Міністерство освіти і науки України Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук Кафедра електроніки і енергетики

Фоточутливі елементи на основі шарів In4Se3 та In4Te3, отримані рідинною епітаксією та модифіковані лазерною обробкою

Дипломна робота

ОР «Бакалавр»

Виконала: студентка <u>4</u> курсу, групи <u>432</u> спеціальності <u>153 – мікро- та наносистемна техніка</u> (шифр і назва спеціальності) <u>Кучерук Катерина Олегівна</u>

Керівник <u>Стребежев В. М.</u> Рецезент

До захисту допущено: Протокол засідання кафедри № ____ від "__" ____ 2021 р. Завідувач кафедри _<u>Майструк Е. В.</u>___

Чернівці - 2021

Анотація

Дипломна робота містить вступ, теоретичну та експериментальну частини, список використаної літератури.

У теоретичній частині описано загальні відомості про фізико-хімічні властивості напівпровідникових сполук In₄Se₃ і In₄Te₃, основи рідиннофазної епітаксії, взаємодію лазерного випромінювання з речовиною, дослідження морфології епітаксійних шарів методами ACM та PEM, характеристики та параметри приймачів випромінювання.

В експериментальній частині подано отримання епітаксійних шарів In₄Se₃ методом РФЕ, лазерну обробку епітаксійних структур і кристалів In₄Se₃, дослідження поверхні In₄Se₃ до і після дії лазера на ACM, дослідження спектральних характеристик пропускання, електрофізичні та фотоелектричні характеристики гетероструктур на In₄Se₃, оптимізованих лазерною дією.

Загальний обсяг роботи 52 сторінки друкованого тексту, містить 25 рисунків та таблицю, літератури – 22.

Зміст

Вступ3
Розділ 1. Теоретична частина5
1.1. Фізико-хімічні властивості напівпровідникових сполук In ₄ Se ₃ та In ₄ Te ₃ 5
 1.2. Основи рідиннофазної епітаксії та одержання напівпровідникових гетеропереходів
1.3. Взаємодія лазерного випромінювання з металами, напівпровідниками та діелектриками
 1.4. Вивчення структури епітаксійних шарів методами атомно-силової мікроскопії
1.5. Параметри та характеристики фоточутливих елементів на основі тонких плівок і шарів
Розділ 2. Експериментальна частина
2.1. Нарощування епітаксійних шарів In ₄ Se ₃ методом рідиннофазної епітаксії
2.2. Лазерна обробка епітаксійних структур і кристалів In ₄ Se ₃ 32
2.3. Атомно-силова мікроскопія поверхні In ₄ Se ₃ до і після дії лазера35
2.4. Оптичні властивості монокристалів In ₄ Se ₃ , як фільтрів IЧ-діапазону42
2.5. Електрофізичні та фотоелектричні характеристики гетероструктур на In ₄ Se ₃ , оптимізованих лазерною дією43
Висновки
Список використаної літератури49

Вступ

Епітаксійні методи широко використовуються y технології напівпровідникових приладів. Метод рідиннофазної епітаксії став ключовою технологією при створенні люмінесцентних та фотоелектричних приладів на базі напівпровідникових сполук A^3B^5 і A^3B^6 , та їхніх твердих розчинів [9]. Використання даного методу дозволяє одержати ефективні гетеропереходи і створити ряд нових приладів із параметрами, що суттєво перевищують парамери їх аналогів із р-п – гомопереходами. Задача виконання фоточутливих елементів із гетеропереходами на основі монокристалів In₄Se₃, In₄Te₃ актуальна, так як вони фоточутливі у важливій області довжин хвиль λ=1-2мкм сучасних телекомунікаційних систем. для Вдосконалення властивостей такого роду фоточутливих елементів можна здійснювати із лазерної модифікації структурно-фазового використанням складу епітаксійних шарів [15].

Метод атомно-силової мікроскопії (АСМ) застосовується для вивчення не лише структури, але й магнітних, електростатичних характеристик, адсорбційних властивостей та інших параметрів. АСМ дозволяє отримувати зображення поверхні з точністю до ангстрема, тобто бачити окремі молекули та атоми. В роботі атомно-силового мікроскопа можливе використання різних режимів – контактного, безконтактного, режиму постійної сили взаємодії зонду з поверхнею, режиму постійної середньої відстані між вістрям зонду і поверхнею [21].

Одним із самих поширених методів вдосконалення поверхні є метод опромінення, який передбачає впровадження лазерного домішок за допомогою лазера та лазерну проплавку матеріалів. В залежності від густини випромінювання y кристалів енергії лазерного поверхневих шарах реалізуються процеси удосконалення структури внаслідок термічної релаксації мікронапруг та структурно-фазових перетворень, а також, рекристалізація впорядкованого епітаксійного шару напівпровідника. При

3

оптимальних значеннях густини енергії лазерного пучка відбувається модифікація структури епітаксійних шарів від полікристалічної до монокристалічної із збереженням стехіометричного співвідношення між компонентами. За допомогою лазера реалізується фотонна корекція і оптимізація електрофізичних та фотоелектричних характеристик гетероструктур та сенсорів на їх основі [19].

Тому метою цієї роботи є виготовлення методом рідиннофазної епітаксії гетеропереходів In₄Se₃ – In₄Te₃, проведення дослідів по лазерній модифікації та зміні їх структури, вивчення можливостей оптимізації параметрів електрофізичних і спектральних характеристик фоточутливості під дією лазерного випромінювання.

Розділ 1. Теоретична частина

1.1. Фізико-хімічні властивості напівпровідникових сполук In₄Se₃ та In₄Te₃

Монокристали селеніду індію $In_4Se_3 \in перспективними для використання як відрізаючі оптичні фільтри та фотоприймачі [5]. Це шаруваті кристали, для яких характерний слабкий вандервальсівський зв'язок між шарами та міцний ковалентний зв'язок усередині шарів. Сколоті у площині (100) кристали <math>In_4Se_3$, $In_4(Se_3)_{1-x}Te_{3x}$ відрізняються хімічною інертністю поверхні та можуть використовуватись у якості основного матеріалу для структур із низькою густиною поверхневих станів на границі розділу [2].

Кристали селеніду індію In_4Se_3 відносяться до групи напівпровідникових сполук A_3B_6 , їх фізичні властивості недостатньо вивчені. Такі сполуки кристалізуються у ромбічній ґратці, їхня симетрія відповідає просторовій групі D_{2h}^{12} . Монокристали In_4Se_3 шаруваті, з вираженою площиною спайності та анізотропією властивостей. Усім селенідам індію притаманні напівпровідникові властивості [12].

Параметри елементарної комірки In_4Se_3 : a=4,065 Å, b=12,24 Å, c=15,23 Å. Така сполука плавиться інконгруєнтно при 813К, її густина 6,15 г/см³ та мікротвердість 290 кг/мм² (Табл.1).

Монокристали In₄Se₃ мають "жорстку" шарувату структуру. Їх можна отримати методом хімічних транспортних реакцій та направленою кристалізацією [13].

Цей метод схожий з методом вирощування шарів напівпровідникових речовин рідинною епітаксією із розчину-розплаву у одному з компонентів. До недоліків методик направленої кристалізації та транспортних реакцій можна віднести те, що кристали In₄Se₃ отримуються у вигляді монокристалічних "вусів" довжиною декілька міліметрів. Для монокристалів

5

In₄Se₃ характерними є протяжні структурні дефекти із переважною орієнтацією вздовж кристалографічної осі [001], що фіксуються і на рентгенівських топограмах, і на електронномікроскопічних зображеннях.

Таблиця 1

Сингонія	In ₄ Se ₃
	ромбічна
Просторова група	D^{12}_{2h}
a	4,065
Параметри гратки b	12,24
c	15,23
Ширина забороненої зони,	0,65-0,68
еВ, при 293 К	
Температура плавлення, К	813
Густина, г/см ³	6,15
Мікротвердість, кг/мм ²	290
Показник заломлення	2,96-3,21

Властивості монокристалів та In₄Se₃

Важливі оптичні і фотоелектричні властивості монокристалів In₄Se₃, що добре проявляються в області довжин хвиль 1-2 мкм, роблять даний матеріал перспективним для застосування у інфрачервоній техніці [3]. Сполука In₄Te₃ кристалізується у ромбічній ґратці із сталими: a=4,46 Å, b=12,614 Å, c=15,35. Індекси площини спайності – (010); просторова група симетрії In₄Te₃ розташовується у межах $Д_{2h}^{12} - J_{2h}^{14}$.

Густина In₄Te₃ дорівнює 6,47 г/см³, плавиться з розпадом при 733К, має напівпровідникові властивості із вираженою анізотропією. Ширина забороненої зони: для $\vec{E} \parallel [001]$ при T=295К Eg=0,482 eB; при T=123К Eg=0,555 eB. Коефіцієнт температурного зміщення для $\vec{E} \parallel [100]$ складає – 4,42.10⁻⁴ eB/град і для $\vec{E} \parallel [001]$ складає –4,25.10⁻⁴ eB/град. Можливе використання монокристалів In₄Te₃ як оптичного фільтру із просвітлюючим покриттям із SiO [11].

