

Ужгородський державний університет

На правах рукопису

УДК 539.211:620.197

КАЧЕР ІГОР ЕМАНУЇЛОВИЧ

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ОСНОВНІ
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК $CdGa_2S(Se)_4$

Спеціальність 01.04.10 - фізика напівпровідників
та діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород-1996

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі твердотільної електроніки
і Науково-дослідному інституті фізики та хімії твердого
тіла Ужгородського державного університету

Науковий керівник: Лауреат Державної премії України в галузі
науки і техніки, доктор фізико-математичних
наук, професор Довгошей Микола Іванович

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Фекешгазі Іштван Вінцієвич
доктор фізико-математичних наук, професор
Савчук Андрій Йосипович

Провідна організація: Львівський державний університет

Захист відбудеться " 28 " листопада 1996 р. о 14 год. на
засіданні спеціалізованої Вченої Ради К 15. 01. 05 при
Ужгородському державному університеті за адресою : 294000,
м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.

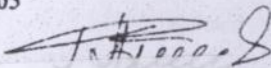
З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Ужгородського
державного університету (м. Ужгород, вул. Капітульна, 21).

Автореферат розіслано " 27 " жовтня 1996 року.

Вчений секретар Спеціалізованої

Вченої ради К 15.01.05

Д.ф.-м.н., професор



Блескан Д.І.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00739718 (Z)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми

Потрійні халькогенідні системи типу AB_2C_4 до яких відносяться дефектні халькопїрити $CdGa_2S(Se)_4$ мають широке застосування в дискретних приладах різного призначення: на їх основі одержані холодні катоди високої ефективності, чутливі перемикаючі пристрої, електрофотографічні шари, спектральні фільтри, фотоприймачі, датчики різного типу, малоінерційні фотомішені. Вони є ефективними реверсивними середовищами для запису, збереження та обробки інформації, перспективними матеріалами нелінійної оптики, просторової і часової модуляції світлових потоків. Практична реалізація сполук $CdGa_2S(Se)_4$ найбільше ефективна в вигляді тонких шарів. Проте існуючі технології їх одержання дискретного термічного наплення (ДТН) та іонного впровадження не забезпечують виготовлення плівок $CdGa_2S(Se)_4$ та структур на їх основі з стабільними і відтворюваними параметрами. Механізм термічного випаровування цих сполук до цього часу не встановлений, а механічні властивості конденсатів вивчалися лише якісно. Крім практичного інтересу необхідності досліджень тонких шарів цих сполук існує і науковий аспект, який обумовлений особливостями фізико-хімічних властивостей даних сполук. До них відносяться особливості їх структури подібної алмазній з дефектами. Внаслідок цього вони можуть розглядатися як матеріали, що є проміжними між впорядкованими кристалами і неупорядкованими склоподібними напівпровідниками. Структурні особливості приводять до ряду ефектів специфічних для сполук $CdGa_2S(Se)_4$: ефекти переключення, струмові нестійкості, наявності "хвостів" густини станів, утворення антиструктурних дефектів на основі взаємозаміщення катіонів, порушення періодичності розміщення стехіометричних пустот, порушення дальнього порядку. В сполуках

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

$CdGa_2S(Se)_4$ знайдено квазітропну точку, екситонне поглинання, які не були в інших сполуках. Наявність цих технологічних проблем, недостатня вивченість основних фізичних властивостей як плівок, так і об'ємних матеріалів обумовили необхідність комплексного дослідження фізико-хімічних явищ, які відбуваються при випаровуванні, формуванні плівок та їх зв'язку з потребами технології, основних оптичних і механічних властивостей шарів $CdGa_2S(Se)_4$ і можливостей їх застосування.

Мета і завдання дослідження

Мета роботи – розробка фізичних та фізико-технологічних основ формування плівок $CdGa_2S(Se)_4$ і дослідження їх основних фізичних властивостей.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- встановити механізми термічного та лазерного випаровування і визначити основні термодинамічні параметри кристалів $CdGa_2S(Se)_4$;
- вивчити взаємозв'язок технологічних режимів одержання плівок $CdGa_2S(Se)_4$ з їх морфологічними, структурними, оптичними та механічними властивостями;
- розробити технологію одержання плівок різної структурної досконалості та плівкових структур на їх основі;
- оцінити можливості практичного використання плівок $CdGa_2S(Se)_4$.

На захист вносяться наступні положення:

1. Термічне випаровування кристалів $CdGa_2S(Se)_4$ здійснюється по механізмам:



з сублімацією Cd при температурі 760К.

