

ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. Ю.Федьковича

На правах рукопису

НІЧИЙ
Сергій Васильович

**ОТРИМАННЯ ПЛІВОК
І ВІДПАЛ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Cd_xHg_{1-x}Se$
З ВИКОРИСТАННЯМ ЛАЗЕРНОГО
ОПРОМІНЕННЯ**

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико - математичних наук

21.315.59+
537.226

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00738101 (К)

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі напівпровідникової мікроелектроніки Чернівецького державного університету ім. Ю.Федьковича.

Науковий керівник: доктор фізико - математичних наук
професор РАРЕНКО ІЛАРІЙ МИХАЙЛОВИЧ

Офіційні опоненти: доктор фізико - математичних наук
професор Савицький Володимир Григорович
доктор фізико - математичних наук
професор Фодчук Ігор Михайлович

Провідна організація: Інститут фізики напівпровідників
НАН України, м.Київ

Захист відбудеться 27 червня 1997 р. о 15-я годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 07.01.06. при Чернівецькому державному університеті ім. Ю.Федьковича (274012 м.Чернівці, вул.Коцюбинського,2).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Чернівецького державного університету ім. Ю.Федьковича (вул. Л.Українки,23).

Автореферат розісланий 24 травня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради

М.В.Курганецький

Загальна характеристика роботи.

Актуальність теми. Напівпровідникова електроніка в наш час здійснює великий вплив на рівень розвитку науки і техніки. Подальший прогрес в цій області залежить від розробки та використання принципово нових методів отримання напівпровідникових матеріалів і способів ціленаправленої дії на їх фізичні властивості.

Інтерес до твердих розчинів (ТР) групи $A^{2V}B^{5V}Cd_xHg_{1-x}Se$ зумовлений тим, що вони потенційно придатні для виготовлення інфрачервоних (ІЧ) фотоприймачів, оптичних фільтрів, лазерних вікон і термоелектричних генераторів. Тому дослідження їх технологічної стійкості до впливу зовнішнього середовища та впливу ціленаправленої дії лазерного випромінювання на їх фізико-оптичні, структурні властивості являє собою значний практичний інтерес.

Важливою проблемою в отриманні об'ємних чи плівкових структур ТР є межі границь розчинності та рівномірний розподіл компонентів, чого не вдається досягнути звичайними методами вирощування. Найкраще таким вимогам відповідають методи лазерної технології, які дозволяють проводити технологічні процеси в екстремальних умовах при великих градієнтах температур та швидкостях розпилення, осадження, проплавлення і відповідно кристалізації. В цьому плані нами досліджувалось одержання плівок різних твердих розчинів, таких як $InBi_xSb_{1-x}$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $Cd_xHg_{1-x}Se$.

Однією з технологічних проблем при одержанні плівок різних матеріалів через парову фазу є взаємодія конденсату з залишковими газами в робочій камері. В даний час її вирішують шляхом пониження тиску в робочих об'ємах. Проте широке застосування високочакунних установок особливо в науковому експерименті так і промислового виробництві вимагає значних коштів і великих енергозатрат. Дані проблеми можна вирішити, якщо застосовувати замкнені об'єми (статичний вакуум) для одержання плівок. В роботі вперше запропонована і розроблена методика отримання плівок лазерним випаровуванням з послідуною конденсацією в умовах статичного вакууму.

Метою роботи було розробити методи одержання плівок напівпровідників групи $A^{2V}B^{5V}$ за допомогою лазерного

ЛІНБ ім. В. Стефанька
АН України

випаровування і дослідження структурних та електрофізичних властивостей одержаних плівок та встановлення закономірностей впливу лазерного випромінювання і дії активного зовнішнього середовища (віддалу в динамічному вакуумі, на повітрі, в кисневому середовищі, кип'ятіння в дистильованій воді та термоцилювання), на оптичні властивості твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$.

Для досягнення цієї мети:

-створено багатоканальний та багатоцільовий автоматизований лазерний комплекс (АЛК) для керування просторово - часовими параметрами лазерного випромінювання за допомогою метрологічної ЕОМ;

-розроблена методика отримання плівок багатокомпонентних напівпровідникових матеріалів лазерним випаровуванням в умовах високого статичного вакууму;

-досліджено процеси структуроутворення і електрофізичні властивості одержаних плівок в залежності від термодинамічних і технологічних факторів.

-проведені дослідження впливу активного зовнішнього середовища при різних температурах та лазерного випромінювання з різними просторово - часовими та енергетичними параметрами на спектральний розподіл пропускання кристалів твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$;

Наукова новизна роботи визначається сукупністю результатів, які отримані при виконанні дисертаційної роботи, зокрема:

-вперше запропонована і розроблена методика для отримання плівок багатокомпонентних напівпровідників за допомогою лазерного випаровування в умовах високого статичного вакууму та одержані плівки напівпровідників групи A^2B^6 , A^2B^6 , A^2B^6 ;

-встановлення взаємозв'язок між термічними та кінетичними режимами отримання плівок $InBi_xSb_{1-x}$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $Cr_xHg_{1-x}Se$ та їх структурною досконалістю і електрофізичними властивостями;

-отримані і пояснені результати впливу активного зовнішнього середовища на спектри пропускання твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$.