1.2. Основи рідиннофазної епітаксії та одержання напівпровідникових гетеропереходів

Рідиннофазною епітаксією називають кристалізацію епітаксійного шару на підкладку з розчину-розплаву. Розчин-розплав являє собою рідку суміш, у якій матеріал, який підлягає епітаксії, розчинений у розчиннику, що має порівняно низьку температуру плавлення, яка набагато нижча від температури плавлення розчиненого матеріалу [8]. Метод рідиннофазної епітаксії має такі переваги:

1. порівняно просте та недороге технологічне устаткування;

2. великі швидкості росту, які дають змогу швидко вирощувати товсті епітаксійні шари;

3. широкий вибір придатних для використання легувальних домішок;

4. є можливість регулювати ступінь відхилення складу епітаксійних шарів від стехіометрії в процесі отримання цих шарів на основі хімічних

сполук та їхніх твердих розчинів, а це, також, є достатньо ефективним засобом впливу на фізичні параметри структур;

5. достатньо зручний під час вирощування багатьох з'єднань;

Недоліками даного методу можна вважати:

1. труднощі епітаксійного росту, що виникають через істотну відмінність періодів гратки підкладки та нарощуваного шару;

2. труднощі у забезпеченні однорідності складу за товщиною плівки у разі її епітаксійного росту в широкому інтервалі температур;

3. достатньо невисока відтворюваність результатів при рості багатокомпонентних твердих розчинів, у випадку коли коефіцієнт розподілу хоча б одного компонента між твердою та рідкою фазами міняється у широких межах [9].

Технологія рідиннофазної епітаксії заснована на фазових рівновагах між рідким і твердим станами речовини. Їх специфіка визначається залежністю температури плавлення і кристалізації системи від її складу [10].

Метод вирощування епітаксійних плівок на прикладі системи Ge-In. Діаграму стану системи Ge-In з боку In. У індію температура плавлення нижче, ніж у Ge (рис. 1.1), саме його використовують як розчинник. З діаграми видно, що, змінюючи процентний вміст індію в сплаві стосовно лінії ліквідусу, можна змінювати температуру кристалізації сплаву. Охолоджуючи рідку фазу вздовж лінії 1 за температури 400 ° C (точка перетину з лінією ліквідусу) розчин переходить в пересичений стан, тоді з нього починає виділятися тверда фаза, склад якої, відповідно до фазової діаграми, відповідатиме чистому Ge, а склад рідкої фази буде визначатись по точці перетину коноди з лінією ліквідусу, а це означає, що він буде містити 92% In і 8% Ge. При подальшому охолодженні склади твердої і рідкої фаз будуть змінюватися по лініях солідуса і ліквідуса (при рівномірному охолодженні) відповідно, а їх кількість визначатиметься правилом важеля.



Рис. 1.1. Діаграма стану системи Ge-In.

Метал, який використовується як розчинник, повинен задовольняти певні вимоги:

електрична нейтральність у напівпровіднику;

- менша температура плавлення в порівнянні з напівпровідником;

- низький тиск насиченої пари при температурі плавлення для запобігання змін складу розчину-розплаву унаслідок випаровування;

- можливість забезпечити порівняно велику розчинність матеріалу, що кристалізується;

- можливість забезпечити легування епітаксійного шару, який кристалізується з розчину-розплаву, необхідними йому домішками до потрібної концентрації.

У розчинах-розплавах концентрація розчиненої речовини зазвичай не більше декількох відсотків. Це дозволяє знизити температуру кристалізації епітаксійної плівки та зменшити випаровування летких компонентів з рідкої фази [8].

9

Основними чинниками, що впливають на швидкість рідиннофазної епітаксії при відсутності примусового перемішування розчину-розплаву, вважаються:

1. перенесення речовини, яка кристалізується, конвекцією з об'єму розчину-розплаву, де температура більша, до межі дифузійного шару, де температура менша;

 дифузія розчиненої речовини крізь дифузійний шар до межі розділу «підкладка-розплав» та дифузія розчинника крізь цей шар у зворотному напрямку від межі розділу;

3. осадження речовини на поверхні шару, який росте.

У більшості реальних випадків швидкість росту плівки обмежується перенесенням розчиненого компонента із об'єму розчину-розплаву до поверхні розділу «підкладка-розплав», в той час як концентрація розчиненого компонента зменшується з часом в процесі епітаксійного нарощування [10]. При таких умовах теоретичні залежності швидкості кристалізації v(t) як функції часу після встановлення контакту підкладки із розплавом зображуються кривими, що показані на рис. 1.2.

З рисунка видно, що істотні зміни швидкості кристалізації плівки проходять на ранніх стадіях її росту. Характер даних змін залежить від вихідного стану розчину-розплаву, тобто від того чи є він ненасиченим, насиченим або пересиченим. У випадку сильного пересичення швидкість кристалізації максимальна, а її зміни у процесі кристалізації найістотніші. Це може призвести до утворення недосконалої межі розділу між твердою та рідкою фазами і появи включень різного хімічного складу. Саме тому кращими є умови росту при яких початковий розчин-розплав не дуже пересичений чи взагалі ненасичений. У останньому випадку до того, як на підкладці почне кристалізуватися плівка, підкладка спочатку трохи розчиняється в розплаві. На ефект розчинення підкладки вказує негативний знак швидкості кристалізації плівки з ненасиченого розчину-розплаву на

10

початковому етапі її росту (крива 3, рис. 1.2). На пізніх стадіях кристалізації вихідний стан розчину-розплаву не має ключового впливу на швидкість росту плівки і усі три криві залежності v(t) за великих температур фактично зливаються в одну (рис. 1.2) [8].

У технології рідиннофазної епітаксії основну масу розчину-розплаву становить розчинник. Саме тому склад шару, який кристалізується із даного розчину-розплаву, сильно відрізняється від складу рідкої фази та необхідним етапом кристалізації є дифузія частинок кристалізованої речовини крізь розплав у зону кристалізації. Наявність даного проміжного етапу суттєво зменшує швидкість росту епітаксійного шару та збільшує швидкість кристалізації речовини в об'ємі розплаву. Завдяки цьому лінійна швидкість росту епітаксійних шарів за РФЕ зазвичай не перевищує 10-2 см/год [9].



Рис. 1.2. Зміна швидкості росту плівки арсеніду галію в умовах РФЕ з часом для пересиченого (1), насиченого (2) та ненасиченого (3) розчину розплаву.

На рис. 1.2 зображено виникнення дислокацій невідповідності на границі двох кристалічних шарів із різними параметрами гратки. На підкладку В, яка має кубічну структуру з примітивною елементарною коміркою із періодом a_B й орієнтовану на площині (100), нарощується шар матеріалу А, який має аналогічну структуру із періодом a_A . Наближене

узгодження даних структур на атомному рівні досягається за рахунок пружної деформації кристала, що призводить до зміщення атомів A та B відносно вихідного положення. При цьому утворюються крайові дислокації, які лежать у площині розділу, що знижують енергію деформації кристалічного шару. Оскільки при епітаксійному рості кубічної структури невідповідності існують у двох взаємно перпендикулярних напрямках, то для їх компенсації необхідне виникнення двох сімей дислокацій, які утворюють квадратну сітку, як показано на рис. 1.3, в [10].



Рис. 1.3. Схема виникнення крайової дислокації невідповідності при з'єднанні кристалічного епітаксійного шару А і підкладки В з простими кубічними гратками: а - ізольовані кристали з періодами а_A, і а_B; б - формування дислокації; в- вихід дислокацій на грані кристала (L_d - відстань між дислокаціями).

Порядок величини лінійної густини дислокацій l_d для простої кубічної гратки можна визначити за формулою $l_d \approx \Delta a/a^{-2}$, де \bar{a} - середне значення періоду гратки; Δa - величина невідповідності періодів гратки.

Завданням тонкоплівкової технології є вирощування епітаксійного шару із дзеркальнокю поверхнею [6]. Проте часто поверхня епітаксійних шарів, які отримують методом РФЕ, не являється ідеально гладкою і містить різноманітні нерівності. З аналізу експериментальних результатів слідує, що наявність поверхневих нерівностей не залежить від природи отримуваних матеріалів та апаратурного оформлення процесу РФЕ. У той же час дослідження показують, що в залежності від методичних особливостей процесу форма та розміри нерівностей можуть досить видозмінюватися.



Рис. 1.4. Найхарактерніші типи поверхні епітаксійних шарів: а- дзеркально-гладка; бхвилеподібна; в- східчаста; г-комірчаста.