2. Склад ерозійної лазерної плазми сполук $CdGa_2S(Se)_4$ містить однозарядні іони та багатоатомні комплекси Cd^+ , Ga^+ , S^+ , Se^+ , CdS^+ , $CdSe^+$, $CdGa_2Se^+$, $CdGa_2Se_2^+$, $CdGa_2Se_4^+$, $CdGa_2S_3^+$, $CdGa_2S_4^+$. Низькоенергетичні іони та комплекси утворені шляхом їх прямого відриву від поверхні кристалу, а збільшення їх енергії здійснюється в плазмовому згустку, який розширюється.
3. Ефект критичної температури конденсації кадмію сполук $CdGa_2S(Se)_4$, що виникає при випаровуванні в вакуумі потрібної сполуки $CdGa_2S(Se)_4$ імпульсним лазерним випромінюванням, обумовлений формуванням на підкладці плівки $GaS(Se)$ з орієнтацією $[001]$ в напрямку росту, які відштовхують осаджувані атоми Cd та витісняють зв'язаний в вигляді молекул $CdS(Se)$ кадмій з об'єму конденсату термонагрівом підкладки та атомами Ga .
4. Однорідні плівки $CdGa_2S(Se)_4$ та варізонні структури $GaS(Se) - CdGa_2S(Se)_4$ одержуються з допомогою імпульсного лазерного випромінювання, при цьому випаровування вихідного монокристалу, який зазнає дію тиску і термонагріву в вакуумі, здійснюють імпульсами з енергіями кванту рівною ширині забороненої зони сполуки. Для однорідних плівок $CdGa_2S(Se)_4$ температура підкладки встановлюється рівною температурі стехіометричної конденсації, а для варізонних структур варіюється в межах від температури критичної конденсації кадмію до температури стехіометричної конденсації вихідної сполуки.
5. В структурах підкладка-плівка $CdGa_2S(Se)_4$ при лазерних методах нанесення утворюється подвійний перехідний електричний шар, який приводить до збільшення адгезійної міцності плівок на один-два порядки.

Наукова новизна

1. Визначений механізм термічного випаровування монокристалів CdGa_2S_4 та CdGa_2Se_4 і розраховані їх термодинамічні параметри.
2. Встановлено наявність в складі продуктів лазерної ерозії монокристалів $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ іонів Cd^+ , Ga^+ , S^+ , Se^+ та багатоатомних заряджених комплексів (рекойлів) CdS^+ , CdSe^+ , $\text{CdGa}_2\text{S}_4^+$, $\text{CdGa}_2\text{S}_3^+$, CdGa_2Se^+ , $\text{CdGa}_2\text{Se}_2^+$, $\text{CdGa}_2\text{Se}_4^+$ та вивчений характер їх енергетичного розподілу.
3. Методами електронграфії та електронної мікроскопії показано, що при низьких температурах підкладки формуються неупорядковані конденсати $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, а утворення впорядкованих конденсатів $\text{GaS}(\text{Se})$ відбувається при критичних температурах конденсації кадмію сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$.
4. На основі вивчення закономірностей конденсації парів $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ виявлено ефект критичної температури конденсації кадмію сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, визначені температури їх стехіометричної конденсації. Запропоновано механізм ефекту, який полягає в формуванні на підкладці плівки $\text{GaS}(\text{Se})$ з орієнтацією [001] в напрямку росту.
5. В результаті розрахунку повних енергій електронної взаємодії в стехіометричних кластерах $2\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ з різним характером впорядкування катіонної решітки встановлено, що мінімальні повні енергії досягаються в катіонних підрешітках з нижніми, що чергуються шарами кадмію та галію інверсно центрованих відповідно шарами галію та кадмію.
6. Вивчено взаємозв'язок оптичних, структурних, механічних та адсорбційних властивостей шарів типу $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ на основі якого запропоновано механізм формування перехідних шарів в різних

режимах одержання. Розроблена технологія одержання однорідних плівок $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ та варізонних структур $\text{GaS}(\text{Se})\text{-CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$.

Практична цінність роботи

1. Розроблена технологія одержання однорідних тонких плівок $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ та варізонних структур $\text{GaS}(\text{Se})\text{-CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ методом імпульсного лазерного випаровування в вакуумі монокристалів $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ /А.с. СРСР № 1461031 від 22.10.1988р. та № 1709754 від 22.11.1990р./.
2. Виявлено можливість застосування плівок CdGa_2Se_4 для створення захисних та просвітлюючих покриттів до кристалів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$.
3. Розроблена технологія управління перехідними шарами в структурах плівка-підкладка. Її примінення дозволяє підвищити адгезійну міцність плівкових покриттів в 10-100 раз.
4. Результати роботи захищені 9 авторськими свідоцтвами СРСР на винаходи.
5. Розроблена програма /Додаток 1/, яка впроваджена на підприємстві п/я А-1815 м. Мукачева акт від 30.09.86р.

Апробація роботи.

