

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ
ФЕДЬКОВИЧА
КАФЕДРА ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ЕНЕРГЕТИКИ

«Тонкоплівкові гетеропереходи CdSb-Si та гетероструктури $\text{In}_4\text{Se}_3 - \text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$, модифіковані дією лазера»

ДИПЛОМНА РОБОТА

Виконав студент 4-го курсу
денної форми навчання
спец. 153-«Мікро-та наносистемна техніка», 432 група
Євенчук Петро Іванович
Науковий керівник
Стребежев Віктор Миколайович

Чернівці 2022

Зміст

Вступ.....	3
Розділ 1	
Теоретична частина	
1.1. Фізико-хімічні властивості кристалів та тонких плівок CdSb.....	4
1.2. Аналіз технологічних методів отримання тонких плівок CdSb.....	9
1.3. Методи лазерної модифікації. Структура і властивості тонких плівок...14	
1.4. Теоретичні основи растрово-електронної мікроскопії.....	16
1.5. Основи атомно-силової мікроскопії.....	26
Розділ 2	
Практична частина	
2.1. Отримання тонких плівок CdSb методом іонно-плазмового осадження.....	38
2.2. Проведення лазерної обробки отриманих плівок CdSb.....	44
2.3. Дослідження структури плівок методами растрово-електронної та атомно-силової мікроскопії.....	49
2.4. Дослідження спектральних властивостей гетеропереходів до і після лазерної обробки.....	56
Висновки.....	61
Список використаної літератури.....	62

Вступ

Процеси, що пов'язані з утворенням плівок і шарів напівпровідникових матеріалів, які мають задану кристалографічну орієнтацію і багатокомпонентний хімічний склад, на даний час широко застосовуються при розробці плівкових гетеропереходів для приладів різноманітного призначення. При цьому задача отримання гетеропереходів із заданими властивостями тісно пов'язана з процесами регульованої кристалізації, зменшення дефектності ґратки і розподілу системи дефектів, впливу реальної структури плівки на структурно-чутливі властивості і характеристики. Ефективною технологією впливу на структуру і властивості гетеропереходів є контрольована лазерна дія, яка супроводжується трансформацією структурно-фазового стану епітаксійних шарів і плівок. Модифікація структури лазерною дією характеризується частотою процесу, широким діапазоном потужності та тривалості імпульсів, що дає можливість досягти оптимального режиму і кінетики фотонної корекції. Кристали CdSb знайшли широке застосування в електроніці у приладах ІЧ-техніки, термоелектричних приладах, як оптичні фільтри та імерсійні лінзи в ІЧ-оптоелектроніці. В той же час вивченню властивості тонких плівок CdSb присвячену порівняно невелику кількість робіт що пов'язано з великою відмінністю парціальних тисків пари Cd та Sb і внаслідок цього порушенням стехіометрії плівок. Актуальною задачею являються розробка технологічного методу конденсації та лазерної обробки плівок CdSb які б дозволили забезпечити стехіометричний склад та оптимізацію структури.

Актуальність теми. Розвиток твердотільної електроніки та ІЧ-техніки хоче збільшення та розширення кола напівпровідників, а також більш детального дослідження вже нам відомих матеріалів, які застосовуються для розробок її елементної бази. Незважаючи на те, що технології отримання та фізико-хімічні властивості CdSb та твердих розчинів на їх основі, досліджуються вже упродовж тривалого часу, залишається ще ряд невирішених питань, в першу чергу це стосується проблем одержання досконалих монокристалів, обробки поверхні і процесів, що відбуваються при цьому.

Розділ 1. Теоретична частина

1.1. Фізико-хімічні властивості кристалів та тонких плівок CdSb

В кристалі Cd–Sb процеси кристалізації за різних режимів термообробки і способів охолодження описуються стабільною, або ж метастабільною діаграмами станів, тобто вигляд самих діаграм стану дещо відрізняється в різних авторських роботах це все залежить від умов дослідження та властивостей утвореної сполуки [1-4]. Однією стабільною сполукою в системі є CdSb, який повністю плавиться при 729 К і утворює два співкристали: CdSb + Cd (температура плавлення 563 К) і CdSb + Sb (температура плавлення 718 К). Відповідно до діаграми стану (рис. 1.1) [6], при різних температурах кристалізації, крім стабільних сполук Cd-Sb, можуть утворюватися також метастабільні Cd₃Sb₂ та Cd₄Sb₃.

Автори [6] виділяють три області на діаграмі стану (рис. 1.1) над кривою рухливості: область I відповідає процесу кристалізації на кривій стабільності на діаграмі, утворюючи стабільні сполуки CdSb, а рідкі області II і III відповідають процесу кристалізації на двох метастабільних кривих, утворюючи метастабільні сполуки Cd₄Sb₃ і Cd₃Sb₂.

У [7, 8] форма діаграми стабільного стану (рис. 1.2), встановлена на основі фізико-хімічного аналізу відпалених сплавів, узгоджується з даними [3]. Порівняно з діаграмою стану [6], у [7] температури плавлення сполук Cd₃Sb₂ та Cd₄Sb₃ знижені приблизно на 30 К, а евтектична температура на стороні Cd збільшена на 20 К [4]. Метастабільна кристалізація сплавів у [7] протікає по-різному в залежності від швидкості охолодження та температури розплаву (рис. 1.2). Автори роботи [7] пояснюють тепловий ефект сплавів і вплив на термограми сплавів на 30-70 %, з реакцій видно що Cd₄Sb₃ + CdSb і це дорівнює 3Cd₃Sb₂ = 2Cd₄Sb₃ + Cd це при 598 - 648 К а Sb при 473 - 533 К.

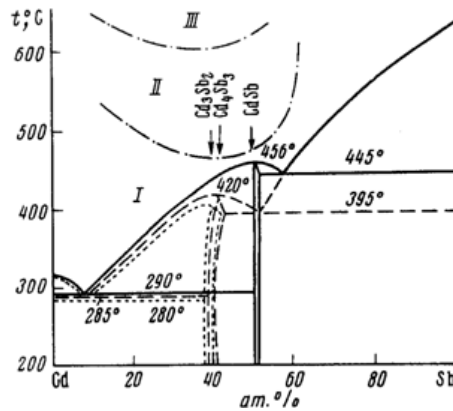


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Cd–Sb: суцільна крива відповідає кристалізації по стабільній лінії діаграми, штрихові криві відповідають процесам кристалізації по метастабільних лініях [6].

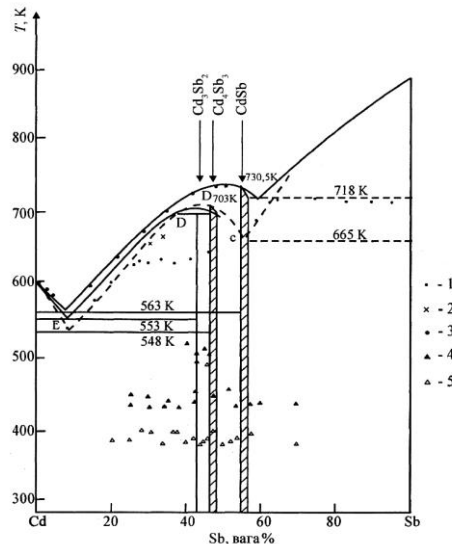


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Cd – Sb [7, 8].

Дослідженню термодинамічних властивостей кристалів системи Cd-Sb було присвячено багато робіт [9-14], критичний аналіз результатів цих досліджень наведено в огляді [9]. Однією з характеристик кристалів CdSb є утворення електроактивних точкових дефектів під час термічної обробки, починаючи від 373 - 433 К. При цих температурах CdSb починає суттєво дисоціювати [10], а акцепторні центри, що визначають провідність зразка, пов'язані з наявністю в кристалі вакансій Cd, які є основними точковими дефектами CdSb [4].

По даним з рентгеноструктурного аналізу кристали CdSb відносяться до ромбічної сингонії а також в них є 16 атомів у елементарній комірці.

Дані ґратки CdSb $a=6,471 \text{ \AA}$, $b=8,253 \text{ \AA}$, $c=8,526 \text{ \AA}$ просторова група $P_{bca}=D_{15}^{2h}$ структура типу алмазу [4]. В багатьох роботах досліджувалася анізотропія кристалів CdSb [13, 14]. Для монокристалів просторової групи D^{2h} величини, що описують перенесення заряду, є тензорними. Питома провідність є тензором порядку 2, що описується головними компонентами σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} , які визначені для кристалографічних напрямків [100], [010], [001] відповідно. З результатів електричних вимірювань встановлено, що ширина забороненої зони CdSb становить 0,57-0,58 eV [14], а в домішковій провідності компонент тензора провідності σ_{22} є найменшим, а σ_{33} — найбільшим, тобто відношення дорівнює $\sigma_{33} > \sigma_{11} > \sigma_{22}$ [14, 15]. Кристали CdSb також описуються компонентами α_{11} , α_{22} і α_{33} з градієнтом температури вздовж основного кристалічного напрямку. Коефіцієнти Холла утворюють осьовий тензор порядку 3 з незалежними компонентами R_{ijk} , де показники представляють: i - напрямок поля Холла, j - напрямок струму, k - напрямок магнітного поля. Рухливість дірок є явно анізотропною і залежить від температури за законом $\mu p = A T^{-\alpha}$, де $\alpha < 1,5$, що відповідає акустичному коливному розсіюванню ґратки. Між компонентами тензора міграції виконується співвідношення $\mu_{33} > \mu_{11} > \mu_{22}$ [4, 13]. Провідність і ефект Холла в діапазоні 78-400 К досліджували в [14]. Для зразків CdSb з концентрацією носіїв $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ширина забороненої зони була визначена як 0,54-0,56 eV, що узгоджується з даними [14]. Кристали CdSb характеризуються невідтворюваністю електричних вимірювань при нагріванні до температур $T \geq 473 \text{ K}$, що можна пояснити появою точкових дефектів за рахунок виведення атомів Cd із вузлів ґратки [4, 5, 10]. Вивчення оптичних властивостей CdSb дозволяє вивчити зонну структуру, а також визначити придатність кристала для конкретних застосувань в оптичних приладах [4, 16-18]. Оптичні дослідження монокристалів CdSb [16] показали, що вони прозорі для інфрачервоного випромінювання до 25 мкм із шириною забороненої зони 0,465 eV при 300 К і 0,585 eV при 78 К, що визначається самопоглинаючим краєм. Температурний коефіцієнт ширини обмеженої області в діапазоні 78-300 К становить $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$. У роботі [17] встановлено, що поглинання відбувається за рахунок непрямого переходу. Оптичні властивості CdSb на глибині смуги поглинання досліджували шляхом вимірювання спектру відбиття за допомогою

відношення Крамерса-Кроніга в діапазоні 0,5-2 еВ [4]. У роботах [17, 18] визначено коефіцієнти поглинання поляризованого випромінювання при температурах 15, 80, 200, 300 К. У CdSb виявлено непрямо дозволені оптичні переходи, в яких беруть участь три типи фононів з характерними температурами 250, 734, 1180 К [18]. Прямі оптичні переходи починаються при квантових енергіях $h\nu > 0,7$ еВ. Ширина забороненої зони для всіх трьох поляризацій збігається, але анізотропія на краю поглинання спостерігається по всій спектральній області. При дослідженні поглинання випромінювання субміліметрового діапазону в p-CdSb [4] виявлено систему з двома енергетичними рівнями акцептора з енергіями активації 3,65 меВ і 6,2 меВ відповідно. [16, 19] дослідили оптичні властивості напівпровідника ZnSb, ізоморфного CdSb, показавши ширину забороненої зони 0,53 еВ і прозору область, що простягається до 27 мкм. Слід зазначити, що монокристали CdSb широко використовуються в оптоелектронних та оптоелектронних виробках [4]. У роботі [23] в конструкції світлодіода в середньому інфрачервоному діапазоні ($\lambda = 3,3 - 7$ мкм) використано іммерсійну лінзу CdSb діаметром 3,5 мм на основі гетероструктури вузькосмугових напівпровідників сімейства $A^{III}B^V$, що значною мірою зменшені розміри світлодіодів. У роботі [24] розроблено конструкцію анізотропного координатно-чутливого піроелектричного приймача з монокристалічних пластин CdSb, що дозволяє реєструвати та визначати координати гарячих точок падаючого випромінювання в широкому спектральному та динамічному діапазоні. [25] розробили неселективний анізотропний приймач теплового випромінювання на основі кристалічних тандемних термопар CdSb і запровадили приймач теплового потоку в масове виробництво та використовуються в енергетичних оптичних радіометрах. У роботі [26] розроблено метод формування чутливого до сульфїду електрода в безводному розчині з лінійною характеристикою на основі концентрації сульфїду монокристалів сульфїдованого CdSb. Високі оптичні властивості CdSb були використані для створення поглинаючого ІЧ-фільтра з межею короткохвильової межі в області $\lambda = 2,5$ мкм [27]. Для визначення оптимальних умов використання антимонїду кадмію як оптичного фільтра було визначено показник заломлення, а для CdSb показник заломлення змінювався в діапазоні $\lambda = 2,5 - 5$ мкм,

від $n = 5,5$ до $n = 4,5$ [27]. Відповідно до високого значення коефіцієнта заломлення, шар плівки ZnS або CdS напилюється на поверхню плоского (100) зрізу монокристала CdSb у вигляді напівпрозорого покриття, а коефіцієнт пропускання фільтра збільшується до 90-95% . Товщина пластини CdSb, з якої виготовлений фільтр, становить 0,5-1 мм, а коефіцієнт поглинання прозорої області $\alpha = 0,45 \text{ см}^{-1}$. Розширення можливостей використання кристалів CdSb як оптоелектронних оптичних компонентів шляхом нанесення інтерференційних багатошарових тонкоплівкових покриттів (UTI) для створення ІЧ-фільтрів з короткохвильовими межами випромінювання $\lambda_{гр} \geq 8 \mu\text{м} = 2,5$ у різних положеннях від мікрон до 2,5 мкм мікрон, [29]. У цих роботах проведено розрахунки інтерференційних фільтрів та отримано практичні відсікаючі фільтри на основі CdSb, $\lambda_{гр} = 2,5 \text{ мкм}$ та $\lambda_{гр} = 3,8\text{--}3,9 \text{ мкм}$, та досліджено спектральну стабільність умовного діапазону температур. Германій і монооксид кремнію SiO використовуються як плівкоутворюючі матеріали в ІВТР. Інтерференційні фільтри для осадження на кристали ZnSb також теоретично розраховані в [29], але дані щодо експериментальної підготовки та спектральних властивостей фільтрів ZnSb відсутні. Фільтри на основі CdSb з $\lambda_{гр} > 4 \text{ мкм}$ не були отримані в [28, 29], а інші тонкоплівкові матеріали ІВТР, крім Ge-SiO, не були випробувані, хоча теоретично можна було б використовувати інші тонкі плівки з великими відмінностями в показнику заломлення. А також на задньому плані область забезпечує більш широкий інтервал блокування випромінювання і, отже, зсув фільтра в довгохвильовій області на $\lambda_{гр}$.

1.2. Аналіз технологічних методів отримання тонких плівок CdSb

Важливим завданням при створенні тонкоплівкових гетероструктур є вивчення структури поверхні підкладки, на яку нанесена тонка плівка або епітаксціальний шар. У деяких дослідженнях [30, 31, 32] MFD-метод охолодження розплаву застосовували до сполук групи $A^{II}B^V - CdSb$. У роботі [31] з розплаву розчину Vi методом рідкофазної епітаксії вперше отримано епітаксціальний шар $CdSb$. Отримані гомоструктури, леговані домішками Te та In , мають досить високі коефіцієнти випрямлення до $2 \cdot 10^4$ при температурі 77 K , а їх спектральна чутливість відповідає діапазону $1,5\text{--}2,5\text{ мкм}$. Структуру та властивості епітаксціальних гомопереходів $CdSb\text{-}Cd_xZn_{1-x}\text{-}Sb_x$ досліджено в роботах [30, 32], які є перспективними як фотодетектори в ближній інфрачервоній області. Шляхом СЕМ та електронно-зондового мікроаналізу виявлено, що епітаксціальний шар $CdSb$ має ступінчасту морфологію поверхні зі складом, що відповідає стехіометрії, але епітаксціальний шар містить локальні мікрровключення металу-розчинника Vi . Структурно-фазовий склад шару $CdSb$, отриманого за допомогою рентгенівської дифракції, покращено лазерною дією в [32]. Опромінення шару мілісекундними імпульсами YAG -лазера з щільністю енергії в діапазоні $2,4 - 3\text{ Дж/см}^2$ призводить до отримання більш плоского і однорідного шару, покращення властивостей і параметрів фоточутливості. У роботах [33–35] шари $CdSb$ були отримані шляхом стиснення рідкого розплаву $CdSb$ між двома діелектричними підкладками з подальшою спрямованою кристалізацією розплаву. Високі механічні напруження в цих шарах можуть призвести до появи структурних дефектів і мікротріщин [34–35]. Метод рентгенівської дифракції, використаний у [30–32], дав кращі результати при отриманні випрямних p - n переходів і гетеропереходів, у тому числі в неоднорідних середовищах, порівняно з методом стиснення розплаву в [33–35] кращої механічної когерентності. Однак слід зазначити, що ізотермічний метод RFE не використовувався для сполук $CdSb$ (а також In_4Se_3 та In_4Te_3), що забезпечує епітаксціальний ріст за більш збалансованих умов, ніж при використанні RFE з охолодженням у розплаві [36]. Термічний відпал вакуумно напилених аморфних плівок $CdSb$ з низькою концентрацією Cd та полікристалічних плівок,

що містять кристали CdSb, Cd₃Sb₂, Cd та Sb з двох джерел у [38]. Напрямок орієнтації CdSb — [32], який характеризується низькою концентрацією носіїв. А також можна сказати що відпал полікристалічних плівок таких як CdSb спричинив довільну орієнтацію кристалітів, і до значного збільшення коефіцієнта Зеєбека та термоелектричної енергії, що рівне відповідним величинам для монокристалу CdSb.