Найтиповіші нерівності, які спостерігаються на поверхні епітаксійних шарів, вирощених методом РФЕ, можна, в залежності від їхньої форми, умовно поділити на три типи: 1) східці (гребені, тераси); 2) хвилі (складки) та 3) комірки. Характеринй вигляд цих нерівностей показано на рис. 1.4. [8]. Їхня висота в залежності від умов епітаксійного нарощування та товщини

епітаксійних шарів може мінятися у достатньо широких межах: від десятків нанометрів по одиниць мікрометрів.

Найбільший вплив на топологію поверхні плівки здійснюють кристалографічна орієнтація підкладки, концентраційне переохолодження розчину-розплаву, яке сприяє порушенню стійкості планарної межі розділу рідкої та твердої фаз, умови масоперенесення у розчині-розплаві, кінетика поверхневих процесів на початковій стадії епітаксійного росту.

1.3. Взаємодія лазерного випромінювання з металами, напівпровідниками та діелектриками

Потужне лазерне випромінювання, взаємодіючи з речовиною, значно змінює практично всі її характеристики: електро- та теплофізичні параметри, агрегатний стан і т.д. Фактично завжди взаємодія лазерного випромінювання із речовиною викликає її нагрівання, у результаті чого можуть змінитись значення коефіцієнтів тепло- та електропровідості. При досягненні температури кипіння чи випаровування відбудеться фазовий перехід першого роду, тобто зміниться агрегатний сан речовини [4].

Для непрозорих твердих тіл доля падаючого монохроматичного випромінювання, поглинута тілом, рівна: $A = \varepsilon = 1 - R_0$; де A – поглинаюча здатність,

є - ступінь чорноти,

R₀ – відбиваюча здатність при нормальному падінні випромінювання.

При комплексному показнику заломлення:

$$m = n - i \cdot k$$

$$R_0 = [(n-1)^2 + k^2] / [(n+1)^2 + k^2]$$

$$\varepsilon = 4n / [(n+1)^2 + k^2]$$

Поглинання лазерного випромінювання поверхнями металів при 20 °C майже на порядок більше, ніж в ІЧ-області [7]. Проте це відноситься лише до

чистих металічним поверхням при нагріванні у вакуумі. В більшості практичних застосувань лазерного нагріву ця умова не виконується через утворення окислень або наявність поверхневих забруднень. В цих випадках в ІЧ-області може значно зрости.

Поглинання світла діелектриками значно залежить від довжини хвилі. В ІЧ-області поглинання визначається коливальними станами кристалічної гратки, а в органічних з'єднаннях – міжмолекулярними коливаннями. Для цієї області типові значення коефіцієнта поглинання $\alpha \sim 10^2 - 10^4$ см⁻¹. У видимій області поглинання може бути обумовлене домішками (наприклад іонами перехідних металів, дефектами кристалічної гратки і т. д.) або «хвостом» сильних ІЧ-ліній поглинання. Воно може викликатись дискретними переходами в молекулярних кристалах [18].

В залежності від довжини випромінювання поглинання світла може обумовлюватись одним чи декількома механізмами: фундаментальне поглинання, решіткове поглинання, поглинання світла вільними носіями заряду або екситонне поглинання.

При фундаментальному поглинанні фотонів відбувається перехід електронів із валентної зони у зону провідності на деякий рівень із енергією $E_{\text{воз}}$ за час порядку $\tau_{\text{рел}} = 10^{-10} - 10^{-9}$ с (час релаксації) електрон переходить на зони провідності (рис. 1.5). Енергія Е_{воз} - Е_{с min} у результаті ЛНО релаксаційного руху електрона по зоні провідності передається решітці. Процес рекомбінації може бути або випромінюючим, коли енергія виділяється у вигляді кванта світла із енергією h·ωn, або невипромінюючим, коли енергія виділяється у вигляді фотона ћ. шр. При слабких рівнях випромінювання найбільш вірогідна лазерного невипромінююча рекомбінація, при якій вся енергія фотона переходить в тепло [17].

Необхідно звернути увагу також на сильну залежність коефіцієнта поглинання α від температури. При основному поглинанні світлом, у випадку прямих переходів, коефіцієнт поглинання електромагнітної хвилі:

15

$$\alpha(\omega) = A(\hbar\omega - \Delta E_a)^2$$

де ω – частота електромагнітної хвилі;

ћ – стала Планка;

 ΔE_{g} – ширина забороненої зони;

А – коефіцієнт.

Відомо, що ширина забороненої зони напівпровідника залежить від температури:

$$\Delta E_a(T) = \Delta E_{a0} - \delta T$$

де ΔE_{g0} - ширина забороненої зони при нульовій температурі;

Т – температура в К;

Значення коефіцієнта б (еВ/К) різне для різних напівпровідників.

З останньої формули слідує, що при заданій частоті падаючого лазерного випромінювання зменшення ΔE_g призводить до збільшення коефіцієнта поглинання а [16].

Більшість напівпровідникових матеріалів непрозорі у видимій області і відносно прозорі в ІЧ-області. В інфрачервоній області поглинання у першу чергу обумовлене вільними носіями і переходами в міжрівневі домішки.

Поглинання лазерного випромінювання твердим тілом еквівалентно появі джерела тепла всередині або на поверхні твердого тіла. Реакцію матеріалу на дію цього джерела можна знайти, розв'язавши тривимірне рівняння теплопровідності:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + A(x, y, z, t)$$

де р – густина;

С – теплоємність;

k – коефіцієнт теплопровідності;

А – функція розподілу джерел тепла або величина, що характеризує поглинання енергії падаючого лазерного імпульсу по глибині.



Рис. 1.5. Механізм передачі поглиненої енергії фотона решітки в напівпровідниках.

Експериментальне визначення температури в процесі нагрівання та охолодження поверхні різних матеріалів має велике практичне значення.

Використання безконтактних малоінерційних інфрачервоних вимірювачів для експериментального дослідження кривих нагріву – охолодження опромінюваної поверхні досить ускладнене ретельним відфільтровуванням інтенсивного відбитого потоку лазерного випромінювання та урахуванням впливу на похибку таких вимірів властивостей спеціальних покриттів, які широко застосовуються в лазерній технології з ціллю збільшення ефективності поглинання випромінювання [14].

Найбільш простим, зручним та доступним методом експериментального виміру температури поверхні зразків при лазерній обробці є метод використання в якості первинного перетворювача температури (ППТ) спеціальних малоінерційних термопар. Проте такий ППТ через наявність у нього термічної інерційності тотожно не відстежує часові зміни температури вимірюваного середовища високошвидкісного процесу лазерної обробки [7].

У випадку лінійного росту температури, тобто зміни її у часі за законом:

17

$$T = R_e t$$

де R_e – швидкість нагріву;

t – час.

Аналітичний вираз для відгуку термопари можна знайти в цьому випадку з рішення диференційного рівняння:

$$\tau \frac{d\theta}{dt} + \theta = R_e t$$

де $\tau \frac{d\theta}{dt}$ – динамічна похибка виміру;

т – термічна інерційність термопари;

 θ – температура, що реєструється термопарою.

Розв'язавши попереднє рівняння отримаємо формулу для відклику термопари після дії лазерного імпульсу:

$$\theta = R_e \left[t - \tau \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \right]$$

при $t \gg \tau$

$$\theta = R_e(t-\tau)$$

а це означає, що відгук в цьому випадку буде лінійно зростати з часом, але з запізненням, рівним τ , що і відображено на рис. 1.6 [14].





Відносна похибка таких вимірів буде рівна:

$$\varphi_e = \frac{T-\theta}{T}$$

Для вимірювання відносної похибки для максимального нагріву лазером:

$$\varphi_e^m = rac{T_m^n - heta_m}{T_m^n}$$
 ,

де T_m^n – максимальне значення температури поверхні зразку; θ_m – максимальне значення відгуку термопари після дії лазера.

Замінивши поточний час на τ_u у формулі $\theta = R_e \left[t - \tau \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \right]$ отримаємо: $\theta_m = T_m^n - R_e \tau \left(1 - e^{-\frac{\tau_u}{\tau}} \right)$,

де $T_m^n = R_e \tau_u$.

В результаті отримаємо: $\varphi_e^m = \frac{\tau}{\tau_u} \left(1 - e^{\frac{-\tau_u}{\tau}} \right).$ Якщо ми маємо φ_e^m , то: $T_m^n = \frac{\theta_m}{1 - \varphi_e^m}$.

За величиною відгуку термопари можемо визначити швидкість теплоперенесення у напівпровіднику в результаті дії на нього лазерного імпульсу [17].