Основні результати роботи доповідались і обговорювались на таких наукових конференціях та семінарах: Міжнародна конференція "Аморфні напівпровідники-84" /м.Габрово, Болгарія, 1984/, Міжнародна конференція "Восьмая международная конференция по сложным соединениям" ICTMC-8/ м.Кишинів, Молдавія, 1990/, міжнародна конференція з структури некрystalічних матеріалів"/м.Прага, Чеська республіка, 1994/, Міжнародних семінарах з прогресивних технологій багатокомпонентних плівок та структур" /м.Ужгород, Україна, 1994 та 1996 р.р./, Міжнародна конференція ICTMC-10 "10th International conference on Ternary and

Multinary Compounds, /Stuttgart, Germany, 1995/, Всесоюзних конференціях з фізики і технології тонких плівок /м. Івано-Франківськ, Україна, 1990/, Уральській конференції "Современные методы анализа и исследования химического состава материалов металлургии, машиностроения, объектов окружающей среды"/г. Устинов, Россия, 1985/, Всесоюзній конференції "Тройные полупроводники AB_2C_4 и их применение" /г. Кишинев, Молдавия, 1987/. Щорічних наукових конференціях професорсько-викладацького складу і конференціях аспірантів та молодих вчених Ужгородського держуніверситету /м. Ужгород, Україна, 1981-1986 р.р./.

Публікації та особистий вклад автора

По матеріалам дисертації опубліковано 47 наукових робіт, в тому числі 9 авторських свідоцтв на винаходи зареєстрованих Державним комітетом СРСР в справах винаходів та відкрить.

Дисертація є підсумком роботи виконаної автором особисто і в співпраці з рядом співробітників. Безпосередньо автором запропоновано ідеї основних експериментів та теоретичні моделі, виконано основні вимірювання та обробка результатів, сформульовано висновки та оформлено наукові праці і матеріали заявок на винаходи.

Структура та об'єм роботи

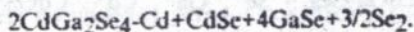
Дисертація складається з вступу, п'яти глав, заключення, списку літератури та одного додатку. Вона містить 166 сторінок машинописного тексту, 35 рисунків, 5 таблиць, 205 найменувань в списку цитованої літератури.

Зміст дисертації

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульована мета роботи, приведені основні положення, які виносяться на захист, визначена наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, а також дана коротка анотація дисертаційної роботи.

Кількісний аналіз методів дискретного термічного /ДТН/ та імпульсного лазерного напilenня /ЛТН та ПЛН/ в режимах теплового та плазмоутворення розглянутий в першій главі. Введено поняття елементарного стехіометричного кластера кристалу, які для CdGa_2S_4 мають об'єм $159, \text{Å}^3$, а для CdGa_2Se_4 - $178,7598 \text{ Å}^3$. Показано, що імпульсні лазерні методи напilenня забезпечують мінімальні відхилення складу пару від складу вихідного об'ємного матеріалу.

Приведені результати мас-спектрометричних досліджень складу пару при термічному випаровуванні кристалів CdGa_2S_4 та CdGa_2Se_4 , які виконані автором. Дослідження проведені на удосконаленому мас-спектрометрі МІ-1201 в діапазоні масових чисел 2-600 м.о. Характеристичні мас-спектри сполук розраховувались на ЕОМ ЕС-1020 методом послідовного приєднання атомів. В результаті досліджень встановлено, що сублимація сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ розпочинається при температурах вище 750 К, а найбільш інтенсивне випаровування спостерігається при температурі вище 973К. Основними компонентами пару сполук CdGa_2S_4 є Cd , Ga , S , CdS , S_2 , GaS , а для CdGa_2Se_4 - Cd , CdSe , GaSe , Se_2 . Таким чином термічне випаровування сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ здійснюється з дисоціацією по схемам:



З аналізу температурних залежностей іонних струмів визначені термодинамічні параметри вивчених матеріалів, зокрема теплоти

сублімації і ентропії, необхідні для контролю і управління процесами конденсації плівок та кристалів. Вони складали для сполук CdGa_2S_4 та CdGa_2Se_4 відповідно 750,73 кДж/моль та 573,45 кДж/моль. Розраховані температурні залежності парціальних тисків основних комплексів пару.

Виконані температурні дослідження тиску насичених парів сполук CdGa_2Se_4 . Встановлено нелінійну залежність тиску насичених парів, що свідчить про порушення закону Рауля при випаровуванні цих сполук. З одержаних результатів слідує, що метод термічного напылення непридатний для одержання плівок $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$.

