

## ОДНОВИМІРНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ В ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛАХ CaF<sub>2</sub>

© Качан С.І., Савчук В.К., Лесюк Р.І., 2006

Проведені розрахунки конфігурації потенціальної ями для електрона та дірки в електростатичному полі, створеному моно- та бідиполями, які введені в іонний ланцюг. Розраховано величину ефективності генерації центрів забарвлення та їх релаксації для двох випадків розміщення дипольних комплексів: дипольні моменти сусідніх комплексів паралельні та антипаралельні. Досліджено залежність ефективності генерації центрів забарвлення залежно від віддалі між сусідніми дипольними комплексами.

Calculations of configuration of potential pit for the electron and the hole in the electrostatic field created by mono- and bidepoles, which were brought into the ionic chain, are carried out. The size of efficiency of colouring centres creation and their relaxation for two cases of depole complexes location: depole moments of neighbouring complexes are parallel and antiparallel, is calculated. Dependence of efficiency of colouring centres generation on the distance among the neighbouring depole complexes is investigated.

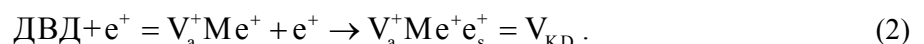
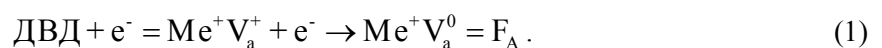
### Вступ

У роботі [1] розглянуто основні принципи побудови одновимірної моделі механізму генерації центрів забарвлення в легованих кристалах із структурою флюориту. У запропонованій моделі в точково-іонній апроксимації реальний кристал розглядається як ланцюг, побудований із іонів основи і обмежений по довжині домішково-вакансійними диполями (ДВД). Центри забарвлення виникають під час опромінення внаслідок розпаду в іонному ланцюгу електронно-діркових пар. Запропонована модель дає змогу передбачити структуру центрів забарвлення, їх граничну концентрацію та термоіндуковані перетворення. У роботі описані результати досліджень дрейфу носіїв заряду вздовж іонного ланцюга під дією електростатичного поля, створеного точковими дефектами або центрами забарвлення, які мають структуру електричних диполів.

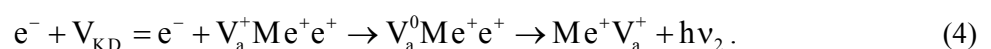
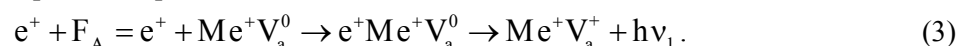
### 1. Теоретична модель і розрахунки

**1.1. Генерація центрів забарвлення при низьких температурах.** Під терміном “низькі температури” розуміють температури, за яких іонні процеси в кристалі “заморожені” – відсутня реорієнтація диполів та просторова міграція аніонних вакансій. Під час опромінення кристала радіацією в ньому генеруються електронно-діркові пари, релаксація яких може відбуватися декількома шляхами [2]:

– вільні електрони і дірки зникають у кристалі внаслідок локалізації на ДВД з утворенням F<sub>A</sub> і V<sub>KD</sub>-центрів:



– рекомбінації з центрами забарвлення:

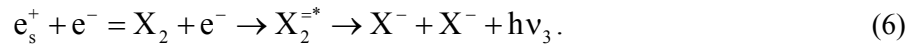


Рекомбінація супроводжується світінням, яке за своєю природою є аналогом α-люмінесценції в лужно-галоїдних кристалах (тунелювання електрона з s-стану F<sub>A</sub>-центра на основний рівень V<sub>K</sub>-центра [3]).

– за низьких температур в кристалах флюоритів існує автолокалізація дірок. Тому крім реакцій (2) і (3), які характерні для “гарячих” дірок, спостерігається самолокалізація дірок в ідеальній ґратці кристала



Автолокалізовані дірки є центрами рекомбінації для зонних електронів. Внаслідок рекомбінації виникають автолокалізовані екситони, розпад яких супроводжується виникненням власної люмінесценції [4, 5]:



Отже, у легованих кристалах флюоритів можна виділити три канали релаксації енергії збуджувальної радіації:

- утворення центрів забарвлення;
- виникнення  $\alpha$ -люмінесценції;
- виникнення люмінесценції автолокалізованих екситонів.