1.4. Вивчення структури епітаксійних шарів методами атомно-силової мікроскопії

Атомно-силова мікроскопія базується на зміні сил тяжіння і відштовхування, що виникають при наближенні вістря зонду до поверхні зразка на міжатомні відстані і є результатом взаємодії електронних орбіталей атомів зонду та зразка. Голка-зонд має форму конуса або піраміди та виготовляється найчастіше з алмазу (можуть бути також застосовані фулеренова, кремнієва голка, голка з нанотрубок). По мірі наближення голки до поверхні її атоми притягуються до атомів зразка. Сили тяжіння зростають доти, доки голка та поверхня не приблизяться настільки, що їх електронні хмари відштовхуватимуться слектростатично [21]. При подальшому зближенні електростатичне відштовхування експоненціально послабляє силу тяжіння. Ці сили врівноважуються на відстані між атомами близько 2 нм, рис. 1.7, а.





Рис. 1.7. Принцип взаємодії зонду і поверхні в АСМ (а); схема роботи АСМ (б); вигин кантилевера (в); загальний вигляд АСМ (г).

В сучасних конструкціях АСМ можлива реєстрація сил взаємодії між зондом та поверхнею при їх видаленні на десятки та сотні ангстрема [22]. Для вимірювання величини силової взаємодії використовується схема, рис. 1.7, б, в, яка включає в якості мініатюрного динамометра пружну консоль – кронштейн (чи кантилевер) – кремнієву пластинку, на одному вільному кінці якої закріплений зонд, другий кінець закладений в утримувачі. Типові розміри кантилевера: довжина 10...100 мкм, ширина 3...10 мкм, товщина 0,1...1 мкм. При скануванні баланс сил взаємодії зонду та зразка призводить до вигину кантилевера, рис. 1.7, в, величина якого фіксується прецизійним датчиком, у більшості атомно-силових мікроскопів – оптичним, який працює за наступною схемою, рис. 1.7, б: промінь напівпровідникового лазера падає кантилевера та відбивається до під кутом до поверхні центру чотирьохпозиційного фотодіода. У випадку вигину кантилевера відбувається зміщення променя лазера відносно секцій фотодіода. Така система дозволяє вимірювати відхилення променя лазера з точністю до 1", що відповідає відхиленню кантилевера на кут 2·10⁻⁷ рад. Для покращення відбивної здатності на кантилевер з боку, зворотного до вістря, вакуумним осадженням наносять покриття металу (золото, алюміній) [20]. Слабка пружна напруга, що виникає в кронштейні, реєструється з досить високою точністю (близько 10-9 Н), яка відповідає атомарній роздільній здатності структури. АСМ дозволяє отримувати зображення поверхні з точністю до ангстрема, оскільки в АСМ немає обмежень на близькість розташування зонду до досліджуваної поверхні. В роботі АСМ можлива реалізація різних режимів - контактного (вістря зонду безпосередньо контактує з поверхнею), безконтактного (зонд не торкається поверхні); режиму постійної сили взаємодії зонду з поверхнею, режиму постійної середньої відстані між вістрям зонду і поверхнею. Процес сканування можливий на повітрі, в деяких газах, у вакуумі та навіть крізь плівку рідини. АСМ можуть використовуватися для вивчення не лише структури, але й магнітних, електростатичних характеристик, адсорбційних

властивостей та інших параметрів [21]. Загальну енергію взаємодії атомів приблизно оможна описати формулою Леннарда-Джонса:

$$U(r) = E_0 \cdot \left[\left(\frac{r_{min}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_{min}}{r}\right)^6 \right]$$

Перший доданок відповідає за відштовхування, воно починає «працювати» на малих відстанях, коли другим, тяжінням, можна знехтувати. При цьому r – це відстань між атомами, яка відповідає мінімальній енергії системи, є найбільш вигідною, а rmin – відстань, на якій енергія взаємодії набуває нульового знаення. Під силами, діючими між зондом та зразком, мають на увазі сили далекої дії (сили Ван-дер-Ваальса), що спочатку є силами тяжіння, а при подальшому зближенні перетворюються в сили відштовхування, рис. 1.8. Силу взаємодії зонду із зразком можливо отримати, якщо підсумувати всі елементарні взаємодії для кожного атома зонду. Для зонду, який характеризується деяким радіусом кривизни R та абсолютно плоского зразка, у наближенні механіки суцільних середовищ сила тяжіння буде пропорційною R/z₂ (формула Гамакера), відштовхування приблизно z-8 [22].



Рис. 1.8. Графік залежності сили Ван-дер-Ваальса від відстані між кантилевером і поверхнею зразка.

Для того, щоб «відчути» таку взаємодію атома з атомом, необхідно, щоб зонд мав атомні розміри. Реальні зонди мають розміри від десятка нанометрів до розміру одного атома. Їхня довжина складає 1...2 мкм. Зонд (вістря, голка) розташовується на вільному кінці кантилевера. Зонди в загальному виготовляють з таких матеріалів, як кремній і його нітриди Si₃N₄. Чим менше радіус кривизни та кут сходження вістря, тим менше він впливає на зображення досліджуваного об'єкту на виході. Консоль – це пружна пластинка, по відхиленню якої можна судити про силу взаємодії вістря та зразка. Коли вістря наближається до зразка, між ними з'являються сили обмінної взаємодії. В залежності від того, наскільки мала відстань між вістрям і зразком, це або сила тяжіння, або сила відштовхування. Залежно від відстаней між голкою та зразком можливі такі режими роботи атомномікроскопа: контактний режим; безконтактний силового режим; напівконтактний режим [20].

1.5. Параметри та характеристики фоточутливих елементів на основі тонких плівок і шарів

Фізико-технічні властивості приймачів випромінювання і ефективність їхнього використання у оптико-електронних пристроях оцінюються системою параметрів і характеристик.

Параметр характеризує окремі властивості приймачів оптичного випромінювання та є критерієм кількісної оцінки якості його роботи при певних умовах.

Характеристика – це залежність, яка описується зміною якогось параметра приймача оптичного випромінювання при зміні інших факторів. ЇЇ можна виразити за допомогою формули, графіка чи таблиці [1]. Виокремлюють параметри, що мають розмірність електричних величин, геометричні, фотоелектричні і експлуатаційні. До параметрів, що мають розмірність електричних величин, відноситься робоча і максимально допустима напруги, ємність, послідовний і електричний опір фотоприймача, електрична міцність ізоляції.

До фотоелектричних параметрів відносять параметри чутливості, шуму і порогу чутливості, сталої часу або часу наростання і спаду фотосигналу, коефіцієнта взаємозв'язку, чутливості при підвищеній або зниженій температурі, динамічний діапазон, нерівномірність чутливості і т. д. [5].

До геометричних відносяться: геометрична і еквівалентна площі фоточутливого елемента, зазор між фоточутливим елементом для багатоелементного фотомприймача, габаритні розміри кристала ФЧЕ і корпусу ФП, світловий діаметр вхідного вікна, розміри контактних ніжок і відстаней між ними.

До експлуатаційних параметрів можна віднести гарантійний термін, час зберігання і напрацювання, стійкість до змін атмосферних явищ.

Кількість параметрів і характеристик, що необхідні для повного опису фотоприймача, відрізняється в залежності від типу приймача і вимог, що до нього пред'являються. Окрім того, вимоги будуть визначатись конкретними завданнями оптико-електронної системи, що містить у своєму складі фотоприймач. У простих випадках достатнью 2-3 зазначених параметри, у складних – кількість параметрів і характеристик може доходити до кількох десятків [8].

Основні фотоелектричні параметри приймачів оптичного випромінювання:

Чутливість ФП (S) – відношення зміни електричної величини на виході ФП під дією працюючого на нього випромінювання до кількісної характеристики цього випромінювання, що представляється енергетичною або світловою величиною.

24

Виокремлюють: а) інтегральну чутливість (S_{інт}) – чутливість до немонохроматичного випромінювання з заданим спектральним складом. Вона може бути ітегральною струмовою або інтегрально вольтовою, а також може визначатись до енергетичного або світлового потоку та до енергетичної чи світлової освітленості.

$$S_{I_{\rm iht}} = {I_{\Phi} / \Phi}$$
 also $S_{U_{\rm iht}} = {U_{\Phi} / \Phi}$, (1)

де I_{Φ} та U_{Φ} – фотострум та фотонапруга; Φ – потік випромінювання,

або
$$S_{I_{iHT}} = {I_{\Phi}}/_E$$
 або $S_{U_{iHT}} = {U_{\Phi}}/_E$, (2)

де Е – освітленість в площині фоточутливого елемента.

