

На правах рукописи

ЧАПЛЫГИН АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

**СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ СИЛЕНИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
УСТРОЙСТВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СИГНАЛОВ**

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Курск – 2007

Работа выполнена в Курском государственном техническом университете

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор,
Заслуженный деятель науки РФ
Сизов Александр Семенович

Научный консультант: кандидат физико-математических наук,
доцент
Спирин Евгений Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
профессор
Жакин Анатолий Иванович


кандидат физико-математических наук,
доцент
Марков Олег Иванович

Ведущая организация: **Воронежский государственный технический университет**

Защита диссертации состоится « 30 » ноября 2007 года в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.105.04 при Курском государственном техническом университете по адресу: 305040 г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Курского государственного технического университета.

Автореферат разослан: « 29 » октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук  Л.И. Рослякова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время повышение технических характеристик электронных устройств сбора и обработки информации достигается увеличением степени интеграции элементов на кристалле, что связано с необходимостью реализации более сложных дорогостоящих технологических процессов. Перспективный путь решения указанной проблемы заключается в создании устройств, детектирующих и обрабатывающих информацию оптическими методами, что позволит осуществить параллельную обработку больших массивов многомерных сигналов с высокой скоростью. Основой таких устройств служат оптически активные регистрирующие и преобразующие среды, имеющие распределенные параметры. Наиболее перспективными оптическими средами являются монокристаллы со структурой силленита, описываемые общей химической формулой $\text{Bi}_{12}\text{RO}_{20}$, где R – Si, Ge, Ti. Указанные кристаллы обладают уникальным сочетанием практически значимых физических характеристик, среди которых следует выделить высокие фоточувствительность и пьезоактивность.

Существующие в настоящее время оптические среды неконкурентоспособны по сравнению с аналогичными электронными элементами, в частности по таким важным параметрам как частотный диапазон и энергетическая чувствительность. Одной из причин этого является отсутствие данных о влиянии технологии формирования приповерхностных областей оптически активных сред на протекающие в них физико-химические процессы. В частности, модельные представления физических процессов в кристаллах силленитов (КС) идеализированы и зачастую противоречивы, что не позволяет создать отработанные технологические подходы к реализации фоточувствительных структур с распределенными параметрами на основе силленитов и ограничивает возможности практического использования этих материалов.

Цель работы.

Разработка физико-технологических процессов формирования приповерхностных областей кристаллов силленитов для создания устройств преобразования сигналов.

Научная задача заключается в определении закономерности формирования приповерхностных областей и механизма кинетико-релаксационных процессов перераспределения зарядов в монокристаллах со структурой силленита в зависимости от технологии обработки поверхности, с целью направленного совершенствования характеристик устройств преобразования сигналов. В рамках основной научной задачи сформулированы следующие **частные задачи**:

1. Оценка влияния нарушенного слоя поверхности на процессы пространственного распределения зарядов в кристалле силленита.
2. Разработка механизма фотохимических процессов, протекающих в приповерхностных областях кристалла силленита при фотоактивации.

3. Анализ влияния оптического возбуждения на процессы перестройки внутренней структуры кристалла силленита.

4. Разработка технологических способов формирования приповерхностных областей кристалла силленита для создания устройств преобразования сигналов.

Научная новизна.

1. Определен механизм влияния нарушенного слоя в зависимости от его толщины и структуры на процессы пространственного распределения зарядов в кристалле силленита, путем исследования изменения локальных участков кинетической кривой фототока.

2. На основе зонной теории и системы уравнений непрерывности получены аналитическая и зонная модели процессов пространственного распределения зарядов в кристалле силленита, учитывающие физико-химические особенности поверхности с нарушенным слоем.

3. Разработан механизм фотохимических процессов, протекающих в приповерхностных областях кристалла силленита при фотоактивации, основанный на интеграции механизмов Митчелла и Герни-Мотта с аналитическим описанием, полученным на основе уравнения Нернста.

4. Исследованы гистерезисные явления в кристалле силленита, вызванные перестройкой его внутренней структуры, которая обусловлена образованием и разрушением наноразмерных предцентров и субцентров дислокационных кластеров висмута.

На защиту выносятся:

1. Результаты оценки влияния толщины и структуры нарушенного слоя поверхности на пространственное распределение зарядов в кристалле силленита.

2. Аналитическая и зонная модели процессов пространственного распределения зарядов в кристалле силленита, учитывающие существование на его поверхности нарушенного слоя.

3. Механизм фотохимических процессов, протекающих в приповерхностных областях кристалла силленита при фотоактивации.

4. Результаты оценки влияния оптического возбуждения на процессы перестройки внутренней структуры кристалла силленита, основанные на анализе динамических вольт-амперных характеристик.

Достоверность полученных результатов.

Для проведения исследований использовались экспериментальные установки, характеристики и точность которых находились в полном соответствии с теорией измерений, с поверенными измерительными приборами, генераторами и малошумящими стабилизированными источниками питания.

В качестве объектов исследования использовались образцы кристаллов силленитов, характеристики и свойства которых контролировались в процессе и после их изготовления.

Результаты, полученные на образцах с типовыми и оригинальными методами обработки приповерхностных областей, имеют общие

закономерности, хорошо согласуются между собой и теоретическими выводами работы.

Для аналитического описания процессов, протекающих в исследуемых кристаллах силленитов получены соотношения, которые основаны на апробированных классических теориях физики полупроводников и диэлектриков, и достаточно адекватно отражают существо наблюдаемых явлений.

Практическая значимость.

1. Разработаны технологические процессы и методики изготовления кристаллов силленитов повышенной фоточувствительности.

2. Разработаны методики формирования и модифицирования приповерхностных областей кристаллов силленитов для создания устройств преобразования сигналов.

3. Показана возможность расширения частотного диапазона кристаллов силленитов с модифицированными приповерхностными областями до частот звукового диапазона (до 18 кГц) и повышения на порядок энергетической чувствительности для создания преобразователей акустических сигналов.

4. Результаты работы могут найти практическое применение при создании устройств функциональной электроники, в частности для создания пространственно-временных модуляторов света (ПВМС), виброчувствительных элементов и устройств обработки речевых сигналов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на XII Российской научно-технической конференции «Материалы и упрочняющие технологии - 2005» (Курск, 2005); 25-й научно-технической конференции (Курск, 2004).

Диссертационная работа является результатом исследований в области технологии создания оптико-электронных средств обработки информации, вошедших в планы фундаментальных НИР Минобразования.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано пять статей в рецензируемых журналах, четыре тезиса докладов на конференциях.