Процес селективної міграції для атомів Cd досліджено в роботі [39], який існував у надлишковій концентрації в аморфних плівках CdSb. Конструкція капілярного випарника була введена в [40] для подолання розкладання сполук CdSb на окремі компоненти у вакуумі. Техніко-наукові аспекти отримання напівпровідникових плівок і шарів In₄Se₃, In₄Te₃ і CdSb інтенсивно досліджуються вченими, але виробництво гетероструктур на основі цих матеріалів ERE та RFE вивчено недостатньо.

Особливістю отримання тонких плівок CdSb методом іонно-плазмового осадження є безпосереднє перетворення електричної енергії в енергію технологічного впливу, засноване на структурному фазовому переході конденсату, осадженого на поверхні або в поверхневому шарі компонента, розміщеного у вакуумній камері.

Принцип роботи пристроїв для викиду іонів заснований на таких фізичних явищах, як іонізація частинок газу, розжарення розжарювання у вакуумі та прискорене іонне бомбардування викиду речовини.

Іонізація – це процес перетворення частинок нейтрального газу (атомів і молекул) на позитивно заряджені іони. Суть цього процесу полягає в наступному (рисунок 1.3).

Газ між двома електродами буде завжди містити кілька вільних електронів. Якщо між електродами - анодом 4 і катодом 9 (від джерела 8 через баластний резистор 7) створити електричне поле, це електричне поле буде прискорювати вільні електрони. При зустрічі з нейтральною часткою газу 3 даний прискорений первинний електрон 1 буде вибивати з неї вторинний електрон 6, змінюючи

нейтральну частку газу на позитивно заряджений іон 5. Тому, внаслідок зіткнення з'явиться нова пара заряджених часток: це вибитий вторинний електрон 6 і позитивно заряджений іон 5.

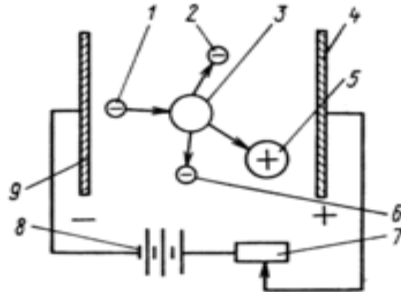


Рис. 1.3. Процес іонізації: 1,2 – прискорені й відбитий первинні електрони, 3 – нейтральна частка газу, 4 – анод, 5 – іон, 6 – вибитий вторинний електрон, 7 – резистор, 8 – джерело живлення.

Відбиті первинні електрони 2 і вторинні електрони 6 в свою чергу можуть прискорюватися електричним полем і при взаємодії з частинками нейтрального газу утворюють пару заряджених частинок. Ось як лавиноподібний процес двох заряджених частинок у газовому середовищі, яке зазвичай є електричним ізолятором, стає провідником.

Тліючий розряд (рис. 1.4) — це нерухомий розряд у газі. Його природу можна пояснити найпростішим пристроєм, показаним на рис. 1.4. По обидва боки вакуумного скляного циліндра 3 приварені два металевих дископодібних електрода - катод 1 і анод 5. При тиску $0,1 \div 10$ Па і напрузі близько $3 \div 4$ кВ виникає світіння за рахунок іонізації газу в циліндрі, що є зовнішнім маркерним тліючим розрядом.

Не розглядаючи детально структуру розряду, ми можемо розділити простір розряду на дві основні області: темний катод 2 і позитивний промінь 4. Товщина d темного катодного простору приблизно дорівнює енергії, яку віддають електрони від катода до першого іонізуючого зіткнення. В результаті електрони можуть багаторазово іонізувати частинки газу, коли вони рухаються далі до анода, безпосередньо за темним катодним простором, утворюючи область іонізованого

газу.

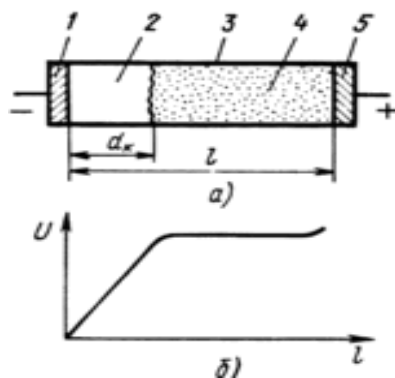


Рис. 1.4. Утворення тліючого розряду (а) і розподіл потенціалу між електродами (б): 1 – катод, 2 – темний катодний простір, 3 – позитивний світний стовп, 5 – анод.

Люмінесценція позитивного стовпчика зумовлена руйнуванням молекул нейтрального газу при зіткненні з електронами. У позитивному стовпці концентрації іонів і електронів приблизно однакові і досить високі. Стан газоподібного середовища з приблизно однаковою концентрацією електронів і іонів називається плазмою.

Тліючий розряд характеризується певним розподілом потенціалу по довжині циліндра 1. Як видно з рис. 1.4, б, падіння прикладеної напруги переважно відбувається в темному катодному просторі.

Позитивний стовпець має однакову концентрацію електронів та іонів і характеризується високою електропровідністю і, отже, малим падінням напруги.

Іони на межі простору темного катода під дією сильного електричного поля прискорюються, бомбардуються і викидаються до катода. У цьому випадку іони нейтралізуються електронами, що досягають катода із зовнішнього кола. Одночасно з катодним розпиленням іони вибивають електрони з його поверхні, забезпечуючи неперервний приплив електронів щоб підтримувати розряд. Тому, тліючий розряд буде генератором іонів, що необхідні для ефективного бомбардування катода та його розпилення.

Іонне розпилення (рис. 1.5) можна пояснити з точки зору імпульсного механізму прискорених іонів, що діють на частинки на поверхні бомбардованого матеріалу. В атомному масштабі це явище подібне до зіткнення двох більярдних

куль, одна з яких є падаючим іоном, а інша — твердим атомом, з яким зустрічається іон. Коли речовина 3 викидається, іон 1 передає імпульс енергії своєму атому, який, передає імпульс іншим атомам, викликаючи каскад зіткнень, як показано стрілками на рис. 1.5.

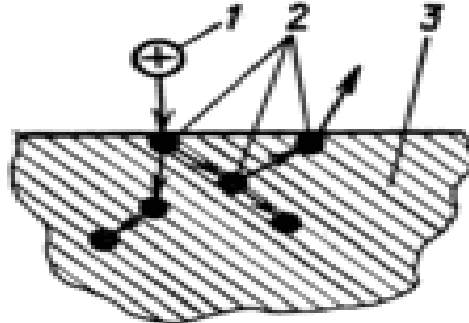


Рис. 1.5. Схема іонного розпилення: 1 – іон, 2 – поверхневий атом, 3 – речовина, що розпорошується.

Поверхневий атом 2 розпиленої речовини 3 отримає імпульс енергії, спрямований від поверхні, достатній для розриву зв'язку з найближчим сусіднім атомом, і він залишить його. Напрямок польоту цього атома відповідає напрямку прийнятого імпульсу.

Одним із показників ефективності процесу викиду іонів є коефіцієнт викиду, виражений як кількість викинутих частинок, видалених кожним бомбардуючим іоном, зазвичай від однієї до кількох одиниць. Коефіцієнт розпилення залежить від енергії, маси, кута падіння іонів, матеріалу, що розпилюється, та стану його поверхні.

1.3. Методи лазерної модифікації структури і властивостей тонких плівок

За допомогою лазерної обробки напівпровідникових кристалів, тонких плівок та епітаксіальних шарів можна контролювати структурні фазові стани цих зразків, а також коригувати й оптимізувати їх параметри та властивості. Тому було проведено багато наукових досліджень щодо впливу лазерів на різні групи напівпровідників, але відносно мало досліджень лазерної обробки кристалів і тонких плівок In_4Se_3 , In_4Te_3 і CdSb . Одночасно реалізується взаємодія випромінювання з дефектами різних властивостей, зосереджуючись на об'ємі.

P-n переходи в монокристалах CdSb отримують лазерним плавленням. Випрямляючу структуру на монокристалі n- CdSb , легovanого Te, отримано дією мілісекундного лазера з тривалістю імпульсу 5 мс і густиною випромінювання $E = 0,26\text{--}0,33$ Дж/мм² в [38]. Під час поверхневої рекристалізації, процесу, подібного до лазерної епітаксії, утворюється приповерхневий шар р-типу. Спектральні властивості фоточутливості цих структур випрямляча відповідають максимуму при $E = 0,48$ еВ, що узгоджується із шириною забороненої зони монокристала CdSb:Te . У роботі [39] лазерна обробка призвела до утворення гетеропереходів у кристалах CdSb , легovanих Te.

Фотогенерація носіїв у широкопasmовій області та вузькій смузі гетеропереходу призводить до максимумів при енергіях $E = 0,48$ еВ та $E = 0,83$ еВ. При охолодженні до $T = 100$ К максимальна світлочутливість досягається при $\lambda = 1,5$ мкм, що можна пояснити фотогенерацією носіїв при перекристалізації під дією лазерного широкопasmового р- CdSb [39]. Гетероструктура характеризується відносно високою чутливістю до напруги $S = 2,6,104$ В/Вт в діапазоні довжин хвиль $\Delta\lambda = 2\text{--}2,6$ мкм, однак, як зазначають автори [39], поверхня шару містить тріщини, метеорити, зміни ямок, нестійкі перекристалізовані шари. Принципова схема методу лазерного напилювання показана на рис. 1.6. Лазер як джерело високої енергії. Як видно з малюнка, схема напилення безпосередньо включає лазерний пістолет, мішень матеріалу, що розпилюється, і підкладку матеріалу, що підлягає розпилюванню. А також дозволяє отримувати плівки з високою однорідністю. Недоліком цього способу є значна локальність променя, оскільки діаметр променя,

що впливає на поверхню металу, становить лише 0,5-5,0 мм.

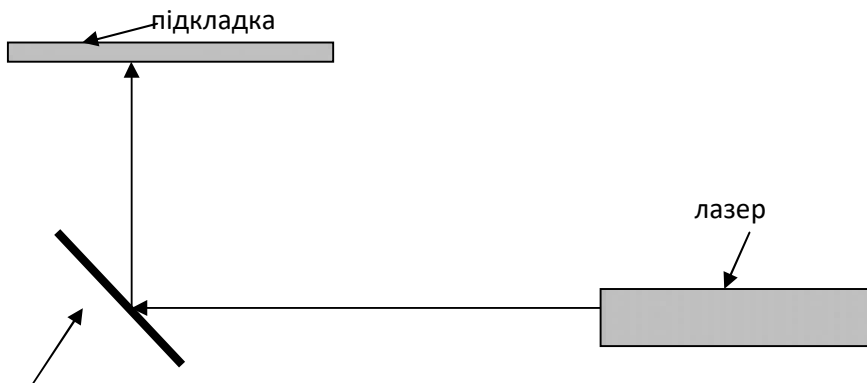


Рис. 1.6. Схема лазерного методу напилювання.

Сфера застосування: лазерним методом можна розпилювати (розпилювати) та наносити майже будь-який метал, причому цей метод особливо ефективний для тугоплавких металів, які не піддаються розпилюванню іншими методами. Зміна структури лазерною дією характеризується широким діапазоном частот, потужностей і тривалості імпульсів процесу, що дозволяє досягти оптимальних режимів і динаміки фотонної корекції. Вплив лазерного опромінення дозволяє організувати незбалансовану, нестабільну структуру тонких плівок і епітаксійних шарів, зменшити концентрацію дефектів решітки і досягти більш стабільного термодинамічного стану, що відповідає електрофізичним і оптичним властивостям більш стабільних гетероструктур. Процес рекристалізації, стимульований лазером, змінює зерна, кількість кристалітів, їх форму і розмір, взаємну орієнтацію і загалом підвищує ступінь структурного витончення всередині зерен за рахунок зменшення вільної енергії системи.

1.4. Теоретичні основи растрової електронної мікроскопії

Растровий електронний мікроскоп (РЕМ, або SEM — scanning electron microscop) є одним з найуніверсальніших приладів, що застосовуються для дослідження та аналізу морфології мікроструктур та вивчення хімічного складу матеріалів. Для розуміння основ електронної мікроскопії потрібно знати основні принципи світлової оптики. Неозброєним оком людина може розрізняти об'єкти з кутовими розмірами до $1/60$ градусів, що відповідає роздільній здатності близько $0,1$ мм (на оптимальній відстані для спостереження, що становить 25 см). Межа роздільної здатності оптичного мікроскопа завдяки підвищенню кутової апертури за допомогою оптичних лінз становить близько 2000 \AA . Світлова мікроскопія грала і продовжує грати найважливішу роль наукових дослідженнях. З тих пір, як в експериментах, проведених у 90-х роках XIX століття, було виявлено, що електрони відхиляються в магнітних полях, були розроблені принципи електронної мікроскопії, в яких джерело світла було замінено пучком електронів високої енергії. У цьому розділі будуть викладені теоретичні основи растрової електронної мікроскопії, включаючи питання, пов'язані з роздільною здатністю, взаємодією електронного пучка із зразком та генерацією сигналів.

Формування зображення в РЕМ залежить від типу сигналів, що утворюються в результаті взаємодій електронного пучка із зразком. Ці взаємодії можна розділити на дві основні категорії: пружні та непружні взаємодії.

Пружні розсіювання відбуваються внаслідок відображення падаючих електронів за рахунок їх взаємодії з атомними ядрами або електронами зовнішніх оболонок, що мають близьку за величиною енергію. Цей вид взаємодії характеризується незначними енергетичними втратами в процесі зіткнення і широким інтервалом кутів відхилення від початкового напрямку руху для розсіяних електронів. Первинні електрони, які пружно розсіялися на кут більший, ніж 90° , називаються розсіяними, або відбитими електронами (OPE, OE, або BSE — back scattered electrons) і дають корисний сигнал для отримання зображення зразка. Непружне розсіювання протікає шляхом багаторазових взаємодій первинних електронів з електронами та атомами зразка і призводить до передачі

енергії первинного електронного пучка до атома зразка. Розмір втрат енергії залежить від цього, яке виникає збудження електронів зразка — одиночне чи колективне, і навіть від енергії зв'язку електрона з атомом зразка. Внаслідок цього збудження електронів зразка в процесі іонізації його атомів призводить до генерації вторинних електронів (BE, або SE — secondary electrons), які зазвичай класифікуються як електрони з енергіями нижче 50 eV і можуть бути використані або для отримання зображення, або для аналізу зразка. Окрім сигналів, що використовуються для формування зображення, в результаті зіткнення електронів із пучка із зразком генерується велика кількість інших сигналів, до яких входять випромінювання характеристичного рентгенівського випромінювання, Оже-електронів та катодолюмінесценція. Ці сигнали будуть обговорюватися у наступних розділах. На рис. 1.7 показано області, з яких детектуються різні сигнали.

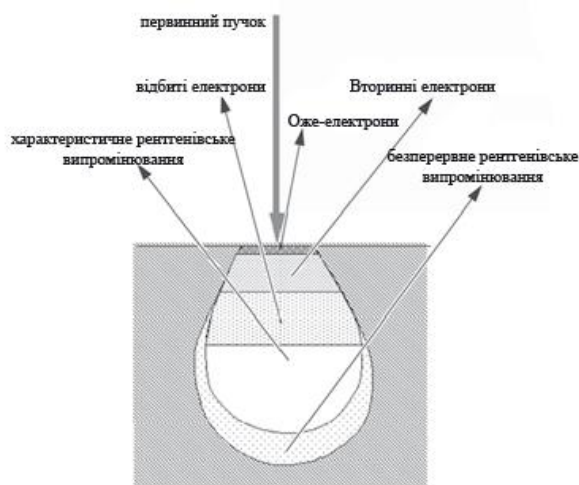


Рис. 1.7. Ілюстрація різних сигналів, що генеруються в процесі взаємодії електронного пучка із зразком у РЕМ, та областей, з яких ці сигнали можуть детектуватися.

У більшості випадків при попаданні первинних електронів високої енергії на поверхню зразка ці електрони замість того, щоб негайно відбитися від поверхні, проходять на деяку відстань углиб зразка аж до їх зіткнення з атомами зразка. При цьому первинні електрони утворюють так звану область первинного збудження, де генерується велика кількість сигналів. Розмір та форма цієї зони в основному залежать від енергії електронного пучка та атомного номера елемента i , отже,

густини досліджуваного зразка. На рис. 1.7 показано залежність обсягу взаємодії від прискорюючої напруги та атомного номера матеріалу зразка. При певному значенні прискорюючої напруги форма об'єму взаємодії являє собою краплеподібну область у зразках з низьким атомним номером та напівсферу для зразків із високим атомним номером. Об'єм взаємодії та глибина проникнення первинних електронів зростають зі збільшенням енергії електронного пучка і падають зі зростанням атомного номера матеріалу зразка, оскільки у зразках з більш високим атомним номером є більша кількість частинок, що перешкоджають проникненню первинних електронів углиб зразка. Один із наслідків впливу величини обсягу взаємодії на характеристики сигналу, що детектується, полягає в тому, що застосування більш високої прискорюючої напруги призводить до більшої глибини проникнення електронів углиб зразка і до збільшення області первинного збудження, що, зрештою, зменшує інформацію про подробиці структури поверхні зразка.

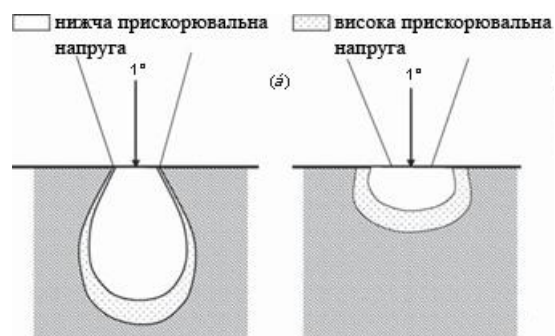


Рис. 1.8. Вплив прискорювальної напруги та атомного номера матеріалу зразка на первинний обсяг збудження: випадок матеріалу з низьким атомним номером (а) та високим атомним номером (б).

Найбільш широко використовуваним видом сигналу, що генерується в результаті взаємодій первинного електронного пучка із зразком, є сигнал вторинної електронної емісії. Коли первинний пучок потрапляє на поверхню зразка, відбувається іонізація його атомів і, як наслідок, може статися вибивання слабо пов'язаних електронів, які називають вторинними електронами.

