрами лазерних променів. Використання даних матеріалів у «важких» умовах (іонізуюче поле реакторів та космосу, лазерна радіація і т.п.) вимагає виконання комплексу досліджень їх радіаційної стійкості.

Установлено, що зміна параметрів електронних матеріалів під дією зовнішньої радіації має не лише негативні, а й позитивні сторони. Це пов'язано з тим, що проникаюча радіація здатна не лише створювати нові дефекти кристалічної ґратки, але й «заліковувати» вже існуючі, генетичні. Тому сучасне електронне матеріалознавство, крім традиційного вдосконалення класичних технологій синтезу матеріалів, веде пошук нових фізичних підходів, зв'язаних зокрема з використанням радіаційних методів.

Чільне місце в реалізації даної проблеми посідають широкозонні н/п-селеніду цинку ($ZnSe$), та п'єзоелектрики - ніобат (танталат) літію і парателурит. На основі $ZnSe$ розроблені лазерні екрани синього

діапазону, в яких лазерна генерація збуджується зовнішньою радіацією. На основі ZnSe вже створені перші лазерні екрани на квантоворозмірних структурах. Селенід цинку фактично займає одне з провідних місць серед широкозонних н/п для виготовлення елементів лазерної оптики високих потужностей інфрачервоного (ІЧ) діапазону, а також дозиметричних давачів. Використання змішаних систем $Zn_xCd_{1-x}SeS$ на основі ZnSe дає змогу збуджувати лазерну генерацію практично у всьому видимому діапазоні частот.

Останнім часом значну увагу привертають гетероструктури принципово нового класу - типу A_2B_6- , A_3B_5 -IYG, котрі дають змогу реалізувати мікроелектронні пристрої обробки високочастотних сигналів на принципово нових фізичних засадах - взаємодії електронної плазми напівпровідника з магнітностатичними хвилями (МСХ) у ферит-гранаті. Цікавою особливістю даних гетеросистем є те, що різниця між значеннями параметрів кристалічних ґраток приблизно кратна двом. В літературі такі фізичні об'єкти практично не досліджувалися.

Монокристали $LiNb(Ta)O_3$ і TeO_2 - одні з найбільш перспективних матеріалів опто- та акустоелектроніки і акустооптики. Виявлене останнім часом явище фоторефракції (зміна показника заломлення під дією світла) висунуло, наприклад, монокристали $LiNbO_3$ в число найбільш перспективних матеріалів для запису оптичної інформації. Тому актуальним залишається питання дослідження впливу радіації на спектроскопію каналів рекомбінації, а ефективним методом дослідження даних процесів є резонансна випромінювальна спектроскопія.

Відомо, що акт поглинання і випромінювання кванта світла кристалом завжди відбувається з участю поверхні. В області екситонних збуджень, внаслідок значного поглинання світла, ці процеси протікають переважно в області приповерхневого шару. Тому

ефективним методом дослідження фізичних процесів радіаційної модифікації поверхні прямозонних н/п є амплітудно-фазова спектроскопія резонансного відбивання світла.

Інформативним методом дослідження взаємодії когерентного випромінювання з кристалами є комбінаційне розсіювання (КР). Вдале поєднання спектральних характеристик випромінювання He-Cd лазера ($\lambda = 4416 \text{ \AA}$) з зонними параметрами ZnSe дає можливість вивчити характер впливу електронно-діркової взаємодії на динаміку формування спектрів розсіювання при збудженні носіїв як в поляритонну зону, так і в зону провідності в об'єктах з різним ступенем дефектності кристалічної ґратки. Далеко від краю власного поглинання процес розсіювання визначається фазовими співвідношеннями між нормальними хвилями в кристалі. Для даного класу досліджень широкозонні н/п сполуки не придатні, оскільки для них характерна блочність структури. Тому ми зупинилися на кристалах $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$ і TeO_2 , технологія росту яких добре відпрацьована.

Щоб здійснити радіаційні перетворення на різних віддалях від поверхні, як джерела опромінення доцільно використовувати низько енергетичні іони, котрі дають змогу генерувати дефекти практично на ділянці безекситонного («мертвого») шару; високоенергетичні електрони, котрі дозволяють значно збільшити товщину радіаційних пошкоджень, а також когерентне ІЧ випромінювання, що фактично діє на весь об'єм кристалу.

Таким чином, актуальність розглянутої вище проблеми і зумовила формування такої мети дисертаційної роботи:

Встановлення фізичних механізмів радіаційної модифікації оптичних властивостей широкозонних матеріалів електронної техніки.

Досягнення поставленої мети вимагало таких основних напрямків роботи.

1. Дослідити характер формування каналів випромінювальної рекомбінації в об'ємних монокристалах селеніду цинку в області фундаментального краю і вплив на ці процеси зовнішніх радіаційного і лазерного опроміненнь.

2. Дослідити вплив радіаційної модифікації стану поверхні об'ємних кристалів селеніду цинку на характер еволюції амплітудно-фазових спектрів резонансного відбивання світла.

3. Дослідити особливості процесів епітаксії селеніду цинку на поверхні монокристалів гадоліній-галієвого і залізо-інтриєвого гранатів (GGG, IYG) і визначити основні механізми радіаційної модифікації оптичних властивостей епітаксійних шарів.

4. Дослідити вплив кулонівської взаємодії між носіями (ZnSe) і фазових співвідношень між нормальними хвилями ($\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$, TeO_2) на характер формування спектрів розсіяння когерентного випромінювання в кристалах.