З метою вивчення механізму лазерного випаровування сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ часово-прольотною мас-спектрометрією та зондовими дослідженнями виконані вимірювання зарядових та енергетичних спектрів вилітаючих позитивних іонів та рекойлів, продуктів лазерної ерозії сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$. Вони були виконані шляхом фокусування променя лазера довжиною хвилі 1,06 мкм з енергією в імпульсі 10-20 мДж, тривалістю 10 нс, густина потоку лазерного випромінювання на мішені, встановленій в вакуумній камері складала 10^9 - 10^{11} Вт/см². Реєстрація іонних компонент здійснювалась осцилографічним методом. В мас-спектрах сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ виявлено однозарядні іони всіх елементів сполуки, а також бінарні і потрійні рекойли. Відносний вклад потрійних та бінарних рекойлів в загальному складі активаційної компоненти не перевищує 22% в CdGa_2Se_4 та 12% в CdGa_2S_4 , при експериментально виміряній степені іонізації пару 3-5%. Цими іонними компонентами переноситься основна доля вільної енергії продуктів лазерної ерозії мішені. Основними зарядженими компонентами пару сполук CdGa_2S_4 є S^+ , Ga^+ , Cd^+ , CdS^+ , $\text{CdGa}_2\text{S}_3^+$, $\text{CdGa}_2\text{S}_4^+$, а для CdGa_2Se_4 - Se^+ , Ga^+ , Cd^+ , CdGa_2Se^+ , $\text{CdGa}_2\text{Se}_2^+$, $\text{CdGa}_2\text{Se}_4^+$. Ці компоненти є дзеркальним відображенням нейтральної компоненти пару. Визначені енергетичні залежності компонент, які в стислій формі приведені в Таблиці 1.

Визначені залежності стехіометричного складу конденсатів $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ від температури підкладки для методів ДТН, ЛТН та ПЛН. Температура підкладки в процесі напilenня встановлювалась в межах від 100 до 750К з кроком 50К. Склад конденсатів визначався методом локального рентгеноспектрального аналізу на мікроаналізаторах MS-46, ISM-35CF фірми IEOL з спектрометром фірми LINK. Результати оброблені на комп'ютері з використанням програми ZAF-4 і приведені на Рис.1 а,б. Визначені температури стехіометричної конденсації плівок сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ в режимах ЛТН складають 173К для CdGa_2Se_4 і 100К для CdGa_2S_4 . В режимі ПЛН ці температури відповідно зростають до 273К для CdGa_2Se_4 та 173К для CdGa_2S_4 . Критичні температури конденсації кадмію сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ в режимі ЛТН складають відповідно 723/673К.

Визначено склад гетерогенних включень і побудовані функції розподілу цих включень по розмірам в конденсатах ПЛН. Виявлено дві підсистеми островків сферичної форми з розмірами 0,11/0,15/ та 0,33/0,57/ мкм відповідно для сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, характерних для ансамбля заряджених островків. В склад цих включень входять всі елементи сполуки.

На основі одержаних результатів розроблені 2 способи одержання однорідних плівок $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ та варізонних структур $\text{GaS}(\text{Se})\text{-CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$. По запропонованим способам одержання однорідних плівок та варізонних структур здійснюються шляхом розпилення вихідних монокристалів $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, які піддають нагріву і стиску вздовж осі z , розпилюють лінійно-поляризованим лазерним випромінюванням орієнтованим паралельно осі c монокристалу. Температура підкладки в процесі розпилення устновлювалась рівною температурі стехіометричної конденсації розпилюваної сполуки/ при одержанні однорідних плівок $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ /, а при одержанні варізонних структур температура підкладки

варіюється від температури критичної конденсації кадмію сполуки до температури стехіометричної конденсації сполуки.

У другій главі приведені результати теоретичного аналізу ефекту критичної температури конденсації кадмію сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$. Це вивчення виконано напівемпіричним методом Хюккеля /PMX/. Вивчалась адсорбція всіх елементів сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ та молекул $\text{CdS}(\text{Se})$, які входять в склад парової фази даних сполук. Ця взаємодія вивчалась на 3 етапах росту: 1-на поверхні кристалу NaCl /кластер з 10 атомів, 2-псевдоморфний шар $\text{GaS}(\text{Se})$ з кристалом NaCl / кластер NaCl з 18 атомами Ga і $\text{S}(\text{Se})$, 3-шар $\text{GaS}(\text{Se})$ з двома орієнтаціями /кількість атомів 18 та 24/, кластерів $[001]$ та $[010]$. Встановлено, що в режимі критичної температури конденсації кадмію атоми $\text{S}(\text{Se})$ локалізуються на аніонах Cl підкладки NaCl , а атоми Ga на іонах Na . Структура $[001]$ $\text{GaS}(\text{Se})$ чинить відштовхувальну дію на атоми Cd і слабо зв'язує молекули $\text{CdS}(\text{Se})$. При нагріві конденсату зв'язані атоми Cd витісняються з об'єму півки катіонами Ga . Даний ефект подібний до сублімації кадмію з сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ при їх термічному нагріві. В процесі росту конденсату можливе планарне зближення атомів кластера $\text{GaS}(\text{Se})$ до їх рівноважних значень в шаруватих кристалах $\text{GaS}(\text{Se})$.

