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

Властивості і структура кристалів та епітаксійних шарів CdSb і $Cd_{1-x}Zn_xSb$, легованих домішкою Te

Дипломна робота
ОР «Бакалавр»

Виконав: студент 4 курсу, групи 432
спеціальності
153 – мікро- та наносистемна техніка
(шифр і назва спеціальності)
Спиця Максим Андрійович
Керівник _Стребежев В. М._____
Рецезент_____

До захисту допущено:
Протокол засідання кафедри № ___
від "__" _____ 2021 р.
Завідувач кафедри _Майструк Е.В___

Чернівці - 2021

Анотація

Дипломна робота включає: зміст, вступ, теоретичну і практичну частину, висновки, список використаної літератури.

В теоретичній частині розглянуто структурно-фізичні основи напівпровідникових властивостей сполуки CdSb, способи одержування епітаксійних шарів, технологічні методи модифікації напівпровідникових матеріалів, методи дослідження поверхні і мікро- та наномасштабних елементів, які визначають структурно-чутливі характеристики епітаксійних гетеропереходів.

У експериментальній частині була описана підготовка підкладок та розчину-розплаву до проведення процесу нарощування, а також метод рідинно-фазної епітаксії, який пристосовано до особливостей кристалізації епітаксійного шару CdSb, електронно-мікроскопічні дослідження топології поверхні, структури та фазового складу епітаксійних шарів, наведено дані атомно-силової мікроскопії, проаналізовано електрофізичні і фотоелектричні властивості епітаксійних гомо- та гетероструктур на CdSb.

Загальний обсяг роботи містить 48 сторінок друкованого тексту, в які входять 27 малюнків та одну таблицю.

Зміст

Вступ……3

Розділ І. Теоретична частина……..5

1.1 Фізико-хімічні властивості монокристалів CdSb та ZnSb…….....5

1.2. Фізико-технологічні основи технології рідннофазної епітаксії……11

1.3. Застосування електронної та зондової мікроскопії для дослідження епітаксійних структур……..15

1.4. Електрофізичні властивості тонких плівок і шарів CdSb……...20

Розділ ІІ. Експериментальна частина…….22

2.1 Нарощування методом рідинної епітаксії шарів CdSb……24

2.2 Дослідження морфології та структури епітаксій них шарів і плівок CdSb та $Cd_{1-x}Zn_xSb$ в РЕМ……..28

2.3. Діагностика структурних перетворень під дією лазерної обробки методом АСМ……33

2.4 Вивчення електрофізичних та фотоелектричних властивостей епітаксійних гетероструктур на основі CdSb……39

Висновки……...45

Список використаної літератури…….46

Вступ

Досить швидкий розвиток електроніки став причиною для широкого впровадження в технологію епітаксійних методів. Вакуумне випаровування та конденсація, газотранспортні хімічні реакції та сучасна рідиннофазна епітаксія забезпечують покращення та збільшення елементної бази мікроелектроніки, а також технологій і методів діагностики цих елементів. Мікро- та наноелектроніка є найбільш перспективним науково-технічним напрямком, завдяки якому забезпечується створення нових елементів на основі напівпровідникових тонких плівок, епітаксійних шарів та гетеропереходів, що володіють новими чи покращеними властивостями для використання в мікро- та наносистемній техніці [7-8].

Серед напівпровідників, що застосовуються в ІЧ-системах, досить відомі монокристали групи A^2B^5 – CdSb, ZnSb, які мають високе пропускання та фоточутливість у інфрачервоній області спектру, а, отже, вони перспективні для застосування у спектральній спецтехніці, в опто- фоотоелектроніці та системах сигналізації [2-3]. Аналізуючи наукову літературу можна побачити, що на сьогодні присвячено порівняно небагато друкованих праць з приводу отримання і вивчення структури та властивостей епітаксійних шарів CdSb. Метод рідиннофазної епітаксії активно застосовується для створення гетеропереходів на основі різних напівпровідникових матеріалів, проте недостатньо вивчені закономірності трансформації структурно-фазового стану епітаксійних гетеропереходів CdSb – $Cd_{1-x}Zn_xSb$ та фотонної корекції їхньої фоточутливості у середній інфрачервоній області [19-20].

Актуальність теми цієї дипломної роботи полягає в ретельному дослідженні структурно-фазових перетворень та фізичних властивостей епітаксійних шарів антимоніду кадмію, що дає змогу досягнути покращення параметрів гетеропереходів на їх базі і розширити можливості використання у області інфрачервоної техніки, виготовляти нові оптичні та фотоелектричні елементи. Тема роботи має наукове і практичне значення, з огляду на те, що у зв’язку із використанням інфрачервоних лазерних приладів та систем,

наприклад, дальномірів і вимірювачів енергії лазерного випромінювання, існує потреба у малоінерційних фотоприймачах для інфрачервоної області.