-з'ясована динаміка змін та запропоновані оптимальні режими лазерної обробки зразків твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$ для покращення їх оптичних та текстурних характеристик.

Практичне значення роботи: розроблення автоматизованого багатоканального лазерного комплексу, який дозволяє відтворювати просторово-часові, енергетичні характеристики лазерного випромінювання; який в поєднанні з новою методикою отримання плівок в статичному вакуумі дозволяє одержувати плівки багатоконпонентних напівпровідників та твердих розчинів, електрофізичні властивості яких характерні для об'ємних матеріалів відповідного складу. Запропонована методика отримання плівок в статичному вакуумі величиною $\leq 10^{-6}$ торр виключає натікання газів, та не вимагає значних енергозатрат для його одержання та підтримання. Обладнання для його отримання є значно дешевшими ніж ті, які застосовують при отриманні вакууму даного порядку в динамічних вакуумних системах, що важливо для наукових пошуків.

Запропоновані оптимальні режими лазерного віддалу, які дозволяють цілеспрямовано поліпшувати якісні оптичні характеристики в ІЧ - області спектру кристалів твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$.

Достовірність одержаних результатів забезпечена використанням сучасних методик дослідження, інтерпретацією експериментальних даних на основі добре апробованих наукових концепцій, кореляцією отриманих в роботі результатів з даними існуючих літературних джерел, використанням для обробки результатів вимірювань комп'ютерної техніки.

На захист вносяться:

- Методика одержання плівок за допомогою лазерного випаровування в умовах статичного вакууму.

- Фізико-технологічні закономірності взаємозв'язку умов отримання плівок $Cd_xHg_{1-x}Se$, $Cr_xHg_{1-x}Se$, $InBi_xSb_{1-x}$, з їх структурною досконалістю та електрофізичними властивостями.

- Результати досліджень впливу активного зовнішнього середовища при різних температурах на спектри пропускання кристалів твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$.

- Закономірності зміни фізико-оптичних властивостей кристалів твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$, що викликані впливом лазерного опромінення матеріалу.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: IV міжнародній конференції

"Фізика і технологія тонких плівок" (Івано-Франківськ, 1993); VIII науково-технічні конференції "Хімія, фізика і технологія халькогенідів і халькогалогенідів" (Ужгород, 1994); міжнародні конференції по матеріалознавству халькогенідів і алмазоподібних напівпровідників (Чернівці, 1994); наукові конференції викладачів, співробітників та студентів, присвячені 120-річчю заснування Чернівецького держуніверситету (Чернівці, 1995); міжнародні наукові конференції по фізичних проблемах матеріалознавства напівпровідників (Чернівці, 1995) і семінарах кафедри напівпровідникової електроніки ЧДУ.

Особистий внесок. Дисертантом під час виконання дисертаційної роботи розроблено і створено систему керування лазерним випромінюванням за допомогою ЕОМ та відповідне програмне забезпечення. Дослідження, наведені в дисертації, є результатом самостійної роботи автора, якому належить реалізація експериментів по лазерній технології, дослідження електрофізичних властивостей плівок, формулювання основних положень, що виносяться на захист та загальних висновків дисертації.

Публікації. За результатами виконаної роботи при проведенні досліджень опубліковано 11 друкованих праць, список яких наведено на закінчення автореферату.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури, з 137 джерел. Загальний об'єм роботи становить 151 сторінку машинописного тексту, який емлює 45 малюнків, 2 електричні схеми, 1 програму, 4 таблиці.

Основний зміст роботи.

У вступі обгрунтована актуальність дисертаційної роботи, визначена мета і основні завдання роботи, її наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, сформульовані основні положення, що виносяться на захист. Дані відомості про апробацію роботи, особистий внесок дисертанта, публікації, об'єм та структуру дисертації.

Перший розділ вище огляд літературних даних. Описані властивості лазерного випромінювання. Розглянуто основи фізичних процесів взаємодії лазерного випромінювання з твердими тілами, розглянуто адиабатичне та дифузійне наближення теплової моделі взаємодії. У цьому руслі наведені результати теоретичних та експериментальних досліджень по використанню лазерного випромінювання для відгалу та отримання плівок напівпровідникових матеріалів.