В третій главі викладені результати розрахунку елементарних стехіометричних комірок монокристалів $2\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, з різним можливим упорядкуванням катіонів кадмію та галію в катіонній решітці монокристалів. Проаналізовано 4 можливі структури упорядкування. Встановлено, що мінімальною повною енергією електронної взаємодії володіють структури з найбільш густо впорядкованими нижніми шарами Cd та Ga центрованих відповідно інверсно атомами Ga та Cd . Результати розрахунку виконані в рамках валентного наближення добре узгоджуються з експериментальними даними по ширині забороненої зони відповідних монокристалів.

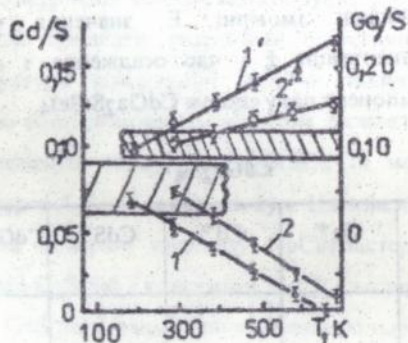
Таблиця 1. Максимальні E_{\max} , мінімальні E_{\min} і найбільш імовірні E значення енергії, питомої концентрація ξ і час осадження τ основних іонних компонент парув сполук $CdGa_2S(Se)_4$.

 $CdGa_2S_4$

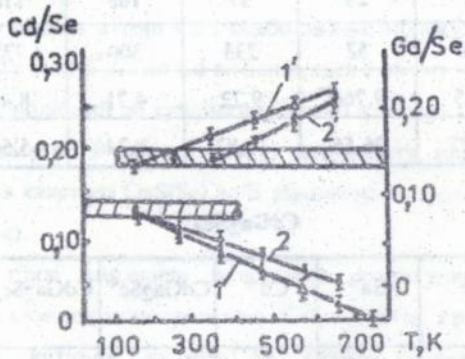
Компоненти парув	S^+	Ga^+	Cd^+	CdS^+	$CdGa_2S_3^+$	$CdGa_2S_4^+$
Параметри компонент						
E_{\max} , eВ	260	469	525	630	1116	2019
E_{\min} , eВ	11	23	37	108	116	160
E , eВ	170	52	233	300	722	870
τ , мкс	9,45	9,766	9,22	4,71	8,45	7,98
ξ , %	38,27	26,56	13,82	8,24	5,56	7,55

 $CdGa_2Se_4$

Компоненти парув	Se^+	Ga^+	Cd^+	$CdGa_2Se^+$	$CdGa_2Se_2^+$	$CdGa_2Se_4^+$
Параметри компонент						
E_{\max} , eВ	502	418	525	1346	1550	2477
E_{\min} , eВ	10	11	9	110	136	74
E , eВ	33	52	149	909	1125	954
τ , мкс	17,38	15,20	22,12	8,92	8,80	17,90
ξ , %	46	27,63	14,27	3,65	2,19	6,21



а



б

Рис.1. Залежність стехіометричного складу конденсатів сполук CdGa_2S_4 /а/ та CdGa_2Se_4 від температури підкладки: 1-ЛТН, 2-ПЛН (заштрихована область склад еталона монокристалу $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ відповідно).

Результати оптичних досліджень показали, що при зміні температури підкладки в процесі напilenня від температури стехіометричної конденсації до критичної температури конденсації кадмію сполуки ширина забороненої зони плівок змінюється в відповідності з зміною складу конденсатів.

При структурних дослідженнях встановлено, що при температурі стехіометричної конденсації сполуки плівки мають аморфну структуру, а при температурах близьких до температури стехіометричної конденсації кадмію -впорядковану монокристалічну структуру з орієнтацією нормальною до поверхні підкладки.

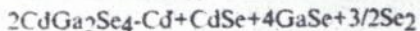
В четвертій главі приведені результати досліджень основних експлуатаційних властивостей плівок $\text{CdGa}_2\text{S(Se)}_4$. До них відносять адгезійну міцність, величину та характер внутрішніх напруг. Адгезійна міцність плівок визначалась методом нормального відриву, внутрішні напруги -методом вигину стержня. Пристрій для вимірювання внутрішніх напруг захищений авторським свідоцтвом СРСР на винаходи містить джерело когерентного світла, напівпрозоре випукле дзеркало, вимірювальний скран, плоске дзеркало, підкладку для плівки, встановлену в тримачі, фотоприймач, напівпрозоре плоске дзеркало, розмішене між плоским дзеркалом та вимірювальним екраном, другий фотоприймач, розмішений по ходу відбитого від напівпрозорого дзеркала пучка світла, еталонну підкладку, ідентичну підкладці для плівки, закріплену в тримачі і розмішену між напівпрозорим дзеркалом і другим фотоприймачем та оптичний клин, розмішений між плоским дзеркалом і фотоприймачем. Методом РМХ виконані розрахунки адгезійної взаємодії плівок $\text{CdGa}_2\text{S(Se)}_4$ з поверхнями підкладок NaCl , Ge , та Si . Суттєві відмінності розрахованої адгезійної міцності з експериментом пояснюються існуванням перехідного шару на межі плівка-підкладка та внутрішніх напруг, які чинять розклинювальну дію. Вивчено взаємозв'язок адгезійної