При використанні стандартних, нормованих за величиною потоку, джерел випромінювання проблем в процесі вимірювання інтегральної чутливості не виникає [1]. В разі використання інакших джерел інтегрального випромінювання вимірювання чутливості проводити складніше. Використовуючи невідомі та нестабільні джерела проводити вимірювання стає ще складніше;

б) монохроматичну чутливість (S_λ) – це чутливість до монохроматичного випромінювання. Вона також може бути струмовою чи вольтовою. Така чутливість частіше визначається до енергетичного потоку та до енергетичної освітленості, рідше – до світлового потоку чи світлової освітленості.

$$S_{I_{\lambda}} = {I_{I_{\lambda}} / \Phi_{\lambda}}$$
 also $S_{U_{\lambda}} = {U_{U_{\lambda}} / \Phi_{\lambda}}$, (3)

де $I_{I_{\lambda}}$, $U_{U_{\lambda}}$ – фотострум та фотонапруга під дією монохроматичного потоку випромінювання Φ_{λ} .

Під час вимірювання достатньо важливими умовами: відтворення замовленого спектрального складу випромінювання; стабільність цього спектрального складу та потоку в часі; забезпечення рівномірності потоку випромінювання в площині фоточутливого елемента; рівні потоку випромінювання мають бути достатніми – величина потоку випромінювання повинна перевищувати пороговий потік ФП хоча б в 10 разів [8].

Важливими є порогові та шумові параметри фотоприймачів.Підсилені слабкі сигнали не завжди можна зареєструвати через флуктуації корисного сигналу у хаотичній зміні сигналу з випадковими амплітудами і частотами – шум приймача. При фоновому шумі малі корисні сигнали стають непомітними. Залежно від величини, що вимірюється параметрами є струм чи напруга шуму [5]. Струм шуму (І_ш) - середнє квадратичне значення флуктуації загального струму у заданій смузі частот. Напруга шуму (U_ш) – це середнє квадратичне значення флуктуації напруги на заданому резисторі навантаження у колі ФП та у заданій смузі частот.

Шум характеризують спектральною густиною потужності шуму та він містить такі основні складові:

 а) тепловий шум, який зумовлений флуктуацією носіїв заряду, що не залежить від матеріалу з якого виготовлений фотоприймач.
 Середньоквадратичне значення напруги такого шуму визначають за формулою Найквиста

$$\bar{\mathbf{u}}^2 = 4k \cdot T \cdot R \cdot \Delta f \quad , \quad (4)$$

де k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; R – опір фотоприймача; Δf - смуга частот вимірювального тракту;

б) радіаційний (фотонний) шум – це шум, що виникає через флуктуації фотонів фону і джерела випромінювання. На виході ФП середньоквадратичне знчення напруги шуму:

$$\bar{\mathbf{u}}^2 = S^2 \cdot (\Delta \Phi)^2 \quad , \quad (5)$$

де S – інтегральна чутливість приймача; ΔΦ – дисперсія потоку випромінювання;

в) дробовий шум, можна пояснити тим, що електричний струм – це потік частинок, які флуктують в часі, та має випадковий характер у момент проходження носіїв заряду через фотоприймач [1]. Дисперсію струму дробового шуму у частотній смузі визначають за формулою Шотткі

$$\bar{\mathbf{I}}^2_{\mathrm{др.ш.}} = 2 \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{I}_0 \Delta f$$
 , (6)

де е = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд електрона; I_0 – середнє значення шуму приймача;

г) генераційно-рекомбінаційний шум виникає через флуктуації швидкостей генерації і рекомбінації носіїв заряду.

Напруга таких шумів на виході ФП в деяких випадках має частотну залежність такого вигляду:

$$\bar{u}_f^2 \approx (1 + 4\pi^2 \cdot f^2 \cdot \tau^2)^{-1}$$
, (7)

що використовують для визначення характеристичної сталої часу ФП.

Для опису малих рівнів потоку випромінювання вводиться параметр порогової чутливості, оскільки шуми обмежують можливість фотоприймача сприймати такі рівні. Поріг чутливості ФП (Ф_n) – це середнє квадратичне значення першої гармоніки діючого на фотоприймач модульованого потоку випромінювання сигналу з визначеним спектральним розподілом, при якому середнє квадратичне значення першої гармоніки напруги (струму) фотосигналу рівне середньому квадратичному значенню напруги (струму) шуму в даній смузі на частоті модуляції потоку випромінювання [3]. Смугу частот, зазвичай, вибирають у межах 20% від частоти модуляції, так, щоб можна було знехтувати зміною спектральної густини шуму у її межах. Поріг чутливості визначають з формули:

$$\Phi_n = \frac{\sqrt{\bar{U}_{\text{III}}^2}}{S_U} \qquad \text{afo} \qquad \Phi_n = \frac{\sqrt{\bar{I}_{\text{III}}^2}}{S_I} \quad , \quad (8)$$

де Φ_n – поріг чутливості фотоприймача, Вт; $\bar{U}_{\mathfrak{m}}$ ($\bar{I}_{\mathfrak{m}}$) – середнє квадратичне значення напруги (струму) шуму, В (А); S_U (S_I) – вольтова (струмова) чутливість фотоприймача, В/Вт (А/Вт).

Для того, щоб порівнювати величини порогових чутливостей приймачів, які мають різні за площею фоточутливі елементи та визначені за допомогою апаратури, що має різні смуги частот пропускання, вводяться параметри порогу чутливості в одиничній смузі частот і питомої порогової чутливості [5].

Величина, що обернена до порогу чутливості в даній (одиничній) смузі частот, називається виявною здатністю

$$D_1 = \frac{1}{\Phi_{n1}}$$
, (9)

де D_1 – виявна здатність, $\Gamma \mathfrak{u}^{1/2}/B$ т.

Питома виявна здатність D* визначається зі співвідношення:

$$D^* = \frac{1}{\Phi_n^*} = \frac{\sqrt{\Delta f_{e\phi} \cdot A}}{\Phi_n} = \frac{S_I \cdot \sqrt{\Delta f_{e\phi} \cdot A}}{\sqrt{\overline{I}_{ul}^2}}$$
(10)
$$D^* = \frac{1}{\Phi_n^*} = \frac{S_U \cdot \sqrt{\Delta f_{e\phi} \cdot A}}{\sqrt{\overline{U}_{ul}^2}}$$

Достатньо часто у паспортних даних на фотоприймач приводять значення темнового струму. Темновий струм (I_т) – це струм, який протікає через фотоприймач при вказаній напрузі на ньому та при відсутності випромінювання у діапазоні спектральної чутливості [8].

Основними фотоелектричними характеристиками вважають:

Спектральну характеристику чутливості фотоприймача S(λ) – залежність монохроматичної чутливості від довжини хвилі реєструючого потоку випромінювання. Вона визначається

$$S(\lambda) = \frac{S_{\lambda}}{S_{\lambda max}}$$
, (11)

де $S_{\lambda max}$ – максимальне із значень чутливості S_{λ} .

Вольт-амперні характеристики f(U) – це залежність електричного струму від напруги, яка прикладається до фотоприймача, при фіксованому потоці випромінювання. За результатами вимірювання вольт-амперних характеристик можна зробити висновок щодо якості фотоприймача, визначити роботу і максимально допустиму напругу, напругу пробою та статистичний і диференціальний опори. Вольтову характеристику чутливості S(U) – це залежність чутливості фотоприймача від прикладеної напруги за фіксованого значення потоку випромінювання [8]. Вольтову характеристику шуму $I_m(U)$ – це залежність середнього квадратичного значення струму шуму від напруги, яку прикладають до фотоприймача.

Енергетичну характеристику чутливості $I=f(\Phi)$ або I=f(E) – це залежність фотоструму від потоку випромінювання (Φ), що падає на приймач, чи освітленості (E), яка створюється цим потоком в площині фоточутливого елемента фотоприймача. Люкс-амперну характеристику I=f(E) – це залежність фотоструму від освітленості, яка створюється потоком випромінювання в площині фоточутливого елемента. Частотну характеристику чутливості S(f) – це залежність чутливості фотоприймача від частоти модуляції потоку випромінювання, може бути достатньо складною [1]. Визначається за формулою

$$S(f) = \frac{S_0}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}} \quad , \qquad (12)$$

де S_0 – чутливість при f \rightarrow 0; $\tau = 1/(2\pi \cdot f_0)$; f_0 – гранична частота, яка визначається з умови $S(f_0) = \frac{S_0}{\sqrt{2}}$.

Температурну характеристику чутливості S(T) – це залежність чутливості від температури довкілля. Температурну характеристику шуму $I_m(T)$ – це залежність середнього квадратичного значення струму шуму від температури навколишнього середовища. Кутову характеристику чутливості $S(\theta)$ – це залежність чутливості від кута між напрямком падаючого випромінювання і нормаллю площини фоточутливого елемента [5].

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1. Нарощування епітаксійних шарів In4Se3 методом рідиннофазної епітаксії.

Для отримання методом РФЕ епітаксійних шарів In₄Se₃ і In₄Te₃ використовувався розроблений на кафедрі ростовий контейнер та установка для епітаксії (рис. 2. 1 - рис. 2. 3).



Рис. 2.1. Ростовий контейнер.



Рис. 2.2. Схема установки для проведення процесів епітаксії.