Кількісне співвідношення між енергетичними втратами по кожному з каналів дослідимо залежно від концентрації домішки.

**1.2. Електричні потенціали при диполь-дипольній взаємодії.** На рис. 1 показані результати розрахунку електричного потенціалу, створеного просторово-розділеними диполями в іонному ланцюгу для концентрації домішки:  $C=0,1$  мол. % і для трьох конфігурацій диполів:  $V_a^+Me^+ - Me^+V_a^+$  (рис.1а),  $Me^+V_a^+ - V_a^+Me^+$  (рис.1в),  $Me^+V_a^+ - Me^+V_a^+$  (рис. 1, с). Конфігурації потенціальних ям для дірок відображають криві 1, для електронів – криві 2. Коли електричні моменти обох диполів антипаралельні (рис. 1, а, 1, в), потенціальні ями симетричні щодо осі X. Якщо моменти диполів паралельні – потенціальні ями є дзеркальним відображенням щодо осі ординат (рис. 1, с).

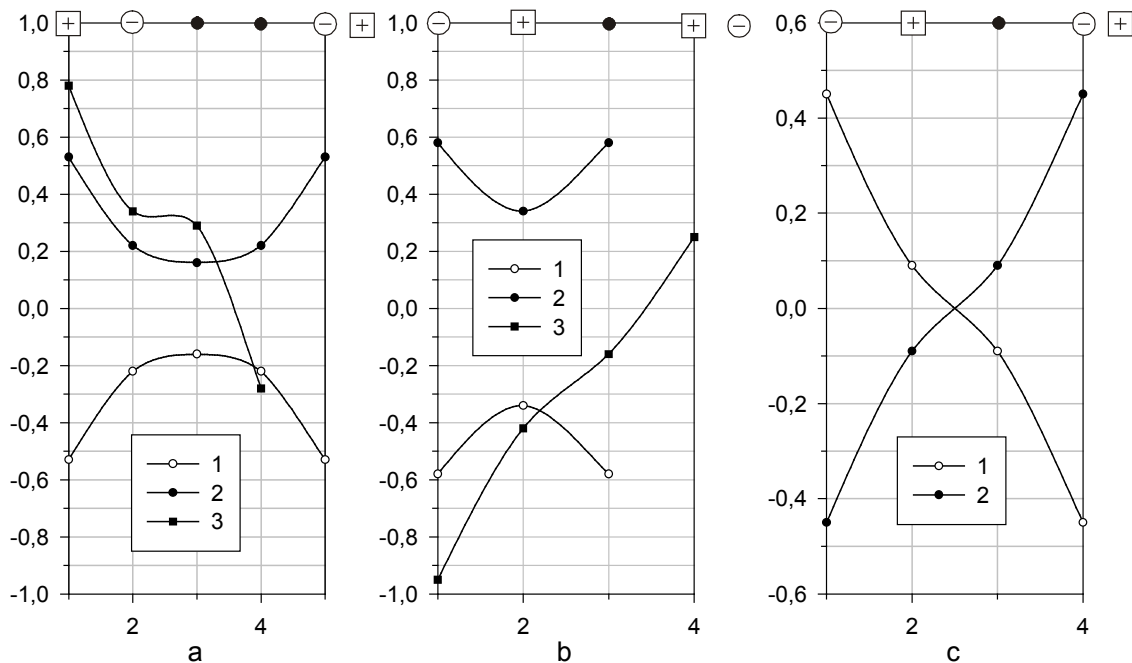


Рис. 1. Просторові зміни величини електростатичної взаємодії носіїв заряду з електричними диполями, що розміщені в іонному ланцюгу на віддалі  $l=10a$  (а – параметр ґратки): 1 – енергія взаємодії дірок; 2 – енергія взаємодії електронів; 3 – енергія взаємодії носіїв заряду в електростатичному полі, створеному центрами забарвлення і ДВД