міцності з технологічними умовами напilenня. Встановлено максимальну адгезійну міцність в конденсатів ПЛН. Ця загальна закономірність пояснюється утворенням подвійного електричного шару, який формується на поверхні за рахунок активаційної компоненти пару та зародження і активації аніонних вакансій на поверхні підкладки первинним пучком електронів. Визначена величина коефіцієнта термічного розширення плівок CdGa_2Se_4 рівна $17 \cdot 10^{-6}$ Град. $^{-1}$

В п'ятій главі приведені результати досліджень хімічної стійкості сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ та розглянуто можливість практичного використання їх плівок. Показано, що ці сполуки не розчиняються в воді, соляній та метиловій кислотах, слабо розчиняються в лугах та їх розчинах, але розчиняються в сірчаній та азотній кислотах та їх розчинах. В роботі приведена методика розрахунку двохшарових просвітлюючих та відбиваючих структур для пліткових елементів оптики та квантової електроніки. Розроблена методика використана для розробки просвітлюючих покриттів до елементів GaAs, CdTe та KDP, а плівки CdGa_2Se_4 використані в якості одного з шарів просвітлюючого покриття для активних елементів $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Термічне випаровування кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ здійснюється при сильній дисоціації по механізмам:



Теплоти реакції випаровування монокристалів CdGa_2S_4 -750,73 кДж/моль, а CdGa_2Se_4 -573,45 кДж/моль.

2. Виявлено, що склад ерозійної лазерної плазми сполук CdGa_2Se_4 містить однозарядні іони та багатомірні рекойли Cd^+ , Ga^+ , Se^+ ,

$CdGa_2Se^+$, $CdGa_2Se_2^+$, $CdGa_2Se_4^+$, а $CdGa_2S_4 - Cd^+$, Ga^+ , S^+ , CdS^+ , $CdGa_2S_3^+$, $CdGa_2S_4^+$. Встановлено, що низькоенергетичні рекойли утворені шляхом їх прямого відриву від поверхні кристалу, а збільшення їх енергії здійснюється в плазмовому згустку який розширюється.

3. Розрахунки виконані методом PMX елементарних актів взаємодії атомів Cd, Ga, S, Se та молекул CdS(Se) з вузлами поверхні (001) NaCl, псевдоморфним шаром NaCl-GaS(Se) і з кластером GaS(Se) орієнтацій [001] та [010] показали, що вони слабо зв'язують молекули, а на стадії росту відштовхують атоми Cd. Підкладка NaCl слабо зв'язує атоми Cd на катіонах.
4. Виявлений ефект критичної температури конденсації кадмію і запропонований його механізм, який полягає в формуванні на підкладці плівки GaS(Se) орієнтації [001], яка чинить відштовхувальну дію на осаджувані атоми Cd і витісняє осаджений в вигляді молекул CdS(Se) Cd із об'єму конденсату термонагрівом підкладки та процесами витіснення Cd з об'єму плівки осадженими атомами Ga.
5. Показано, що повні енергії електронної взаємодії мінімальні для стехіометричних кластерів $2CdGa_2S(Se)_4$, в яких грані формуються катіонами Ga та Cd інверсно центровані атомами Cd та Ga.
6. Запропоновано пристрій для вимірювання внутрішніх напруг в тонких плівках /А.с. СРСР №1280314 та 1226048/. Показано, що максимальна адгезійна міцність досягається в ПЛН конденсатах. Внутрішні напруги корелюють з адгезійною міцністю плівок. Визначена величина коефіцієнта термічного розширення плівок, яка складає $17 \cdot 10^{-6}$ Град. $^{-1}$.
7. Розроблені способи одержання плівок тіо- та селеногалатів кадмію/А.с. СРСР №1461031 та 1190217/, які дозволяють отримувати однорідні плівки $CdGa_2S(Se)_4$ та варізонні структури на їх основі.

8. Встановлено механізм формування перехідного шару, структура та товщина якого дозволяють керувати та контролювати оптичні та механічні параметри плівкових елементів.
9. Визначена дисперсія показника заломлення ДТН, ЛТН та ПЛН конденсатів $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$. Показано, що ПЛН конденсати мають показник заломлення найбільш близький до параметрів кристалу. Ширина забороненої зони конденсатів сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ при зміні температури підкладки змінюється в відповідності із стехіометричним складом конденсату.
10. Розроблені нові плівкові матеріали на основі сполук $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$, які хімічно стійкі, не розчиняються в воді, лугах, слабо взаємодіють з соляною та метиловою кислотами, що дозволяє використати їх в якості оптичних та відбиваючих покриттів до плівкових елементів, які працюють в агресивних середовищах. Розроблена програма розрахунку двохшарових просвітлюючих та відбиваючих покриттів впроваджена в м. Мукачево, п/я А-1815.