Для створення насиченого розчину-розплаву у графітовій касеті у розплаві Ві розчинялись кристали In_4Se_3 за температури T=753 К протягом 10 год., у атмосфері водню. Перевагами використання в якості розчинника Ві слід віднести те, що Ві це донорна домішка у In_4Se_3 та дає змогу нарощувати епітаксійні шари п-типу для створення анізотипних гетеропереходів на підкладках In_4Te_3 і $In_4(Se_3)_{1-x}Te_{3x}$, що проявляють власний р-тип провідності [2]. Зменшення температури епітаксії позитивно впливає на покращення

структурної досконалості гетеропереходів і поліпшення їх параметрів. Підкладки були виготовлені методом сколювання по площині спайності (100) монокристалів In_4Se_3 , In_4Te_3 і $In_4(Se_3)_{1-x}Te_{3x}$, які вирощені методом Чохральського. Використовувалися чисті сколи кристалів. товщина Епітаксійні шари Іп₄Se₃ і Іп₄Te₃, були нарощені підкладок 0,4-1,3 мм. неізотермічним методом РФЕ з використанням примусового охолодження РФЕ розчину-розплаву. Процес реалізовувався 3 використанням технологічної ростової комірки слайдерного типу. У даному випадку нарощування шарів проходило за рахунок зменшення температури системи, користуючись регулятором температури ВРТ-3 і генератором лінійнозмінних напруг. Шари In₄Se₃ були нарощені у інтервалі температур 793-768 К зі швидкістю охолодження системи 0,4 град/хв, із інтервалами ізотермічних витримок по 5 хв. через Δ T = 5 K. Товщини епітаксійних шарів In₄Se₃ складали 22-30 мкм.



Рис. 2.3. Схема контейнера для проведення процесу електрорідинної епітаксії.

Складові контейнера:

- 1- циліндричний графітовий корпус;
- 2- кришки ,що виготовлені із спектрально чистого графіту марки ГМЗ;
- 3- розчин-розплав;
- 4- підкладки;
- 5- струмопровідні електроди;
- 6- отвори для контакту;

7- прокладки із слюди.

2.2. Лазерна обробка епітаксійних структур і кристалів In4Se3

Використанню потужного імпульсного лазерного випромінювання для напрямленої зміни поверхневих властивостей напівпровідників приділяється велика увага так як при цьому доволі простими технологічними операціями можна контрольовано змінити характеристики матеріалу. Так з допомогою лазерного випромінювання на ряді напівпровідників вдалось одержати омічні контакти та p-n переходи достатньо хорошої якості; лазерний відпал приповерхневих шарів напівпровідника у більшості випадків більш ефективний, ніж термічний [19].

Установка для проведення ЛО складається з промислового лазера «Квант - 12» (рис. 2.4), на столі розташовані: лазерна головка, столик, який за допомогою гвинтів може рухатися у всіх трьох площинах, приймач лазерного випромінювання вимірювача для лазерної дозиметрії ИЛД–2, сам вимірювач та осцилограф.

До поверхні столику пригвинчена підставка, робоча поверхня якої нахилена відносно площини столу під кутом 45°. На поверхні підставки кріпиться призма та зразок, до тильної поверхні якого припаяна термопара.

Для проведення лазерної обробки кристалів та епітаксійних структур виконувались такі дії:

1. Підготували зразок: заміряли товщину та припаяли термопару.

2. Встановили зразок на підставці та під'єднали термопару до осцилографу.

3. Перед ввімкненням приборів ознайомилися з відповідними інструкціями по експлуатації та інструкцією по техніці безпеки. Увімкнули

лазер «Квант – 12», вимірювач потужності ИЛД–2 та осцилограф відповідно до інструкції.

4. Почекали 5 хвилин для прогріву ИЛД–2.

5. За допомогою гвинтів від'юстували установку так, щоб промінь лазера падав на призму та, заломившись, потрапляв в приймач випромінювання.

6. Виставили вернь'єром напругу на накопичуючих конденсаторах.

7. Провели декілька імпульсів та визначили середню енергію одного імпульсу лазера.

8. За допомогою гвинтів перемістили столик так, щоб промінь потрапляв на зразок напроти припаяної термопари.

9. Провели декілька імпульсів та визначили середнє значення відбитої від зразку енергії.

10. Провели лазерну обробку кристалів та епітаксійних структур в різних режимах густини енергії лазера.



Рис. 2.4. Зовнішній вигляд лазерної установки «Квант - 12»: а) оптико-механічний блок, б) робоча зона дії лазерного пучка.

Нами досліджувався вплив імпульсного лазерного випромінювання мілісекундної тривалості на кристали та епітаксійні шари In₄Se₃, In₄Te₃ (рис. 2.5). Лазерна обробка проводилася в режимі $\lambda = 1,06$ мкм, густина енергії випромінювання E = 1-25 Дж/см², тривалість мілісекундних імпульсів $\tau = 1,5$ мс. Обробка зразків імпульсами мілісекундної тривалості призводить до змін

властивостей матеріалу на глибині до 100 мкм, що суттєво відображається на характеристиках зразку.



Рис. 2.5. Морфологія поверхні кристалів In4Se3 до а) та після б) лазерної обробки імпульсним генератором «Квант-12».

Підбором тривалості та густини енергії лазерного імпульсу можна цілеспрямовано змінювати поверхневі властивості сполук In₄Se₃ та In₄Te₃. Встановлена залежність фотоелектричних характеристик від густини енергії випромінювання.

2.3. Атомно-силова мікроскопія поверхні Іп₄Se₃ до і після дії лазера

Під дією лазерного випромінювання тверде тіло являє собою дуже нерівноважну систему, у якій відбуваються різні структурні перетворення у підсистемах різновимірних дефектів. Особливо впливові зміни, ЩО відбуваються у напівпровідникових монокристалах, так як лазерним випромінюванням можна кардинально змінити властивості даних монокристалів та створити умови для процесів самоорганізації, які призводять до утворення нових структур.

Під дією потужного лазерного випромінювання напівпровідники при умові $hv > E_g$ при рівні потужності, що менший за поріг поверхневого руйнування, у напівпровіднику, який опромінюється, в більшості випадків відбуваються зміни, які пов'язані із появою у приповерхневому шарі полів термопружних напруг та утворенням останніми нових дефектів, тип яких визначається передісторією зразку.

Поява та розвиток тріщин починається із пластичної деформації у областях, які розташовані навколо зони руйнування. З оцінки величини напруг, які з являються під дією лазера, вони вважаються достатніми для виникнення тріщин. Місцями виникнення тріщин найчастіше є перетини смуг ковзання із границями зерен, блоків, включень другої фази. Усе це вказує на провідну роль у появі тріщин при деформації кристалу, процесів дислокацій та утворенню скупчень дислокацій, переміщення при їх гальмуванні. Дані літературних джерел показують, лазерне ЩО опромінювання з Е > 20 Дж/см² призводить до інтентенсивного випаровування леткої компоненти із поверхні [4].

Появу катерів, не зважаючи на те, що неоднорідність густини енергії по перетину пучка була не більше 10 %, можна пояснити тим, що у зразку, який опромінюється, наявні неоднорідності структури, для яких питома теплота плавлення менша за матриці монокристала.

Атомно-силовий мікроскоп (ACM) NT-206 (рис. 2.6) у комплексі із керуючим програмним забезпеченням SurfaceScan і засобами обробки ACMзображень SurfaseView застосовується для виміру та аналізу мікро- і

35

субмікронного рельєфу поверхонь, об'єктів мікро- і нанометрового діапазону із високою роздільною здатністю. Області застосування АСМ: фізика твердого тіла, тонкоплівкові технології, нанотехнології, мікро- та нанобіологія, мікроелектроніка, оптика, випробувальні системи прецизійної механіки, магнітного запису, вакуумної техніки тощо. Атомно-силовий мікроскоп NT-206 використовується у наукових і промислових лабораторіях, зокрема спеціалізований для характеризації фізико-механічних властивостей матеріалів на мікро- та нанорівні [22].



Рис. 2.6. Атомно-силовий мікроскоп NT-206: а) загальний вигляд, б) скануючий столик для кріплення зразка.

У пристрої застосована вимірювальна схема із нерухомим зондом над рухомим зразком (рис. 2.7). У процесі вимірювань прицезійні переміщення зразка забезпечуються трубчастим п'єзосканером, на якому встановлють зразок. У вимірювальній системі використовується лазерно-променева схема детектування відхилення кантилеверу. У якості зондів застосовують чіпи розміром 3,4×1,6 мм (наприклад, виробництва Mikromasch). При цьому для зручності встановлення і зміни зондів розроблений змінний тримач.



Рис. 2.7. Структурна схема організації сканування і детектування положення зонда ACM NT-206.