Другий розділ дисертації присвячений опису та аналізу технічних характеристик обладнання, на якому проведена експериментальна частина роботи. Вимірювання спектрів пропускання проводилось на інфрачервоному спектрометрі ИКС-21. Для металографічних досліджень використовувався металографічний мікроскоп ММР-2. Рентгенографічні дослідження проводились на рентгенівському дифрактометрі "ДФОН-1" методом Берга - Баррета. Структурна будова плівок досліджувалась на електронографі "ЭГ-100М". Для відгалу зразків $TP Cd_xHg_{1-x}Se$ та отримання плівок використовувався розроблений та створений автоматизований лазерний комплекс (АЛК) на базі метрологічної ЕОМ СМ1634 та лазерних установок "ЛН-101", "КВАНТ-12", "ЛМ-501". Використання даних ЕОМ дозволяє працювати комплексу в режимі реального часу, що забезпечує високу відтворювальність параметрів імпульсного (тривалість, частота, скважність) та неперервного лазерного випромінювання. Тут же описано принципи функціонування та програмне забезпечення АЛК, які дозволяють: модулювати систему за кількісним складом лазерів задіяних в роботі; управляти параметрами лазерного випромінювання; проводити наплення з різних мішеней; стикувати до неї інші функціональні пристрої, розширюючи технологічні можливості системи. В розділі описана установка лабораторного типу для вимірювань електрофізичних властивостей плівок, яка забезпечує точність вимірювань до 10%.

Третій розділ присвячений аналізу теоретичних досліджень процесів вирощування об'ємних кристалів халькогенідів кадмія - ртуті, запропоновані методи управління складом за довжиною злиткувального процесу росту. Проаналізовані вискладені експериментальні результати по впливу впливу дії зовнішнього середовища та лазерного випромінювання на спектри пропускання $TP Cd_xHg_{1-x}Se$. В

якості зразків для вимірювань використовувались оброблені пластини об'ємного монокристалу товщиною 1 мм, вирошеного удосконаленим методом Бріджмена при заданому температурному градієнті $30 + 35$ град/год. Довжина монокристалу, вирошеного даним методом досягала 80-120 мм при діаметрі 14-18 мм. Вимірювання спектрів пропускання проводились при кімнатній температурі.

Як показали вихідні дослідження, коефіцієнт пропускання T необробленої пластини $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Se$ досягає $T_{max} = 47\%$ при $\lambda = 5,0$ мкм. Кип'ятіння в дистильованій воді на протязі 1 год збільшує його значення (~53%), що пов'язано з частковим відпадом, тобто зі зниклою деякою кількістю дефектів. Відпал цієї пластини на повітрі протягом 20 хв при $T=250^{\circ}C$ практично не змінює T_{max} . Подальший нагрів пластини на повітрі на протязі 30 хв при $T=250^{\circ}C$ зменшує пропускання до 41% і приводить до утворення на поверхні окисного шару, який візуально спостерігається. Таким чином при проведенні даних досліджень відносна зміна величини пропускання до початкового значення становила 10,6%.

Дослідження спектрального розподілу пропускання зразків $Cd_{0,23}Hg_{0,77}Se$ після відпалу в динамічному вакуумі і термоцикування показали, що для вихідного зразка з $T_{max} = 50\%$ і $\lambda_{max} = 5$ мкм, відпал у динамічному вакуумі при $P = 13,3$ Па на протязі 5 хв при $400^{\circ}C$ веде до окислення поверхні і різкого зменшення пропускання ($T_{max} = 32\%$). Після хіміко-механічного полірування поверхні (знімається шар товщиною 10-15 мкм) пропускання збільшується, досягаючи значення $T_{max} = 62\%$, при цьому крутизна краю має значення 0,85-0,9. Термоцикування пластин на протязі 3 год (120 циклів в 77-400 К) практично не впливає на спектральний розподіл пропускання.

Спостережувальні особливості змін оптичних властивостей $Cd_xHg_{1-x}Se$ можна пояснити тим, що відпал у вакуумі і паркування селену приводить до зменшення концентрації носіїв у густини дислокація, а відпал в парах ртуті - до їх збільшення. В даних випадках напевно відбувається деяке випаровування легколетучої компоненти Hg, що приводить до зменшення концентрації носіїв, а значить до збільшення пропускання.

Для дослідження впливу кисню на оптичні властивості зразків

$Cd_{0,2}Hg_{0,8}Se$, відпал пластин проводився при температурах 200 і 350°C на протязі 48 год і тиску кисню $5,054 \cdot 10^4$ Па. Дослідження показали, що відпал при температурі 200°C приводить до збільшення пропускання ($T_{max} = 60\%$) і зміщення короткохвильового краю в довгохвильову область. Механічна обробка пластин не змінює форми і положення короткохвильового краю пропускання. Відпал в кисні при $T=350^\circ C$ змінює не тільки поверхневі, але й об'ємні властивості. Після відпалу пропускання зразка зменшилось на 6% і короткохвильовий край поглинання змістився в довгохвильову область на 0,6 мкм. Після поліровки поверхні, пропускання збільшилось до величини 60%, а загальне зміщення короткохвильового краю поглинання становить 0,3 мкм. Пояснити зміщення короткохвильового краю в довгохвильову область можна, якщо допустити, що при температурах відпалу проходить заміщення між атомами Cd та Hg в міжвузлі та вузлах ґратки. Переміщення Hg з міжвузла у вузол ґратки приводить до зменшення концентрації носіїв та пониження рівня фермі і ΔE . Відносна зміна величини пропускання в обох випадках складає 20%. Зміщення пропускання можна пояснити окисленням приповерхневого шару. Слід відмітити, що при проведенні даних досліджень всі зразки не втрачали своєї твердості і не ставали рихлими.