Личный вклад автора. В работах [1-9], опубликованных в соавторстве, усовершенствованы экспериментальные установки и разработаны методики проведения исследований, изготовлены образцы для проведения исследований, получены и обработаны результаты экспериментов. На основе полученных экспериментальных данных лично автором построены аналитическая и математическая модели [1, 3], уточнена зонная модель КС с учетом влияния приповерхностных областей [3], разработан механизм фотохимических процессов в силленитах [2, 4, 6, 9]; исследованы гистерезисные явления в КС [2].

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 116 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов; включает список цитируемой литературы из 110 наименований; содержит 26 рисунков и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и научные задачи работы. Показаны научная новизна, достоверность и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первом разделе работы проведен анализ физико-химических свойств КС как перспективных материалов функциональной электроники. Рассмотрены структура и свойства КС, а также свойства их приповерхностных областей и границ раздела силленит-электрод. Выявлены особенности технологии изготовления фоточувствительных структур на основе КС. По результатам анализа приведенных литературных источников сделаны следующие выводы:

1. Нарушенный слой (НС) на поверхности КС малоизучен, вследствие этого отсутствует адекватное представление о влиянии поверхностных слоев и технологических методов их обработки на процессы пространственного распределения зарядов, протекающие в кристалле, что затрудняет теоретическую интерпретацию результатов исследований силленитов. В то же время переходный слой, находящийся на поверхности твердого тела, и имеющий свойства отличные от объемных оказывает существенное влияние на частотные характеристики кристалла.

2. Отсутствуют данные о влиянии предварительной перестройки структуры КС на протекающие в нем генерационно-рекомбинационные и поляризационно-деполяризационные процессы, несмотря на тот факт, что ее влияние на указанные процессы существенно.

3. Противоречивы описания механизмов фотохимических процессов, протекающих в КС при фотоактивации. В частности, не ясна роль фотохромного эффекта при осуществлении процессов записи – считывания изображений в фоточувствительных структурах на основе КС.

4. Неопределенность в механизмах распределения зарядов на границе раздела силленит – металл не позволяет варьировать характеристиками КС путем воздействия на их приповерхностные области. Вследствие этого отсутствуют методики технологического формирования приповерхностных областей КС для создания устройств преобразования сигналов.

Во втором разделе описаны разработанные методики изготовления образцов и проведения исследований, сформулированы технические требования к экспериментальной установке для исследования кинетики фототока в КС, приведены результаты ее реализации. Представлена методика аналитического описания экспериментальных кинетических зависимостей КС с химико-механически полированной (ХМП) поверхностью.

Экспериментальная установка (рисунок 1) позволила исследовать изменение фототока, а также влияние асимметричных условий в приповерхностных областях КС на процессы пространственного распределения зарядов в фоточувствительных структурах на его основе при импульсной фотоактивации (измерение фототока, исследование кинетики пространственного распределения зарядов в кристалле со структурой силленита).

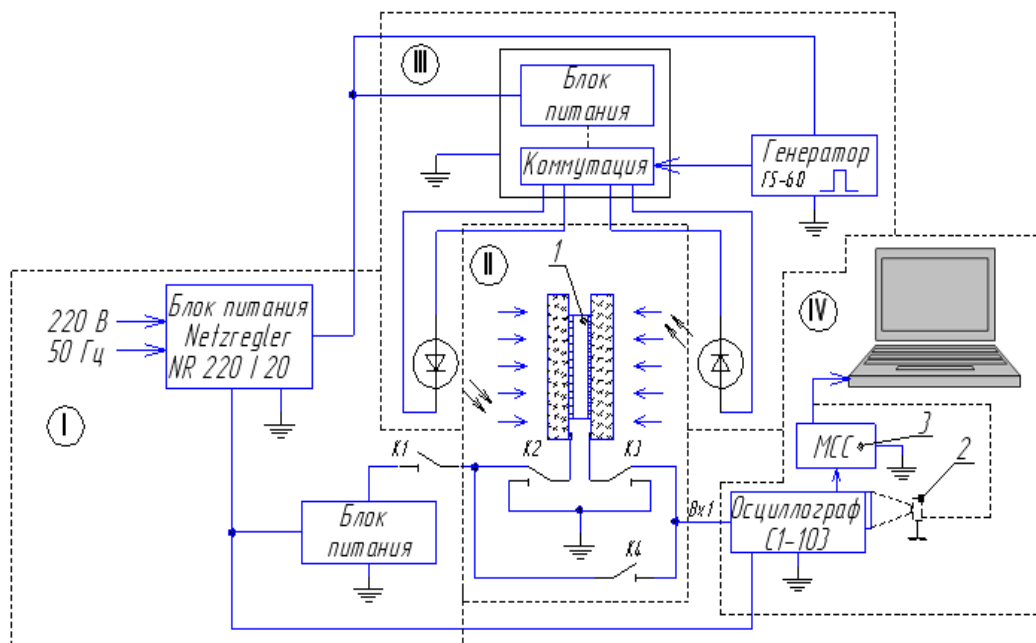


Рисунок 1 - Экспериментальная установка для исследования кинетики изменения фототока в кристаллах силленитов при фотоактивации:

I - блок электропитания экспериментальной установки и измерительной ячейки; II - измерительная ячейка; III - блок формирования оптических сигналов; IV - блок регистрации и обработки электрических сигналов. 1 – кристалл силленита; 2 – цифровой фотоаппарат; 3 – модуль согласования сигналов

При проведении исследований использовалось пять групп образцов: первая группа – кристаллы, полированные алмазными порошками по стандартному технологическому маршруту, толщина НС – до 10 мкм, электроды напылены; вторая группа - образцы первой группы с двухсторонней многостадийной ХМП – нарушенный слой представлен в виде слабо деформированного подслоя толщиной ≈ 50 нм, электроды прижимные; третья группа - образцы второй группы в которых НС доведен до толщины ≈ 1 мкм, электроды прижимные; четвертая группа - образцы первой группы с имплантированной в НС донорной примесью (фосфор), электроды прижимные; пятая группа - образцы первой группы с имплантированной в НС акцепторной примесью (бор), электроды прижимные.