Релаксація енергії електронно-діркової пари у випадку, коли електричні диполі антипаралельні, відбувається рекомбінаційним шляхом, супроводжується активаторною люмінесценцією і протікає без утворення центрів забарвлення. Релаксація енергії протікає двостадійно. На першій

стадії дірка або електрон дрейфує в напрямі ДВД, локалізується на ньому з утворенням відповідно  $V_{KD}$ -центра (рис. 1, крива 1) або  $F_A$ -центра (рис. 1, крива 2). Внаслідок цих процесів утворюється іонний ланцюг, обмежений по довжині, з одного боку, центром забарвлення (монополюс), а з іншого, – ДВД. На другій стадії процесу електрон (дірка) дрейфує в полі, створеному монополюсом, в напрямку центра забарвлення (крива 3), рекомбінує з ним з виділенням  $\alpha$ -свічення (реакції (3), (4)).

У випадку, коли електричні моменти диполя паралельні (рис. 1, с), електрон і дірка дрейфують в протилежних напрямках, захоплюються диполями (рівняння (1) та (2)) з утворенням  $F_A$  і  $V_{KD}$ -центрів. Розрахунки проводились також і для концентрацій домішки  $C=0,5$  мол. % і  $C=0,01$  мол. % (див. табл.1).

Таблиця 1

**Розподіл втрат енергії іонізуючої радіації в кристалах  $CaF_2-Me^+$  залежно від концентрації домішки  $C$  % та відстані між ДВД**

C, моль %	l відстань	початкова стадія опромінення			кінцева стадія забарвлення	
		власне свічення	активаторне свічення	центри забарвлення	власне свічення	активаторне свічення
0,01	20 a	82,5 %	10 %	7,5 %	82,5 %	17,5 %
0,1	10 a	50 %	40 %	10 %	50 %	50 %
0,5	5 a	25 %	60 %	15 %	25 %	75 %

**1.3. Електронно-діркова взаємодія.** У табл. 1 наведені сумарні розрахунки ефективності перебігу кожного із трьох каналів релаксації енергії іонізуючого випромінювання.

З даних, наведених в табл., випливає, що із збільшенням концентрації активатора зростає ефективність утворення центрів забарвлення та енергетичний вихід активаторної люмінесценції. Зіставлення розрахункових результатів з експериментальними даними [2, 3, 6–11] показує повний збіг, що підтверджує правильність вибору моделі.

## 2. Експериментальні результати

Той факт, що під час низькотемпературного опромінення генеруються саме  $F_A$ -центри, відображає топологія розміщення вакансії в ґратці кристала в околі домішкового іона. На рис. 2 показаний спектр поглинання  $F_A$ -центрів в кристалах  $CaF_2-Me^+$ , які утворюються при низькотемпературному опроміненні. При цьому не всі ДВД перетворюються на  $F_A$ -центри, а лише деяка частка (не більше 28%).

У табл. 2 наведені результати дослідження іонних термострумів у кристалах  $CaF_2-Me^+$  до опромінення і після нього. Тут  $N$  – концентрація ДВД в неопроміненому кристалі,  $\Delta N_1$  і  $\Delta N_2$  – концентрації зруйнованих радіацією ДВД, які виміряні на стадії насичення опромінення кристала при температурах 140 К і 240 К відповідно,  $T_m$ -температурне положення максимуму струму термостимульованої деполяризації,  $E$  – енергія активації процесу. Однак, якщо леговані кристали флюоритів опромінювати за вищих температур ( $T > 200$  К), то структура центрів забарвлення зазнає змін: виникають агрегатні електронні центри забарвлення з характерним трисмуговим спектром поглинання (рис.3).

Подібні результати отримані і для інших легованих кристалів флюоритів. Але незалежно від умов опромінення кристала, концентрація аніонних вакансій, що входять в склад ДВД, завжди вища від концентрації створених радіацією центрів забарвлення. З цієї причини аніонні вакансії мають вирішальний вплив як на процес генерації центрів забарвлення, так і на процеси їх взаємоперетворень.