В цьому ж розділі описані результати досліджень та аналізу впливу імпульсного та неперервного лазерного випромінювання ($\lambda = 1,06$ мкм) на спектральний розподіл пропускання зразків $Cd_xHg_{1-x}Se$ ($x = 0,2 - 0,3$). Опромінення зразків $Cd_xHg_{1-x}Se$ проводилось на повітрі. Рівномірність розподілу енергії по перетину лазерного променя досягалась шляхом його розфокусовки та діафрагуванням. Величина потужності лазерного випромінювання вибиралась таким чином, щоб опромінювальна поверхня не зазнавала змін (руйнування), які б спостерігались візуально.

Величина пропускання T_{max} зразків $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Se$ після опромінення імпульсним випромінюванням з параметрами $\tau_{1m} = 1,5$ мс, $\nu_{1m} = 3$ Гц, $n_{1m} = 6000$ і $P_{1m} = 5,6$ Вт·см² зменшується в максимумі з ~37% до ~27%, причому короткохвильовий край практично не зміщується. Виміри спектрів пропускання з протилежної сторони дії лазерного імпульсу показали, що пропускання також зменшується на величину, яка приблизно рівна приєднанню на графіку. Після механічної обробки (полірування)

збільшення пропускання не спостерігалось в порівнянні з пропусканням до опромінення. Це свідчить про те, що в даному випадку змінюється кількість дефектів на поверхні зразка. При $h\nu > E_g$ (що має місце у нашому випадку) домінуючу роль в дефектоутворенні відіграють ефекти теплового нагріву, які приводять до зменшення енергії зв'язку атому у вузлі кристалічної ґратки.

Опромінення зразків $Cd_{0,25}Hg_{0,75}Se$ імпульсами з $\tau_{im} = 1,5$ мс, $\nu_{im} = 30$ Гц, $n_{im} = 10000$ і $P_{im} = 5,6$ Вт/см² свідчать про те, що збільшення частоти і кількості імпульсів не змінює короткохвильового краю, а величина пропускання збільшується від ~38% до ~45%. Виміри з протилежної сторони показали, що пропускання збільшилось на таку ж величину. Якщо після опромінення зняти механічною обробкою поверхневий шар товщиною ~15 мкм, то пропускання зразка збільшується і в максимумі досягає ~55%. Така поведінка пропускання вказує на те, що проходить перебудова дефектів і підсистеми не тільки на поверхні, але і в об'ємі зразка. Опромінення зразків відбувалось на повітрі, і поскільки основну роль в цьому випадку відіграють теплові ефекти, то міжвузлова ртуть переходить в газоподібний стан і при цьому зменшується концентрація дефектів. Металографічні та рентгенотопографічні дослідження до і після опромінення зразків $Cd_xHg_{1-x}Se$ показали, що внаслідок лазерного випромінювання в даних зразках відбуваються структурні зміни. Спостереження після опромінення поверхонь, вільних від ямок травлення, утворення характерних фігур травлення значно більших розмірів, і скупчення їх на окремих ділянках зумовлене переміщенням дислокація. Це приводить до їх виходу на границі зерен, і як наслідок зменшення напруг в середині блоків, про що свідчить їх контрастність на топограмах.

Опромінення зразків $Cd_{0,3}Hg_{0,7}Se$ різною кількістю імпульсів ($n = 1000, 2000, 20000$) однакової потужності ($\tau_{im} = 1,5$ мс, $\nu_{im} = 30$ Гц, $P_{im} = 5,6$ Вт/см²) приводить до збільшення пропускання на початковій стадії, а в подальшому практично не впливає на крутизну короткохвильового краю і максимального значення пропускання.

Двохстороння дія неперервного лазерного випромінювання на пластину $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Se$ на протязі 10 хв. ($\lambda = 1,06$ мкм, $P_{сер} = 0,5$

Вт/см²) практично не змінює величину пропускання в максимумі, хоч в деякому інтервалі довжин хвиль пропускання зменшується. Це найшвидше пов'язано з поглинанням вільними носіями, оскільки дія лазера приводить до зміни дефектної підсистеми, і, в свою чергу, концентрації вільних носіїв. Проте подальший відпал цього ж зразка за допомогою імпульсного лазера з параметрами випромінювання $P_{1m} = 6,5$ Вт/см², $n = 10000$, $\nu_{1m} = 30$ Гц, $\tau_{1m} = 1,5$ мс приводить до збільшення пропускання на 8%. Отже дія термопружної хвилі з $\Gamma = 30$ Гц, яка виникає при дії лазерного випромінювання, спричиняє зміну в структурі матеріалу.