Наукова новизна. Розвинутий новий підхід у встановленні кореляції між характером радіаційної дії і динамікою змін фізичних властивостей матеріалів електронної техніки. При цьому:

1. Розроблена загальна концепція формування амплітудно-фазових спектрів відбиття світла широкозонними напівпровідниковими кристалами при наявності на поверхні радіаційно модифікованих шарів;

- вперше теоретично обґрунтовано умови локалізації мінімуму контуру резонансного відбиття світла;

- встановлений діапазон граничних значень фазової товщини поверхневого шару і згасання в системі резонансних збуджень, що визначають зміни форми фазових спектрів;

- на основі базової моделі Давидова-М'ясникова розроблені комп'ютерні моделі високотемпературних осциляцій кривих екситонного відбиття світла.

2. Встановлені основні механізми радіаційної модифікації каналів випромінювальної рекомбінації селеніду цинку в ділянці фундаментального краю.

3. Вперше реалізований процес епітаксії ZnSe-GGG, IYG і досліджені спектри люмінесценції і відбивання світла від поверхні епітаксійних шарів.

4. Вперше експериментально обґрунтовано явище радіаційної металізації поверхні напівпровідникових кристалів бінарних сполук (ZnSe, GaP).

5. Вперше в монокристалах селеніду цинку виявлена люмінесценція поляритонів верхньої і нижньої світло-екситонних гілок. Досліджений характер екситон-фононної взаємодії.

6. Вперше спостерігалася періодична модуляція інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання кристалами $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$, TeO_2 на ділянці їх прозорості.

Практична цінність результатів роботи:

1. Розроблений фазово-амплітудний метод резонансної спектроскопії відбивання світла для контролю фазової товщини поверхневих шарів в прямозонних напівпровідникових кристалах.

2. Створені лабораторна технологія епітаксії ZnSe-GGG, IYG і умови для реалізації функціональних пристроїв на основі фізичних принципів взаємодії МСХ з носіями заряду в напівпровідниках.

3. Розроблений лазерний метод покращення адгезії металевих плівок на поверхні бінарних напівпровідникових кристалів (Au-GaP, Al-ZnSe).

4. Створений неруйнівний лазерний метод пониження рівня фонових домішок в об'ємі монокристалів селеніду цинку.

5. Розроблений неруйнівний інтерференційний метод визначення оптичних параметрів об'ємних анізотропних кристалів $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$, TeO_2 і орієнтації їх відносно оптичних осей.

6. Виготовлений фотопружний модулятор світла.

На захист виносяться положення:

1. Незалежно від характеру радіаційного впливу (низькоенергетичні іони, високоенергетичні електрони, кванти когерентного випромінювання) еволюція оптичних спектрів селеніду цинку в ділянці фундаментального краю має однаковий характер змін, зумовлених перебудовою структури дефектів кристалічної ґратки.

2. Мінімум резонансного контуру відбивання світла від поверхні прямозонних напівпровідникових кристалів при наявності на ній бездисперсійного шару локалізується на частоті фазової компенсації.

3. Незалежно від характеру дисперсії резонансної діелектричної проникності зміна форми фазового спектру виникає за умови, коли годограф комплексної амплітуди відбивання світла перетинає початок осей координат.

4. Процес епітаксії селеніду цинку на поверхні кристалів GGG і IYG забезпечується тим, що значення невідповідності параметрів ґраток, з врахуванням їх двократної відмінності, не перевищує 10%.

5. Поляритонний характер резонансної люмінесценції напівпровідникових кристалів визначається співвідношенням між шириною енергетичної щілини поздовжньо-поперечного розщеплення і величиною згасання в системі поляритонних збуджень. Центри локалізації екситонів і донорно-акцепторних пар мають різну природу.

6. Екситон-фононна взаємодія в кристалах ZnSe є слабкою; резонанс взаємодії виникає за умови, коли розмір просторової локалізації електронного збудження співмірний з довжиною фононної хвилі.

7. Періодична модуляція інтенсивності спектрів розсіяння лазерного випромінювання кристалами $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$ і TeO_2 зумовлена фазовою інтерференцією між нормальними хвилями.

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідалися на: IV Всесоюзній нараді з фізики і технології напівпровідників (Одеса, 1976); на нараді з люмінесценції (Львів, 1978); на Всесоюзній нараді з широкозонних напівпровідників (Ленінград, 1979); на екситонному семінарі (Чернівці, 1981); на Всесоюзній нараді з люмінесценції (Ленінград, 1981); на Всесоюзній конференції з використання фізичних методів у вимірюванні (Хабарівськ, 1981); на 11 Всесоюзній конференції з фізики і технології тонких плівок (Івано-Франківськ, 1984); на I Всесоюзній школі з термодинаміки і технології напівпровідникових кристалів (Івано-Франківськ, 1986); на Міжнародному колоквиумі XXVI CSI (Sofia, 1989); на V Всесоюзній конференції «Оптика лазерів» (Ленінград, 1987); на Міжнародній конференції «First International Conference on Engineering and Functional Materials (EFM'93)» (Lviv, September 20–23, 1993); на 8 Всесоюзній конференції з росту кристалів (Харків, 1992); на Міжнародній конференції «Seventh Europhysical Conference on the Defects in Insulating Materials (EURODIM-94)» Lyon, France, 1994; на Міжнародному симпозиумі «Heterostructures in Science and Technology», Wurzburg, 13–17 March 1995, Germany; на Міжнародній конференції «8th European Meeting on Ferroelectric (EMF)», Nijmegen, 4–8 July 1995, The Netherlands; на Міжнародній конференції «ISC Physics in Ukraine Lviv 22–25 May 1995»; на Міжнародній конференції «15th Conference of the Condensed Matter Division of EPS, 22–25 April 1996, Baveno–Stresa, Italy»; на Міжнародній конференції E-MRS, Strasburg (France) June 4–7, 1996; на Міжнародній конференції EXCON-96, Chemnitz–Zwickau, 14–17 August, 1996, Germany.