Механическая обработка поверхности кристаллов силиката висмута заключалась в шлифовке шлифовальными порошками и полировке алмазными порошками. Финишная обработка заключалась в ХМП силленитов коллоидным кремнеземом, содержащим аморфные частицы SiO_2 величиной 50 – 500 Å, в химически активных средах, содержащих ионы хлора, на основе соляной кислоты и хлорида натрия. Качество обработки поверхности контролировалось методами рефлектометрии и обратного резерфордского рассеивания.

Фотоактивация образцов КС при фотоэлектрических измерениях проводилась светодиодами (рисунок 1), излучающими на длинах волн λ : 375 нм, 460 нм, 525 нм, 660 нм. Все экспериментальные образцы изготовлены в виде сэндвич-структур электрод – силленит – электрод (толщина КС составляла 850 мкм).

Электрический контакт к КС обеспечивался прозрачными электродами из оксида индия - олова, полученными методом магнетронного распыления в вакууме в атмосфере смеси газов аргона и кислорода; а также прижимными электродами, состоящими из тонкой прозрачной пленки оксида индия, напыленной на кварцевое стекло, пропускающее 97% энергии светового потока в видимом и ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Перед напылением электродов образцы обезжиривались в инертных растворах. Активация поверхности кристалла в растворах кислот не проводилась, с целью предотвращения разрушения его приповерхностных областей.

Для улучшения электрического контакта прижимных планарных электродов к противоположным граням КС использовался инертный к силленикам электролит (глицерин). В этом случае наблюдались меньшие амплитуды регистрируемого сигнала, по сравнению с образцами на грани которых электроды были напылены, при сохранении его формы и амплитудно-временных параметров. Применение прижимного электрода обусловлено необходимостью исключения диффузионных процессов взаимодействия напыленного электрода с приповерхностной областью КС, которые влияют на физико-химические свойства границы раздела силленит - электрод.

В третьем разделе приводится оценка влияния нарушенного слоя поверхности на процессы пространственного распределения зарядов в КС. Описывается разработанный механизм фотохимических процессов, протекающих в приповерхностных областях КС при фотоактивации. Проведен анализ воздействия оптического возбуждения на процессы перестройки внутренней структуры, дано аналитическое описание процессов пространственного распределения зарядов в КС с ХМП поверхностью при фотоактивации.

Оценка влияния НС на процессы зарядового распределения в силленитах при импульсной фотоактивации осуществлялась путем экспонирования образцов разными длинами волн в фотогальваническом режиме (при напряжении смещения равном нулю). При проведении исследований использовались две группы образцов: - кристаллы, полированные алмазными порошками (толщина НС – до 10 мкм) с напыленными прозрачными электродами; – образцы, дополнительно прошедшие стадию ХМП (толщина НС – от 50 нм до 1 мкм), электрический контакт к граням которых осуществлялся посредством прижимных электродов. При построении вольт-амперных характеристик (ВАХ) во всех случаях рассматривался 1700-й импульс, так как его форму не искажало влияние переходного процесса а амплитудно-временной спектр справа и слева от него изменялся монотонно с малыми амплитудами.

На рисунках 2 и 3 представлены амплитудно-временные спектры (АВС) и осциллограммы временной зависимости фототока в КС, возбуждаемых

световыми импульсами длинами волн $\lambda = 375$ нм и 460 нм с одинаковой плотностью мощности, равной 50 мВт/см^2 для образцов с нарушенными приповерхностными слоями и ХМП соответственно.

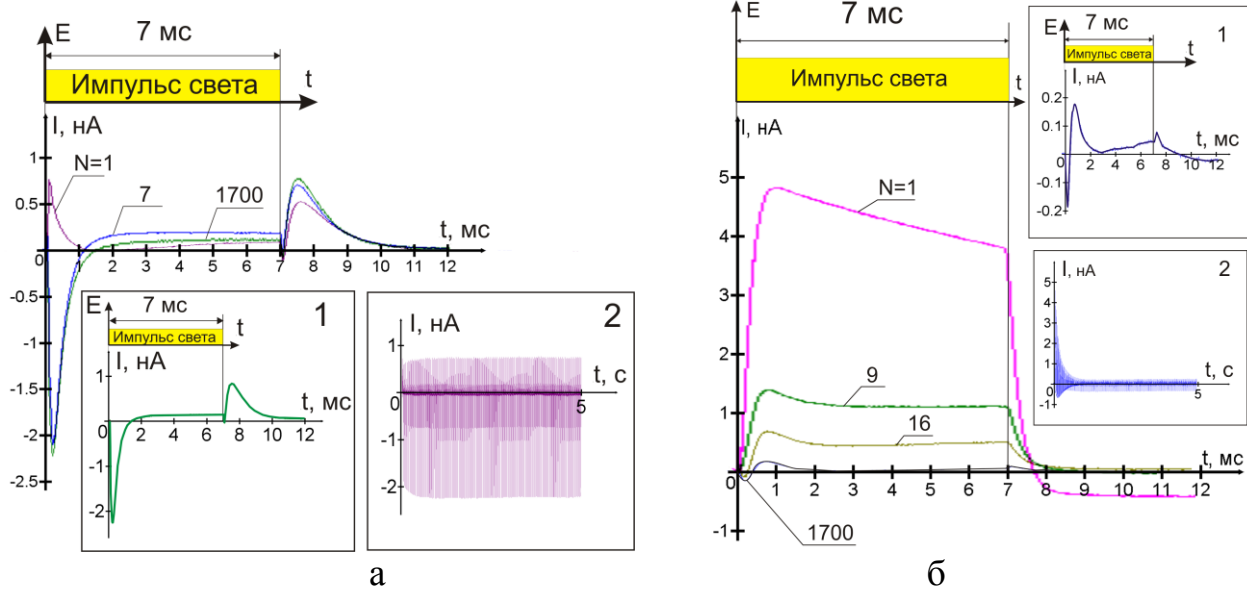


Рисунок 2 - АВС и осциллограммы временной зависимости фототока в КС без ХМП поверхности (вставка 1 – осциллограмма 1700-го импульса, вставка 2 – амплитудно-временной спектр, N – номер импульса) при экспонировании длиной волны: а) $\lambda = 375$ нм; б) $\lambda = 460$ нм