Оскільки такі електрони мають низьку енергію, середнє значення якої, як правило, лежить в інтервалі 3—5 eV, вони можуть досягати лише області в межах

кількох нанометрів від поверхні матеріалу. Такі вторинні електрони точно прив'язані до положення пучка і дають топографічну інформацію з гарною роздільною здатністю. Через свою низьку енергію вторинні електрони легко притягуються до детектора, на який подається деяке позитивне зміщення. У детекторі Еверхарта-Торнлі (ЕТ), який є стандартним колектором для вторинних електронів у більшості РЕМ, прикладаються два зміщення – одне (+10 кВ) до сцинтилятора, а інше, нижче (+300 В) – до сітки Фарадея, яка екранує детектор. Для детектування вторинних електронів сцинтилятор перетворює енергію електронів у фотони (видиме світло). Після цього фотони проходять світловодом з плексигласу або полірованого кварцу і виходять через стінку камери зразків, потрапляючи потім у фотоелектронний помножувач (ФЕУ), який знову перетворює енергію квантів (фотонів) в електрони. Вихідна напруга ФЕУ ще посилюється і зрештою модулює яскравість зображення на екрані дисплея РЕМ.

Вторинні електрони використовуються головним чином для топографічного контрасту в РЕМ, тобто для візуального спостереження текстури та шорсткості поверхні зразка. Топографічне зображення залежить від того, скільки вторинних електронів насправді досягає детектора. За допомогою сигналу вторинних електронів можна отримати просторову роздільну здатність поверхневих структур з розміром близько 10 нм (або краще). Хоча в результаті взаємодії електронного пучка зі зразком у кожній точці генерується приблизно рівну кількість вторинних електронів, внесок у кінцеве зображення будуть вносити лише ті, які змогли досягти детектора. Вторинні електрони, яким не вдалося досягти детектора, призводитимуть до утворення тіней або ділянок, більш темних у порівнянні з тими, для яких рух вторинних електронів був безперешкодним аж до попадання в детектор. Як видно із рис. 3 топографія також впливає на розмір області вторинної електронної емісії. Коли поверхня зразка перпендикулярна до пучка, область, з якої надходять вторинні електрони, матиме менші розміри, ніж у тому випадку, коли поверхня зразка розташована під деяким нахилом. На рис. 1.9 показано вплив топографії зразка та положення детектора на величину сигналу вторинних електронів.

Первинні електрони з низькою напругою, що прискорюють, будуть генерувати вторинні електрони безпосередньо в при поверхневій області, що дозволяє виявляти більш детальну інформацію про структуру поверхні зразка.

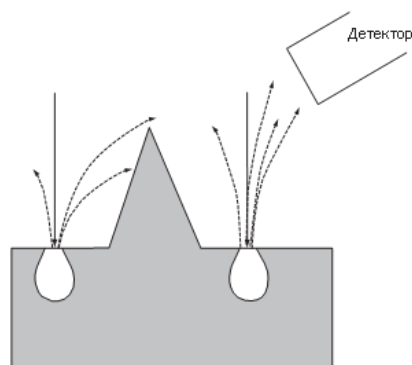


Рис. 1.9. Ілюстрація ефекту поверхневої топографії та положення детектора на детектування вторинних електронів.

Іншим цінним методом отримання зображення в РЕМ є детектування обернено-розсіяних, або відбитих, електронів (ОРЕ, або ОЕ), які дають у РЕМ як композиційну, так і топографічну інформацію. За визначенням, відбиті електрони — це первинні електрони, які зазнали процесів одноразового або багаторазового розсіювання і залишають поверхню з енергією, що перевищує 50 еВ. Пружна взаємодія електронів з ядрами атомів зразка призводить до відображення електронів у зворотному напрямку у широкому інтервалі кутів розсіювання. Приблизно від 10 % до 50 % електронів пучка відображаються у напрямку їхнього джерела, і ці електрони зберігають у середньому 60–80 % від їхньої початкової енергії. Хімічні елементи з більш високим атомним номером мають більший позитивний заряд ядра, і в результаті від них відображатиметься більше електронів, внаслідок чого сигнал відбитих електронів від таких елементів буде більшим. Таким чином, коефіцієнт емісії вторинних електронів, що визначається як їхня частка від числа первинних електронів, що залишили зразок, залежить від атомного номера елемента, що дозволяє отримати контраст за атомним номером на зображеннях у РЕМ у режимі реєстрації відображених електронів. Наприклад, коефіцієнт емісії ОЕ становить 6 % для легких елементів, таких як вуглець, у той же час для більш важких елементів, таких як золото, він дорівнює 50 %. Внаслідок високої енергії ОЕ, що перешкоджає поглинанню цих електронів зразком, розмір

області зразка, в якій відбувається генерація ОЕ, значно перевищує розмір області генерації вторинних електронів. З цієї причини латеральна роздільна здатність зображення у випадку ОЕ значно нижча (1,0 мкм), ніж роздільна здатність зображення, отриманого за допомогою вторинних електронів (10 нм). Але внаслідок значно більшої глибини проникнення ОЕ несуть інформацію про особливості, що лежать глибоко під поверхнею. При дослідженні щодо плоских зразків ОЕ можуть бути використані для отримання топографічного зображення, яке відрізняється від такого ж топографічного зображення, яке створюється вторинними електронами, оскільки деякі ОЕ блокуються в областях зразка, з яких вторинні електрони можуть вільно виходити.

Детектор ОЕ відрізняється від детектора, який використовується для реєстрації вторинних електронів тим, що для притягнення електронів не використовується сітка Фарадея. На практиці сітка Фарадея часто знаходиться під негативним зміщенням для відштовхування будь-яких вторинних електронів, які можуть потрапити на детектор ОЕ. Тому у формуванні зображення беруть участь ті електрони, які проходять прямо до детектора, рухаючись від зразка по прямолінійних траєкторіях. Відмінності в контрасті на зображенні, що отримується у вторинних електронах, важко піддаються інтерпретації, однак можна легко розрізнити різницю в контрасті на зображенні, що створюється сигналом відображених електронів.

За допомогою найновішого методу детектування дифракції відбитих електронів (ДОЕ, або EBSD — electron back scattered diff raction) можна визначити структуру різних зразків, включаючи нанокристали.

Іншим класом сигналів, що створюються внаслідок взаємодії первинного електронного пучка із зразком, є характеристичне рентгенівське випромінювання. Аналіз характеристичного рентгенівського випромінювання для отримання хімічної інформації є найбільш широко використовуваним методом мікроаналізу в РЕМ. Коли в результаті зіткнення з первісним електроном відбувається вибивання електрона внутрішньої оболонки атома зразка з його орбіталі, електрон із зовнішньої оболонки може перейти на вакансію, що утворилася на внутрішній

оболонці, для відновлення відповідного балансу заряду на даній орбіталі після акту іонізації атома. Таким чином, завдяки емісії рентгенівського фотона, іонізований атом повертається до стабільного стану. Крім генерації піків характеристичного рентгенівського випромінювання відбувається генерація безперервного гальмівного фону в результаті гальмування електронів високої енергії при їх взаємодії з електронною хмарою та з ядрами атомів у зразку. Цей компонент зазвичай називають гальмівним або безперервним рентгенівським випромінюванням. Він включає фоновий шум і зазвичай віднімається з спектра до аналізу, хоча і містить інформацію, яка є істотною для правильного розуміння і кількісної обробки рентгенівського спектру, що випускається.

Є кілька інших видів сигналів, що генеруються в процесі взаємодії електронного пучка зі зразком, які також можуть використовуватися для аналізу мікроструктури на додаток до найбільш часто використовуваних сигналів, що включають сигнал ОЕ, сигнал вторинних електронів та характеристичне рентгенівське випромінювання. До них входять Оже-електрони, катодолюмінесценція, що пройшли крізь зразок електрони і струм (поглинений струм) зразка.

Оже-електрони утворюються внаслідок іонізації атома первинним електронним пучком та заповнення вакансії на внутрішній оболонці в результаті переходу електрона із зовнішньої оболонки атома. Надлишкова енергія, що вивільняється в цьому процесі, може бути передана Оже-електрону, що випускається. Цей електрон має характеристичну енергію і тому може використовуватися для отримання хімічної інформації. Внаслідок того, що Оже-електрони мають низьку енергію, вони випускаються тільки з самої при поверхневої області. Глибина виходу Оже-електронів становить лише кілька нанометрів, і вони використовуються для аналізу поверхні.

Катодолюмінесценція є іншим механізмом передачі енергії після взаємодії електронного пучка із зразком. Деякі матеріали вивільняють надмірну енергію у вигляді фотонів в інфрачервоній, видимій та ультрафіолетовій областях спектру, коли електрони рекомбінують з дірками, що утворилися внаслідок бомбардування

поверхні пучком первинних електронів. Ці фотони можуть детектуватися та реєструватися за допомогою світловода та фотоелектропомножувача (ФЕП), аналогічних тим, що використовуються у детекторі вторинних електронів. Найкраща просторова роздільна здатність зображення, що досягається при використанні цього методу, можна оцінити приблизно в 50 нм.

Реєстрація минулих електронів є іншим методом, який може використовуватися в РЕМ для отримання зображення, якщо зразок досить тонкий, щоб через нього міг пройти пучок первинних електронів (зазвичай товщина зразка повинна бути менше 1 мкм). Як і у випадку детекторів вторинних та відбитих електронів, детектор минулих електронів складається із сцинтилятора, світловода та ФЕУ, але розташованих у даному випадку зі зворотного боку зразка (перпендикулярно до оптичної осі мікроскопа).

Цей метод дозволяє за допомогою РЕМ досліджувати внутрішню структуру тонких зразків на нанорівні. При використанні детектора минулих електронів спільно з системою рентгеноспектрального мікроаналізу можна отримувати інформацію про елементний склад зразка та розподіл елементів за зразком. Поєднання скануючого електронного пучка з електронним мікроскопом, що просвічує, дає метод просвічуючої растрової електронної мікроскопії (ПРЕМ, або STEM — scanning transmission electron microscopy).

Струм, поглинений зразком, визначають як різницю між струмом первинного електронного пучка та повним струмом емісії (відбитих, вторинних та Оже-електронів). Таким чином, зразки, що мають вищі струми емісії, будуть давати менші значення поглиненого струму, і навпаки.

Одна з переваг отримання зображень у режимі поглиненого струму полягає в тому, що зразок сам є детектором цього струму. Таким чином, при установці зразка як завгодно близько до об'єктивної лінзи мікроскопа не виникає проблем з отриманням зображення в цьому режимі.

Влаштування растрових електронних мікроскопів

На рис. 1.10 показано будову колони традиційного РЕМ. Електронна гармата, розташована у верхній частині колони, генерує електрони та прискорює їх до рівня

енергії в 0,1–30 кеВ. Діаметр електронного пучка, що створюється V-подібним вольфрамовим катодом, занадто великий для формування зображення з високою роздільною здатністю.

Тому для фокусування електронного пучка та формування на зразку невеликої сфокусованої електронної плями використовуються електромагнітні лінзи та апертурні діафрагми. У ході цього процесу відбувається зменшення розмірів електронного джерела (50 мкм для вольфрамового катода) до необхідного розміру плями (1–100 нм). Необхідно також створити високовакуумне середовище, яке дає можливість електрону проходити колоною без розсіювання на молекулах повітря. Столик зразків, котушки розгортки (відхиляється) електронного пучка, система детектування сигналу і система обробки забезпечують спостереження і запис зображення поверхні зразка в реальному часі.

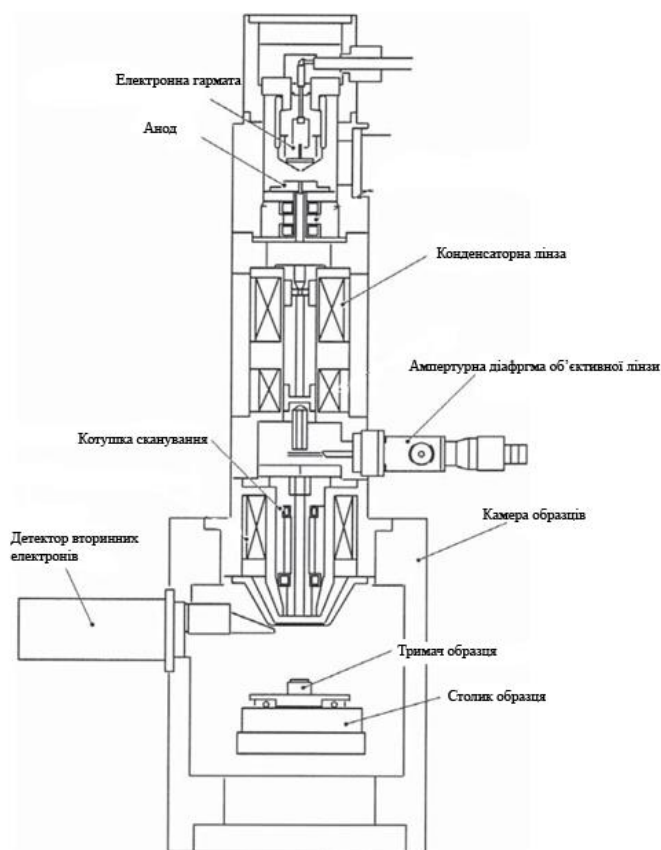


Рис. 1.10. Схематичне зображення растрового електронного мікроскопа.

У РЕМ сучасних систем потрібно, щоб електронна гармата давала стабільний електронний пучок з великим струмом, малим розміром плями, енергії, що змінюється, і малою енергетичною дисперсією. В електронно-оптичній системі

РЕМ використовується кілька типів електронних гармат, які дозволяють забезпечувати необхідну якість електронного пучка, що формується. У перших конструкціях РЕМ зазвичай використовувалися вольфрамові V-подібні або гексаборид-лантанові (LaB₆) катоди, але для сучасних РЕМ тенденцією є застосування джерел з польовою емісією, які дозволяють отримувати більшу щільність струму при нижчій енергетичній дисперсії. Термін служби емітера є важливим фактором для вибору джерела електронів.

1.5. Основи атомно-силової мікроскопії

Якісно роботу АСМ можна пояснити з прикладу сил Ван-дер-Ваальса. В більшості випадків енергію ван-дер-ваальсової взаємодії 2-х атомів, які знаходяться на відстані r один від одного, апроксимують степенною функцією - потенціалом Леннарда-Джонса:

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}$$

Перший доданок у цьому вираженні описує далекодіюче тяжіння, зумовлене, переважно, диполь - дипольним взаємодією атомів. А другий доданок буде враховувати відштовхування атомів для малих відстанях. Параметр r_0 – це рівноважна відстань між атомами, U_0 – значення енергії у мінімумі.

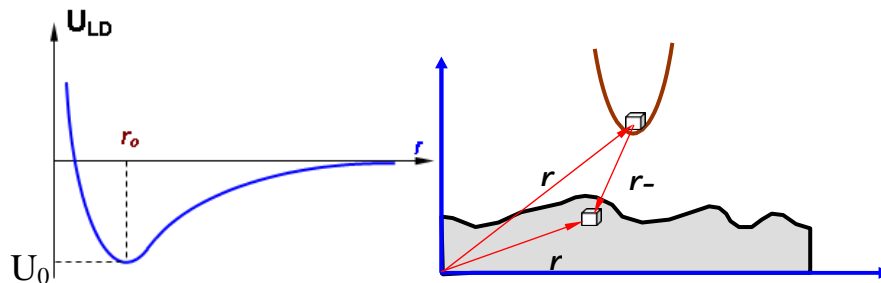


Рис. 1.11. Якісний вид потенціалу Леннарда – Джонса (а), модель розрахунку енергії взаємодії зонда та зразка (б).

Загальну енергію системи можна отримати, підсумовуючи елементарні взаємодії кожного з атомів зонда і зразка.

Тоді для енергії взаємодії маємо:

$$W_{ps} = \int_{V_p} \int_{V_s} U_{LD}(r - r') n_p(r') n_s(r) dV dV'$$

де $n_s(r)$ і $n_p(r')$ - густини атомів у матеріалі зразка та зонда. Відповідно, сила, що діє на зонд з боку поверхні, може бути обчислена наступним чином:

$$\vec{F}_{ps} = -\text{grad}(W_{ps})$$

У випадку дана сила має як нормальну до поверхні, і латеральну (що лежить у площині поверхні зразка) складові.

Оптична система АСМ юстується в такий спосіб, щоб випромінювання напівпровідникового лазера було сфокусоване на консолі зондового датчика, а

відбитий пучок потрапляє у центр фоточутливої області фотоприймача (рис. 1.12). Як позиційно-чутливі фотоприймачі застосовуються чотирисекційні напівпровідникові фотодіоди.

Основні параметри, що реєструються оптичною системою - це деформації вигину консолі під дією Z -компонент сил тяжіння або відштовхування (F_Z) і деформації кручення консолі під дією латеральних компонент сил (F_L) взаємодії зонда з поверхнею. Якщо позначити вихідні значення фотоструму в секціях фотодіода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 - значення струмів після зміни положення консолі, то різницеві струми з різних секцій фотодіоду $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ однозначно характеризуватимуть величину та напрямок вигину консолі зондового датчика АСМ. Справді, різниця струмів виду пропорційна вигину консолі під дією сили, що діє за нормаллю до поверхні зразка.

$$\Delta I_Z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4)$$

А комбінація різницевих струмів виду характеризує вигин консолі під впливом латеральних сил.

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3)$$

Величина ΔI_Z використовується як вхідний параметр у петлі зворотного зв'язку атомно-силового мікроскопа.

Система зворотного зв'язку забезпечує $\Delta I_Z = const$ за допомогою п'єзоелектричного виконавчого елемента, який підтримує вигин консолі ΔZ рівним величині ΔZ_0 , задається оператором.