Четвертий розділ присвячений опису вперше запропонованої та розробленої методики отримання плівки в статичному вакуумі лазерним випаровуванням, підготовки ампул, мішеней, підкладок для отримання шпівок та дослідження їх електрофізичних властивостей і структурної досконалості.

Статичний вакуум створювався в запаяних "пірексових" ампулах. Як показали попередні дослідження, скло марки "пірекс" є прозорим для лазерного випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 1,06$ мкм і при тривалому опроміненні не зазнає істотних змін (руйнування). Усунення забруднень на внутрішній поверхні трубок проводилось шляхом промивання їх у розчині плавикової і азотної кислот, після чого вони випарувалися паром дистильованої води.

Ампула відкачувалась з використанням магніторозрядного насоса до тиску $5 \cdot 10^{-6}$ торр, або дифузійного насоса з азотною виморожуючою пасткою, до тиску $2 \cdot 10^{-6}$ торр і запаивалась. Перед запаюванням стінки ампули прогрівались до температури приблизно 200°C, з метою усунення адсорбованих газів зі стінок ампули. Потім підвищення вакууму досягалось шляхом розпилення титанового гетера за допомогою лазера. Використання титану в якості гетера зумовлене добрими адсорбційними властивостями таких газів як азот і кисень. Тиск після розпилення титану за допомогою імпульсного Nd-AlG лазера "Квант-12", при параметрах випромінювання $P_{1m} = 130$ Вт/см², $\tau_{1m} = 1,5$ мкс, $\lambda = 1,06$ мкм, $n_{1m} = 15000$, був $< 10^{-7}$ торр виміряний за допомогою припаяного до ампули іонізаційного манометра ПМИ - 2. Для підігріву підкладки використовувалась проградуєвана піч з резистивним нагрівником. Експериментальні дослідження показали, що теплова рівновага між $T_{\text{пічки}}$ і $T_{\text{підкладки}}$ досягалась на протязі 15-20

хвилини після того як пінка була виведена на заданий температурний режим, який контролювався термопарою, котра знаходилась між обмоткою пінки та її каркасом.

За допомогою даної методики одержані плівки $CdSb$, $InBi_{0,05}Sb_{0,95}$, $Cd_xHg_{1-x}Se$ ($x = 0,25; 0,6$) $Cr_xHg_{1-x}Se$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$) з використанням лазера "Квант - 12". Плівки осаджувались на підкладки слюди. На одержаних плівках проводились вимірювання температурної залежності питомої електропровідності та ефекту Холла. Для електронографічних досліджень плівки осаджували на сколи $NaCl$.

Плівки $CdSb$ товщиною $0,190 - 0,350$ мкм отримані при температурі підкладки $90 - 120^{\circ}C$ мали полікристалічну структуру, що підтверджено електронографічними дослідженнями. Підвищення температури підкладки вище вказаної приводило до ревитаровування легколетучої компоненти Cd , внаслідок чого плівки мали металічні властивості. При потужності імпульсного лазерного випромінювання $P_{im} = 6,3$ кВт/см² з частотою $\nu = 15$ Гц і $\tau_{im} = 1,5$ мс отримані однорідні плівки дзеркально-сірого кольору з доброю адгезією. При збільшенні середньої потужності лазерного випромінювання спостерігався "бризковий ефект". Швидкість росту плівок в оптимальних умовах становила $0,4$ Å/імпульс. З вимірювань провідності плівок встановлено ідентичність поведінки температурної залежності: $\lg \sigma = f(10^3/T)$ плівок і кристалу. Помічено підвищення провідності отриманих плівок з ростом температури підкладки. Концентрація носіїв при цьому знаходиться в межах $(1 + 1,4) \cdot 10^{19}$ см⁻³. Рухливість носіїв в плівках в залежності від температури підкладки становить $\sim (0,8 + 4) \cdot 10^2$ см²/В·с.

При одержанні плівок $InBi_{0,05}Sb_{0,95}$ підкладка прогрівалась до температури $190 + 240^{\circ}C$. При підвищенні температури більш ніж $250^{\circ}C$, спостерігалось неосідання випаровуючого матеріалу на підкладку, що пояснюється специфікою взаємодії конденсату з матеріалом підкладки (слюда). Одержані плівки були однорідні, темного кольору, мали товщину $0,16 - 0,2$ мкм. Швидкість росту плівки, при параметрах лазерного випромінювання $\tau_{im} = 1,5$ мс, $\nu = 20$ Гц і потужності лазерного випромінювання $P_{im} = 65$ кВт/см², становила $0,2$ Å/імпульс. З вимірювань електрофізичних властивостей даних плівок встановлено, що питома провідність