Публікації. На тему дисертації опубліковано 70 праць, а деякі її результати захищені 14 авторськими свідоцтвами і одним позитивним рішенням на отримання патенту України.

Структура та обсяг дисертації. Основна частина роботи містить шість розділів. Дисертація складається з 250 сторінок друкованого тексту, 84 рисунків, переліку цитованої літератури з 371 посиланнями. Загальний обсяг дисертації - 358 сторінок.

Участь автора в одержанні наукових результатів, викладених у дисертації. Автор самостійно обрав науковий напрям радіаційної модифікації оптичних властивостей широкозонних матеріалів електронної техніки; визначив мету та завдання досліджень; спланував основні експерименти; самостійно виконав теоретичні дослідження та комп'ютерні моделювання; сформулював основні результати та висновки, наведені в дисертації. Основні наукові результати оригінальні, захищені авторськими свідоцтвами, надруковані провідними науковими журналами і доповідалися на міжнародних конференціях. У працях, виконаних разом з іншими співавторами, частка участі автора дисертаційної роботи рівнозначна частці участі інших авторів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дається обґрунтування актуальності теми і сформульована мета роботи, її наукова новизна та практична цінність. Коротко описується зміст кожного розділу. Наведені основні положення, що виносяться на захист. У кожному розділі поданий короткий огляд літератури з розглядуваної проблеми.

У першому розділі досліджується спектроскопія люмінесценції ZnSe в ділянці фундаментального краю до радіаційної обробки. В ділянці резонансного контуру відбивання виявлена «дублетна» структура спектру випромінювання, яка спостерігається майже до температур рідкого азоту. Дослідження впливу згасання γ і аналіз температурних закономірностей дали змогу пояснити дані особливості випромінювальним розпадом поляритонів верхньої та нижньої світло-екситонних гілок. Встановлено, що дані ефекти актуальні, якщо

$\gamma < \omega_{LT}$ де ω_{LT} – поздовжньо-поперечне розщеплення. Комплекс експериментально-теоретичних досліджень впливу екситон-фононої і електрон-фононої взаємодій на енергетичне зміщення і розширення екситонних рівнів показав, що характер цих взаємодій набуває резонансного вигляду, якщо довжина фононої хвилі стає сумірною розмірам екситонних орбіт ($\lambda_{\text{фон.}} \approx R_{\text{екс.}}$); взаємодія з акустичними фононами актуальна до температур $T \leq 40 + 50\text{K}$, а при вищих температурах – експоненціально зростає роль взаємодії екситонів з оптичними LO-фононами. Показано, що при низьких температурах в рамках лінійного наближення по екситон-фононній взаємодії відсутня повна кореляція між експериментальними і розрахунковими залежностями енергетичного розміщення екситонного рівня від температури, якщо врахувати аномальну залежність коефіцієнта лінійного розширення при низьких температурах.

У спектрах випромінювання екситонно-домішкових комплексів (ЕДК) при $T = 4.2\text{K}$ спостерігаються лінії I_2 (екситон, локалізований на нейтральному донорі V_{Se}); I_1 -нейтральному акцепторі V_{Zn} , а також I_2 -іонізованому донорі. Наявність LO-фононних повторень для переходів типу I_1 , а також відсутність їх для I_2 відбиває різний характер взаємодії з фононами ґратки, а отже, різний вплив температури на інтенсивність випромінювання цих центрів.

У ділянці спектру між смугами I_2 і I_1 виявлена серія смуг $I_x - n\text{LO}$. У літературі її намагалися пояснити випромінюванням екситона, локалізованого на іонізованому донорі. Але наявність LO-фононних повторень нуль-фононої смуги суперечить цьому. Аналіз температурних залежностей дав змогу зробити висновок про те, що центрами локалізації є дефекти типу V_{Zn} , які заміщені легколетючими атомами Na та Li. У подальшому цей висновок підтверджений дослідженнями впливу радіаційних факторів на структуру спектрів люмінесценції ЕДК.

У низькотемпературних спектрах випромінювання донорно-акцепторних пар вперше виявлені температурні аномалії параметру електрон-фононої взаємодії $\langle N \rangle$, що визначався як відношення інтенсивностей nLO-смуг до нуль-фононої і пояснюються температурним перезарядженням дефектів. Аналізуючи вплив зовнішніх опромінюючих факторів (електрони, іони Ar^+ , Ne^+) на даний тип випромінювання, зроблений висновок про те, що центри локалізації екситонів та центри, які формують крайове випромінювання, мають різну природу. Підтвердженням цього є той факт, що після опромінення електронами виявлена нова F-nLO -серія, подібна до спектрів ДАП. Новоутворені радіаційні центри активно взаємодіють з фононами.

Другий розділ дисертації присвячений дослідженню впливу радіаційної обробки на спектроскопію каналів випромінювальної рекомбінації ZnSe. Вперше показано, що під дією зовнішніх опромінювань виникає металізація поверхні. Цей висновок зроблений із детальних досліджень впливу опромінювань на спектри люмінесценції ЕДК і спектри екситонного відбивання (розділ IV). Виявлено, що під дією опромінення концентрація V_{Se} зменшується, а концентрація V_{Zn} зростає. Запропонована модель радіаційних дефектоутворень: в процесі радіаційної дії розпадаються комплекси $V_{\text{Zn}} \rightarrow \text{Li}$; V_{Se} заповнюються за рахунок міжвузлових атомів Se, які також дифундують у приповерхневу ділянку.