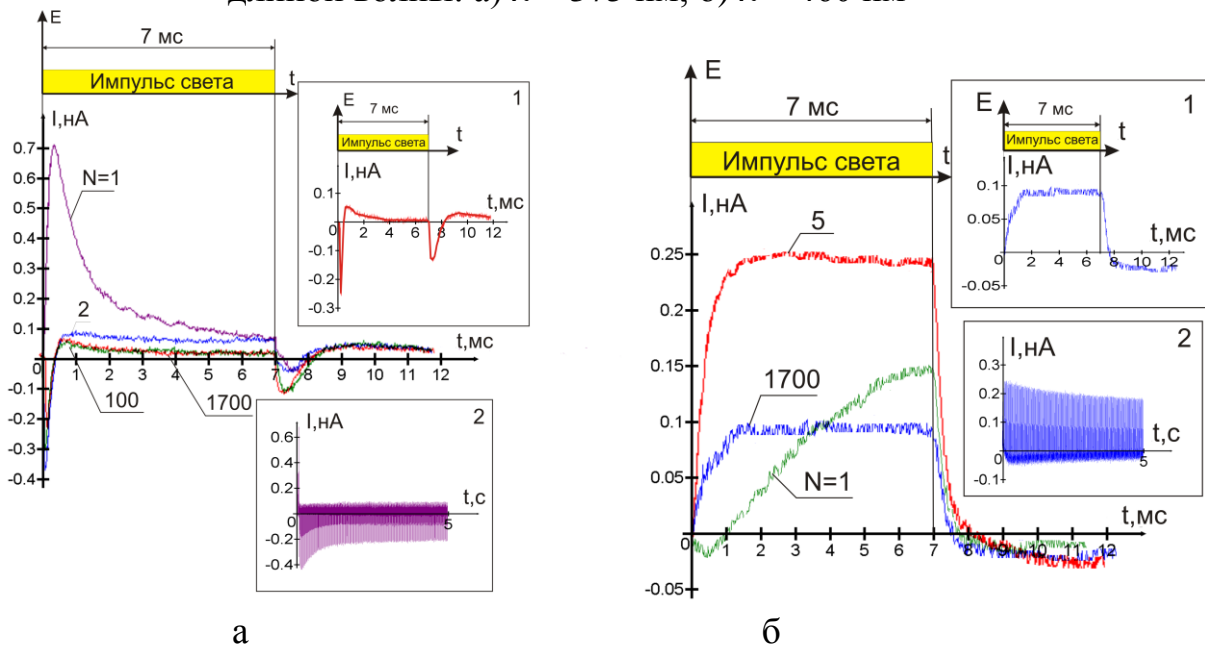


Рисунок 3 - АВС и осциллограммы временной зависимости фототока в КС для образца с ХМП (вставка 1 – осциллограмма 1700-го импульса, вставка 2 – АВС, N – номер импульса) при экспонировании длиной волны: а) $\lambda = 375$ нм; б) $\lambda = 460$ нм

Наблюдаемые явления объясняются с использованием зонной модели, приведенной на рисунке 4.

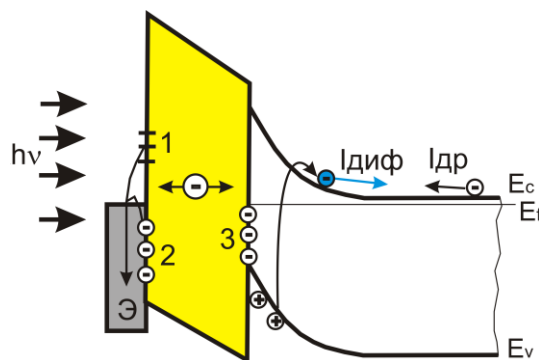


Рисунок 4 - Зонная модель КС с нарушенным поверхностным слоем (1-медленные поверхностные состояния, обусловленные диффундировавшими атомами материала электрода (донорные); 2-медленные поверхностные состояния, обусловленные ловушками НС (акцепторы, захватившие электроны из НС); 3-быстрые поверхностные состояния (акцепторы, захватившие электроны на границе раздела объемная область - НС); Э – электрод; E_c – зона проводимости; E_v – валентная зона; E_f – уровень Ферми; $I_{диф}$ – диффузионный ток; $I_{др}$ – дрейфовый ток

НС формирует область с высокой концентрацией отрицательно заряженных ловушек (электроны захватываются кислородными вакансиями). Наличие указанной области повышает высоту потенциального барьера силленит – НС, так как в самом кристалле возникает заряд противоположный по знаку заряду ловушек для его компенсации. При фотоактивации действуют два конкурирующих механизма: генерационно-рекомбинационный и поляризационный в НС, сопровождающийся ионизацией ловушек с последующим выходом электронов в электрод, с одной стороны, и диффузионно-дрейфовый в объеме - с другой.

При первом импульсе активации энергия ионизации ловушек нарушенного слоя выше, чем энергия возбуждения прилегающих ненарушенных областей кристалла (рисунок 2а). При воздействии последующих импульсов в начальный момент времени преобладают процессы, связанные с опустошением ловушек НС, сопровождающим выходом электронов в электрод. После того как ловушки опустошатся, наблюдается преобладание диффузионно-дрейфовых процессов движения зарядов в глубинных областях кристалла.

При экспонировании КС излучением длиной волны 375 нм на полученных кривых в начальный момент времени наблюдается отрицательный фронт нарастания импульса с последующей сменой знака (пик с отрицательным значением амплитуды сигнала), который характеризует процессы инжекции электронов с акцепторных и донорных уровней НС в электрод.

Увеличение толщины НС (концентрация акцепторных уровней повышается) и концентрации донорных уровней НС, приводит к возрастанию амплитуды характерного пика. При этом инжекция электронов в электрод подавляет влияние диффузионно-дрейфовых процессов в толще КС, приводящих к поляризации НС.

В результате проведения ХМП атомарно чистую поверхность кристалла получить сложно, поэтому возможно проявление эффектов, связанных с

наличием на поверхности деформированного подслоя. Приведенные на рисунке 3 осциллограммы свидетельствуют о преобладании диффузионно-дрейфовых процессов в глубине КС. При фотоактивации кристалла длиной волны $\lambda = 460$ нм (рисунок 3б) вид осциллограммы характеризует подавляющее действие объемных процессов.

На рисунке 5 представлены временные зависимости фототока в КС, возбуждаемых световыми импульсами прямоугольной формы с длиной волны 525 нм и плотностью мощности 50 мкВт/см^2 для образца с нарушенными слоями и ХМП соответственно.