збільшується з ростом товщини плівок та температури підкладки, на яку вони осаджувались. Концентрація носіїв зменшується з підвищенням температури підкладки (при $T = 240^{\circ}\text{C}$ $n = 1,35 \cdot 10^{19}$ см^{-3} , проти $7,7 \cdot 10^{17}$ см^{-3} при $T = 195^{\circ}\text{C}$). Рухливість при цьому збільшується від 42 до 886 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, що вказує на більш досконалу структуру плівок отриманих при більшій температурі підкладки. Їх температурна залежність дає підстави стверджувати, що розсіювання носіїв відбувається на теплових коливаннях ґратки. Аналогічні виміри на плівках $\text{InBi}_{0,05}\text{Sb}_{0,95}$, отриманих шляхом випаровування синтезованого матеріалу відповідного складу, показали ідентичність їх електрофізичних властивостей плівкам отриманих при випаровуванні кристалу. Викладені вище результати та порівняння їх з результатами вимірювань кінетичних властивостей кристалу, з якого отримувались плівки, дають можливість стверджувати, що плівки, отримані за даною методикою, відтворюють електрофізичні властивості монокристалів і володіють напівпровідниковими властивостями.

При одержанні плівок халькогенідів кадмію та ртуті в динамічних вакуумних системах використовують квазізамкнені об'єми для того, щоб створити постійний тиск пари легколетучої компоненти (ртуті). Запропонована методика дозволяє одержувати плівки даних сполук без створення квазізамкнених об'ємів, так як умови статичного вакууму відповідають вимогам для одержання плівок матеріалів, до складу яких входять легколетучі компоненти. Товщина плівок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$, одержаних за допомогою даної методики лазерним випаровуванням при параметрах лазерного випромінювання $P_{1\text{м}} = 6,4$ $\text{кВт}/\text{см}^2$, $\tau_{1\text{м}} = 1,5$ $\mu\text{с}$, $\nu = 15$ Гц , становила 0,1 - 0,2 $\mu\text{м}$. Швидкість росту плівок наближено дорівнювала 0,5 Å /імпульс. Вони мали дзеркально - чорний колір, були однорідні за товщині і мали хорошу адгезію з підкладкою. Вимірювання питомої електропровідності від температури плівок $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ ($x = 0,25$; $x = 0,6$), отриманих при різних температурах підкладки показали, що вони володіють властивостями, які характерні для об'ємного матеріалу відповідного складу. Плівки отримані при температурі підкладки 90°C володіли нижчою провідністю ніж ті, які отримувались при температурі підкладки 120°C . Значення провідності при цьому збільшувалось. Концентрація носіїв в отриманих плівках становила

$\sim 10^{17}$ см⁻³. Температурна залежність рухливості в плівках, яка іє характерна для масивного матеріалу, була рівна $\sim 10^4$ см²/В·с, для $x = 0,25$ та $\sim 10^2$ см²/В·с, для $x = 0,6$. Отримані плівки з чин синтезованого матеріалу $Cd_{0,25}Hg_{0,75}Se$ володіли такими ж властивостями як і ті, котрі отримані з кристалів $Cd_{0,25}Hg_{0,75}Se$. Електронографічні дослідження показали, що цю текстуровані плівки ростуть в напрямку [211] при температурі підкладки $\geq 110^\circ C$, з підвищенням температури підкладки зернистість текстури зростає. При нижчих температурах ростуть полікристалічні плівки. В обох випадках площинами відбивання були є (111), (200), (311).

Під час вимірювань електрофізичних властивостей плівок $Cd_xHg_{1-x}Se$, складів $x = 0,1, 0,2, 0,3$, одержаних випаровуванням стішнені з синтезованого матеріалу відповідного складу при з температурі підкладки $120^\circ C$, спостерігаються "аномалії" значень температурної залежності коефіцієнта Холла, котрі також ів спостерігаються в об'ємних матеріалах. Дані явища пояснюються зміною зарядевого стану іонів Сг. Встановлено, що із зростанням вмісту Сг провідність плівок та концентрація носіїв зменшується. Рухливість носіїв досягала величини $\sim 10^4$ см²/В·с, а їх концентрація знаходилась в інтервалі $10^{16} + 10^{17}$ см⁻³. Швидкість росту плівок при параметрах лазерного випромінювання $P_{1m} = 6,4$ кВт/см², $t_{1m} = 1,5$ мс, $\nu = 15$ Гц, становила $0,35 \text{ \AA}/\text{імпульс}$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.

1. Розроблення та створення багатоцільовий та багатоканальний автоматизований лазерний комплекс на базі метрологічної ЕОМ для проведення технологічних екстремальних лазерних процесів.

2. Вперше запропонована та розроблена методика одержання плівок багатоконпонентних матеріалів лазерним випаровуванням в умовах статичного вакууму величиною $\geq 10^{-8}$ торр, яка виключає натікання газів із зовні, взаємодію розпльквального матеріалу з тиглем та парами робочих рідин, що має місце в звичайних динамічних вакуумних системах, і не вимагає значних енергозатраг.