Перед вимірами зонд переміщували у необхідну область над зразком за допомогою автоматизованої платформи (у діапазоні 10 мм на площині ХҮ). Для того, щоб забезпечити огляд області сканування і об'єктів, над якими знаходиться зонд, у пристрої застосовується відеокамера, що дозволяє у реальному часі спостерігати за переміщеннями зонда над поверхнею. Відеокамера забезпечує візуалізацію області розміром 1×0.75 мм при розмірі зображення на моніторі 640×480 пікселів та частоті зміни кадрів 25-30 кадр/с.

Сканування поверхні плівок проводилось в контактному режимі, при цьому використовували стандартний кремнієвий зонд "CSC38/AL BS" фірми MikroMasch із радіусом 8 нм. Число точок на матрицю сканування складало 256×256; механічне навантаження на зонд 10-12 одиниць. Для підведення зонда до зразка, обробки і формування картин сканування поверхні, використовували стандартне програмне забезпечення атомно-силового мікроскопа NT-206.

Нами було досліджено поверхнева структура до та після лазерного опромінення на зразках кристалів In₄Se₃, а також, епітаксійних шарів In₄Te₃ на підкладці In₄Se₃. У випадку дослідження кристалів In₄Se₃ після лазерної

обробки було виявлено наявність локальних ділянок утвореної зернистої структури, яку можна розглядати як наноструктуровані елементи (рис. 2.8). Подібні наноструктуровані області утворюються не по всій площі поверхні, а в місцях паралельних сходинок сколів на поверхні шаруватого кристалу In_4Se_3 . Розмір зерен-кристалітів, згідно з даними побудованих профілів на сканованій поверхні, складають h = 10-20 нм по вертикалі. Відомо, що саме у вертикальному напрямку атомно-силовий мікроскоп володіє найкращою роздільною здатністю (до 1 Å) бо прояв сили міжатомної взаємодії фіксується по вертикалі вигином кантилеверу.



Рис. 2.8. Поверхнева структура після лазерного опромінення кристалів In₄Se₃: a) 3D зображення зернистої структури з мікрократерами; б) 2D зображення наноструктурованих елементів та лінія сканування профілю 1-2; в) профіль сканування у вертикальному напрямку утвореної після ЛО наноструктури (дослідження в АСМ).

У випадку дослідження гетероструктури шар In₄Te₃ на підкладці In₄Se₃, виявлено структури, які відрізняються від тих, які утворюються на поверхні кристалу In₄Se₃. При енергії лазерного пучка Е ~ 2-3 Дж/см² поверхня епітаксійного шару In₄Te₃ після ЛО являла собою агрегат, що складається з великих моноблоків, розміром 2-3 мкм (рис. 2.9).



Рис. 2.9. Епітаксійний шар In₄Te₃ після ЛО з енергією E ~ 2-3 Дж/см²: a) 2D зображення блочної структури та лінія сканування профілю 1-2; б) профіль сканування у вертикальному напрямку одного з утворених після ЛО моноблоків (дослідження в ACM).

У випадку збільшення густини енергії лазерного випромінювання до значень Е ~ 10-12 Дж/см² морфологія поверхні перетворюється на зернисту структуру, яка спостерігається по всій площі великих моноблоків. Утворення такої мілкокристалічної структури на блоках можна пояснити швидкою кристалізацією розплавленого під дією лазера епітаксійного шару (рис. 2.10).



Рис. 2.10. Епітаксійний шар In₄Te₃ після ЛО з енергією E ~ 10-12 Дж/см²: a) 2D зображення блочної структури та лінія сканування профілю 1-2; б)3D зображення мілкокристалічної структури; в) профіль сканування у вертикальному напрямку одного з моноблоків (дослідження в АСМ).

Більш детальний аналіз мілкокристалічної структури показав, що окремі зерна-кристаліти мають перважну орієнтацію в площині підкладки з характерним кутом 238°, а типовий нахил кристалітів складає значення 10,5° (рис. 2.11).



Рис. 2.11. Епітаксійний шар In₄Te₃ після ЛО з енергією E ~ 10-12 Дж/см²: a) 2D зображення мілкокристалічної структури та виділений квадрат поверхні для побудови гістограм; б-в) гістограми розподілу кутів орієнтації та висоти кристалітів (дослідження в ACM).

Розподіл кристалітів по висоті у випадку епітаксійного шару показує, що ця величина знаходиться в інтервалі 150-240 нм, що порівняно з аналогічними значеннями для поверхні монокристалу In₄Se₃ на порядок більше. Також значення параметрів шорсткості перебільшують у випадку епітаксійних шарів. Це можна пояснити тим, що поверхня монокристалу In₄Se₃ є більш структурно досконалою та стійкою до дії лазера ніж поверхня епітаксійного шару.

2.4. Оптичні властивості монокристалів In₄Se₃, як фільтрів IЧ-діапазону

Були проведені дослідження на спектрометрі ИКС-21 (рис. 2.12). Він призначений для реєстрації інфрачервоних спектрів у області від 2 до 15 мкм. Даний прилад складається із спектрометра, підсилювача та реєструючого пристрою, до якого входять потенціометр та блок живлення. Спектрометр працює по одноканальній схемі. Промодульоване по амплітуді інфрачервоне після випромінювання джерела проходження крізь зразок, який досліджується, потрапляє до монохроматору. Там воно розкладається у спектр та концентрується на приймачі. Сигнал із приймача після підсилення потенціометр, подається на самопишучий відхилення його пера прямопропорційне величині сигналу. Якщо послідовно проектувати на приймачі різні ділянки спектру, то отримаємо криву спектрального пропускання зразка, що досліджується, на фоні суцільного спектру джерела. Щоб визначити коефіцієнт пропускання зразка, потрібно при ідентичних умовах записати спектр джерела без зразку. Коефіцієнт пропускання – це відношення спектрального пропускання зразку до спектру джерела за відсутності зразку [5].



Рис. 2.12. Спектрометр інфрачервоний ИКС-21.

В результаті проведення дослідів були отримані експериментальні характеристики пропускання для In₄Se₃ (рис. 2.13).



Рис. 2.13. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання монокристалів In_4Se_3 (d = 0,15 мм для 1,2,3) при різних температурах: 1 - T = 100 K; 2 - T = 285 K; 3 - T = 380 K; 4 - T = 285 K, товщина зразка d = 0,45 мм ; 5 - T = 285 K, товщина зразка d = 0,45 мм, після ЛО.

Проведені спектральні дослідження показали, що для кристалів In₄Se₃ коефіцієнт пропускання залежить від товщини сколотих пластин, а край власного поглинання зміщується з охолодженням кристалу від $\lambda = 1,82$ мкм до $\lambda = 1,61$ мкм при зниженні температури від 380 К до 100 К (рис. 2.13, криві 1-3). Для більш товстих зразків d $\approx 0,45$ мм коефіцієнт пропускання знижується від 54 % до 42 % (крива 4), а у випадку лазерної обробки коефіцієнт пропускання зменшується до 21% (крива 5).

2.5. Електрофізичні та фотоелектричні характеристики гетероструктур на In₄Se₃, оптимізованих лазерною дією

Фоточутливі елементи, які виготовлені на базі одержаних методом рідинної і електрорідинної епітаксії гомо- та гетеропереходів на In₄Se₃, In₄Te₃ і In₄(Se₃)_{1-x}Te_{3x}, проявляли чутливість до IЧ-випромінювання у спектральному діапазоні 1,0–2,5 мкм при кімнатній температурі. Опромінювали епітаксійні структури мілісекундним лазером λ=1,06 мкм (лазер на ітрій-алюмінієвому гранаті), імпульсами тривалістю Δτ=1,5 мс і інтенсивністю 2-12 Дж/см², одержаними у режимі вільної генерації.



Рис. 2.14. Вольт-амперні характеристики епітаксійних структур p-In₄Se₃-n-In₄Se₃: крива 1 - до ЛО; крива 2 – після ЛО з густиною енергії E = 2 Дж/см²; крива 3 – після ЛО з густиною енергії E = 6,5 Дж/см² (T = 293 K).

Вимірювання епітаксійних вольт-амперних характеристик гомоструктур показало, що після ЛО з густиною енергії Е = 2 Дж/см² кривої змінюється В сторону покращення коефіцієнта положення випрямлення в два рази (від значення k = 2,3). При більш оптимальних значеннях густини енергії E = 6,5 Дж/см² коефіцієнт випрямлення зростає до значення k = 10,2 (рис. 2.14). Покращення бар'єрних властивостей епітаксійного р-п переходу можна пояснити релаксацією дефектів в області шару та підкладки і утворенням більш різкої границі між ними.

Застосування даного режиму лазерної обробки показало збільшення значення сигналу фотовідгуку автоепітаксійних структур p-In₄Se₃-n-In₄Se₃ та гетероструктур, а також задане зміщення спектральної кривої фоточутливості в довгохвильову область (рис. 2.15). Дане зміщення пояснюється утворенням

під впливом лазерного випромінювання більш вузькозонних фаз у епітаксійному шарі, наприклад фази In₅Se₆.