Ефект радіаційної металізації підтверджений нами для н/п іншої групи $\text{A}_3\text{B}_5\text{-GaP}$. Встановлено практичне значення ефекту радіаційної металізації поверхні н/п. Електронно-мікроскопічне зображення поперечного перерізу Al-ZnSe до опромінення і після опромінення лазером поверхні ZnSe, перед напиленням Al-плівки, підтверджує покращення адгезії металевих плівок до поверхні.

Опромінення в окислювальній атмосфері супроводжується осадженням полікристалічних плівок ZnO, що підтверджується вимірюванням міжплощинних віддалей для деяких індексів відбивань:

| hkl | 100 | 200 | 300 |
|----------------------------|-------|-------|-------|
| $d_{\text{ZnO}}, \text{Å}$ | 2.808 | 1.471 | 0.935 |

Плівки ZnO є текстуровані з орієнтацією виділеної осі вздовж напрямку поширення лазерного променя. Аналіз дебаєграм показав, що розмір їх кристалічних зерен не перевищує 10^{-3} см.

Ефект радіаційної металізації може мати інше практичне застосування. Для системи Au-GaP встановлено, що попереднє опромінення лазерним світлом ($\lambda=1.06$ мкм) з густиною потужності $P = (1 \div 3)$ МВт/см² покращує омичність контактів метал-напівпровідник - контактний опір дорівнює $(1.1 + 0.8)10^{-4}$ Ом/см²; ефективний коефіцієнт випрямлення за змінним струмом $k_{\text{еф.}} = 0$, що свідчить про добру омичність контактів Au-GaP. Отримані за розробленою технологією гетеропереходи Au-GaP мають високі адгезійні характеристики і витримують багатократні термоударні цикли $77 \Leftrightarrow 300 \Leftrightarrow 77$.

Дія лазерного випромінювання з густиною потужності близькою за значенням до межі руйнування зумовлює зміни в спектрах люмінесценції та поглинання, які викликані дифузією інших домішок Co, Fe, Cr, Cu. Це дало змогу запропонувати неруйнівні методи пониження рівня активних домішок в об'ємі кристалу.

Нами вперше спостерігалось явище дифузії домішок органічного походження, переважно ОН-групи, на поверхню кристалу під дією випромінювання ІЧ-лазера. Цей результат підтверджений спектральним кількісним і якісним аналізами. Зважаючи на значну радіаційну стійкість кристалів ZnSe матричного типу, досліджена дифузія домішок за рахунок штучно створених температурних

градієнтів шляхом підбору спеціальних технологічних отворів в підкладках.

Встановлено, що при електронних дозах $\Phi > 10^{17} \text{см}^{-2}$ опромінення в монокристалах виникають термостабільні радіаційні дефекти, які зумовлюють появу в спектрі крайового випромінювання нової серії смуг (F-nLO). За характером розподілу інтенсивності за спектром вона аналогічна донорно-акцепторним переходам. Центри чутливі до температури, оскільки активно взаємодіють з LO-фононами гратки. При $T > 60\text{K}$ серія F-nLO згасає. Виявлена серія енергетично локалізована між лініями випромінювання ЕДК та ДАП. Зроблений висновок про те, що смуги F-nLO зумовлені переходами донор-радіаційний дефект акцепторного типу.

Опромінення слабо впливає на спектри свічення ДАП. Але при дозах $\Phi > 10^{17} \text{см}^{-2}$ і при $T = 4.2\text{K}$ спостерігається лише спектр випромінювання ЕДК; також присутній екситонний спектр відбивання. В деяких неопромінених зразках при $T = 4.2\text{K}$ спостерігалась зворотна картина - відсутність екситонних смуг та наявність смуг свічення ДАП. Отримані результати підтверджують висновок, зроблений у попередньому розділі про те, що центри локалізації екситонів та центри ДАП мають різну природу.

Третій розділ дисертації присвячений дослідженню процесів епітаксії умов осадження ZnSe на GGG і IYG. Таке сполучення цікаве тим, що значення параметру гратки GGG практично вдвічі більше за параметр гратки ZnSe (невідповідність параметрів не перевищує 10%); гранатові матеріали є радіаційно стійкими. Одержані плівки ZnSe мали блочну структуру, що характерно для кристалів кубічної сингонії ZnSe. При $T = 4.2\text{K}$ спостерігаються екситонні смуги відбивання і люмінесценції, що свідчить про «добру» кристалічність; висока адгезія їх до підкладки підтверджена багатократним термоциклюванням за схемою $4 \Leftrightarrow 300 \Leftrightarrow 4\text{K}$. Незважаючи на те, що

їхні термічні коефіцієнти дещо відрізняються, стабільність зумовлена ефектом «підстроювання» параметрів плівки під відповідне значення параметру підкладки. Під дією зовнішньої радіації в даних плівках виникають аналогічні зміни, описані в попередньому розділі.

Отже, відкривається перспектива реалізувати гетеросистеми GaAs-IYG через буферні шари ZnSe, оскільки він має з ним практично ідеальну сумісність.

Цікавими виявилися нові системи ZnO-IYG. З одного боку вони проявляють фотоелектричні властивості, а з іншого, як відомо, плівки ZnO широко використовуються для збудження акустичних хвиль. Таким чином видається можливим реалізувати ефект взаємодії акустичних хвиль з електронною плазмою н/п через взаємодію з зовнішнім електромагнітним полем.