для його одержання та підтримання. Дозволяє проводити отримання плівок в умовах термодинамічної рівноваги, поскільки використовується герметично замкнена система.

3. Отримані плівки $\text{InBi}_{0.05}\text{Sb}_{0.95}$ за допомогою даної методики як з кристалів так і з полікристалічно синтезованого матеріалу відтворюють електрофізичні властивості монокристалів та володіють напівпровідниковими властивостями. Встановлено, що з ростом товщини плівок спостерігається зростання провідності та рухливості носіїв, що зумовлено зменшенням розсіюванням носіїв заряду на границях зерен.

4. Вперше отримані плівки твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ як з кристалів так і з полікристалічно синтезованого матеріалу. Плівки володіють n -типом провідності, а їх електрофізичні властивості подібні до властивостей масивного матеріалу відповідного складу. Обґрунтовані температурні режими одержання полікристалічних і текстурованих плівок. При температурах підкладки (NaCl) $\geq 110^\circ\text{C}$ ростуть текстуровані плівки в напрямку росту [211]. Зі збільшенням температури підкладки до 120°C зернистість плівок збільшується, що приводить до зростання рухливості електронів та провідності.

5. Вперше отримані плівки $\text{Cr}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ n -типу провідності з синтезованого матеріалу відповідного складу. Плівки складу $x = 0.1$ відтворюють температурні залежності значень коефіцієнтів Холла, які спостерігаються в об'ємних матеріалах і пов'язані зі зміною зарядового стану іонів Cr . Обґрунтовано, що за допомогою лазерного випаровування можуть бути одержані плівки складів $x = 0.2, 0.3$ які неможливо отримати при вирощуванні монокристалів. Електрофізичні властивості даних плівок відповідають теоретично прогнозованим властивостям твердих розчинів заданого складу.

6. Дослідження впливу H_2O , відпалу в динамічному вакуумі, повітрі, кисневому середовищі та термоцилювання на спектри пропускання кристалів твердих розчинів $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ показують, що дані матеріали виявляють стійкість до впливу зовнішнього середовища при температурах до 200°C . Даний матеріал може використовуватись в приладах в якості фільтрів ІЧ - області спектру, як стійкий до впливу зовнішнього середовища. Показано, що відпал зразків $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ в кисні при $T \geq 250^\circ\text{C}$ приводить до зменшення концентрації носіїв струму, зростання пропускання за

краєм власного поглинання і зсуву останнього в довгохвилюову область спектру за рахунок ефекту Бурштейна - Мосса.

7. Встановлено, що під час дії на кристали $Cd_xHg_{1-x}Se$ імпульсного лазерного випромінювання ($P_{IM} = 5,6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^2$, $\tau_{IM} = 1,5 \text{ нс}$) внаслідок збільшення частоти імпульсів (до 30 Гц) зростає величина пропускання. Збільшення кількості імпульсів (до 20000) приводить до зростання пропускання на початковому етапі відпалу, і в подальшому не впливає на максимальне значення пропускання. Зростання пропускання зумовлене покращенням структурної і досконалості зразків при їх опроміненні. Зміни в структурі зразків обумовлені рухом дислокацій по тих кристалографічних площинах, орієнтація яких найближче співпадає з напрямком дії опромінення, що приводить до їх виходу на границі зерен і, як наслідок, до зменшення напруг всередині блоків матеріалу.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛКОВАНІ В РОБОТАХ:

1. Паранчич Л. Д., Романюк С. С., Макогоненко В. Н., Ничія С. В. Спектри пропускання твердих розтворів $Cd_xHg_{1-x}Se$ // Журнал прикладної спектроскопії. - 1996. т. 63, №2. - С. 353-358.
2. Раренко И. М., Ничія С. В., Паранчич Л. С., Макогоненко В. Н. "Влияние лазерного излучения на оптические свойства твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Se$ " // Журнал прикладной спектроскопии. - 1996. т. 63, №3. - С. 512-515.
3. Боднарчук О. А., Горбатюк И. Н., Остапов С. Э., Раренко И. М., Шафранюк В. П., Ничія С. В. Исследование процессов выращивания и структурного совершенства халькогенидов кадмия, ртути, и марганца ртути // Неорганические материалы. - 1995. т. 31, №10. - С. 1347-1350.
4. Грицик Б. Н., Ничія С. В. Получение пленок лазерным испарением в условиях статического вакуума // ПТЭ. - 1997, №2. - С. 144 - 145.
5. Ничія С. В., Раренко А. И., Дегтева А. А., Раренко И. М. Лазерный компьютерный комплекс для получения полупроводниковых