Основні результати дисертаційної роботи викладені у наступних друкованих виданнях:

1. Качер И.Э., Довгошей Н.И., Фиршак Ю.Ю. Антиотражающие покрытия для электрооптических элементов из кристаллов KH_2PO_4 , GaAs и CdTe. // Квант. Электроника: Республ. Межвед. сб.-Киев:Наук. думка, 1982.-Вып.22.-С.101-104.

2. Качер И.Э., Аникеев Б.В., Довгошей Н.И. Влияние условий создания переходного слоя на его оптические характеристики. // УФЖ.-1986.-Т.31, №1.-С.37-40.

3. Онопко В.В., Качер И.Э., Довгошей Н.И., Кобаль В.А. Адгезия и напряженное состояние пленок $CdGa_2S_4$ // Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер.-1986.-Т.22,№11.-С.1804-1807.
4. Качер И.Э., Миголинец И.М., Довгошей Н.И. Просветляющие покрытия для кристаллов YAG// Квант. Электроника:Республ. Межвед. сб. -Киев:Наук. думка,1987.-Вып.26.-С. 45-47.
5. Качер И.Э., Опачко И.И., Риган М.Ю. Испарение тройных соединений $CdGa_2S(Se)_4$ под действием импульсного лазерного излучения// УФЖ.-1989.-Т.34,№11.-С.1723-1732.
6. Качер И.Э., Свитлинец В.П., Довгошей Н.И., Онопко В.В., Фирцак Ю.Ю., Химинец В.В. Влияние технологических условий напыления на механические свойства пленок типа $CdGa_2S(Se)_4$ и $Cd_4GeS(Se)_6$ // Вакуумная техника и технология.-1991.-Т.1,№4.-С.32-36.
7. Качер И.Э., Жихарев В.Н., Томашпольский Ю.Я., Ремета Е.Ю. Эффект критической температуры конденсации кадмия соединений $CdGa_2S(Se)_4$ на поверхности монокристаллов (001) NaCl// Поверхность:физика, химия, механика.-1994,Т.1.-С.49-53.
8. Довгошей Н.И., Свитлинец В.П., Качер И.Э.Особенности получения аморфных пленок соединений типа $Cd_4GeS(Se)_6$ и $CdGa_2S(Se)_4$ и кристаллические явления в них./ Аморфные полупроводники-84: Материалы международной конф. -Габрово, Болгария, 1984.-Т.2.-С. 103-105.
9. Качер И.Э., Довгошей Н.И., Риган М.Ю., Микулянинец С.В. Особенности процессов испарения полупроводниковых соединений $CdGa_2S(Se)_4$ / Современные методы анализа и исследования химического состава материалов металлургии, машиностроения, объектов окружающей среды.-Устинов,1985.-С.348-349.
10. Kacher I.E., Zhicharev V.N., Dvogoshey N.I., Tomashpolskiy Yu. Ya. Interaction of neutral and charged cadmium complexes from $CdGa_2S(Se)_4$

Layers./Internat. Workshop on advanced technologies of multicomponent solid Films and Structures.-Uzhgorod, 1994.-P.79-81.

11. А.с. СРСР № 1280314. МКИ G01 В 11/16. / И.Э.Качер. Устройство для измерения внутренних напряжений в тонких пленках // БИ.-1986.-№48.-С.161.

12. А.с. СРСР № 1517527. МКИ G01 N 21/17./ И.Э.Качер. Способ определения оптической стойкости прозрачных пленочных элементов и устройство для его осуществления.-ДСП.-от 14.09.1987.

13. А.с. СРСР №1461031. МКИ С23 С 14/28./ И.Э.Качер, Ю.И.Тягур, Н.И.Довгошей, Е.И.Герзанич, Ю.Я.Томашпольский. Способ получения пленок тиио- и селеногаллатов кадмия.-ДСП.-от 22.10.1988.

14. А.с. СРСР № 1226048. МКИ G01 В 11/16. / И.Э.Качер, В.В.Онопко. Устройство для измерения внутренних напряжений в тонких пленках // БИ.-1988.-№15.-С.112-113.

15. А.с. СРСР №1709754. МКИ С23 С 14.28./ И.Э.Качер, Ю.Я.Томашпольский, Н.И. Довгошей, С.Г. Прутченко, М.Ю. Риган. Способ получения пленок тиио- и селеногаллатов кадмия.-ДСП.-от 1.10.1991.

16. Риган М.Ю., Качер И.Э., Стасюк Н.П., Онопко В.В. Устойчивость селеногаллата кадмия к различным химическим реагентам. // Метрологическое обеспечение производства и прикладные научные исследования. -Киев-Ужгород, 1989.-С.80-83.