Четвертий розділ дисертації присвячений експериментальному і теоретичному дослідженню впливу стану поверхні н/п на характер формування амплітудно-фазових спектрів резонансного відбиття. Вперше в ZnSe виявлені температурні особливості кривих $R(\omega)$; при $T = 4.2\text{K}$ контур $R(\omega)$ має різко асиметричну форму – слабо виражений максимум та чіткий мінімум. В літературі переважно це приписувалося ефектам просторової дисперсії. Однак той факт, що при даній температурі в спектрах відсутній «спайк», дав можливість запропонувати інший підхід – вплив екситон-фононої взаємодії на трансляційну масу M_0 екситона, що підтверджено результатами комп'ютерного моделювання. Встановлено, що із зростанням M_0 амплітуда відомого в літературі «спайку» на резонансній частоті ω_L збільшується. Це підтверджує відомі застереження Аграновича і Гінзбурга з приводу переоцінки ефектів просторової дисперсії в екситонному відбитті, поданих в класичній роботі Гопфілда.

В процесі радіаційного опромінення ZnSe високоенергетичними електронами та іонами Ag^+ модифікація структури поверхні

супроводжується значною перебудовою спектрів $R(\omega)$: енергетичний зсув мінімуму, інверсія контуру, «просвітлення» мінімуму. Детальні теоретичні дослідження умов локалізації екстремумів показали, що умова екстремуму виконується лише в діапазоні мінімуму, де стрибок фази світла на межі плівка-кристал компенсується фазовою затримкою хвилі в товщі плівки

$$\varphi + \delta = 2\pi \quad (1)$$

Тому для знаходження частоти мінімуму запропоновано шукати розв'язок рівняння

$$\epsilon_0^2 + \epsilon'^2 + \epsilon''^2 + (2\epsilon'' / \operatorname{tg}^2 \delta) = \frac{2\epsilon_0 \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}}{\sin^2 \delta} \quad (2)$$

де ϵ_0 - фонові діелектрична проникність; $4\pi\alpha$ - сила осцилятора екситонного переходу; ϵ' і ϵ'' - дійсна і уявна частини комплексної діелектричної проникності; $\delta = 4\pi n_0 d / \lambda$ - фазовий зсув хвилі в «мертвому» шарі. В наближенні класичної дисперсії, а також з врахуванням умови $\gamma \ll \omega_0$, розв'язок рівняння (2) набуває компактного вигляду

$$\omega_m^2 \cong \omega_0^2 \left[1 + (4\pi\alpha / \epsilon_0) \cos^2(\delta/2) \right] \quad (3)$$

У граничному випадку для нульової товщини «мертвого» шару формула (3) переходить у відоме співвідношення Сакса-Тейлора-Лейдена для резонансних частот ω_0 і ω_L

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_0^2} = \frac{4\pi\alpha + \epsilon_0}{\epsilon_0} \quad (4)$$

Якщо фазова товщина «мертвого» шару прямує до нуля, то $\omega_m \rightarrow \omega_L$; при $\delta \rightarrow \pi$, спостерігається відома інверсія контуру $R(\omega)$. Урахування хвильового вектора екситона незначно зсуває енергетичне розташування мінімуму - не більше 5% від E_{LT} . Дисперсний аналіз годографів комплексної амплітуди $\Gamma(\omega)$ показав, що, незалежно від характеру частотної дисперсії $\epsilon(\omega)$, якщо годограф $\Gamma(\omega)$ проходить

через початок осей координат, то форма контуру фази зазнає змін типу " $N \leftrightarrow S$ ". Даний взаємоперехід відбувається за певних значень граничних параметрів фазової товщини «мертвого» шару і згасання γ .

Запропонований теоретичний підхід апробований для структур з одинокими квантовими ямами і для випадку плазмового резонансу. Показано, що наявність нерезонансного поверхневого шару значно впливає на динаміку формування амплітудно-фазових спектрів.

У спектрах $R(\omega)$ $Zn_xCd_{1-x}Se$ вперше виявлені високотемпературні осциляції. Верхня межа їх спостереження визначається загальним фактором прояву структурних спектрів відбиття і, в нашому випадку, осциляції можна було спостерігати майже до температур $T \approx 200$ К. Осциляції зберігалися після сколювання площини, паралельно осі \hat{C} , а поляризація їх відповідала поляризації екситонних смуг А- і В-екситонів. Це наштовхнуло на думку розглянути відому модель Давидова – М'ясникова, в якій закладена ідея зміни резонансної частоти ω_0 при наближенні екситона до поверхні. При певному підборі деяких феноменологічних параметрів осциляції дійсно моделюються.

Цікаві особливості виявлені нами в спектрах $R(\omega)$ CdSe при $T = 77$ К – «спайк» на поздовжній частоті. Аналіз розрахункових спектрів показав, що це може бути зумовлено координатною залежністю згасання при наближенні екситона до поверхні, де здебільшого концентрація дефектів зростає.

П'ятий розділ дисертації присвячений дослідженню особливостей розсіяння лазерного випромінювання кристалами. Дослідження цих процесів у ділянці поглинання дозволили виявити вплив електрон-діркової взаємодії на особливості формування спектрів розсіяння. У спектрі ZnSe присутні класичні лінії непружного КР. При дослідженні залежності інтенсивності ліній від температури було встановлено, що інтенсивність розсіяння практично не відчуває переходу через «критичну» точку E_g – ширину забороненої зони. Вивчено вплив

штучно створених дефектів на поверхні за допомогою лазерного променя на інтенсивність КР.