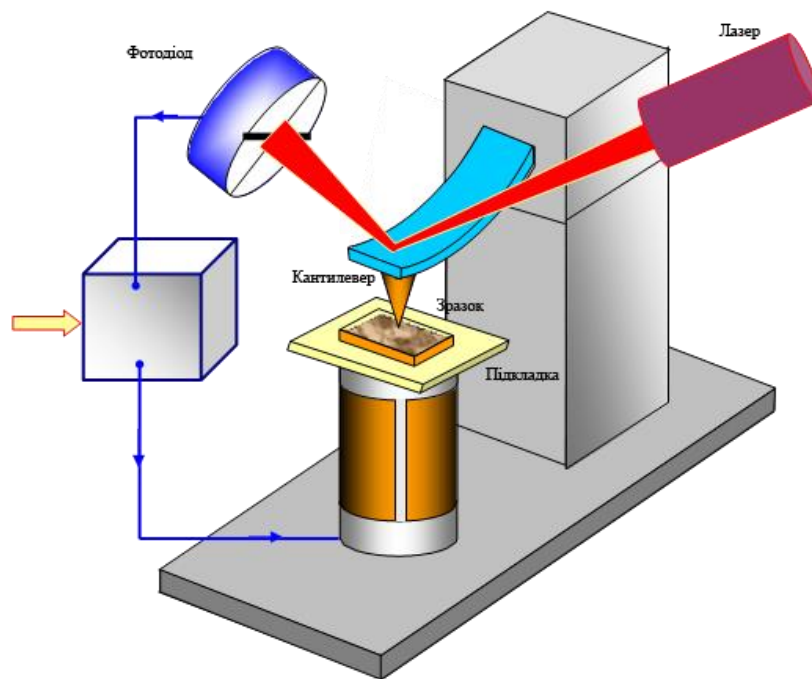


Рис. 1.12. Спрощена схема організації зворотного зв'язку в атомно-силовому мікроскопі.

Під час сканування зразка у режимі $\Delta Z = const$ зонд переміщається вздовж поверхні, але напруга на Z -електроді сканера буде записуватися в пам'ять комп'ютера як рельєф поверхні $Z = f(x, y)$. Просторова роздільна здатність АСМ визначається радіусом закруглення зонда та чутливістю системи, що реєструє відхилення консолі. В даний час реалізовані конструкції АСМ, що дозволяють отримувати атомну роздільну здатність коли досліджуються поверхні зразків.

Датчики виготовляються методами фотолітографії та травлення із кремнієвих пластин. Пружні консолі формуються, переважно, з тонких шарів легованого кремнію, SiO_2 або Si_3N_4 . Один кінець кантилевера жорстко закріплений на кремнієвій підставі – тримачі. На іншому кінці консолі розташовується власне зонд у вигляді гострої голки. Силу взаємодії зонда з поверхнею F можна оцінити так:

$$F = k * \Delta Z ,$$

де k – жорсткість кантилевера; ΔZ – величина, що характеризує його згин. Коефіцієнти жорсткості кантилеверів k варіюються в діапазоні $10^{-3} \div 10$ Н/м залежно від матеріалів і геометричних розмірів, що використовуються при їх виготовленні. Під час роботи зондових АСМ датчиків у коливальних режимах є важливими резонансні властивості кантилеверів.

Власні частоти згинальних коливань консолі прямокутного перетину визначаються наступною формулою:

$$\omega_{r_i} = \frac{\lambda_i}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}}$$

де - довжина консолі; E – модуль Юнга; J – момент інерції перерізу консолі; ρ - густина матеріалу; S – площа поперечного перерізу; λ_i - чисельний коефіцієнт (в діапазоні 1÷100), що залежить від моди згинальних коливань.

В атомно-силовій мікроскопії застосовуються, в основному, зондові датчики двох типів – з кантилевером у вигляді балки прямокутного перерізу та з трикутним кантилевером, утвореним двома балками.

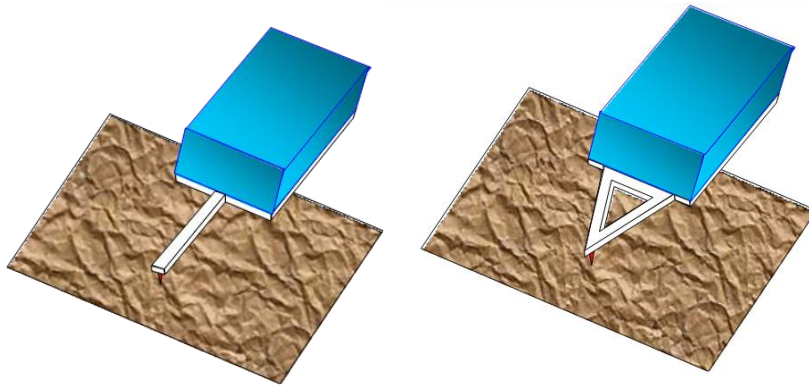


Рис. 1.13. Загальний вигляд зондового АСМ датчика з одиночною консоллю прямокутного перерізу (а) та із трикутним кантилевером (б).

Зондові датчики з трикутним кантилевером мають при тих же розмірах велику жорсткість і, отже, вищі резонансні частоти. Найчастіше вони застосовуються в коливальних АСМ методиках.

Умовно методи отримання інформації про рельєф та властивості поверхні за допомогою АСМ можна розбити на дві великі групи – контактні квазістатичні та безконтактні коливальні. У контактних квазістатичних методиках вістря зонда знаходиться в безпосередньому зіткненні з поверхнею, при цьому сили тяжіння та відштовхування, що діють з боку зразка, урівноважуються силою пружності консолі. У квазістатичному режимі АСМ зображення рельєфу досліджуваної поверхні формується або при постійній силі взаємодії зонда з поверхнею, або за постійної середньої відстані між основою зондового датчика і поверхнею зразка.

При скануванні зразка в режимі $F_z = \text{const}$ система зворотного зв'язку підтримує постійну величину вигину кантилевера, а отже, і силу взаємодії зонда із зразком. При цьому напруга, що управляє, в петлі зворотного зв'язку, що подається на Z-електрод сканера, буде пропорційно рельєфу поверхні зразка.

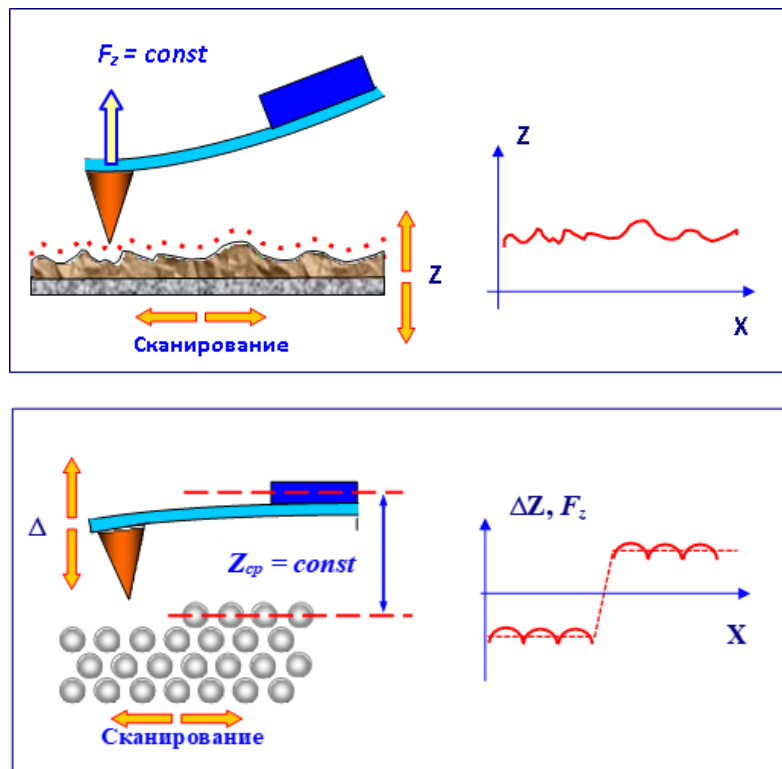


Рис. 1.14. Формування АСМ зображення при постійній силі взаємодії зонда із зразком (а), та при постійній відстані між зондовим датчиком та зразком (б).

При дослідженні зразків з малими (порядки одиниць ангстрем) перепадами висот рельєфу часто застосовується режим сканування за постійної середньої відстані між основою зондового датчика і поверхнею ($Z = \text{const}$). У цьому випадку зондовий датчик рухається на деякій середній висоті Z_{cp} над зразком, при цьому в кожній точці реєструється вигин консолі Z , пропорційний силі, що діє на зонд з боку поверхні. Недолік контактних АСМ методик – безпосередня механічна взаємодія зонда з поверхнею. Це часто призводить до поломки зондів та руйнування поверхні зразків у процесі сканування. Крім того, контактні методики практично не придатні для дослідження зразків, що мають малу механічну жорсткість, таких як структури на основі органічних матеріалів і біологічні об'єкти.

Система управління АСМ складається з цифрової частини, реалізованої на базі персонального комп'ютера, та аналогової частини, що виконується зазвичай у

вигляді окремого блоку. Цифрова частина містить, в основному, цифро-аналогові (ЦАП) та аналого-цифрові (АЦП) перетворювачі. Двоканальні цифро-аналогові перетворювачі ЦАП-Х і ЦАП-У служать на формування малих і кадрових розгорток. Петля зворотного зв'язку складається з фотодіода (ФД), попереднього підсилювача ПУ, конструктивно розташованого у вимірювальній головці АСМ, схеми порівняння (СС), високовольтного підсилювача $У_2$ та п'єзоперетворювача, що регулює величину згину кантилевера, а отже, силу взаємодії зонда з поверхнею. У вихідному стані електронний ключ $К_1$ замкнений, а $К_2$ розімкнено.

Для початку роботи оператор юстирує дану оптичну схему системи реєстрації відхилення кантилевера таким чином, а би струм із різних секторів фотодіода був рівним, та його величина максимальною. Далі за допомогою ЦАП-Set встановлюється напруга, пропорційна робочому значенню відхилення кантилевера ΔZ , яке підтримуватиметься постійним системою зворотного зв'язку. Після цього включається система зближення зонда та зразка. У цьому управляюча напруга з ЦАП-ШД подається кроковий двигун (ШД). Після цього мікроскоп готовий до роботи.

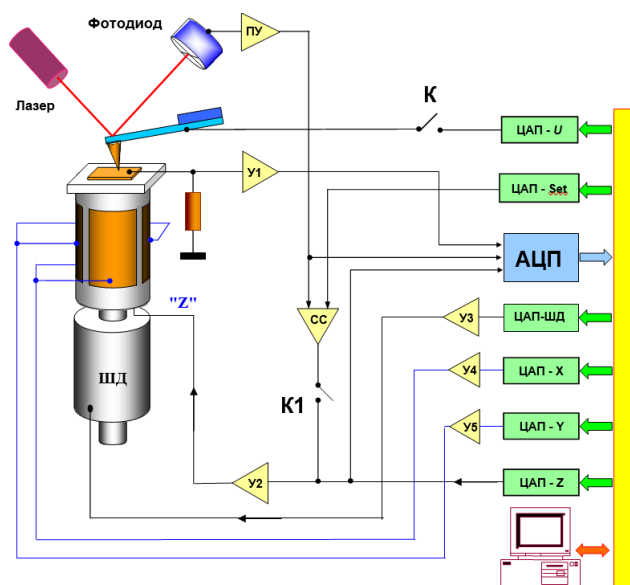


Рис. 1.15. Спрощена схема системи управління атомно-силового мікроскопа під час роботи кантилевера в контактному режимі.

Сканування зразка здійснюється при подачі напруг пилкоподібної форми на зовнішні електроди трубчастого сканера за допомогою двоканальних ЦАП – Х та

ЦАП – У та двоканальних високовольтних підсилювачів U_4, U_5 . У вибраній точці зразка можна зняти залежність величини вигину кантилевера від відстані між зондовим датчиком та поверхнею: $\Delta Z = f(z)$. Для цього зворотний зв'язок розривається за допомогою електронного ключа К1 і на Z- електрод сканера подається напруга пилкоподібної форми з ЦАП-Z. Синхронно зі зміною напруги АЦП записує напругу на виході попереднього підсилювача ПУ, яке пропорційно відхилення кантилевера, а отже, силі взаємодії зонда з поверхнею. Отримані дані перетворюються на залежність $\Delta Z = f(z)$, яка потім будується за допомогою засобів комп'ютерної графіки.

Динамічна силова спектроскопія є спеціальною функцією АСМ NT-206, що дозволяє візуалізувати залежність одночасно трьох параметрів: амплітуди, частоти, відстані між зондом та зразком. Подібне поєднання дає змогу комплексно характеризувати взаємодію зонда (в динамічному режимі) та вимірюваної поверхні (Рис. 1.16).

У вікні візуалізації відображаються два двовимірні зображення:

- AFD – амплітуда коливань кантилевера як функція частоти коливань та відстані Distance між поверхнею зразка та зондом;
- PhFD – зсув фази коливань кантилевера як функція частоти коливань та відстані Distance між поверхнею зразка та зондом.

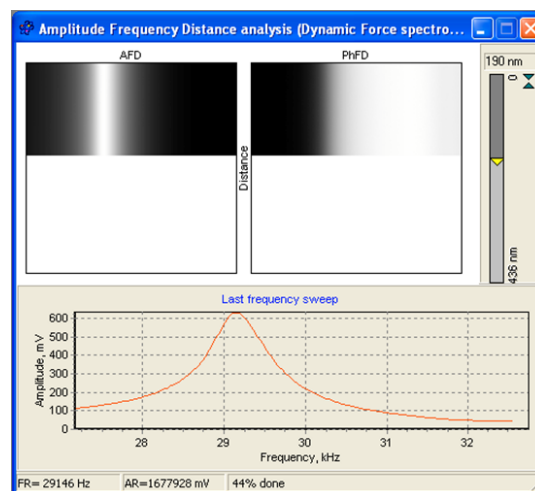


Рис. 1.16. Вікно візуалізації даних динамічної силової спектроскопії.

У вікні візуалізації система також реєструє криву залежності амплітуди коливань кантилевера від частоти, отриману при останньому скануванні частотного діапазону (відповідно на попередньому кроці по вертикалі між зразком і зондом). Виміряні дані можна додатково проаналізувати у програмі SurfaceView.

Багатошарове сканування (Multilayer scanning)

Багатошарове сканування – це спеціалізована методика автоматизованого отримання набору АСМ-зображень для однієї області на поверхні зразка при різних значеннях параметра Set-point. Кожен скан, отриманий за одного значення параметра Set-point, інтерпретується як шар. Зміна параметра Set-point при переході від одного скана до іншого означає, що система змінює силу притискання вістря до досліджуваної поверхні. Ця методика при відповідній математичній обробці вимірних результатів може розглядатися як томографія поверхневих шарів.

Дані, що вимірюються багатошаровим скануванням, візуалізуються у спеціалізованому вікні (Рис. 1.17). У ньому відображається процес отримання одного шару, або всіх шарів одного за іншим у міру їх вимірювання приладом (при активованій опції Show layers alternately). Додатково виводиться колірна шкала висот та інформація про параметри сканування, а також забезпечується можливість налаштування деяких допоміжних функцій візуалізації.

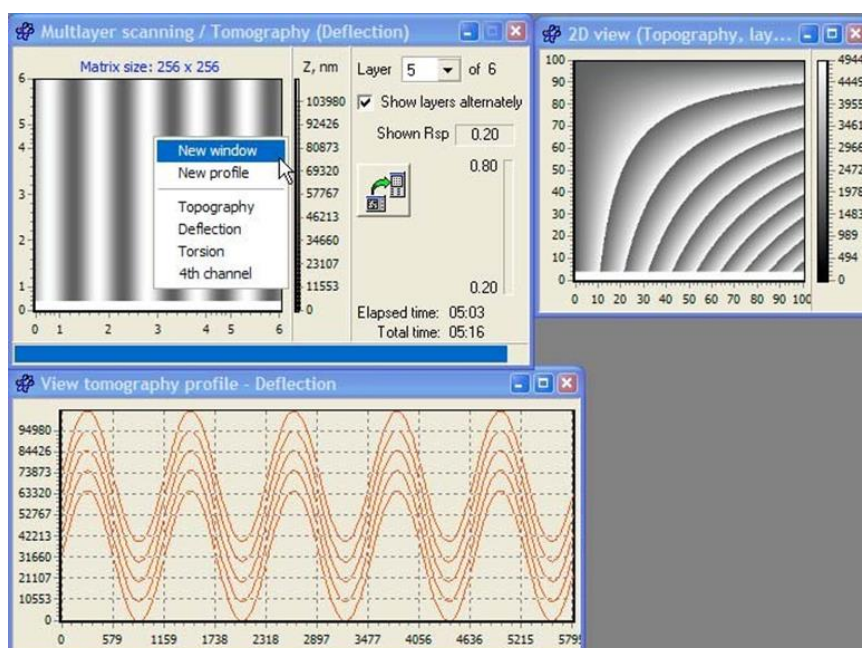


Рис. 1.17. Вікна візуалізації АСМ-даних при багатошаровому скануванні, відкриті дочірні вікна та контекстне меню.

Селектор шарів Layer визначає, який шар із всього вимірюваного набору відобразатиметься у вікні візуалізації при вимкненій опції Show layers alternately. Загальна кількість шарів виводиться за селектором. Опція Show layers alternately включає режим відображення в зоні візуалізації всіх шарів по черзі (одного за одним у міру їх виміру). Селектор Layer буде інформувати про номер поточного вимірюваного шару. Значення Shown Rsp поки - називає параметр set-point, що відповідає поточному шару, що візуалізується. Вертикальний індикатор під значенням Shown Rsp у графічній формі надає зміни параметра set-point від верхнього значення до нижнього. У вікні також подається інформація про час, який минув після початку даної процедури сканування (Elapsed time) та розрахунковий час, необхідний для виконання поточної процедури (Total time).

Тип даних, що відображається у вікні, можна вибрати в контекстному меню. Контекстне меню також містить команди для відкриття нового вікна візуалізації (наприклад, для відображення іншого типу вимірюваних даних) та/або вікна для візуалізації набору профілів, виміряних вздовж поточної лінії швидкого сканування у всіх шарах.

Аналіз та візуалізація набору даних, отриманого при багатошаровому скануванні, здійснюється за допомогою спеціалізованої функції програми SurfaceView. Після завантаження всіх шарів структури та вказівки параметрів суміщення цих шарів (модуль Юнга точки, найменш схильної до деформування, жорсткість кантилевера, амплітуда вільних коливань і радіус закручення вістря зонда) буде виведено вікно аналізу (Рис. 1.18).