Розділ І.

Теоретична частина

1.1 Фізико-хімічні властивості монокристалів CdSb та $Cd_{1-x}Zn_xSb$

В системі Cd–Sb процеси кристалізації при різних режимах термообробки і способах охолодження описуються стабільною, або метастабільною діаграмами стану, причому вигляд діаграм стану дещо відрізняється в роботах різних авторів, залежно від умов дослідження і особливостей утворюваних сполук. Стабільною сполукою в системі є CdSb, яка конгруентно плавиться при 729 К і утворює дві евтектики: CdSb + Cd (температура плавлення 563 К) і CdSb + Sb (температура плавлення 718 К). За різних температурних режимів кристалізації, окрім стабільної сполуки Cd–Sb можуть утворюватися метастабільні Cd_3Sb_2 та Cd_4Sb_3, відповідно до діаграми стану (рис. 1.1). Рівноваги в системі можуть встановлюватися за допомогою реакцій Cd_3Sb_2= 2 CdSb + Cd (в області концентрацій 0-40 ат. % Sb), а також Cd_3Sb_2 + Sb = 3 CdSb (в області 40-100 ат. % Sb) [4]. У випадку нерівноважної кристалізації розплаву L з концентрацією 7-34 ат. % Sb може протікати перитектична реакція CdSb + L= Cd_3Sb_2 при температурі 683 К.

На діаграмі стану (рис. 1.1) вище кривої ліквідусу присутні три області: область I відповідає процесу кристалізації по стабільній кривій діаграми з утворенням стабільної сполуки CdSb, а області рідкого стану II та III відповідають процесам кристалізації по двох метастабільних кривих з утворенням метастабільних сполук Cd_4Sb_3 і Cd_3Sb_2.

Вигляд стабільної діаграми стану (рис. 1.2), побудованої на основі фізико-хімічного аналізу відпалених сплавів, співпадає з даними . На відміну від діаграми стану, в роботі зменшено температури плавлення сполук Cd_3Sb_2 і Cd_4Sb_3 приблизно на 30 К, а також збільшено температуру евтектики з боку Cd на 20 К. Метастабільна кристалізація сплавів в залежно від швидкості охолодження і температури розплаву протікала по різному (рис. 1.2). Термічні ефекти при 598 – 648 К в сплавах з вмістом 20-47 ат. % Sb автори роботи [5] пояснюють реакцією $3Cd_3Sb_2$= $2Cd_4Sb_3$ + Cd, а

ефекти на термограмах сплавів з 30-70 ат. % Sb при 473 – 533 К, протіканням реакції $Cd_4Sb_3 = 3CdSb + Cd$.

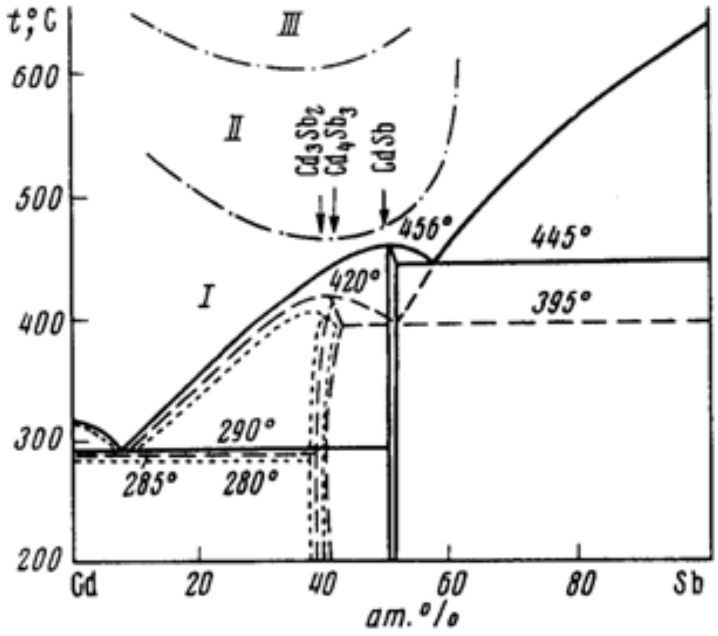


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Cd–Sb: суцільна крива відповідає кристалізації по стабільній лінії діаграми, штрихові криві відповідають процесам кристалізації по метастабільних лініях .