У ділянці прозорості процеси розсіяння залежать від характеру взаємодії нормальних хвиль в кристалі. Об'єктами для даних досліджень ми вибрали кристали $\text{LiNb}(\text{Ta})\text{O}_3$ і TeO_2 . У спектрі розсіяння високоякісними зразками вперше виявлені періодичні осциляції інтенсивності у напрямку, перпендикулярному до поширення променя. При відхиленні променя від напрямку оптичної осі період осциляцій зменшується. Якщо у випадку TeO_2 при поширенні променя вздовж оптичної осі період осциляцій $d = \pi/\rho_\phi$, де ρ_ϕ - значення питомого обертання, то в $\text{Li}(\text{Nb})\text{TaO}_3$ він зростає і виходить за межі розміру кристалу. Це дало нам змогу запропонувати метод орієнтації акустооптичних і акустоелектронних кристалів відносно напрямків їх оптичних осей.

При обертанні вектора поляризації навколо горизонтальної осі в оптично активних кристалах TeO_2 осциляції зміщуються, і напрям цих зміщень визначається знаком активності кристалу. Поворот вектора поляризації на π зміщує осциляції на період. В оптично неактивних кристалах при цьому виникають перескоки осциляцій залежно від напрямку обертання вектора поляризації. Осциляції інтенсивності розсіяного лазерного світла пояснюються в рамках моделі Слободанюка, яка враховує фазову кореляцію нормальних хвиль в кристалі. Встановлені ефекти модуляції розсіяного світла суттєво доповнюють фізичну картину взаємодії лазерного випромінювання з кристалом. Періодична концентрація інтенсивності лазерного випромінювання в кристалі може викликати зміну оптичного показника заломлення.

Шостий розділ - підсумковий. Окремо аналізуються робочі програми, створені автором для розрахунку амплітудно-фазових спектрів об'ємних і поверхневих поляритонів з урахуванням

температурної залежності згасання. Окремо висвітлено питання дослідження функції комплексної амплітуди на предмет екстремуму. Показано, що найбільший фізичний інтерес становить мінімум екситонного відбивання. Обґрунтовано рекомендації щодо практичного застосування результатів дисертації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Здійснено комплекс спектральних досліджень процесів радіаційної модифікації оптичних властивостей широкозонних кристалів. Обґрунтовано напрямки: резонансна оптична спектроскопія радіаційних процесів в бінарних н/п сполуках і гетероструктури для функціональних пристроїв на основі взаємодії МСХ з електронною плазмою напівпровідника. Основні результати можна сформулювати таким чином:

1. Проведені комплексні дослідження спектроскопії каналів випромінювальної рекомбінації ZnSe на ділянці області краю власного поглинання в інтервалі температур 4–80К. Установлені основні закономірності релаксації енергії за участю вільних і локалізованих екситонів. Показано, що екситонно-домішкові смуги випромінювання типу I_x зумовлені комплексами типу екситона, локалізованого на $V_{Zn} \rightarrow Na, Li$.
2. Виконані комплексні дослідження взаємодії електронних збуджень з фононами ґратки. Встановлено, що резонанс електрон-фононної взаємодії відбувається за умови, коли довжина фононної хвилі сумірна з розмірами електронних збуджень кристалу. До температур $T \approx 40$ К основний внесок в розширення і зміщення екситонних рівнів роблять процеси взаємодії екситонів з акустичними фононами, а при $T > 50$ актуальною стає взаємодія з оптичними фононами.

3. Вперше в монокристалах ZnSe спостерігалася люмінесценція поляритонів верхньої і нижньої поляритонних гілок. Показано, що ефекти світло-екситонного змішування актуальні за умови, коли поздовжньо-поперечне розщеплення стану не перевищує значення γ .
4. Виконаний комплекс досліджень крайового випромінювання в ZnSe. Виявлена аномальна залежність параметру електрон-фононної взаємодії зі зміною температури. Показано, що центри локалізації екситонів і донорно-акцепторних пар мають різну природу.
5. Проведений комплекс досліджень з впливу радіаційного опромінення на характер протікання рекомбінаційних процесів в ZnSe. Встановлено, що радіаційна обробка впливає на ефективність випромінювальної рекомбінації, особливо локалізованих екситонів. Це зумовлено розпадом дефектів типу $V_{Zn} \rightarrow Na, Li$. Міжвузловий селен заповнює вакансії. Вперше обґрунтована радіаційна металізація поверхні (ZnSe, GaP). Підтверджено, що радіаційна металізація покращує адгезійні властивості та омичність контактних переходів метал-напівпровідник.
6. Показано, що радіаційна обробка ZnSe в окислювальній атмосфері посилює процес кристалізації полікристалічних плівок власних окислів.
7. Фазова інтерференція ІЧ лазерного випромінювання на межах розділу вакуум-кристал генерує градієнт температури в об'ємі кристалу і тим самим зумовлює дифузію домішок фонового рівня в напрямку поширення лазерного променя.
8. Вперше одержані стабільні ферит-напівпровідникові гетероструктури ZnSe-GGG, ZnSe-YIG. Показано, що, незважаючи на подвійну відмінність параметрів ґраток, стабільність даних гетеросистем забезпечується за рахунок ефекту «підбудови» параметрів плівки під параметри підкладки.