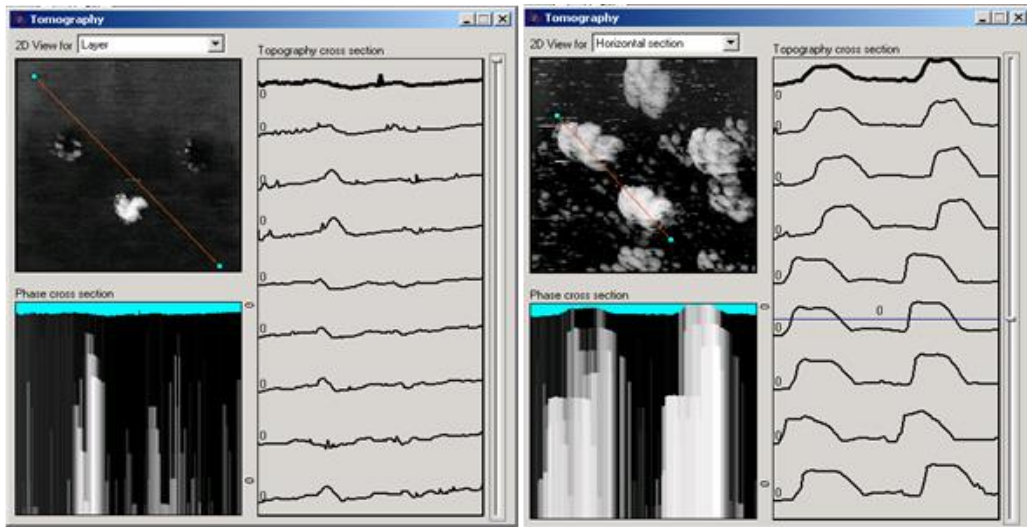


Рис. 1.18. Вікно аналізу багат шарових структур у режимі перегляду по шарах (ліворуч) та перегляду горизонтального перерізу (праворуч).

У режимі перегляду шарів у вікні 2D зображення візуалізується топографія поточного шару, а в режимі перегляду горизонтального перерізу також є можливість перегляду горизонтального перерізу на різних глибинах (Рис. 1.18). У цьому вікні можна встановлювати переріз, відповідно до якого буде показано переріз топографії по всіх шарах і сформовано зображення перерізу фазового розмаїття по всіх шарах. При цьому на зображенні перерізу фазового розмаїття можна побачити структури, розташовані на глибині (Рис. 1.19).

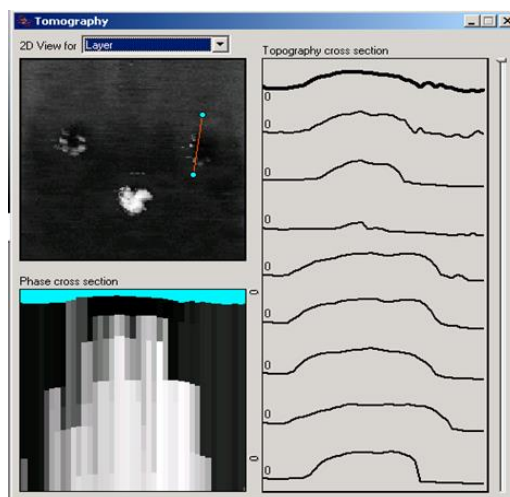


Рис. 1.19. Приклад відображення на перерізі фазового розмаїття структури, розташованої на глибині (під поверхнею).

Мікротрибометрія

На додаток до широко відомого режиму латерально-силової мікроскопії (мікроскопії сил тертя) в АСМ NT-206 є унікальна опція мікротрибометрії [5]. Для її реалізації замість штатного утримувача зонда встановлюється інший – спеціалізований утримувач із камертонним осцилятором (Рис. 1.19). При цьому всі електричні кола залишаються практично без змін. Камертонний осцилятор забезпечує мікрорух індентора паралельно поверхні зразка (подібно до методики shear force) і одночасно грає роль сенсора. Подібний підхід дозволяє здійснювати багатоциклове тертя з реальними швидкостями, а також оцінювати зношування випробуваного матеріалу *in situ*.

Основна ідея, використана при реалізації цієї опції, полягає в оцінці динамічних характеристик коливальної системи, що осцилює на резонансній частоті. Ці характеристики дають інформацію про нормальні і латеральні сили, що діють на індентор, що коливається, а також про дисипацію енергії при терті індентора по поверхні зразка.

На рис. 1.20 наведено результати експериментальних вимірювань, проведених за допомогою опції мікротрибометрії. Як показує аналіз, отримані дані коректно представляють поведінку матеріалів за різних навантажень. Крім того, отримані залежності дозволяють визначити точку, при якій відбувається руйнування контакту фрикційного при багатоцикловому терті.

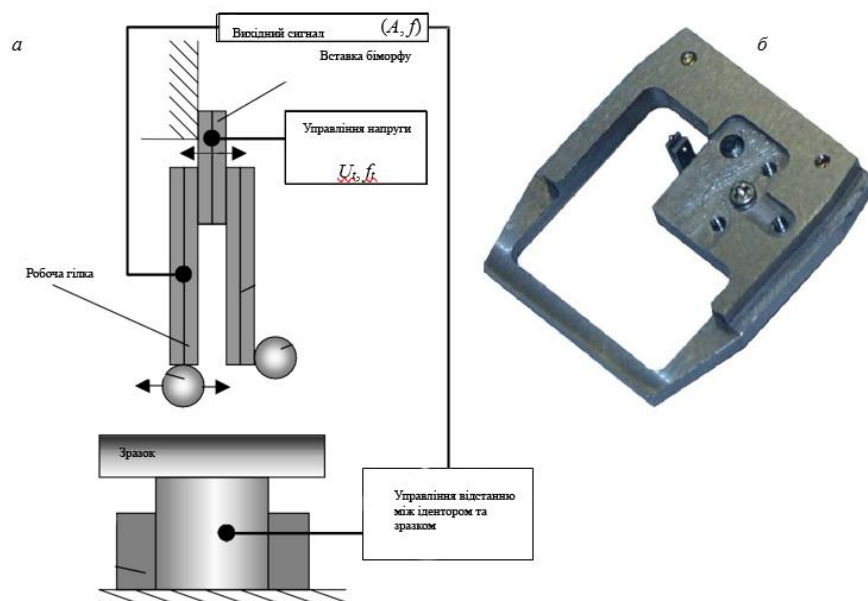


Рис. 1.20. Схема спільної вимірної системи мікротрибометр-АСМ (а) та зовнішній вигляд змінного тримача АСМ NT-206 із встановленим камертонним осцилятором (б).

Отримані за допомогою опції осцилюючої мікротрибометрії дані дозволяють реалізувати швидкості тертя набагато вище, ніж при вимірюваннях за допомогою АСМ-зондів у режимі латерально-силової мікроскопії. Крім того, масштабний фактор мікротрибометричних вимірювань значно ближчий до того рівня, який існує в реальних інженерних завданнях. У зв'язку з цим мікротрибометрія за допомогою камертонного осцилятора має великий потенціал для мікро- та нанотрибології, у тому числі для розробки експрес-методик оцінки трибологічних характеристик матеріалів.

Розділ 2. Практична частина

2.1. Отримання тонких плівок CdSb методом іонно-плазмового осадження

Принцип роботи пристрою плазмового розпилення показаний на рис.2.1. У центрі камери знаходиться мішень з обраного матеріалу, яка одночасно є катодом. Атоми Ag (тиск газу $0,01 \div 0,1$ мм рт. ст.) іонізуються до позитивного потенціалу і рухаються в напрямку мішені, яка є негативним потенціалом, а атоми Ag вибивають свої атоми з мішені у вигляді негативно заряджених іонів.

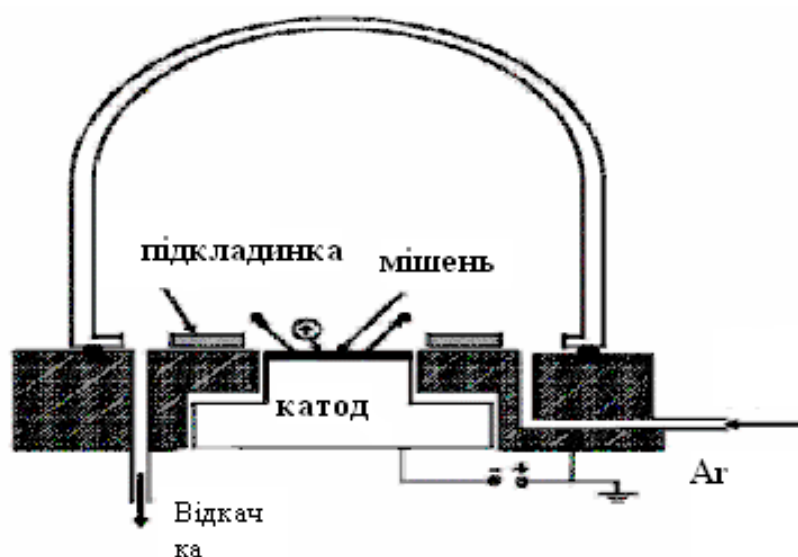


Рис. 2.1. Схема іонно-плазмового напылювання

Всі методи вакуумної іонно-плазмової технології включають процеси:

- 1) Модифікування поверхневих шарів:
 - іонна імплантація (впровадження);
 - іонно-дифузійне насичення (іонне азотування, науглецювання, борування тощо);
 - іонне (плазмове) травлення (очистка);
 - відпал в тліючому розряді.
- 2) Нанесення покриттів:
 - полімеризація в тліючому розряді;
 - іонне осадження;
 - катодне розпилення (на постійному струмі, високочастотне);
 - електродугове випаровування;

- іонно-кластерний метод;
- хімічне осадження у плазмі тліючого розряду.

- **Переваги цього методу:** - Можливість отримувати дуже високі фізико-механічні властивості матеріалу в тонких поверхневих шарах. Також цей метод дозволяє:

- забезпечити високу адгезію покриття до підкладки;
- забезпечити рівномірність покриття за товщиною на великій площині;
- варіювати склад покриття у широкому діапазоні, у межах одного технологічного циклу;
- отримувати високу чистоту поверхні покриття;
- забезпечити екологічну чистоту виробничого циклу;
- висока енергія іонів дозволяє одержувати тонкі плівки високої щільності з гарною адгезією до підкладки.

Недоліки методу:

- Низька ефективність, тобто ефективність осадження матеріалу ($20 \div 1000 \text{ \AA/ хв}$).

Така схема дозволяє отримувати покриття високої щільності на основі електропровідних сполук і тонких плівок провідних матеріалів. Для розпилення не проводить струм На матеріал між анодом і катодом подається високочастотна напруга змінного струму ($\nu = 10 \div 20 \text{ МГц}$). Цей метод використовується для отримання щільних покриттів з тугоплавких металів. Цей метод також можна використовувати для отримання тонких і дуже щільних шарів благородних металів (Au, Ag, Pt та ін.).

Для отримання першої групи гетеропереходів CdSb-In₄(Se₃)_{1-x}Te_{3x} та CdSb-Si, CdSb-CdTe з напиленою тонкою плівкою CdSb, було використано метод високочастотного катодного розпилювання. Цей метод зручний для забезпечення стехіометричного складу плівок CdSb, оскільки сполука CdSb дисоціює при звичайному термічному випаровуванні у вакуумі. Процес напилювання проводився в атмосфері Ar при тиску $P \sim 3\text{-}5 \text{ Па}$. Частота підведеного до катоду ВЧ-сигналу

складала $f = 1,75$ МГц, потужність при напилюванні тонких плівок CdSb сягала 25-30 Вт. Як катод-мішень використовувався нелегований монокристал CdSb з концентрацією носіїв $p \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Для виготовлення плівкових гетеропереходів CdSb-In₄(Se₃)_{1-x}Te_{3x} у якості підкладок використовувалися кристали In₄Se₃ та In₄(Se₃)_{1-x}Te_{3x}, які були вирощені методом Чохральського. Підкладки отримували шляхом сколювання цих шаруватих кристалів по площині спайності (100), яка утворювала досконалу гладку поверхню. У випадку гетеропереходів CdSb-CdTe як підкладки використовувалися монокристали CdTe, вирощені методом Бріджмена. Підкладки з даних кристалів полірувалися механічними та хімічними травниками.

Особливості напівпровідникових кристалів In₄Se₃ і In₄Te₃ полягають у тому, що вони є шаруватими із суттєвою анізотропією механічних, електрофізичних, оптичних властивостей і володіють високою фото чутливістю. Для одержання плівкових гетеропереходів в якості підкладок застосовувалися монокристали In₄Se₃ та In₄Te₃, які були вирощені способом Чохральського з застосуванням ефекту Пельтьє. Ріст кристалів проводився в кристалографічному напрямку. Концентрація носіїв в підкладках з n-In₄Se₃ дорівнювала $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, електропровідність $\sigma = 4 \cdot 10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Кристали In₄Te₃ мали p-тип провідності коли температура була рівна кімнатній а також концентрацію носіїв $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Підкладки товщиною 0,4 – 0,6 мм вироблялися шляхом сколювання кристалів в області площини спайності. Перевага таких пластин це висока інертність поверхні по відношенню з діями зовнішніх чинників, хімічних речовин, механічна стабільність та міцність. Згідно з такі підкладки добре підходять, наприклад, для сонячної енергетики та для формування на них наноструктурних елементів.



Рис. 2.2. Основні вузли установки УВР – 75 для ВЧ-катодного розпилювання: 1-балон з аргоном, 2-форвакуумний насос, 3-дифузійний насос, 4-робочий об'єм, 5-вакууметр, 6-вентиль для дозованого напуску аргону, 7- пульт керування відкачкою, 8 –механізм приєднання герметизуючих кришок до робочого об'єму.

На даний час існує мало відомостей стосовно отримання плівок антимоніду кадмію. Зокрема, не досліджена можливість отримання плівок CdSb методом іонно-плазмового ВЧ-розпилення, який в порівнянні з термічним випаровуванням у вакуумі має наступні переваги :

- 1) можливість отримувати плівки матеріалів що складаються з різних за властивостями речовин;
- 2) наносити на підкладку сполуки і сплави без дисоціації та розкладання на фракції;
- 3) отримувати рівномірні за товщиною плівки на великій площині , зокрема при наявності поверхневого рельєфу;
- 4) багаторазово використовувати мішень в якості джерела матеріалу;

5) забезпечує високу адгезію плівок до підкладки завдяки високій енергії атомів, які конденсуються на підкладці.

Тонкі плівки антимоніду кадмію були отримані шляхом іонно-плазмового ВЧ-розпилення на установці УВР – 75 (рис.2.2) мішені у вигляді пластини з монокристалу CdSb, розміром 50 x 50 x 8 мм, розташованій на плоскому катоді з водяним охолодженням. Концентрація носіїв в нелегованому кристалі- мішені CdSb складала $(3-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 77 К.

Утримувач з підкладками розміщувався на відстані 35 мм від поверхні катоду-мішені (рис.2.3). Перед проведенням процесу робочій об'єм відкачували до вакууму 10^{-4} Па. Після цього у камеру подавався аргон, тиск якого був встановлений в межах 3-5 Па. До катоду підводився ВЧ-сигнал із частотою $f=1,75$ МГц.



Рис. 2.3. Вузол катода-мішені: 1- катод охолоджуваний водою, 2- мішень – пластина, виготовлена з монокристалу CdSb.

Параметри процесу розпилення, такі ж як і температура підкладки, ВЧ-потужність, тиск у робочій камері, а також відстань від мішені до підкладки відіграють важливу роль в процесах структуроутворення та визначають фізичні характеристики плівок. Параметри процесів отримання плівок антимоніду кадмію в двох різних режимах наведені в таблиці:

Таблиця 2.1.

Режими нанесення плівок

Режим нанесення плівок	ВЧ-потужність [Вт]	Температура підкладки [°C]	Швидкість осадження плівки [Å/с]
№1	10	70	1,9
№2	25	150	4,1

При зміні технологічних параметрів досліджувався вплив режимів ВЧ-розпилення на структурний та хімічний склад, оптичні та електрофізичні властивості осаджених плівок CdSb та гетероструктур, сформованих на підкладках з монокристалів In_4Se_3 та In_4Te_3 .

2.2. Проведення лазерної обробки отриманих плівок CdSb

Властивості гетеропереходів великою мірою визначаються станом поверхні поділу на гетеромежі, а також структурною досконалістю епітаксійного шару. Фізичні процеси, які пов'язані з активацією міжфазної взаємодії на гетеромежі під дією імпульсного лазерного випромінювання (ІЛВ), використовували для фотонної корекції електричних та фотоелектричних характеристик гетеропереходів. Структурно-фазові трансформації в твердій фазі, які викликає ІЛВ у епітаксійному шарі, активізуються під дією полів термопружних напружень, з'явлення яких обумовлене великими градієнтами температури у зоні лазерного впливу .

Лазерна обробка епітаксійних шарів і монокристалів CdSb та In_4Se_3 проводилася за допомогою мілісекундного лазера “Квант – 12” з активним елементом на основі алюмо-ітрієвого граната (YAG-лазер).

Зміна режимів ЛО здійснювалася в межах основних технічних характеристик лазера “Квант – 12”:

- 1) довжина хвилі випромінювання – 1,06 мкм;
- 2) тривалість імпульсу – 1,5; 2,5; 4,0; 5,0 мс;
- 3) частота повторення імпульсу – до 10 Гц;
- 4) діаметр світлової плями – 0,25 – 1,0 мм;
- 5) густина потужності ІЛВ в діапазоні $I_0 = 10 - 250 \text{ кВт/см}^2$.