- сверхрешеток и модулированных структур // Тез. доп. IV Міжнародної конференції з фізики і технологія тонких плівок. -Івано-Франківськ, 1993. -ч.1 -С. 32.
6. Раренко І. М., Паранчич Ю. С., Нічия С. В., Дрденюк Р. М. Вплив лазерного випромінювання на спектри пропускання твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$ // Тезы докл. VIII научно - техническая конференция "Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов". 12-14 октября 1994. -Ужгород. Тезисы докладов. ИПМ НАН Украины. -К. -1994. -С. 146.
7. Паранчич Л. Д., Макогоненко В. М., Нічия С. В., Романюк О. С., Гавалешко М. М. "Вплив зовнішніх факторів на оптичні властивості твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Se$ " // Abstr. of First International Conference on MSCDSS. Chernivtsi, 4-6 October 1994. -Chernivtsi, 1994. v.2. p. 100.
8. Джумаев Б. Р., Корсунская Н. Е., Пекаръ Т. С., Сингаевский А. Ф., Нічия С. В. Механизмы процессов образования и перераспределения дефектов в полупроводниках A^2B^6 под действием импульсного лазерного излучения // Abstr. of First International Conference on MSCDSS. Chernivtsi, 4-6 October 1994. -Chernivtsi, 1994. v.2. p. 166.
9. Волянська Т. А., Грицюк В. М., Машталер І. В., Нічия С. В. Вирощування та дослідження плівок твердих розчинів $InBi_xSb_{1-x}$ // Матеріали наукової конференції вистадачів, співробітників та студентів, присвяченія 120-річчю заснування Чернівецького державного університету. Чернівці, 4-6 травня 1995. -Чернівці, 1995. т.2. -С.8.
10. Gritsyuk B., Kosenkov E., Keivan P., Nichiy S., Rarenko A., Rarenko I., Ruskovciskin M., Shairanuk V., Sunweigno, Dohrovolska A. Activating by fields processes in the material and device technology for electronic and optoelectronic technique // International school - Conference on PPMSS, Chernivtsi, 11-16 September. -1995. -Chernivtsi. 1995. -P.40.
11. Грицюк В. М., Нічия С. В., Паранчич Ю. С., Раренко І. М. Електрофізичні властивості плівок багатокомпонентних сполук, отриманих лазерним випромінюванням в умовах статичного вакууму // Чернівецький державний університет. -Чернівці, 1996. -Ісд. -Дел. в УКРАЇНІ 18.11.95., N147-Уж6.

Ничия С.В. Получение пленок и отжиг твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Se$ с помощью лазерного излучения. (Рукопись).

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков, Черновицкий государственный университет им. П.Федьковича. Черновцы, 1997.

Защищаются 11 научных работ. Работа содержит экспериментальные исследования влияния внешних воздействий (кипячения в дистиллированной воде, термоциклирования, отжига в кислороде, динамическом вакууме) на спектры пропускания ТР $Cd_xHg_{1-x}Se$. Приведены результаты влияния импульсного и непрерывного лазерного излучения на спектры пропускания и структурное совершенство данных твердых растворов.

Впервые предложена и разработана методика получения пленок лазерным испарением в условиях статического вакуума порядка $> 10^{-7}$ торр. Показано, что получение вакуума данного порядка дешевле и требует меньше энергозатрат на его поддержание, чем динамических вакуумных систем. С помощью данной методики получены пленки $CdSb$, $InBi_xSb_{1-x}$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $Cr_xHg_{1-x}Se$, которые отображают электрофизические свойства объемных материалов.

Nichiy S. V. Receipt of the films and burning of the solid solutions $Cd_xHg_{1-x}Se$ by the laser radiation. (Manuscript).

The thesises on search of scientific degree of candidate of physics - mathematical science specialisation 01.04.10 - physics of semiconductors. Cherniv'ski State University named after J. Fed'kovych. Chernivtsi, 1997.

There are 11 papers to defend. The manuscript contains the experimental study of the influence of the outside acts (boiling in the distilled water, thermocycle, burning in the oxygen, the dynamic vacuum) on the spectrums of the passing of the solid solutions $Cd_xHg_{1-x}Se$. The results of the influence of the impulse and the uninterrupted laser radiation on the spectrums of the passing and the structural perfection of the given solid solutions are presented there.

The method of the receipt of the films by the laser evaporation in the conditions of the static vacuum order $> 10^{-7}$ torr is proposed for the first time and is worked there. It is

noticed that the receipt of the vacuum of the given order is cheaply and needs less of energy expenditure on its maintenance than in the dynamic vacuum systems.

By the help of the given method we obtained the films $CdSb$, $InBi_xSb_{1-x}$, $Cd_xHg_{1-x}Se$, $Cr_xHg_{1-x}Se$, which reflect the electro-physical properties of the massive materials.

Ключові слова: лазерне опромінення, спектральний розподіл пропускання, статичний вакуум, плівка, твердий розчин, синтезований матеріал, підкладка, структура, рентгенофотограма, текстура, полікристал, провідність, рухливість, ефект Холла.

Генератор

Підписано до друку 23.05.97

формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 1,1 Обл.-вид. арк. 1,1.

Тираж 100 прим. Зам. 547

Відділ поліграфії обласного управління статистики
274018, м. Чернівці, вул. Гоголева 249а

AB 38.189