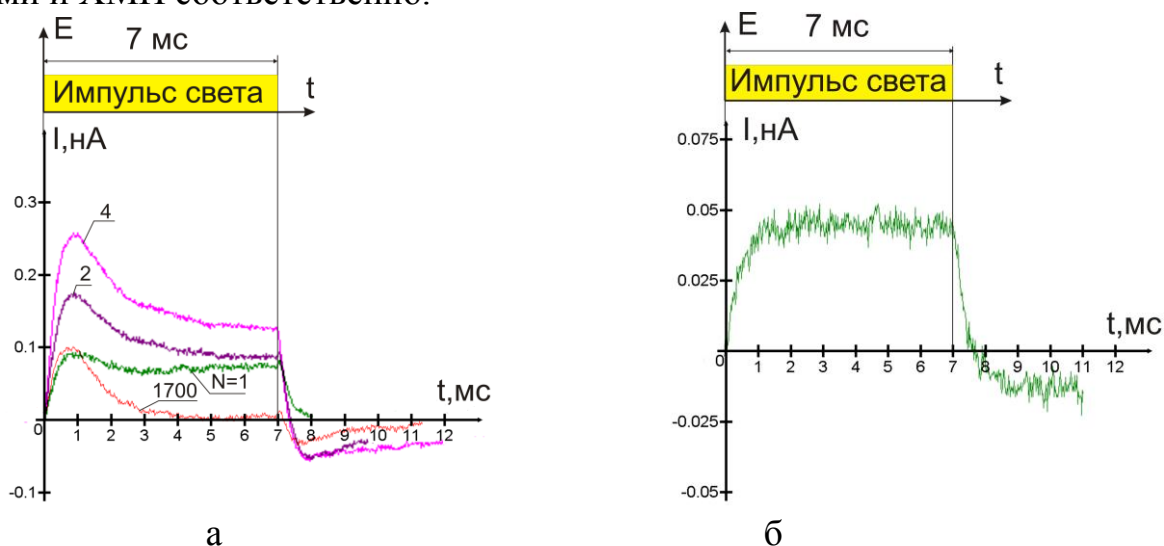


Рисунок 5 - Временная зависимость фототока в КС при экспонировании длиной волны $\lambda = 525$ нм (N – номер импульса):

а – образец без ХМП поверхности; б - образец с ХМП (1700-й импульс)

Для обоих образцов характерно преобладание действия диффузионно-дрейфовых процессов в объеме кристалла. Семейство кривых, приведенных на рисунке 5а, характеризуется существованием сильно поглощающего НС. Для образцов с ХМП поверхностью генерация носителей заряда происходит равномерно на глубине, превышающую толщину НС.

Для анализа механизма формирования скрытого изображения в КС проведены эксперименты по фотохимическим превращениям в них при фотоактивации.

Экспериментальные образцы кристаллов помещались в химический раствор перекиси водорода и соляной кислоты (соотношение компонентов раствора составляло 70% и 30 % соответственно). Экспонирование погруженных в раствор кристаллов проводилось ртутной лампой с максимальной плотностью мощности в ультрафиолетовой области спектра.

При экспонировании верхней грани кристаллов на их поверхности наблюдалось интенсивное образование участков восстановленного висмута. При этом вследствие разрушения приповерхностных областей силленитов с выделением большого количества висмута (соединения которого служат каркасом элементарной ячейки кристалла) наблюдалось уменьшение толщины экспериментальных образцов.

Локальный рентгеноспектральный анализ КС свидетельствует о наличии включений Bi_2O_3 . С учетом этого факта, разработана и экспериментально подтверждена последовательность фотохимических реакций, протекающих на поверхности кристаллов силиката и германата висмута, погруженных в раствор перекиси водорода и соляной кислоты, при фотоактивации.

В результате протекания фотохимических реакций на поверхности КС образуются зародыши из отдельных атомов висмута. Создаются предцентры, которые существуют достаточно длительное время. Они нестабильны и разрушаются с течением времени. Дальнейший рост предцентров описан на основе интеграции механизмов Митчелла и Герни – Мотта, а также уравнения Нернста.

Представим восстановленный атом висмута в качестве металлического электрода, окруженного положительно заряженными ионами висмута. Тогда электрический потенциал электрода φ_{el} определяется по уравнению Нернста для значительной концентрации ионов в виде:

$$\varphi_{el} = \varphi_0 \cdot \ln \left(\frac{f_i \cdot c_i}{c_{i^*}} \right), \quad (1)$$

где $\varphi_0 = \frac{k_B \cdot T}{e}$ – осмотический потенциал (k_B – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; e – заряд протона); $a_i = f_i \cdot c_i$ – активность иона, учитывающая экранирующее действие ионного облака (f_i – коэффициент активности; c_i – концентрация ионов в растворе); c_{i^*} – концентрация ионов в металле.

Так как в рассматриваемом случае, $c_i > c_{i^*}$, то электрод зарядится положительно. Подтверждением этого вывода являются результаты приведенных в научной литературе исследований, которые доказывают, что первичные центры атомно-молекулярной дисперсии не способны локализовать электроны, при этом они присоединяют межузловые ионы металла или ионы комплекса металла.

Таким образом, зародыши из атомов висмута присоединяют положительно заряженные ионы BiO^+ , которые впоследствии восстанавливаются посредством присоединения ионов водорода и электронов до атомарного висмута. Из нескольких атомов восстановленного висмута образуются субцентры, которые также нестабильны. Время существования субцентров больше времени существования предцентров.

При дальнейшем протекании процесса восстановления висмута появляются устойчивые висмутовые кластеры (центры проявления), состоящие из достаточно большого количества атомов висмута. Из экспериментальных данных следует, что скорость восстановления висмута зависит от концентрации ионов висмута BiO^+ . Предложенный механизм влияет на процессы образования скрытого изображения в КС при стационарной и импульсной

фотоактивации как результат образования нестабильных предцентров и субцентров.

Значительная концентрация ионов висмута была обнаружена при обработке КС в растворе уксусной кислоты и перекиси водорода в соотношении 1:1. С целью практического подтверждения разработанного механизма химических реакций проводился эксперимент по качественному анализу на наличие ионов висмута в приповерхностных областях кристаллов.

Анализ влияния оптического возбуждения КС на процессы перестройки его внутренней структуры осуществлялся на основе методики построения ВАХ для установившегося состояния в динамическом режиме (рисунок 6).