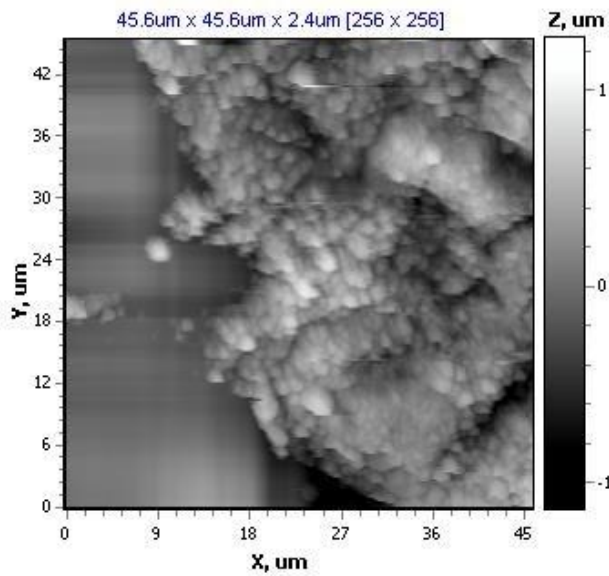
У процесі роботи оптичний квантовий генератор з лазерної установки “Квант – 12” буде випромінювати потужний світловий імпульс в вигляді паралельного пучка променів, які фокусуються оптичною системою оптико-механічного блока в області поверхні зразка в пляму необхідних розмірів. Енергію ІЛВ змінювали, регулюючи напругу живлення імпульсної лампи оптичної накачки, для зміни густини потужності ІЛВ встановлювали різну тривалість імпульсів, а також змінювали положення столика зразків відносно фокусу лазерного пучка по вертикальній координаті.

Для здійснення лазерної корекції властивостей гетероструктур, отриманих методом РФЕ або ЕРЕ, використовували ІЛВ з довжиною хвилі випромінювання $\lambda=1,06$ мкм, в діапазоні густини потужності $I_0=18-35 \text{ кВт/см}^2$ і

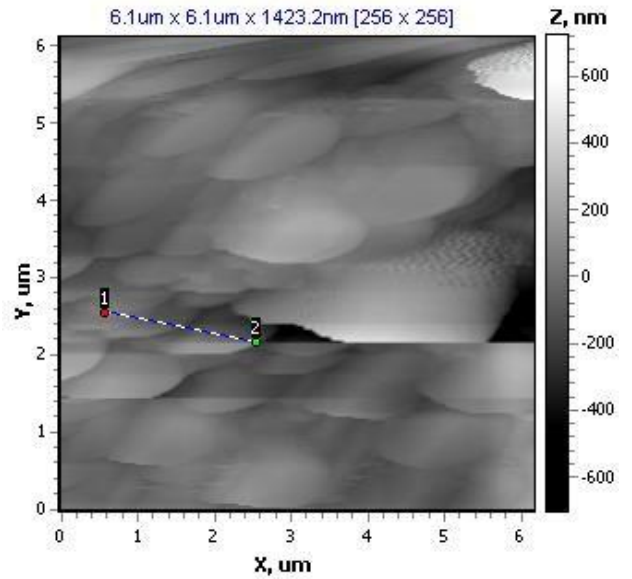
тривалості імпульсів $\tau=1,5\div 4$ мс, при цьому зразки опромінювалися серіями імпульсів від одного до $N=50$, з частотою повторення $f=1\div 10$ Гц. Вплив ІЛВ на електрофізичні та фотоелектричні характеристики досліджуваних гетероструктур вивчали за змінами спектральних характеристик фоточутливості та ВАХ.

Комплексними дослідженнями встановлено, що після лазерної обробки (ЛО) плівкових гетеропереходів типу $\text{CdSb-In}_4\text{Se}_3$, $\text{CdSb-In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$, CdSb-CdTe в зоні лазерного впливу відбуваються стрибкоподібні процеси зростання зерен в плівках CdSb від 150- 300 нм до величини 1-1,5 мкм при критичних значеннях густини енергії лазера $E=0,4 - 0,6$ Дж/см² (рис.2.4).

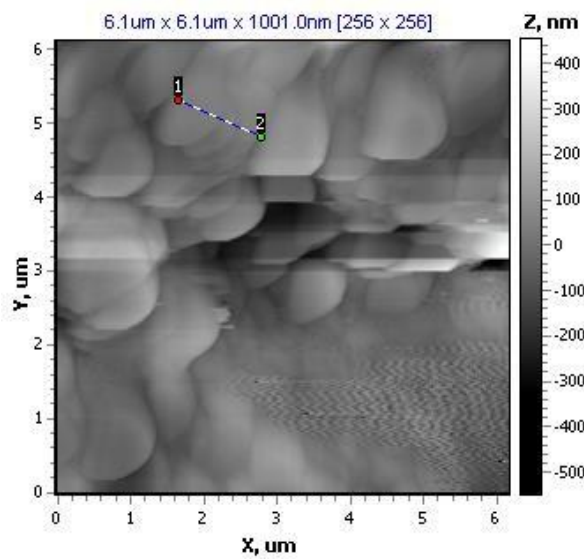
В процесі лазерної обробки плівки без досягнення порогу плавлення, збільшення розмірів зерен можна пояснити результатом твердофазних реакцій між первинними дрібними зернами, які знаходяться на відстанях порядку дифузійної довжини. Зменшення при цьому площі міжкристалітних границь та кількості потенціальних бар'єрів між окремими кристалітами зменшує розсіяння та рекомбінацію носіїв заряду. Цей фактор дозволяє застосовувати лазерну обробку для покращення характеристик фоточутливості плівкових гетеропереходів $\text{CdSb-In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$. При цьому підвищення рухливості носіїв в отриманих методом ВЧ-катодного напилення плівках CdSb після ЛО до значень $\mu\sim 100\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ забезпечується кращою відповідністю їх складу стехіометричному, а також збільшенням середніх розмірів зерен до $\sim 1,5$ мкм, в результаті чого зменшується внесок розсіювання на міжкристалічних прошарках та інших дефектах.



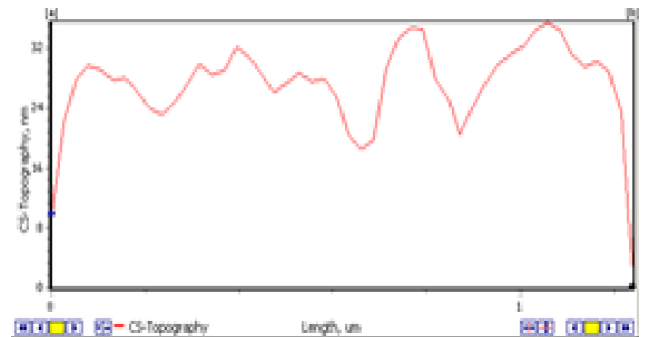
а)



б)



в)



г)

Рис.2.4. AFM-зображення плівки CdSb на підкладці з монокристалу $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$ ($x=0,3$) після лазерної обробки з $E = 0,5$ Дж/см²: а) край плівки CdSb на межі з підкладкою; б) орієнтація витягнутих зерен вздовж напрямку [001] кристала $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$; в) неорієнтовані зерна CdSb, г) профіль по висоті зерен 28-35 нм.

Серед отриманих методом ВЧ-катодного напилення структур потрібно виділити вперше отриманий гетероперехід CdSb-Si (рис. 2.5).

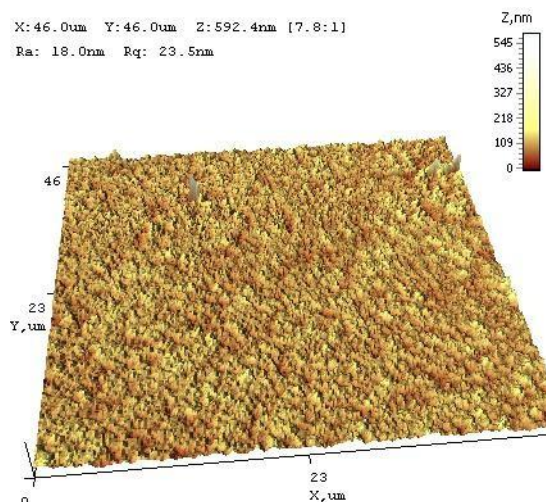


Рис. 2.5. AFM-зображення структури тонкої плівки CdSb на підкладці Si до лазерної обробки.

В цьому випадку плівка CdSb після нанесення на підкладку Si до лазерної обробки мала полікристалічну однорідну структуру з розмірами зерен ~ 200 - 400 нм (рис.2.6).

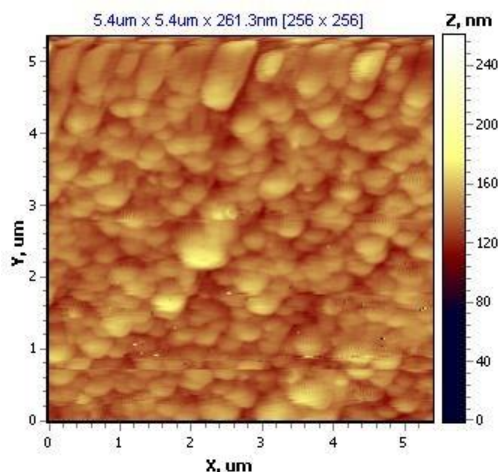


Рис. 2.6. AFM-зображення структури тонкої плівки на підкладці Si (111) до ЛО.

Після лазерної обробки з критичною густиною енергії $E = 0,6$ Дж/см² зерна плівки CdSb, у випадку напилювання на площину (111) кристалів Si були орієнтованими в напрямку [100], розміри кристалітів значно збільшувалися до величини ~ 1 - $1,5$ мкм (рис. 2.7). Режим ЛО $E = 0,6$ Дж/см² забезпечував лазерний відпал плівки, без проплавлення, але твердофазні реакції, активізовані дією полів

термопружних напруг, призвели до утворення більш досконалої текстури, в якій агломерація дрібних зерен в більш крупні забезпечує покращення внутрішньозеренної структури і зменшення границь між зернами.

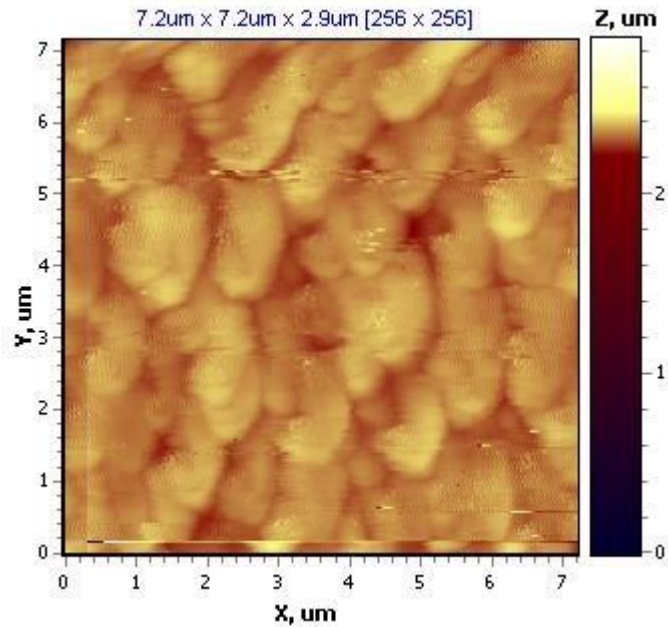


Рис. 2.7. AFM-зображення структури тонкої плівки на підкладці Si (111) після ЛО з густиною енергії $E = 0,6$ Дж/см².

Подібна фотонна корекція структурно-фазового стану плівки сприяє оптимізації оптичних та фотоелектричних характеристик.

2.3. Дослідження структури плівок і шарів методами растрової електронної та атомно-силової мікроскопії

Структурні дослідження морфології зразків та статистичні дані розподілу по поверхні кристалітів проводилися методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з використанням приладу NT-206. Контактний режим дослідження забезпечували за допомогою голчатого зонда CSC38/AL BS виробництва фірми MikroMasch. Вістря голки-зонда мало радіус 8 нм; на матрицю сканування обиралися кількість точок 256 x 256; механічний тиск на голку-зонд становив 9-12 одиниць навантаження.

В процесі росту плівки форма зерен CdSb була різною в залежності від орієнтації кристалографічної площини підкладки $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$. Для монокристалів $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$ є характерними протяжні структурні дефекти із переважною орієнтацією вздовж напрямку, які фіксуються методами X-променевої дифракційної топографії. Після лазерної обробки з оптимальною густиною енергії $E = 0,4 - 0,5 \text{ Дж/см}^2$ зерна плівки CdSb, у випадку напилювання на площину (100) кристалів $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$ вирощених у напрямку, були орієнтованими і витягнутими. У випадку інших напрямків росту кристала зерна нанесеної плівки CdSb не мали переважної орієнтації.

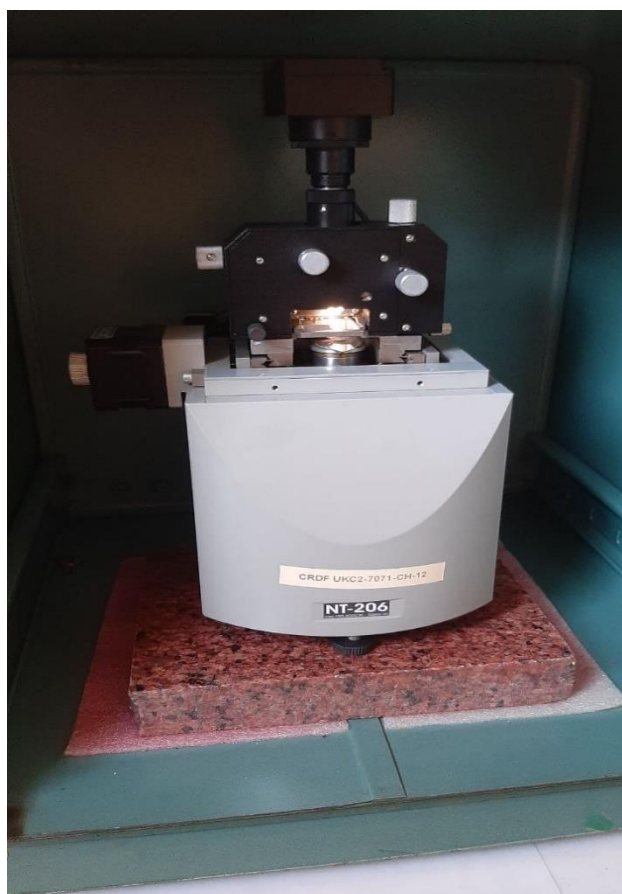


Рис. 2.8. Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) NT-206.

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) NT-206 у комплексі із керуючим програмним забезпеченням SurfaceScan і засобами обробки АСМ зображень SurfaceView призначений для вимірювання та аналізу мікро- та субмікрорельєфу поверхонь, об'єктів мікро- та нанометрового розмірного діапазону з високою роздільною здатністю. Області застосування АСМ – фізика твердого тіла, тонкоплівкові технології, нанотехнології, мікро- та нанотрибологія, мікроелектроніка, оптика, випробувальні системи прецизійної механіки, магнітного запису, вакуумної техніки та ін. АСМ NT-206 призначений для використання у наукових та промислових лабораторіях, переважно для характеристики фізико-механічних властивостей матеріалів на мікро- та нанорівні.

У приладі застосовано вимірювальну схему з нерухомим зондом над рухомим зразком (рис. 2.9). У результаті вимірювань прецизійні переміщення зразка забезпечуються трубчастим пьезосканером, у якому зразок і встановлюється. У вимірювальній системі використано лазерно-променевоу схему детектування відхилення кантилевера. Як зонди застосовуються чіпи, що промислово

виготовляються, розмірами 3,4*1,6 мм (наприклад, виробництва Mikromasch). При цьому для забезпечення зручності встановлення та зміни зондів розроблено змінний тримач.

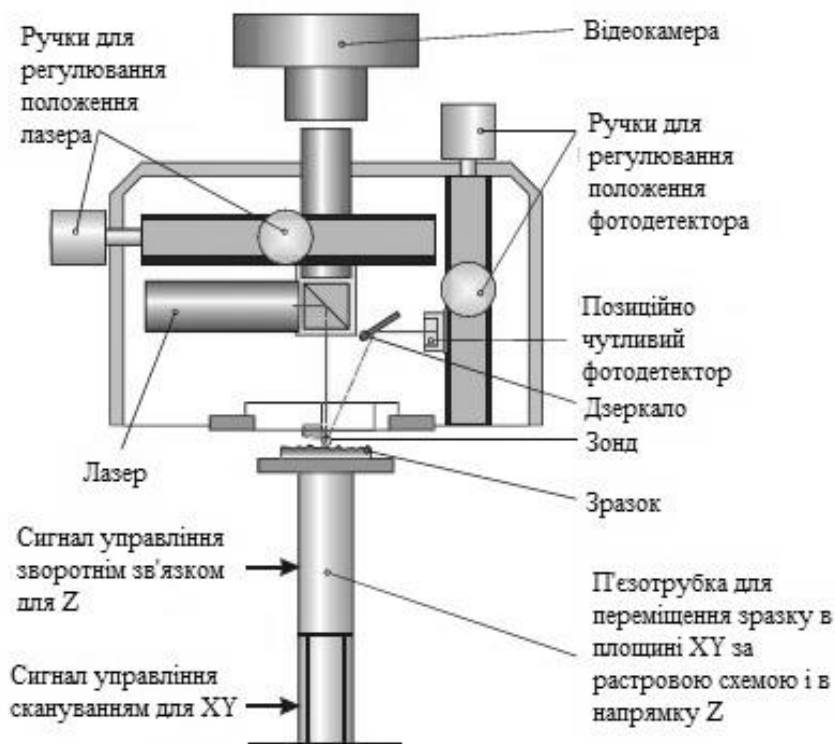


Рис. 2.9. Структурна схема організації сканування та детектування положення зонда ACM NT-206.

Перед вимірюванням зонд може бути переміщений у необхідну область над зразком з допомогою автоматизованої платформи (в діапазоні 10 мм у площині XY). А для забезпечення огляду в області сканування та об'єктів, над якими знаходиться зонд, у приладі застосовано відеокамеру, що дозволяє у реальному часі спостерігати за переміщеннями зонда над поверхнею. Відеокамера забезпечує візуалізацію області з розміром 1*0,75 мм при розмірі картинки на моніторі 640*480 пікселів та частоті зміни кадрів 25–30 кадр/с. Відеосистема та платформа автоматизованого переміщення зонда над зразком включені до базової комплектації приладу (вбудовані за замовчуванням). Поєднання даних двох опцій дозволяє досить гнучко вибирати на поверхні області (об'єкти) для сканування за

безпосереднього візуального контролю оператора. Механічна система приладу спочатку створювалася з урахуванням наявності цих опцій, що вимагало розробки таких компонентів, як інтегрована оптична система (у співпраці з УП «ЛЕМТ»), спеціалізований механізм позиціонування лазера, моторизована платформа.