9. Розроблені фізичні основи фазово-амплітудного методу контролю процесу радіаційної модифікації поверхні прямозонних напівпровідників. Показано, що координатна залежність згасання і екситон-фононна взаємодія суттєво впливають на динаміку трансформації резонансних спектрів відбивання. Вперше теоретично обґрунтовано умови формування мінімуму контуру відбивання. Показано, що він локалізується на частоті фазової компенсації. Запропонований підхід апробований для спектрального діапазону резонансного збудження плазмонів та екситонів в структурах з одинокими квантовими ямами. Розроблена техніка аналізу фазових спектрів за допомогою спектроскопії годографів комплексної амплітуди відбивання. Встановлені критерії фазових переходів типу "S" ↔ "N".
10. Показано, що кулонівська взаємодія між носіями відіграє значну роль у формуванні спектрів КР (ZnSe). При збудженні в ділянці прозорості динаміка формування спектрів визначається фазовим співвідношенням між нормальними хвилями. Вперше в монокристалах LiNb(Ta), TeO₂ виявлена просторова модуляція інтенсивності розсіяного лазерного променя, яка може зумовити модуляцію оптичного показника заломлення кристалу. На основі результатів розроблені неруйнівні методи орієнтації і визначення оптичних параметрів кристалів. Розроблений модулятор світла.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА МАТЕРІАЛАМИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Бродин М.С., Королько Б.Н., Кособуцький П.С., Лысенко С.Ф. Влияние облучения электронами на экситонную фотолюминесценцию монокристаллов ZnSe // УФЖ. 1976. – Т. 21. – № 7. – С. 1085–1087.
2. Кособуцький П.С. Особенности спектров экситонного излучения монокристаллов ZnSe // УФЖ. 1979. – Т. 22. – № 6. – С. 980–984.
3. Бродин М.С., Шевель С.Г., Кособуцький П.С. О температурной зависимости «неклассических» экситонных спектров отражения ZnSe // ФТТ. 1979. – Т. 22. – № 11. – С. 2510–2513.

4. Георг Д.Б., Кособуцкий П.С. Особенности электрон-фононного взаимодействия в кубических монокристаллах ZnSe // УФЖ. 1979. - Т. 24. - № 11. - С. 1762-1764.
5. Георг Д.Б., Шевель С.Г., Кособуцкий П.С. Аномалии в спектрах экситонного отражения смешанных кристаллов $Zn_xCd_{1-x}Se$ // УФЖ. 1980. - Т. 25. - № 6. - С. 1041-1042.
6. Бродин М.С., Мацко М.Г., Кособуцкий П.С. Свойства экситон-поляритонной люминесценции, комбинационного рассеяния света при резонансном и зона-зонном возбуждении кристаллов ZnSe и ZnTe // УФЖ. 1980. - Т. 25. - № 7. - С. 1220-1222.
7. Brodin M.S., Shevel S.H., Kosobutski P.S. Non classical excitonic reflection spectra of mixed single crystal of 11-YI // Phys. Stat. Sol. (b). 1981. - Vol. 103. - P. K47-K50.
8. Кособуцкий П.С. Анализ условий возникновения добавочного минимума в области продольно-поперечного расщепления в экситонных спектрах отражения // УФЖ. 1983. - Т. 28. - № 7. - С. 1090-1091.
9. Бурак Я.В., Кособуцкий П.С. Пространственно-периодические осцилляции интенсивности рассеяния света в кристаллах // УФЖ. 1988. - Т. 33. - № 3. - С. 593-540.
10. Марчук Н.Д., Водолазский П.В., Кособуцкий П.С., Гончар В.В. Использование лазерной технологии в обработке кристаллов ZnSe // ЭТ. 1991. - СЕР. 7. - В. 3. - С. 44-49.
11. Марчук Н.Д., Водолазский П.В., Цимбал А.П., Кособуцкий П.С., Пархомчук В.П., Гончар В.В. Влияние лазерного отжига на оптические спектры кристаллического селенида цинка // ЖПС. 1992. - Т. 56. - № 1. - С. 64-70.
12. Гаркавенко А.С., Кособуцкий П.С., Мокрицкий В.А. Формирование омических контактов на поверхности полупроводниковых соединений // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. - 1993. - № 2. - С. 40-41.
13. Kosobutski P.S., Kijak B.R., Bibikov R. Investigation of the thermochemical reaction in ZnSe crystals from action by infrared light // Radiation Effects and Defects in Solids. 1995. - Vol. 137. - P. 39-43.
14. Kosobutski P.S., Vodolaski P.V. Investigation films ZnSe grown at GGG, IYG // Radiation Effects and Defects in Solids. 1995. - Vol. 137. - P. 35-38.
15. Кособуцький П.С. Вплив просторової дисперсії на енергетичне положення мінімуму в екситонних спектрах відбивання // УФЖ. 1995. - Т. 40. - № 4. - С. 309-311.

16. Кособуцький П.С., Прокопчук А.Л. О наблюдении высокотемпературного «спайка» в экситонных спектрах отражения CdSe // ФНТ. 1996. – Т. 22. – № 1. – С. 104–106.
17. Кособуцький П.С. Роль безекситонного шару і згасання у формуванні амплітудно-фазових спектрів екситонного відбивання ZnSe // УФЖ. 1996. – Т. 41. – № 4. – С. 414–418.
18. Kosobutski P.S. Resonant Light Reflection from Single Quantum Well Heterostructures // Low. Temp. Phys. 1996. – Vol. 22. – № 4. – P. 258–359.
19. Кособуцький П.С., Прокопчук О.Л. Локалізація екстремумів відбивання світла багатозаровими структурами // УФЖ. 1996. – Т. 35. – № 4. – С. 419–421.
20. Kosobutski P., Prokopchuk O., Kityk L, Lizon J. and Kasperczyk J. Obserbation of high temperature spikes in exciton reflection spectra of CdSe single crystals // Functional Materials. – 1996. – Vol. 3, No 1. – P. 74–76.
21. Чегиль И.И., Вахив М.М., Кособуцький П.С. Способ неразрушающего контроля глубины нарушенного слоя на поверхности прямозонных полупроводников кристаллов. А.С.СССР. № 1220517.2.07.1984.
22. Коваль И.В., Кособуцький П.С. Способ определения глубины нарушенного слоя на прямозонных полупроводниковых подложках. А.С. СССР. № 1292613.22.10.1986.
23. Кособуцький П.С., Преварская Г.И. Устройство для одновременного измерения спектров отражения и пропускания. А.С.СССР. № 1371188.1.10.1985.
24. Кособуцький П.С. Способ неразрушающего определения глубины нарушенного слоя на поверхности прямозонных полупроводниковых кристаллов. А.С. СССР. № 1373240.18.04.1987.
25. Бродин М.С., Мацко М.Г., Водолазский П.В., Кособуцький П.С., Кияк Б.Р. Способ металлизации полупроводниковых кристаллов A_2B_6 и A_3B_5 . А.С. СССР. № 1401910.8.02.1988.
26. Водолазский П.В., Мацко М.Г., Кияк Б.Р., Кособуцький П.С., Кушир С.Х. Способ окисления поверхности монокристаллов ZnSe. А.С. СССР. № 262303.1.10.1987.
27. Буряк Я.В., Кособуцький П.С. Метод определения направления оптической оси в кристаллах TeO_2 . А.С.СССР. № 1468181.15.XI.1988.
28. Водолазский П.В., Мацко М.Г., Кособуцький П.С., Колодий Р.Г. Метод очистки полупроводников от фоновых примесей. А.С. СССР. № 289711.1.03.1989.
29. Кособуцький П.С., Стецишин Т.Л., Григорчук М.И., Колодий Р.Г. Методы неразрушающего контроля толщины нарушенного слоя на