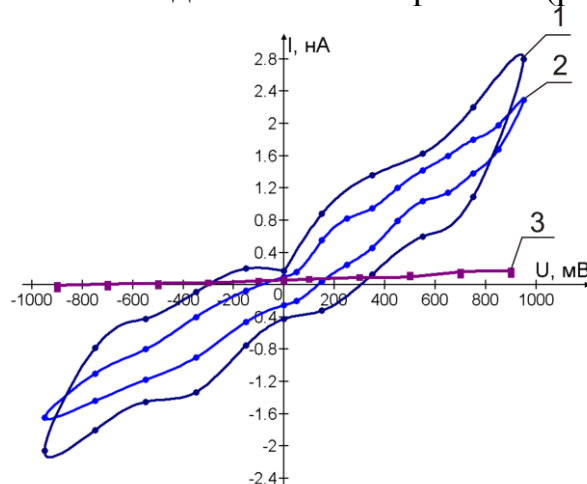


Рисунок 6 – ВАХ кристаллов с ХМП для установившегося состояния в динамическом режиме: 1 - при экспонировании $\lambda = 460$ нм на 100-й импульс; 2 – при экспонировании $\lambda = 460$ нм на 1700-й импульс, 3 - при экспонировании $\lambda = 375$ нм на 1700-й импульс

При экспонировании длиной волны $\lambda = 460$ нм обратные ветви ВАХ не совпадают с прямыми ветвями. Наблюдаемые гистерезисные явления связаны с перестройкой внутренней структуры КС в результате образования предцентров и субцентров. Рост висмутовых кластеров происходит преимущественно в глубь кристалла вдоль направления наведенного световым потоком электрического поля пропорционально распределению энергии квантов экспонирующего излучения. В зависимости от длины волны экспонирующего излучения происходит вращение петли гистерезиса. Наличие гистерезиса при облучении $\lambda = 460$ нм и ее отсутствие при воздействии $\lambda = 375$ нм обусловлено влиянием нарушенного слоя.

Для кристаллов, экспонируемых длиной волны $\lambda = 460$ нм, в фотогальваническом режиме наблюдается инверсия знака амплитуды сигнала на обратном ходе ВАХ, что обусловлено фотохимическими превращениями в приповерхностной области КС, в результате которых образуются квазистабильные висмутовые кластеры.

В ХМП образцах, в приповерхностных областях противоположных граней которых технологически созданы одинаковые физико-химические условия, при двухстороннем экспонировании длиной волны 460 нм одинаковой плотности

мощности суммарный ток равен нулю. При двухстороннем экспонировании кристаллов без ХМП длинами волн 460 нм или 375 нм, на осциллограммах наблюдались пики, характеризующие влияние НС. Пики меньшей амплитуды наблюдались и при фотоактивации кристалла с ХМП светом длиной волны 375 нм, что свидетельствует о присутствии на его поверхности слабо деформированного подслоя. Условия в приповерхностной области КС в исходном состоянии во всех случаях были симметричны.

На рисунке 6 приведены ВАХ образца для установившегося состояния в динамическом режиме на 100-й импульс. Площадь гистерезиса для сотого импульса (S_{100}) приблизительно в три раза больше площади гистерезиса для 1700-го импульса (S_{1700}): $S_{100} \approx 3 \cdot S_{1700}$. При этом вращение гистерезиса не происходит. Это свидетельствует о том, что на первых импульсах возбуждения происходит более интенсивная перестройка внутренней структуры, которая с течением времени релаксирует. Обнаружено смещение гистерезиса по часовой стрелке для образцов с напыленными электродами $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ относительно образцов с электролитическими прижимными электродами. Смещение петель гистерезиса наблюдается также в случае, когда исследуемый образец имеет предисторию возбуждения, т.е. его внутренняя структура перестроена и еще не успела релаксировать до исходного состояния.

Для экспериментальных образцов, подвергшихся многостадийной ХМП, влияние нарушенного слоя на процессы перераспределения зарядов в них не существенно (рисунок 7).

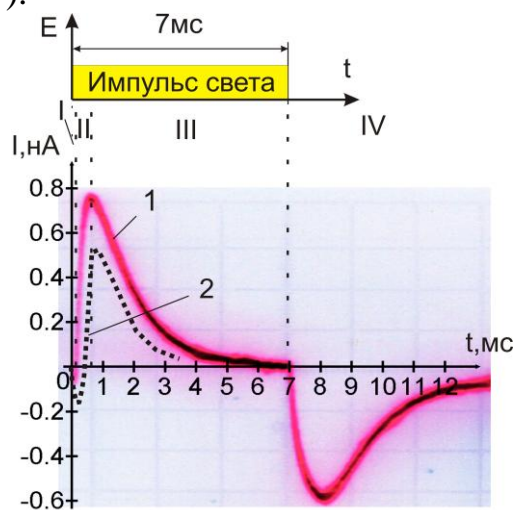


Рисунок 7 - Кинетическая кривая временной зависимости фототока (1700-й импульс) с характерными локальными участками для образца КС, прошедшего многостадийную ХМП при экспонировании длиной волны $\lambda = 375$ нм (кривая 1 – экспериментальная; 2 - теоретическая)

В результате проведения многостадийной ХМП влияние НС сводится к минимуму и будет определяться существованием слабо деформированного подслоя. Поэтому на участке I наблюдается преобладание протекания процессов, обусловленных поляризацией НС в сочетании с выходом электронов из НС в электрод. На участке II процессы поляризации в НС сочетаются с диффузионно-дрейфовыми процессами распределения зарядов в объеме

кристалла, которые будут оказывать значительное влияние на перераспределение зарядов в приповерхностных областях.

Процессы электронных переходов на поверхности силленита описываются следующим балансовым уравнением:

$$\frac{\partial n_S}{\partial t} = k_1 \cdot \left(1 - \frac{n_S}{n_{AS}}\right) \cdot n_i(0) - k_2 \cdot n_S - k_3 \cdot n_e \cdot n_S, \quad (2)$$

где k_1 - коэффициент захвата (характеризует захват ионов активными поверхностными центрами); $\left(1 - \frac{n_S}{n_{AS}}\right) = f$ - коэффициент занятости реакционных поверхностных центров (n_S - концентрация адсорбированных ионов; n_{AS} - поверхностная плотность реакционных центров); $n_i(0)$ - концентрация свободных ионов в момент времени $t=0$; k_2 - коэффициент ухода ионов с поверхностных центров; k_3 - константа скорости электронного перехода; n_e - концентрация поверхностных электронов.

Первый член в правой части уравнения (2) описывает ионные переходы из объема на поверхностные центры захвата, второй – обратные переходы с поверхностных центров в объем, третий – процесс нейтрализации адсорбированных ионов поверхностными электронами.