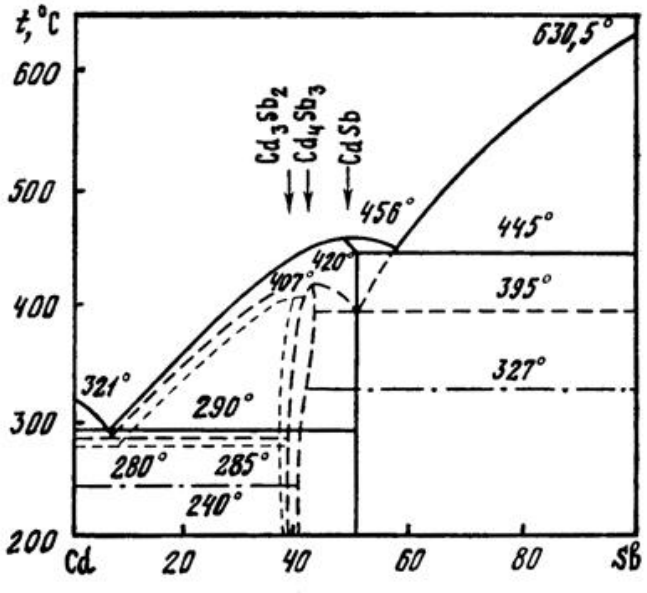


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Cd – Sb.

Однією з особливостей кристалу CdSb є утворення електрично-активних точкових дефектів при термообробці, починаючи від 373 – 433 К [1]. При цих температурах також починається помітна дисоціація CdSb. Акцепторні центри,

які визначають провідність зразка, пов'язані із наявністю в кристалі вакансій Cd, які є в CdSb основними точковими дефектами.

За даними рентгеноструктурного аналізу кристали антимоніду кадмію CdSb відносяться до ромбічної сингонії і містять 16 атомів у елементарній комірці. Параметри гратки CdSb a=6,471 $\mathring{A}$, b=8,253 $\mathring{A}$, c=8,526 $\mathring{A}$ просторова група P_{bca}= D^{15}_{2h}, причому структура кристалу може бути представленою як деформована структура типу алмазу. Деформація правильних тетраедричних зв'язків, характерних для кубічного ковалентного кристалу, призводить до нееквівалентності напрямлених ковалентних зв'язків в CdSb й обумовлює анізотропію його фізичних властивостей. Нелеговані монокристали CdSb, отримані методом Чохральського, або зонною плавкою, мають провідність p-типу з концентрацією носіїв $n\sim10^{15}$см$^{-3}$ [17].

Експериментально встановлено, що домішки Ag, Au, Cu при легуванні збільшують p-провідність CdSb, а домішка Te завжди дає донорний рівень. В багатьох роботах досліджувалася анізотропія кристалів CdSb. Для монокристалів просторової групи D^{2h}_{15} величини, що описують перенесення заряду, є тензорними. Питома електропровідність є тензором 2 ранга й описується головними компонентами σ_{11}, σ_{22}, σ_{33}, які відповідно визначаються для кристалографічних напрямків [100], [010], [001]. З результатів електричних вимірів [18] встановлено, що ширина забороненої зони для CdSb складає значення 0,57-0,58 еВ, причому в області домішкової провідності значення компоненти тензора електропровідності σ_{22} є мінімальним, а σ_{33} має найбільше значення, тобто виконується співвідношення $\sigma_{33}>\sigma_{11}>\sigma_{22}$. Термо е.р.с. кристалів CdSb також описується компонентами α_{11}, α_{22} і α_{33} при градієнті температури вздовж головних кристалографічних напрямків.

Коефіцієнти Холла утворюють аксіальний тензор 3 ранга із незалежними компонентами R_{ijk}, де індекси вказують: i- напрямок холівського поля, j- напрямок струму, k- напрямок магнітного поля.

Оптичні дослідження монокристалів CdSb показали, що вони є прозорими для ІЧ-випромінювання до 25 мкм, а ширина забороненої зони, визначена по краю

власного поглинання, складає значення 0,465 еВ при 300 К і 0,585 еВ при 78 К. Температурний коефіцієнт ширини заборонної зони в інтервалі 78-300 К має величину $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ еВ/К.

В роботі [24] було встановлено, що поглинання обумовлено непрямими переходами. Оптичні властивості CdSb в глибині смуги поглинання вивчалися по вимірам спектрів відбивання з використанням співвідношення Крамерса-Кроніга в області 0,5-2 еВ [21]. Спостерігалися різкі максимуми відбивання при ~0,8 еВ (E || [010]) і (E || [001]), а також згладжені максимуми при ~ 1,1еВ (E || [100]) і 1,35 еВ при (E || [001]) та інші смуги відбивання, що свідчить про складність зонної структури з близьким розташуванням великого числа зон в точках екстремумів. В роботах визначався коефіцієнт поглинання при температурах 15, 80, 200, 300 К в поляризованому випромінюванні. Встановлено, що в CdSb існують непрямі дозволені оптичні переходи з участю трьох типів фононів з характеристичними температурами 250, 734, 1180 К. Прямі оптичні переходи [24] починаються при енергіях квантів $h\nu > 0{,}7$ еВ. Ширина забороненої зони співпадає для всіх трьох поляризацій, але у всій спектральній області спостерігається анізотропія краю поглинання. При вивченні поглинання випромінювання в субміліметровому діапазоні в p-CdSb, виявлено систему двох акцепторних рівнів з енергією активації 3,65 меВ та 6,2 меВ.