Як показало проведені дослідження в АСМ НТ-206 після дії лазерного опромінення оптимальної інтенсивності $I_0 \sim 25 \div 30$ кВт/см² морфологія поверхні епітаксійних шарів In_4Te_3 після проплавки і кристалізації трансформувалася в блочну структуру (рис. 2.10). Було отримано як структури з неорієнтованими блоками (рис. 2.10, а), так і орієнтовані у переважному напрямку (001) у вигляді пластинчатих шаруватих блоків (рис. 2.10, б). Орієнтовані моноблоки In_4Te_3 (рис. 2.10, б) одержувалися при опроміненні більш тривалими імпульсами $\tau = 3$ мс, а неорієнтовані блоки одержувалися при дії більш коротких імпульсів $\tau = 1,5$ мс.

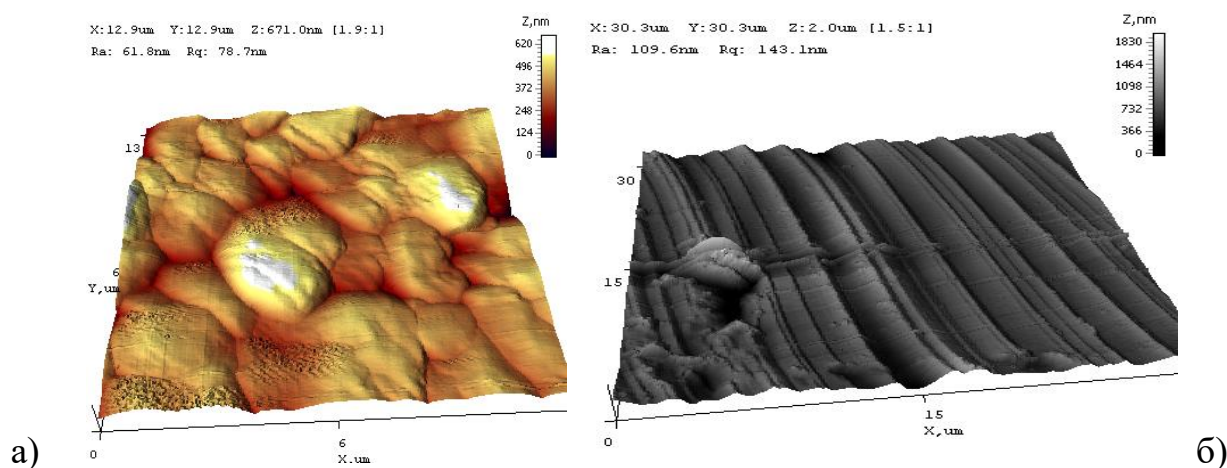


Рис. 2.10. Картини сканування в атомно-силовому мікроскопі гетероперехода In_4Te_3 на підкладці In_4Se_3 після дії лазерного опромінення інтенсивності $I_0 \sim 25 \div 30$ кВт/см².

Також слід відмітити різноманітні форми морфології епітаксійних шарів In_4Se_3 , які сформувалися після процесу ЛО гетероструктури $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$ ($x=0,3$). Для епітаксійних шарів In_4Se_3 залежно від енергії лазерного опромінення,

спостерігалось утворення стовбчастих наноструктур після ЛО (кількість імпульсів $n=15-20$), а також утворення структури пластинчастих блоків після ЛО.

Також за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-100У проводилося оцінювання потрібної густини енергії лазера для проплавки шарів In_4Te_3 (рис.2.12,а), а також $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$ у вигляді кристалів та епітаксійних шарів заданої товщини. Дослідження поперечних сколів епітаксійних структур з шарами In_4Te_3 на підкладці In_4Se_3 після ЛО показують покращення стану перехідної області, утворення більш різкої та вузької гетерограниці (рис.2. 11,б).

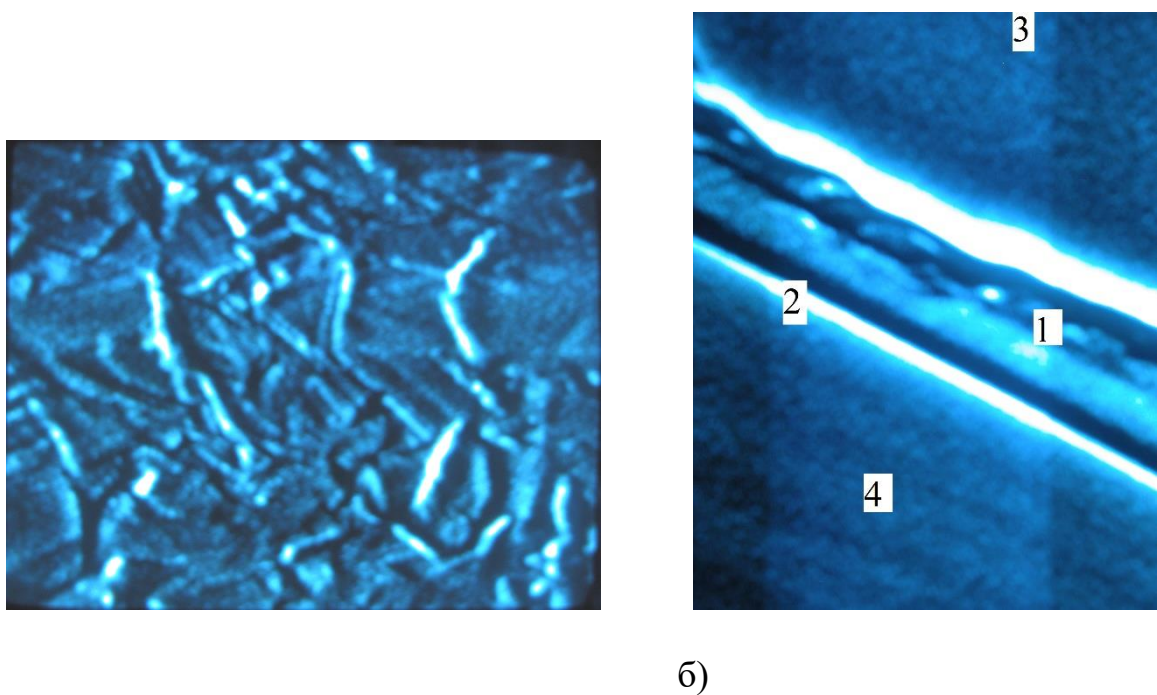
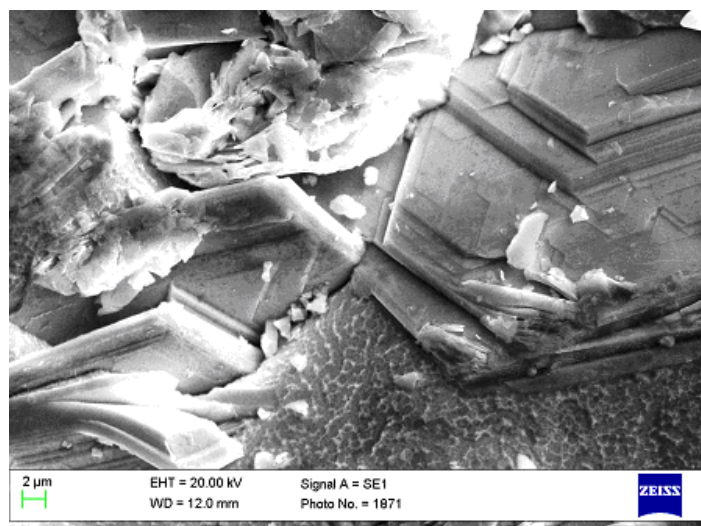
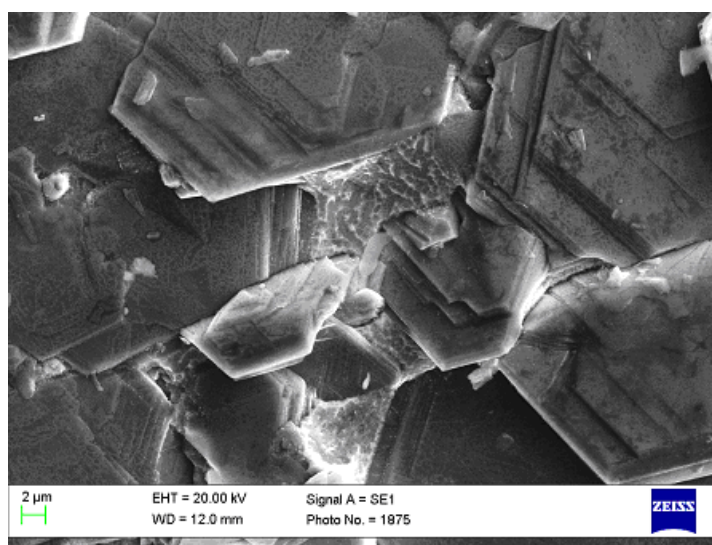


Рис.2.11. Области лазерної проплавки: на поверхні епішару In_4Te_3 (а); на поперечному сколі (б) гетеропереходу $\text{In}_4\text{Te}_3/\text{In}_4\text{Se}_3$: 1) епітаксійний шар In_4Te_3 ; 2) перехідна область; 3) вакуум; 4) підкладка In_4Se_3 (Дослідження в РЕМ). Інтенсивність ЛО $I_0 \sim 30 \text{ кВт/см}^2$.

При менших значеннях інтенсивності лазерної обробки (ЛО) спостерігалася трансформація структури епітаксійного шару у твердій фазі без розплавлення (рис. 2.12).



А



Б



В

Рис. 2.12. Структура епітаксійного шару In_4Se_3 до ЛО (а); після ЛО з інтенсивністю $I_0=20 \text{ кВт/см}^2$ (б) ; після ЛО з $I_0=22 \text{ кВт/см}^2$ (в).

Початкова структура епітаксійного шару In_4Se_3 , яка до ЛО мала вигляд багатосхідчастих терас (рис. 2.12,а), перетворювалася в процесі твердофазної трансформації на більш планарну з великими орієнтованими моноблоками гексагональної форми (рис. 2.12,б, в). Цей процес проходив без проплавлення епішару. Дані електронно-зондового рентгеноспектрального мікроаналізу епітаксійного шару In_4Se_3 в області цих гексагональних моноблоків показують відповідність до стехіометричного складу кристалу In_4Se_3 .

Дослідження фазового складу рекристалізованих під дією ЛО епітаксійних шарів In_4Se_3 проводилося за допомогою РЕМ методом EDS аналізу. При цьому отримані дані свідчать про достатню однорідність епітаксійного шару, хоча на деяких ділянках виявлено утворення більш широкозонних фаз – In_2Se_3 та InSe .

В растровому електронному мікроскопі також визначалася товщина, структура і фазовий склад епітаксійних шарів і перехідних областей між шаром та підкладкою по дослідженню поперечних сколів. При проведенні епітаксії в оптимальних температурних режимах товщини шарів складали величину $h = 10\text{-}23$ мкм, а перехідні області шар-підкладка були товщиною $\sim 1,1\text{-}1,5$ мкм. Дослідження поперечних сколів епітаксійних структур після ЛО показують покращення стану перехідної області, утворення більш різкої та вузької гетерограниці з товщиною перехідної області шар-підкладка порядку $h \sim 0,5 - 0,6$ мкм.

2.4. Дослідження спектральних властивостей гетеропереходів до і після лазерної обробки

Проведено вимірювання спектральної залежності коефіцієнта пропускання до та після лазерної обробки для плівки CdSb на Si (111), яка в області прозорості має вигляд хвилястих періодичних кривих (рис.2.13). Такій хід спектральної кривої пояснюється явищем інтерференції в плівках, яка має місце при малих товщинах.

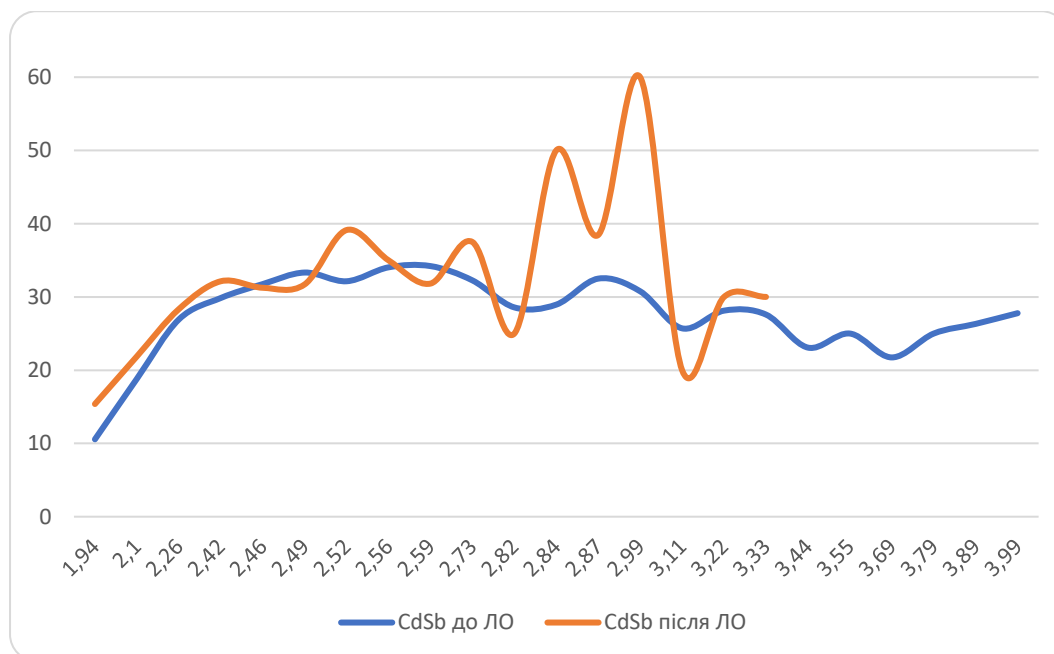


Рис. 2.13. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання нової гетероструктури CdSb-Si до та після ЛО.

Потрібно відмітити, що отримання нового гетеропереходу CdSb-Si, з використанням основи з Si, як основного елементу напівпровідникової електроніки, перспективно для стандартних технологій і приладів. Також важливим є дослідження фізичних процесів контрольованого досягнення оптимальних структурних і фазових станів в плівках CdSb.

Подібна фотонна корекція структурно-фазового стану плівки сприяє оптимізації оптичних та фотоелектричних характеристик. Проведено вимірювання спектральної залежності коефіцієнта пропускання для плівки CdSb на Si (111), яка в області прозорості має вигляд хвилястих періодичних кривих (рис.2.14). Такій хід спектральної кривої пояснюється явищем інтерференції в плівках, яка має місце

при малих товщинах. Виміряна інтерферометром МІІІ-11 товщина плівок CdSb складала значення $h = 0,93 - 1.7$ мкм. Короткохвильова межа пропускання плівки CdSb знаходиться в області ~ 2 мкм, максимальне пропускання досягало значення 34 % , але частина випромінювання поглинута підкладкою з Si, яка є прозорою в цій області спектру. В цілому дані оптичних досліджень, наприклад значення показника заломлення $n=4,4$, підтверджують стехіометричний склад плівок CdSb, що також корелює з даними EDS-мікроаналізу в РЕМ.

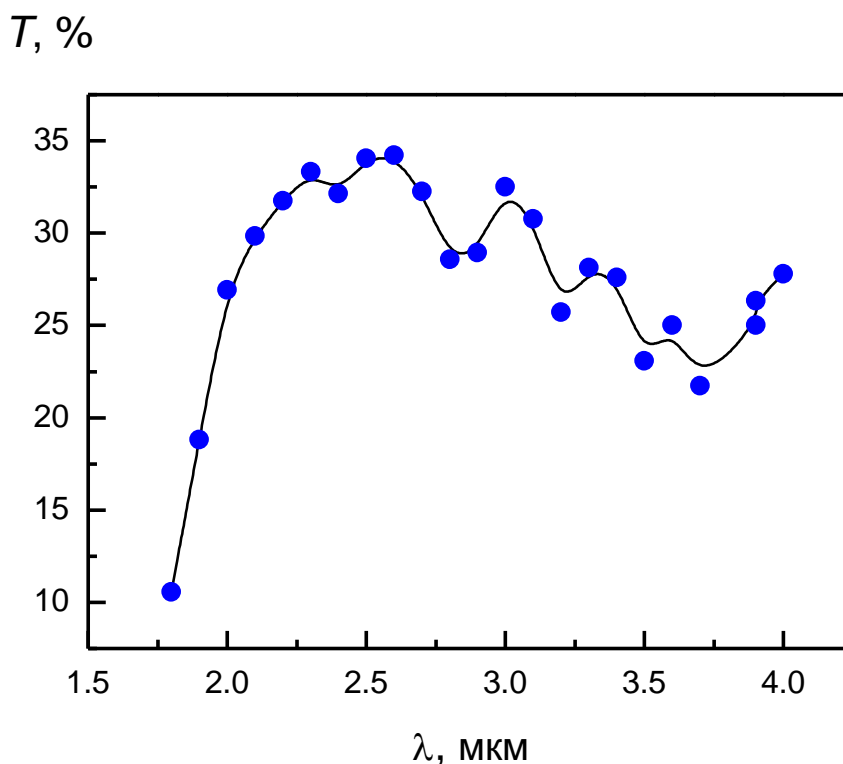


Рис. 2.14. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання нової гетероструктури CdSb-Si.

Можна розрахувати показник заломлення тонкої плівки CdSb на основі формули:

$4nd \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) = \lambda_1 \cdot \lambda_2$, де n – показник заломлення, d – товщина плівки, λ_1 та λ_2 – положення сусідніх мінімуму й максимуму в інтерференційному спектрі. Для значень з рис. 2.15 відповідно $\lambda_1 = 2,8$ мкм $\lambda_2 = 2,55$ мкм, $d = 1,62$ мкм, одержуємо $n = 4,4$. Це значення відповідає величині показника заломлення для монокристалу CdSb, яка дорівнює $n = 4,5$.