Процессы ионных и электронных переходов происходят достаточно быстро, поэтому решение уравнения (2) необходимо искать на малых промежутках времени с помощью разложения во временные ряды, ограничиваясь линейным приближением:

$$n_i(x, t) = a \cdot t + 0(t^2), \quad (3)$$

где a - величина, пропорциональная плотности мощности экспонирующего излучения; $0(t^2)$ - бесконечно малая величина.

Подставляя (3) в (2), после преобразований получим дифференциальное уравнение для катионов, захваченных поверхностными центрами:

$$\frac{\partial n_S}{\partial t} = k_1 \cdot a \cdot t - \left(\frac{k_1 \cdot a}{n_{AS}} \cdot t + (k_2 + k_3 \cdot n_e)\right) \cdot n_S. \quad (4)$$

Общее решение линейного дифференциального уравнения (4) имеет вид:

$$n_S = \left(\int k_1 \cdot a \cdot t \cdot e^{\left(\frac{k_1 \cdot a}{2 \cdot n_{AS}} \cdot t^2 + (k_2 + k_3 \cdot n_e) \cdot t\right)} \cdot dt + C_0 \right) \cdot e^{-\left(\frac{k_1 \cdot a}{2 \cdot n_{AS}} \cdot t^2 + (k_2 + k_3 \cdot n_e) \cdot t\right)}. \quad (5)$$

При подстановке граничных условий в уравнение (5) графическое представление полученных решений на начальных участках временной оси имеет вид кривой 2 на рисунке 7.

На участке III кинетической кривой дрейфовая составляющая электрического тока существенно превосходит диффузионную составляющую и направлена в противоположную от нее сторону. В результате полный ток стремится к нулю. Участок IV кинетической кривой после прекращения

действия светового импульса обусловлен процессами деполяризации и рекомбинации в результате действия дрейфовой составляющей тока.

Аналитические оценки предложенных систем уравнений показывают, что результаты теоретического анализа хорошо согласуются с экспериментальными данными, представленными на рисунке 7.

В четвертом разделе разработаны методы сенсibilизации КС путем асимметричного технологического воздействия на их приповерхностные области. Установлено, что значительное расширение частотного диапазона и увеличение энергетической чувствительности силленитов достигается при асимметричном легировании их приповерхностных областей. Приведена амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) преобразователя акустических сигналов на основе сенсibilизированного КС, получена его математическая модель.

Исследования фотооткликов образцов, приповерхностные области которых были асимметрично легированы, проводились на кристаллах не подвергавшихся ХМП, в одну грань которых методом ионной имплантации были внедрены ионы бора (акцептор) или ионы фосфора (донор) на глубину не превышающую толщину НС. Для создания электрического контакта к КС были использованы прижимные оптически прозрачные электроды. Экспонирование образцов и снятие показаний проводилось со стороны легированной грани. Фотоотклики КС, приповерхностная область которых со стороны одной грани была легирована ионами бора или фосфора при его экспонировании оптическим излучением с длинами волн 375 нм и 460 нм приведены на рисунке 8.

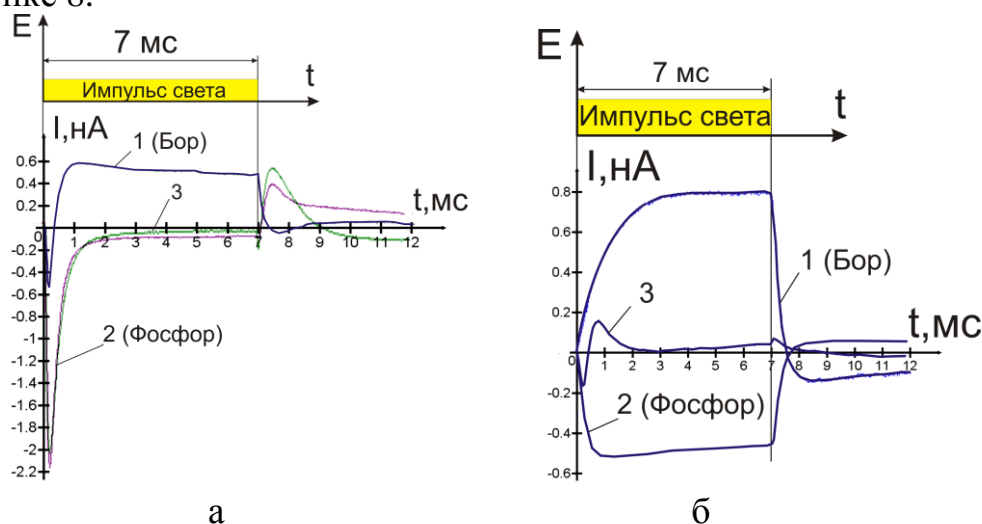


Рисунок 8 - Фотоотклики КС (1700-й импульс) нарушенный слой которого со стороны одной грани был легирован ионами бора (1) или фосфора (2) при экспонировании длиной волны: а - $\lambda=375$ нм; б - $\lambda=460$ нм (3 – нелегированный образец с напыленными электродами)

Для кристалла легированного бором амплитуды сигналов в области, лежащей выше временной оси больше соответствующих амплитуд сигналов нелегированных кристаллов (рисунок 8). Это объясняется тем, что в

легированной приповерхностной области создается избыточный положительный заряд. Приведенные осциллограммы идентичны случаю, когда на нелегированную структуру накладывалось электрическое поле при освещении катода.

При легировании нарушенного слоя кристалла ионами фосфора из приведенных осциллограмм следует, что наблюдаемые явления соответствуют случаю, когда на нелегированную структуру накладывалось электрическое поле при экспонировании анода. В этом случае наблюдается преобладание влияния отрицательно заряженного нарушенного слоя над процессами, протекающими в объеме кристалла.

На рисунке 8 приведены осциллограммы нелегированного КС с напыленными электродами (кривая 3). Из сравнительного анализа рисунков 2, 3 и 8 можно заключить, что атомы материала электрода являются донорной примесью.

Исследованы образцы КС, в одну грань которых были имплантированы ионы акцепторной примеси, а в другую – донорной. Установлена возможность целенаправленного управления фотоэлектрическими свойствами образцов в широком диапазоне путем изменения параметров технологического процесса легирования, что приводит к изменению высоты потенциального барьера КС – электрод.