- поверхности прямозонных полупроводниковых кристаллов. А.С. СССР. № 1498145.1.04.1989.
30. Водолазский П.В., Кособуцкий П.С., Стецишин Т.Л., Хапко З.А. Метод определения силы осцилляторов экситонных переходов в полупроводниковых кристаллах. А.С. СССР. № 1498319.1.04.1989.
 31. Бурак Я.В., Габа В.М., Лысейко И.Т., Кособуцкий П.С., Простопчук В.В. Фотоупругий модулятор света. А.С. СССР. № 1519403. 1.07.1989.
 32. Кособуцкий П.С., Водолазский П.В. и др. Способ соединения полупроводникового кристалла с металлической оправой. А.С. СССР. № 1709863.01.10.1991.
 33. Кособуцкий П.С., Водолазский П.В. и др. Способ получения пленок Те. А.С. СССР. № 1767049.8.06.1992.
 34. Кособуцкий П.С., Бурак Я.В. и др. Устройство для определения направления вращения плоскости поляризации. А.С. СССР. № 1664023.15.03.1991.
 35. Кособуцький П.С., Крочук А.С., Пелешин О.С. Метод формування омичних контактів на поверхні напівпровідникових сполук A_2B_6 , A_3B_5 . Позитивне рішення № 960735.32 від 27.07.1995 на патент України.
 36. Kosobutski P. Laser light-produced microstructures at the ZnSe crystal surface. Proceeding International Symposium Heterostructures in Science and Technology. Wurzburg, 13-17 March. 1995. Germany. - P. 89.
 37. Bibikov R., Burak Ja., Kosobutski P. Interference effects of normal waves in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ crystal // Abstract. 8th European Meeting on Ferroelectricity. Nijmegen, The Netherlands July 4-8, 1995. P.
 38. P. Kosobutski, A. Procoptchuk. ATR-spectra calculands with surface polaritons. Abstract. 15th General Conference of the Condensed Matter Division of EPS. 22-25 April. 1996. Baveno-Stresa, Italy.
 39. P. Kosobutski, Kityk L, Ja. Bilyi. Some features of exciton resonanc in ZnSe crystals // Appl. Semiconduct. 1996 - Vol. 16 - №3 - P. 122-126

Кособуцкий П.С. Физические основы радиационной модификации оптических свойств широкозонных материалов электронной техники.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10. – физика полупроводников и диэлектриков. Государственный университет им. И. Франко, Львов, 1996.

К защите представлены результаты исследований влияния радиационного воздействия на процессы взаимодействия оптического излучения с кристаллами (ZnSe) с участием экситонов, изложенных в 70 научных работах и 15 авторских свидетельствах. Установлено, что после радиационного воздействия поверхность металлизирована и окисляется; понижается уровень оптически активных примесей; доказана возможность сублимации нового класса полупроводник-феррит-гранатовых структур (ZnSe-GGG, YIG); доказано, что экстремумы амплитудно-фазовых спектров локализируются на частоте фазовой компенсации; обнаружен эффект периодической модуляции интенсивности КР (LiNb(Ta)O₃, TeO₃), обусловленный фазовой корреляцией между нормальными волнами.

P. S. Kosoboutski. Physical fundamentals of the optical properties radiation modification for wide-band materials of electronic engineering.

Thesis on search of the scientific degree of doctor of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.10 – semiconductors and insulator physics. Lviv State University named after I. Franko, 1996. The author maintains the 70 thesis and 15 author's certification influence on optical radiation interaction with ZnSe crystals featuring excitons. It is established that after radiation exposure the surface is metallized and oxidized; the concentration of optically active impurities decreases; the possibility of new semiconductor-ferrite-garnet structure (ZnSe – GGG, YIG) class sublimation is proved; it is demonstrated that the extrema of amplitude – phase spectra of resonance reflection are located at the condition of phase compensation; periodic modulation of scattering light spectra LiNb(Ta)O₃, TeO₂ intensity phenomenon was discovered that is due to phase correlation of normal waves.

Ключові слова: напівпровідник, екситон, радіаційне опромінення, люмінесценція, відбивання, розсіяння, гетероструктури.



Друк офсетний. Папір офсетний. Зам. №96/6-7. Тираж 120
Друк ТзОВ "Простір М"



005.00 A

436710

AB 35.300