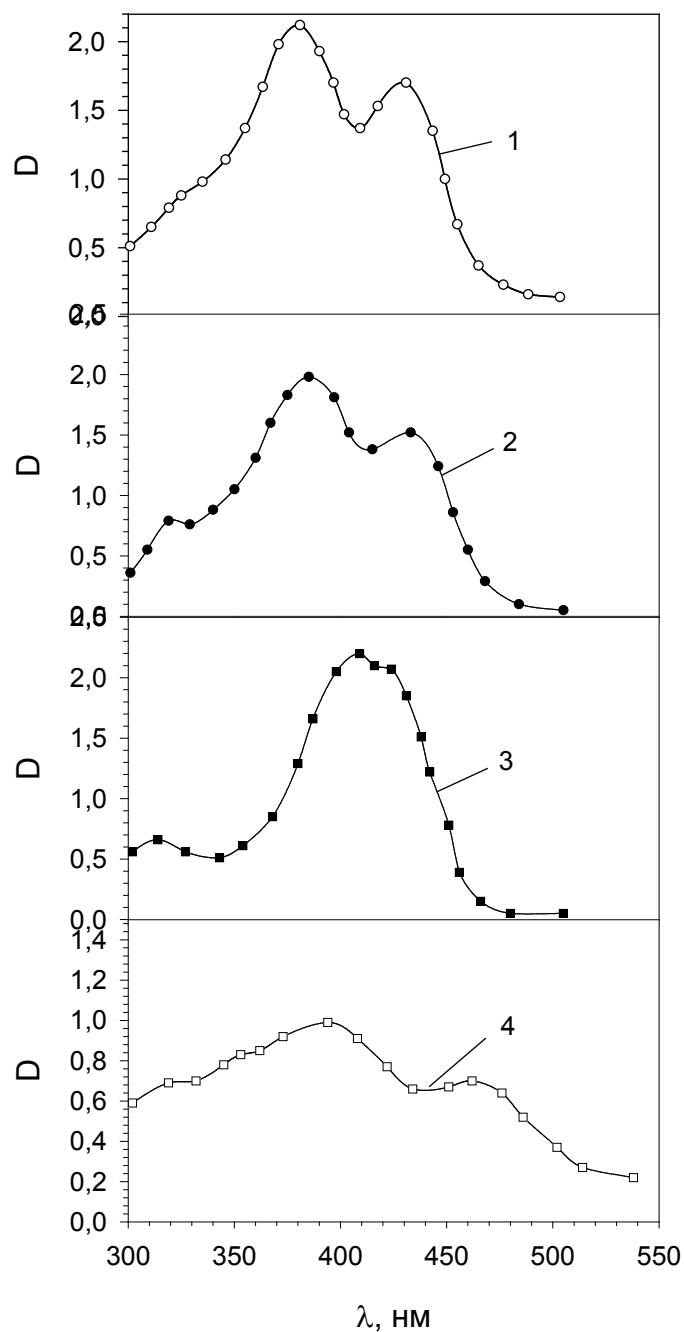


Рис. 2. Спектри поглинання  $F_A$ -центрів в кристалах  $CaF_2 \sim Me^+$ :  
 1 –  $CaF_2-Li^+$  ; 2 –  $CaF_2-Na^+$  ; 3 –  $CaF_2-K^+$  ; 4 –  $CaF_2-Rb^+$

Таблиця 2

**Параметри максимумів струмів дипольної релаксації  
 в легваних кристалах  $CaF_2$**

Кристал	$T_m, K$	$E, eB$	$N \cdot 10^{18}, cm^{-3}$	$\Delta N_1/N$	$\Delta N_2/N$
$CaF_2-Li$	124	0,39	5,43	0,13	0,22
$CaF_2-Na$	168	0,51	14,3	0,08	0,12
$CaF_2-K$	120	0,37	3,39	0,15	0,24
$CaF_2-Rb$	86	0,27	1,19	0,11	0,23
$CaF_2-O^{2-}$	149	0,46	0,69	0,15	0,28