Для создания функциональных элементов обработки сигналов проведены эксперименты на измерительной ячейке, которая включала в себя кристалл силиката висмута, сенсibilизированного посредством ионной имплантации ионов фосфора в приповерхностную область со стороны одной грани. Электрический контакт к граням кристалла осуществлялся прижимными прозрачными электродами. В результате были детектированы, преобразованы и обработаны акустические сигналы звукового диапазона частот до 18 кГц, построены АЧХ и математическая модель преобразователя. Установлено, что форма АЧХ не влияет на разборчивость речи, что находится в полном соответствии с известными теориями обработки речевых сигналов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

В рамках диссертационной работы определены закономерности формирования приповерхностных областей и механизма кинетико-релаксационных процессов перераспределения зарядов в монокристаллах со структурой силленита в зависимости от технологии обработки поверхности, с целью существенного улучшения частотных и энергетических характеристик устройств преобразования сигналов и получены следующие основные результаты:

1. Определены закономерности влияния нарушенного слоя в зависимости от его толщины и структуры на процессы пространственного распределения зарядов в кристалле силленита, заключающиеся в изменении характерных локальных участков кинетической кривой фототока. Указанные изменения связаны с протеканием двух конкурирующих механизмов: генерационно-рекомбинационного и поляризационного в нарушенном слое, которые

сопровождается ионизацией ловушек с последующим выходом электронов в электрод, с одной стороны, и диффузионно-дрейфовый в объеме с другой стороны. По результатам исследований на основе зонной теории и системы уравнений непрерывности, уточнены аналитическая и зонная модели процессов пространственного распределения зарядов в кристалле силленита, с учетом физико-химических особенностей поверхности с нарушенным слоем.

2. Разработан механизм фотохимических процессов, протекающих в приповерхностных областях кристалла силленита при фотоактивации, основанный на интеграции механизмов Митчелла и Герни-Мотта с аналитическим описанием, полученным на основе уравнения Нернста. На основе наблюдаемых явлений и разработанного механизма проявления висмута установлено, что: – проявляющий раствор оказывает ярко выраженное каталитическое действие на процесс восстановления висмута на поверхности кристалла силленита; – процессы создания и разрушения скрытого изображения в кристалле осуществляются с участием наноразмерных предцентров и субцентров, количество которых определяется концентрацией ионов висмута.

3. Исследованы гистерезисные явления в кристалле силленита, вызванные перестройкой его внутренней структуры, которая обусловлена образованием и разрушением наноразмерных предцентров и субцентров дислокационных кластеров висмута. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что наблюдаемые явления связаны с процессами переполаризации, которые протекают в кристаллах в условиях перестройки внутренней структуры, а также с инерционностью релаксационных процессов пространственного зарядового перераспределения. Значительное влияние на количественные и качественные характеристики этих процессов оказывают: длина волны и плотность мощности экспонирующего излучения, а также толщина и структура нарушенного слоя находящегося на поверхности кристалла.

4. Разработаны технологические способы формирования приповерхностных областей кристалла силленита для создания устройств преобразования сигналов. Установлено, что значительное расширение частотного диапазона (до 18 кГц) и увеличение энергетической чувствительности (на порядок) кристалла силленита достигается путем асимметричной ионной имплантации ионов различных элементов в его приповерхностные области. Определены новые области применения структур на основе сенсibilизированных кристаллов силленитов в качестве вибросенситивных элементов и устройств обработки речевых сигналов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Чаплыгин, А.Н.** Влияние технологии обработки поверхности многокомпонентных оксидных соединений со структурой силленита на кинетику электронных переходов в приповерхностных областях [Текст] / **А.Н. Чаплыгин, Е.А. Спирин, А.С. Сизов** // Известия высших учебных заведений. Электроника. - 2007. - №5. С. 8 – 12.

2. **Чаплыгин, А.Н.** Влияние фотохимических процессов в кристаллах

силленитов на кинетику фотоотклика [Текст] / **А.Н. Чаплыгин**, Е.А. Спирин, А.С. Сизов // Известия Курского государственного технического университета. - 2007. - №3 (20). С. 51 - 54.

3. **Чаплыгин, А.Н.** Влияние приповерхностных областей на процессы перераспределения зарядов в многокомпонентных оксидных соединениях со структурой силленита [Текст] / **А.Н. Чаплыгин**, Е.А. Спирин, А.С. Сизов // Научно-технический сборник трудов ФГУП «Курский НИИ» МО РФ. – 2006. - №3 (154). С. 22 - 29.

4. Гришин, С.Я. Механизм повышения фоточувствительности кристаллов силленитов [Текст] / С.Я. Гришин, О.Н. Косолапова, С.Н. Михайлов, **А.Н. Чаплыгин** // Научно-технический сборник трудов ФГУП «Курский НИИ» МО РФ. – 2004. - №4 (147). С. 24 - 29.

5. Фатьянов, В.М. Получение и исследование электропроводящих слоев на органических диэлектрических подложках [Текст] / В.М. Фатьянов, **А.Н. Чаплыгин** // Региональный сборник научных трудов «Сварка и родственные технологии в машиностроении и электронике». Курск. гос. техн. ун-т. Курск, 2002. - С. 117- 120.

6. **Чаплыгин, А.Н.** Некоторые фотохимические процессы на поверхности кристаллов силленитов при их обработке в химически активных средах [Текст] / **А.Н. Чаплыгин**, О.Н. Косолапова // Сборник материалов XII Российской научно-технической конференции «Материалы и упрочняющие технологии - 2005»: Тезисы докладов. – Курск, 2005. - С. 168 – 170.

7. Косолапова, О.Н. Получение электропроводящих слоев на полимерных пленках [Текст] / О.Н. Косолапова, В.А. Самбур, С.В. Долгих, **А.Н. Чаплыгин**, Е.Н. Беликов // Сборник материалов 25-й научно-технической конференции. Ч. 10. – Курск, 2004. - С. 34 – 37.

8. Беликов, Е.Н. Определение класса шероховатости поверхности материалов методами цифровой обработки изображений [Текст] / Е.Н. Беликов, С.В. Долгих, **А.Н. Чаплыгин** // Сборник материалов 25-й научно-технической конференции. Ч. 9. – Курск, 2004. - С. 7 – 9.

9. Косолапова, О.Н. Механизмы химических процессов в кристаллах силленитов при их обработке в реактивах [Текст] / О.Н. Косолапова, А.С. Сизов, **А.Н. Чаплыгин**, С.В. Долгих, Е.Н. Беликов // Сборник материалов 25-й научно-технической конференции. Ч. 10. – Курск, 2004. - С. 37 – 39.