Рис. 2.15. Спектральна залежність фоточутливості епітаксійної структури p-In₄Se₃-n-In₄Se₃ до (крива 1) і після (крива 2) лазерної обробки (Е = 6,5 Дж/см²).

Дослідження температурної залежності фоточутливості елементів до та після лазерної модифікації (рис. 2.16, крива 1, крива 2) показує, що при охолодженні до T=220-200 К різко зростає фоточутливість в порівнянні із кімнатною температурою. При цьому величина фотовідгуку є більшою для структур після лазерної модифікації. Таке удосконалення фоточутливості фіксувалось для епітаксійних структур на базі In₄Se₃, також на In₄(Se₃)_{1-x}Te_{3x} у результаті лазерної модифікації при інтенсивності Е = 5,5-6,5 Дж/см². Це пояснюється структурно-фазовими перетвореннями під впливом лазерного випромінювання у епітаксійному шарі і на гетеромежі. Лазерний відпал дефектів, вдосконалення структури y області металургійної межі епітаксійного переходу, зменшує рекомбінацію нерівноважних носіїв і веде до зростання фотовідгуку. Слід відмітити, що отримані епітаксійні структури механічно стійкі при охолодженні до 77 К та термоциклюванні до кімнатних температур.



Рис.2.16. Температурна залежність фоточутливості епітаксійної структури p-In₄Se₃-n-In₄Se₃ до (крива 1) і після (крива 2) лазерної обробки.

Методом РФЕ також були одержані гетеропереходи n-In₄Se₃-p-In₄Te₃. Спектральна залежність фоточутливості такого гетеропереходу показала наявність трьох максимумів фоточутливості (рис. 2.17). Перший довгохвильовий максимум λ_1 =2,1 мкм відповідає генерації нерівноважних носіїв у p-In₄Te₃ (E_g=0,48 eB), короткохвильовий максимум λ_2 =1,6 мкм відповідає генерації нерівноважних носіїв у n-In₄Se₃ (E_g=0,65-0,68 eB). Наявність третього максимуму при λ_3 =1,85 мкм свідчить про утворення на гетеромежі перехідного шару твердого розчину In₄(Se₃)_{1-x}Te_{3x} з проміжним значенням ширини забороненої зони.



Рис. 2.17. Спектральна залежність фоточутливості епітаксійної гетероструктури n-In₄Se₃- p-In₄Te₃.

Застосування шаруватих кристалів In₄Se₃, In₄Te₃ та твердих розчинів In₄(Se₃)_{1-x}Te_{3x} для створення оптичних та фоточутливих елементів для діапазону λ =1-3 мкм дає можливість отримати відрізаючи фільтри та фоточутливі епітаксійні структури. Дані елементи спроможні забезпечити високі параметри за охолодження до низьких температур. Лазерна обробка фоточутливих елементів суттєво підвищує сигнал фотовідгуку епітаксійних структур у області оптимальних робочих температур.

Висновки

1. Отримані епітаксійні шари In₄Se₃ та In₄Te₃ методом рідиннофазної епітаксії із розчину-розплаву у Bi, в атмосфері Ar.

2. На кристалах In₄Se₃ після лазерної обробки методом атомно-силової мікроскопії встановлено наявність локальних наноструктурованих ділянок з розмірами зерен-кристалітів h = 10-20 нм.

3. Дослідження гетероструктури $In_4Te_3 - In_4Se_3$ показало, що при енергії лазерного пучка $E \sim 2-3$ Дж/см² поверхня епітаксійного шару In_4Te_3 після ЛО являє собою агрегат, що складається з великих моноблоків розміром 2-3 мкм. 4. Після лазерної обробки з густиною енергії E = 6,5 Дж/см² покращується коефіцієнт випрямлення автоепітаксійних структур p-In₄Se₃-n-In₄Se₃, збільшується значення сигналу фотовідгуку, а також зміщується спектральна крива фоточутливості в довгохвильову область, що пояснюється утворенням більш вузькозонних фаз у епітаксійному шарі.

5. Дослідження температурної залежності фоточутливості елементів після лазерної модифікації показує, що при охолодженні до Т=220-200 К різко зростає фоточутливість в порівнянні із кімнатною температурою.

Список використаної літератури

 Мошкова Т. С. Вплив легування на оптичні та фотоелектричні властивості монокристалів In₄(Se3)_{1-x}Te_{3x} / Т.С. Мошкова, Т.А. Мельничук, А. Д. Огородник, В. М. Стребежев // УФЖ. – 2005. – Т.50, №12. – С. 1254-1258.

2. Готра З.Ю. Субмікронні та нанорозмірні структури електроніки: Підручник / З. Ю. Готра, І. І. Григорчак, Б. А. Лукіянець, В. П. Махній, С. В. Павлов, Л.Ф. Політанський, Ежі Потенські.– Чернівці: видавництво та друкарня "Технологічний центр", 2014.– 839с.

 Гертович Т. С. Электрические и оптические свойства твердых растворов In₄(Se₃)_{1-x}Te_{3x} (0,60<x<1,00) / Т. С. Гертович, С. И. Гринева, А. Д. Огородник, О. Т. Столярчук, К. Д. Товстюк, Е. С. Шарлай // УФЖ. – 1985. – Т. 30, №4. – С. 624-628.

4. Melnychuk T. A, Strebegev V. N. Vorobets G. I. Laser synthesis of thin films and layers of In_4Se_3 , In_4Te_3 and modification of their structure / T. A. Melnychuk V. N., Strebegev, G. I. Vorobets // Applied Surface Science. – 2007. – V.254. – P. 1002.

5. Обедзинський Ю. К. Фоточутливі гетероструктури і фільтри інфрачервоного діапазону на монокристалах CdSb, In₄Se₃ / Ю. К. Обедзинський, Б. М. Грицюк, В. В. Стрєбєжєв, В. М. Стребежев, І. М. Юрійчук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – 6/12 (60). – С. 44-46.

6. Т. Ф. Архіпова, А. Ю. Осадчук, Прикладне матеріалознавство: навчальний посібник, Вінниця : ВНТУ, 2013.-60 с.

7. З. Ю. Готра, Я. В. Бобицький, Лазерні методи обробки в мікроелектроніці, Львів: Світ, 1991. - 168 с.

8. Д. М. Заячук, Нанотехнології і наноструктури: навч. Посібник, Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2009. - 580 с.

49

9. В. М. Андреев, Л. М. Долгинов, Д. Н. Третьяков: Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. - М.: Советское радио, 1975.

 Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов / Кузнецов В. В., Москвин П. П., Сорокин В. С. – М.: Металлургия, - 1991.

11. Физика тонких пленок: под ред. Дж. Хасса, М. Х. Франкомба таР. У. Гофмана, пер. с англ.: - М.: Мир, 1977р. - 447с.

Шарма Б. Л., Пурохит Р. К. Полупроводниковые гетеропереходы:
 Пер. с англ. / Под ред. Ю. В. Гуляева. – М.: Советское радио, 1979. – 239 с.

Особенности свойств In₄Se₃, 13. кристаллов связанные с анизотропным распределением структурных дефектов / Т. С. Гетрович, С. И. О. T. Столярчук, А. Д. Огородник, E. С. Шарлай Гринева, / Материаловедение узкощелевых и слоистых полупроводников: Сб. науч. тр. - К.: Наукова думка, 1989. – 152c.

14. Лазерні методи обробки в мікроелектроніці / Готра З. Ю., Бобицький Я. В. – Львів: Світ, 1991. – 168 с.

15. Коваленко В. С. Лазерная технология: Учебник. – К.: Высшая школа. Главное издательство, 1989. – 280 с.

Лазеры в технологии / Ф. Ф. Водоватов, А. А. Чельный, В. П.
 Вейко, М. Н. Либенсон. / Под общ. ред. М. Ф. Стельмаха. – М.: Энергия, 1975. – 215 с.

17. Верховский Е. И. Лазерная технология в производстве интегральных микросхем. – М.: Высшая школа, 1990. – 56 с.

 Импульсный отжиг полупроводниковых материалов / Двуреченский А. В., Качурин Г. А., Нидаев Е. В., Смирнов Л. С. – М.: Наука, 1982. – 207 с.

19. G. I. Vorobets, O. I. Vorobets, V. N. Strebegev. Laser manipulation of clasters, structural defects and nanoaggregates in barrier structures on silicon and

50

binary semiconductors // Applied Surface Science. - 2005. - V. - 247. - P. 590-601.

Электронно-зондовый микроанализ тонких пленок / Васичев Б.Н.
 М.: Металлургия, 1977. – 239 с.

21. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. – М.: Мир, 1979. – 278 с.

22. Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. – Санкт-Петербург.: Наука, 2001. – 52 с.