17. Качер И.Э., Миша В.М., Ремета Е.Ю., Родионов Б.Е., Логина Л.О. Расчет и исследование оптических двухслойных отражающих структур на основе широкозонных халькогенидных пленок. // Метрологическое обеспечение производства и прикладные научные исследования.-Киев-Ужгород,1989.-С.20-25.

18. Dovgoshey N.I., Svitlinets V.P., Kacher I.E. The peculiarities of edge Absorption and crystallization phenomena in amorphous Films of A_4BC_6 and

AB_2C_4 .// Eight Intern. Conf. on Multinary compounds ICTM-8. Kishinev. - 1990.-P. 78.

19. Качер И.Э., Довгошей Н.И. Исследование аморфных пленок AB_2C_4 . // Неорганические стекловидные материалы и пленки на их основе в микроэлектронике: Тез. III Всес. конф. -Москва, 1983.-С.79.

20. Качер И.Э., Довгошей Н.И., Томашпольский Ю.Я. Влияние термического нагрева на структуру и оптические свойства пленок тиио- и селеногаллатов кадмия. // Тройные полупроводники AB_2C_4 и их применение.-Кишинев, 1987.-С.181.

21. Качер И.Э., Аникеев Б.В., Довгошей Н.И. и др.Получение тонких пленок с переходным слоем и особенности их оптических и механических свойств.-Ужгород. ун-т. Ужгород.-1985.-18с.-Деп. в Укр. НИИНТИ 21.01.85.-№138УК-85Деп.

22. Качер И.Э. Кинетика процессов испарения и конденсации пленок тиио- и селеногаллатов кадмия. Ужгород. ун-т.- Ужгород.-1987.-6с.-Деп. в Укр. НИИНТИ 7.01.88,-№149Ук-88Деп.

23. Kacher I.E., Dovgoshey N.I., Zhiharev V.N., Remeta E.Yu., Rigan M.Yu. The Formation of $CdGa_2S(Se)_4$ Films heteroboundary with sodium chloride crystals.-10th Intern. conf. on ternary and multinary compounds.- Stuttgart, 1995.-P.309.

24. Качер И.Э., Томашпольский Ю.Я., Довгошей Н.Я., Риган М.Ю., Пругченко С.Г., Жихарев В.Н. Эффект критической температуры конденсации в процессах лазерного испарения дефектных халькопиритов $CdGa_2S(Se)_4$.// II Всес. конф. по физике и технологии тонких пленок.-Ивано-Франковск, 1990.-С.123.

Качер Игорь Эммануилович. "Особенности формирования и основные физические свойства пленок $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ ".

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков; Ужгородский государственный университет, Ужгород, 1996.

Установлены закономерности термического и лазерного испарения дефектных халькопиритов $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$.

Определен состав, структура, дисперсия оптических констант, адгезионная прочность и внутренние макронапряжения конденсатов, полученных дискретным термическим и импульсным лазерным распылением. Выявлен эффект критической температуры конденсации кадмия соединений $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ и предложен механизм, заключающийся в формировании на подложке пленки $\text{GaS}(\text{Se})$ ориентации [001].

Разработаны два способа получения однородных пленок и варизонных структур на основе этих соединений.

Предложено использование разработанных пленок в качестве слоев просветляющих и отражающих покрытий для видимой и ИК областей спектра.

Разработанная программа расчета двухслойных просветляющих и отражающих покрытий внедрена на п/я А-1815 г. Мукачева.

Kacher Igor Emanuilovich. The Shaping peculiarities and basic properties of $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ films.

Present this for a candidate's of physical and mathematical science on scientific discipline 01.04.10 - semiconductors and dielectrics physics; Uzhgorod State University, Uzhgorod, 1996.

It has been established the relations of thermal and laser induced evaporation for $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ defective chalcopyrite. The composition, structure, optical constant dispersion, adhesion strength and internal macrostress of condensates obtained by discrete thermal and pulse laser induced evaporation were defined. It was revealed the cadmium condensation critical temperature of $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$ compounds and propoused the mechanism, confining in formation on $\text{GaS}(\text{Se})$ film with [001] orientation.

It has developed two methods for homogeneous films and varizone structures on the basic of these compounds.

It has been suggested the use of devised films as layers of antireflection and reflection coatings for visible and infrared regions.

The calculation devised program of two layer for antireflection and reflection coatings was introduced in enterprise A-1815 of Mukachevo.

Ключові слова: ефект критичної температури конденсації кадмію, електронна мікроскопія, дисперсія показника заломлення, кластер, псевдоморфна плівка, катіонна решітка.

...the study of the properties of the ...

...the study of the properties of the ...

...the study of the properties of the ...

...the study of the properties of the ...

...the study of the properties of the ...

...the study of the properties of the ...

...the study of the properties of the ...

AB 35.944