Потрібно відмітити, що отримання нового гетеропереходу CdSb-Si, з використанням основи з Si, як основного елементу напівпровідникової електроніки, перспективно для стандартних технологій і приладів. Також важливим є дослідження фізичних процесів контрольованого досягнення оптимальних структурних і фазових станів в плівках CdSb.

Лазерна обробка епітаксійних структур здійснювалася у різних режимах, був проведений пошук оптимальних параметрів дії лазера з точки зору досягнення оптимальних спектральних характеристик fotocутливості. Діапазон ефективних значень параметрів лазерної модифікації гетеропереходів $n\text{-In}_4\text{Se}_3\text{-p-In}_4\text{Te}_3$, а також $n\text{-In}_4\text{Se}_3\text{-p-In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$, при яких структурні перетворення сприяють покращенню їх fotocутливості, визначені експериментально і складають $I_0=20\text{-}22$ кВт/см², при кількості імпульсів $N = 8\text{-}12$ й частоті $f = 2$ Гц. Шаруваті кристали, використані як підкладки, набувають кращої оптичної прозорості в ІЧ-діапазоні (на 10-15%) в результаті дії оптимального лазерного випромінювання за рахунок стабілізації структури. Процеси релаксації дефектів та інтеркаляція домішок у міжплощинні проміжки активізуються при ЛО, що викликає фотонну корекцію параметрів fotocутливості. Підвищення дози лазерного опромінення гетероструктури $n\text{-In}_4\text{Se}_3\text{-p-In}_4(\text{Se}_3)_{0,85}(\text{Te}_3)_{0,15}$ зрушує максимум характеристики в область більших довжин хвиль, що вказує на зміну складу приповерхневих шарів кристала ближче до вузькозонного In_4Te_3 (рис. 2.15). Спектральні залежності показують, що максимум fotocутливості дорівнює $\lambda_m = 1,78$ мкм після ЛО гетероструктури $n\text{-In}_4\text{Se}_3\text{-p-In}_4(\text{Se}_3)_{0,85}(\text{Te}_3)_{0,15}$, тобто для підкладки з твердого розчину $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$, при $x = 0,15$.

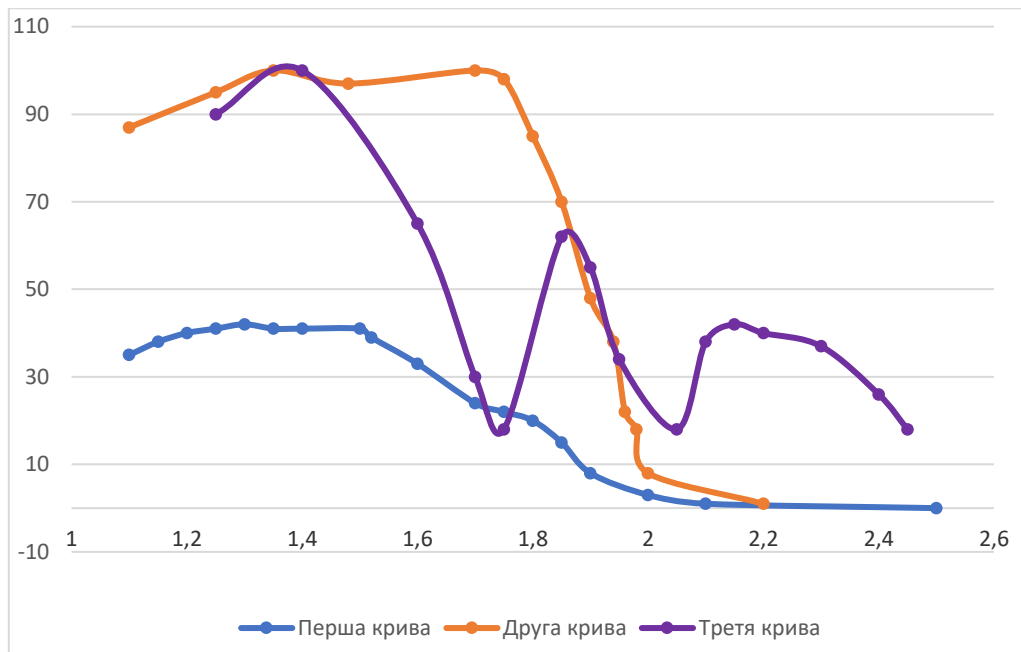


Рис. 2.15. Спектральна залежність фоточутливості гетероструктури $n\text{-In}_4\text{Se}_3\text{-}p\text{-In}_4(\text{Se}_3)_{0,85}(\text{Te}_3)_{0,15}$: 1) крива 1 до ЛО, крива 2 після ЛО ; 2) крива 3 після ЛО для гетероструктури $n\text{-In}_4\text{Se}_3\text{-}p\text{-In}_4(\text{Se}_3)_{0,3}(\text{Te}_3)_{0,7}$.

Також бачимо, що крива 3 для гетероструктури $n\text{-In}_4\text{Se}_3\text{-}p\text{-In}_4(\text{Se}_3)_{0,3}(\text{Te}_3)_{0,7}$ після ЛО має три максимуми, це можна пояснити утворенням на гетеромежі твердих розчинів різного складу, близького до In_4Te_3 . Це зрушує максимум характеристики в область більших довжин хвиль, та розширює спектральний діапазон фоточутливості (рис. 2.15, крива 3).

U , від.од.

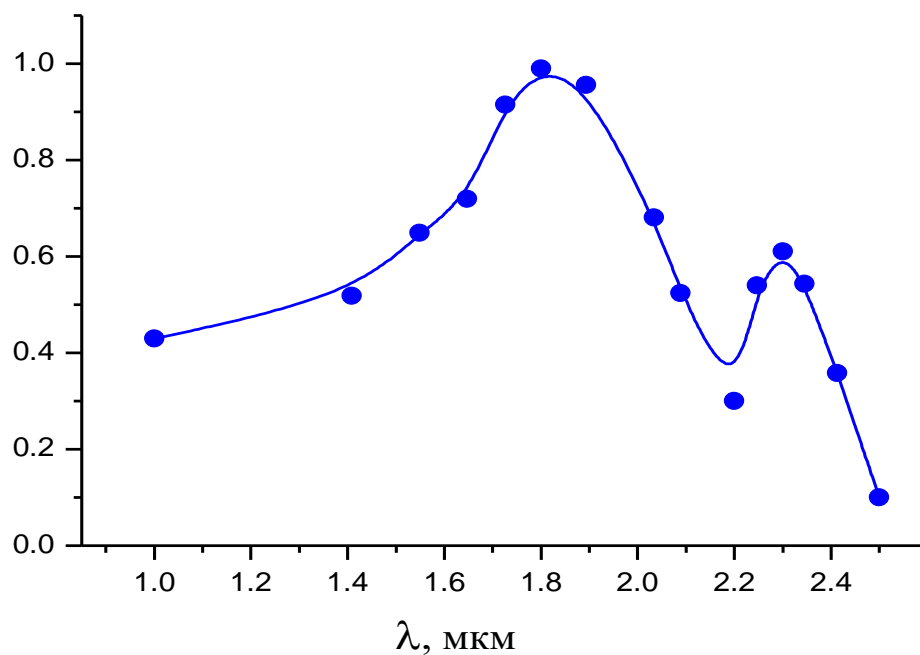


Рис. 2.16. Спектральна залежність фоточутливості лазерно-модифікованої гетероструктури $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4\text{Te}_3$.

Зростання сигналу фоточутливості та зсув характеристики в довгохвильову область після лазерної обробки епітаксійного шару In_4Te_3 , отримано також для гетеропереходів $\text{In}_4\text{Se}_3 - \text{In}_4\text{Te}_3$ (рис. 2.16). При освітленні з боку широкозонного In_4Se_3 відбувається фотогенерація носіїв в обох напівпровідниках, що зумовлює два максимуми на спектральній характеристиці: для In_4Se_3 максимум при $\lambda_m=1,8$ мкм; для In_4Te_3 при $\lambda_m=2,3$ мкм (рис. 2.16).

Висновки

1. В роботі проаналізовано структурні особливості недостатньо вивчених гетеропереходів типу CdSb-Si, отриманих методом ВЧ-катодного розпилювання та гетеропереходів $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$; $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4\text{Te}_3$, отриманих методом рідинної епітаксії.

2. Комплексними дослідженнями встановлено, що після лазерної обробки плівкових гетеропереходів CdSb-Si в зоні лазерного впливу відбуваються стрибкоподібні процеси зростання зерен в плівках CdSb при критичних значеннях густини енергії лазера. В процесі лазерної обробки плівки CdSb, в режимі потужності, коли не досягається поріг плавлення, збільшення зерен пояснюється твердофазними реакціями між ними на відстанях порядку дифузійної довжини.

3. Структурними дослідженнями в РЕМ та АСМ епітаксійних гетероструктур $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$, $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4\text{Te}_3$ встановлено після лазерної обробки трансформації епішару в твердій фазі з утворенням гексагональних планарних моноблоків. Ці результати дають підстави для керованої корекції дією лазера структурних і фоточутливих властивостей гетеропереходів.

4. Спектральна область фоточутливості лазерно-модифікованих гетероструктур $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4\text{Te}_3$, $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$ охоплює область $\Delta\lambda = 1\text{-}2,5$ мкм, яка представляє інтерес для приладів ІЧ-біомедичної техніки та телекомунікаційного зв'язку.

Список використаної літератури:

1. Ярембаш Е.И. Фазовая диаграмма системы Cd – Sb / Е.И. Ярембаш, М.Д. Корсакова, Л.А. Елисеев // Изв. АН СССР Неорган. материалы. – 1970. – Том.6, № 4. – С.732 – 738.
2. Добрыдень К.А. О диаграмме стабильного и метастабильного равновесия системы Cd – Sb / К.А. Добрыдень, В.И. Псарев // ЖФХ. – 1966. – Том.40, № 11. – С.2894-2896.
3. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургия, 1962. – 1488 с.
4. Полупроводниковые соединения группы A^2B^5 / В.Б. Лазарев, В.Я. Шевченко, Я.Х. Гринберг, В.В. Соболев. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
5. Дремлюженко С.Г. Системы на основе CdSb: диаграммы состояния получение и свойства сплавов. Справочник. / С.Г. Дремлюженко; [под ред. проф. И.М. Раренко]. – Черновцы: Рута, 2002. – 127 с.
6. Псарев В.И. Диаграмма состояния и структура расплавов системы Cd – Sb / В.И. Псарев, Т.А. Костур // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1977. – Том.13, № 12. – С. 2140 – 2143.
7. О диаграмме состояния полупроводниковой системы Cd – Sb / Я.А. Угай, Т.А. Маршакова, К.Б. Алейникова, Н.П. Демина // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. – 1967. – Том.3, № 8. – С.1360 – 1370.
8. Ащеулов А.А. Анизотропные оптикотермоэлементы на основе антимонидакадмия и их применение / А.А. Ащеулов, И.С. Романюк. – Черновцы: Золотые литавры, 2012. – 228 с.
9. Ansara J. Critical evaluation of the thermodynamic properties of the cadmium – antimony system / J. Ansara, C. Bernard // Calphad. – 1980. – Vol. 4, N 2. – P. 123 – 131.
10. Silvestri V.J. The dissociation pressure of CdSb / V.J. Silvestri // J.Phys.Chem. – 1960. – Vol. 64.– P. 286-290.
11. Phase transformations in the Zn-Cd-Sb system / M.C. Record, V. Izard, M.

Bulanova, J.C. Tedenac // *Intermetallics*. – 2003. – V.11. – P.1189-1194.

12. Matsunami H. Electrical properties of undoped p-CdSb under high electric field at low temperatures / H. Matsunami, Y. Kuchara, J. Janaka // *Phys. Stat. Solidi*. – 1973. – V.17. – P.621- 624.

13. Kawasaki T. Galvanomagnetic effects in cadmium antimonide/ T. Kawasaki, J. Janaka // *J. Phys. Soc. Japan*. – 1966. – V.21, №12. – P.2475-2485.

14. Андроник И.К. Анизотропия электрических свойств монокристаллов CdSb / И.К. Андроник, М.В. Кот // *Физика твердого тела*. – 1960. – Т.2. – С.1128 - 1133.

15. Глухов К.Е. Анізотропія фізичних параметрів у твердих розчинах CdSb – ZnSb /К.Е. Глухов, Л.Ю. Хархаліс, М. Шнайдер// *Термоелектрика*. –2010.–№2. – С.48 –60.

16. Turner W.J. Electrical and optical properties of the II-V compounds / W.J. Turner, A.S. Fischler, W. E. Reese // *J. Appl. Phys. Suppl.* –1961. – V.32, №10. – P.2241-2245.

17. Край поглощения в области непрямых переходов и зонная структура CdSb / Берча Д.М., Борец А.Н., Гертович Т.С. [и др.] // *ФТТ*. – 1970. – Т.12, №8. – С.2397-2406.

18. Zavetova M. Absorbtion edge of CdSb / M. Zavetova // *Czechosl. J. Phys.* – 1984. – Vol.14, № 8. – P.615-617.

19. Komiya H. Optical and Electrical Properties and Energy Band Structure of ZnSb / H. Komiya, K. Masumoto, H.Y. Fan // *Phys. Rev.* –1964. – V.133, №4A. – P. A1679- A 1684.

20. Химическая связь в низкосимметричных кристаллах CdSb, ZnSb, $Cd_xZn_{1-x}Sb$ и особенности их технологии / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, О.Н. Маник [и др.] // *Неорганические материалы*. – 2010. – Т.46, №6. – С. 649 – 655.

21. Thermoelectric Properties of $(ZnSb)_{1-x}(MSb)_x$ Binary Systems / Jang Kyung- Wook, Oh Han-Jun, Kim In-Ki [and other] // *Electron. Mater. Lett.* – 2010. – V.6, №4. – P.193-199.

22. Hopping conductivity of Ni-doped p-CdSb in strong magnetic fields / R.

Laiho, A.V. Lashkul, K.G. Lisunov [and other] // J. of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – V.70. – P.428-432.

23. Иммерсионные инфракрасные светодиоды с оптическим возбуждением на основе узкозонных полупроводников $A^{III}B^V$ / М. Айдаралиев, Н.В. Зотова, С.А. Карандашев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т.36, вып.7. – С. 881 – 884.

24. Ащеулов А.А. Координатно-чувствительный приемник на основе анизотропного оптикотермоэлемента / А.А. Ащеулов, И.В. Гуцул, В.Д. Фотий // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2006. – №4. – С.42 – 44.

25. Добровольский Ю.Г. Анизотропный приемник теплового излучения на основе антимонида кадмия/ Ю.Г. Добровольский, Б.Г. Шабашкевич // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2009. – №1. – С. 31 – 33.

26. Diichuk V.V. Sulfide-selective electrodes based on the sulfided monocrystals of CdSb / V.V. Diichuk // Journal of Education and Technical Sciences. – 2014. – V. 2,

27. Сурьмянистый кадмий как фильтр для ИК-излучения / П.А. Богомолов, А.Н. Борец, Т.С. Гертович [и др.] // Оптико-механическая промышленность. – 1972. – №10. – С.64-66.

28. Interference IR-filters on the CdSb Monocrystal Substrates / S.G. Dremluzhenko, L.I. Konopaltseva, S.M. Kulikovskaya [and other] // Proc.of SPIE. – 1999. – Vol. 3890. – P.104-110.

29. Ащеулов А.А. Инфракрасные отрезающие фильтры на основе монокристаллов CdSb, ZnSb для оптофотоэлектронных устройств / А.А. Ащеулов, Б.Н. Грицюк, В.Н. Стребезhev // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2009. – Т.79, №1. – С.34-40.

30. IR-photodetectors on CdSb, In_4Se_3 , In_4Te_3 -epitaxial barrier structures / В.М. Gritsyuk, O.V. Galochkin, A.I. Rarenko, V.N. Strebezhev // Proceedings of the SPIE. – 2003. – V.5065. – P. 139-145.

31. Свойства p-n переходов в CdSb, полученных методом жидкостной эпитаксии / Т.С. Гертович, Б.Н. Грицюк, В.Н. Стребжев, К.Д. Товстюк // УФЖ. – 1982. – Т.27, №10. – С.1583-1584.
32. Элементы з гетеропереходами на основі тонких плівок і епітаксійних шарів CdSb, Cd_xZn_{1-x}Sb, модифікованих лазерною обробкою / Ю.К. Обедзинський, А.Й. Савчук, Т.А. Мельничук [та ін.] // Науковий вісник Чернівецького університету: Фізика. Електроніка. – 2011. – Том 1, вип.1. – С.92-96.
33. Сандулова А.В. Структура слоев CdSb, полученных сдавливанием расплава в вакууме / А.В. Сандулова, А.Д. Гончаров, Л.А. Володина // Кристаллография. – 1970. – Т.15, №4. – С.860-861.
34. Получение и электрические свойства тонких слоев некоторых полупроводниковых соединений A^{IV}B^V / Г.Б. Бокий, В.Я. Шевченко, Г.И. Гончаренко [и др.] // ДАН СССР. – 1971. – Т.200, №1. – С.72-74.
35. Сандулова А.В. Легирование полупроводниковых слоев, полученных сжатием расплава / А.В. Сандулова, А.Д. Гончаров, П.К. Рудольф // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. – 1972. – Т.8, №2. – С.224-227.
36. Андреев В.М. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов / В.М. Андреев, Л.М. Долгинов, Д.Н. Третьяков; [под. ред. Ж.И. Алферова]. – М.: Сов.радио, 1975. – 328 с.
37. Preparation and Properties of Cd-Sb Thin Films / М. Komatsu, N. Matsuda, Y. Kashiwaba, H. Saito // Mat.Res.Bull. – 1978. – Vol. 13, № 8. – P.835-840.
38. Фоточутливий p-n-перехід на основі CdSb, слабо легованого телуrom / К.Д. Товстюк, Г.В. Пляцко, О.Й. Данилевич [та ін.] // УФЖ. – 1976. – Т.21, №3. – С.495-498.
39. Кияк С.Г. Гетероперехід на основі антимоніду кадмію / С.Г. Кияк // УФЖ. – 1977. – Т.22, № 7. – С. 1219-1221.