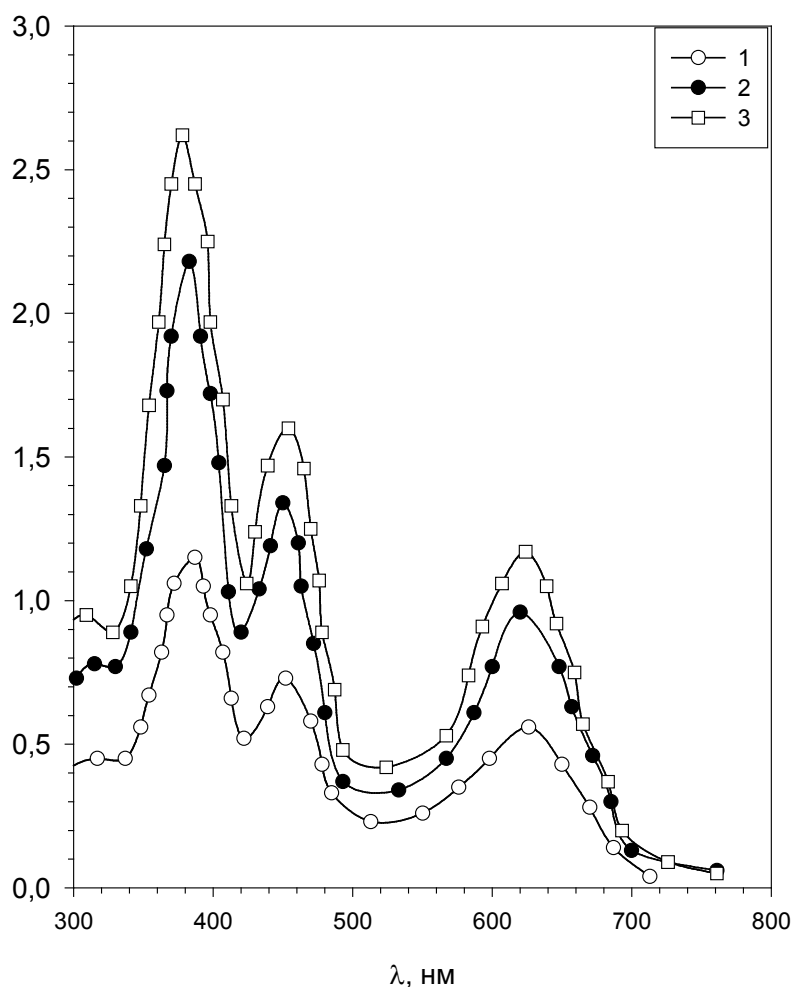


Рис. 3. Спектр поглинання кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Li}^+$ , опромінених при 215K різними дозами X-радіації,  $t_{\text{опр.}}$ : 1 – 10 хв.; 2 – 30 хв.; 3 – 50 хв

### Висновки

У моделі іонного ланцюга, який обмежений по довжині ДВД, досліджено структуру та ефективність генерації центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів залежно від температури опромінення зразків та концентрації домішки. Встановлено, що за низьких температур радіація генерує в матриці кристала ( $F_A\text{-}V_K$ ) та ( $F_A\text{-}V_{KD}$ )-комлементарні центри забарвлення та із збільшенням концентрації активатора зростає ефективність утворення центрів забарвлення та енергетичний вихід активаторної люмінесценції.

1. Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., Чорний З.П., Дубельт С.П. // Вісник НУ “Львівська політехніка” Електроніка. – 2004. – №513. – С. 131–136.
2. Чорний З.П. // Журнал фізичних досліджень–1999. – № 3(4). – С. 513–518.
3. Вайданич В.И., Драган О.П., Крочук А.С., Максимович Х.К., Панасюк М.Р., Чорний З.П. // Електроніка–1981. – В.22. – С. 75–78.
4. Williams R.T., Kabler V.N., Hayes W., Stott J.P. // J.Phys.C–1976. – № 14(1). – P. 725–731.
5. Call P.L., Hayes W., Kabler M.N. // J. Phys. C: Sol. State Phys-1975-№8(1). – P. L60–L62.
6. Чорний З.П., Щур Г.О., Крочук А.С., Говор М.В., Качан С.І., Салапак В.М. // Вісник Львівського ун-ту. Сер. фізична–1999. – Вип. 32. – С. 33–37.
7. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Дубельт С.П. // Вісник ДУ “Львівська політехніка” “Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки”. –2000. – №393. – С. 25–28.
8. Chornij Z.P., Kravchuk I.M., Kachan S.I., Shchur G.O., Salapak V.M. // Phys. Stat.Sol (b)–2001. – V. 223. – P. 757–765.

9. Чорній З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Пірко І.Б. // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Електроніка". – 2002. – №455. – С. 213–219.
10. Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., Чорній З.П. // Вісник НУ "Львівська політехніка" "Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки". – 2003. – №491. – С. 9–15.
11. Kachan S.I., Salapak V.M., Chornij Z.P., Pirko I.B., Kushnir T.M. // *Functional materials*–2004. – №11(4). – P. 696–701.

УДК 539.315

О.Ю. Бончик, А.П. Власов, З.Ю. Готра<sup>1</sup>, С.Г. Кияк, І.А. Могиляк, Г.В. Савицький

Інститут прикладних проблем механіки і математики  
ім Я.С.Підстригача НАН України, м. Львів

<sup>1</sup>Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра електронних приладів

## НЕРІВНОВАЖНІ МЕТОДИ ОБРОБЛЕННЯ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА ІОННОЇ ІМПЛАНТАЦІЇ

© Бончик О.Ю., Власов А.П., Готра З.Ю., Кияк С.Г., Могиляк І.А., Савицький Г.В., 2006

Запропоновані і апробовані методи лазерного оброблення матеріалів, які дають змогу формувати різкі р-п переходи на основі власнодефектних та легованих напівпровідників.

Проведено порівняльний аналіз ефективності методів лазерного рідкофазного та твердофазного легування напівпровідників домішками, нанесеними на поверхню матеріалів.

Показано, що найбільший ефект для цілей оптимізації лазерного оброблення напівпровідників досягається під час комбінованої дії на напівпровідник випромінювання від двох лазерів, які працюють в різних спектральних, енергетичних і часових режимах.

Досліджено особливості автолегування епітаксійних шарів домішкою, джерелом якої слугувала імплантована заданою дозою іонів поверхня підкладки.

Methods of laser treatment of materials were suggested and approbated. Comparative analysis of laser liquid phase and solid phase doping methods effectiveness with the help of admixtures on the surface of the materials was carried out.

It is shown that the biggest effect for optimization of laser treatment of semiconductors is reached during multi-action of the radiation of two laser which work in different spectral, power and time regimes.

The peculiarities of autodoping of epitaxial layers by admixture were examined. The source of admixture was the surface of the underlayer where the set quantity of ions was implanted.

### Вступ

Дослідження напівпровідників методами зворотного розсіювання, мікрорентгеноспектрального і мікроелектронографічного аналізів показали, що дія лазерного випромінювання на нелеговані напівпровідники у разі утворення рідкої фази матеріалу не призводить до порушення стехіометрії і монокристалічності зразків, і перекристалізовані шари повторюють структуру матеріалу до опромінення. У перекристалізованих шарах не виявлено виділення іншої фази, а також зміну параметрів решітки кристалічної структури напівпровідників. Значить, за умов високих швидкостей нагрівання і охолодження відбувається епітаксійний ріст матеріалу з рідкої фази на власній монокристалічній підкладці. При цьому кристалізація починається на межі розділу твердої і рідкої фаз і продовжується в напрямку поверхні. Однак екстремальні умови в зоні дії імпульсного лазерного випромінювання призводять до формування в легованих або власне дефектних напівпровідниках приповерхневого шару, властивості якого різко відрізняються від властивостей