Дослідження оптичних властивостей ізоструктурного до CdSb напівпровідника ZnSb в роботах [4-5] показало, що ширина забороненої зони складає 0,53 еВ, а область прозорості простягається до 27 мкм. В досліджувався край власного поглинання ZnSb при температурах 290, 77, і 4 К для трьох поляризацій випромінювання. Для цих температур ширина забороненої зони мала значення 0,5; 0,59; 0,61 еВ. Прямі переходи у ZnSb відбуваються при енергіях квантів $h\nu > 1{,}0$ еВ, у всій спектральній області існує анізотропія краю поглинання.

Необхідно зазначити, що монокристали CdSb знаходять широке практичне використання у виробах опто- та фотоелектроніки [17-18]. В роботі у конструкції світлодіода для середнього ІЧ-діапазону (λ = 3,3-7 мкм) на основі гетероструктури з вузькозонних напівпровідників групи A^3B^5, застосована імерсійна лінза з CdSb

діаметром 3,5 мм, яка значно звужує діаграму напрямленості світлодіода і підвищує потужність випромінювання. Розроблена конструкція анізотропного координатно-чутливого термоелектричного приймача [21], виготовленого з пластини монокристала CdSb, який дозволяє реєструвати і визначати координати теплової плями падаючого випромінювання у широкому спектральному та динамічному діапазоні.

Неселективний анізотропний приймач теплового випромінювання на основі послідовно з'єднаних термоелементів з кристалів CdSb впроваджений у серійне виробництво й використовується у радіометрах енергетичної освітленості. Високі оптичні властивості CdSb використані при розробці абсорбційних ІЧ-фільтрів з короткохвильовою межею відрізання випромінювання в області λ = 2,5 мкм. З метою з'ясування оптимальних умов використання антимоніду кадмію як світлофільтра, в роботі [24] визначено показник заломлення, який в області λ = 2,5 – 5 мкм змінюється для CdSb від n = 5,5 до n = 4,5 . Відповідно до високих значень показника заломлення, як просвітлююче покриття на поверхню вирізаного у площині (100) монокристала CdSb напилювалася плівка з ZnS або з CdS, при цьому коефіцієнт пропускання фільтра зростав до 90-95 %. Товщина пластини CdSb для виготовлених фільтрів складала 0,5-1 мм, коефіцієнт поглинання в області прозорості $\alpha = 0{,}45$ см$^{-1}$.

Таблиця 1

Властивості монокристалів CdSb

Сингонія	CdSb ромбічна
Просторова група	$Д_{2h}^{15}$
Параметри гратки *a* *b* *c*	6,471 8,253 8,526
Ширина забороненої зони, еВ, при 293 К	0,46-0,48
Температура плавлення, К	729
Густина	6,78-6,92
Теплопровідність, Вт/см·К	$(1,1\text{-}1,2)\cdot10^{-2}$ при 300 К
Теплоемність, Дж/г·атом·К	19,5 при 80 К 22,8 при 298 К
Теплота плавлення, ккал/моль	7,66±0,3
Мікротвердість, кг/мм^2	230-250
Показник заломлення	4,5-4,85

Можливості використання кристалів CdSb як оптичних елементів для оптофотоелектроніки були розширені нанесенням на них інтерференційних багатошарових тонкоплівкових покриттів (ІБТП) з метою створення відрізаючих ІЧ-фільтрів з різним положенням короткохвильової межі відрізання випромінювання $\lambda_{гр}$ =2,5 мкм та $\lambda_{гр}$ =3,8 мкм [1]. Проведено розрахунки конструкцій

інтерференційних фільтрів та одержані практично відрізаючі фільтри на основі CdSb з $\lambda_{гр}$=2,5 мкм та $\lambda_{гр}$ =3,8-3,9 мкм, вивчені умови досягнення механічної та спектральної стабільності таких фільтрів при термоциклюванні в інтервалі температур 77-400 К. Як плівкоутворюючі матеріали в ІБТП були використані германій Ge та моноокис кремнію SiO. Також теоретично розраховані інтерференційні фільтри для нанесення на кристали ZnSb, але не наводиться даних про експериментальне отримання і спектральні характеристики фільтрів на ZnSb.

1.2. Фізико-технологічні основи технології рідиннофазної епітаксії

Метод рідиннофазної епітаксії (РФЕ) передбачає вирощування орієнтованого кристалічного шару матеріалу на кристалічній підкладці із насиченого чи перенасиченого рідкого розчину [6]. У епітаксійних технологіях вирощування робота зосереджена на монокристаличній підкладці, що схожа за структурою та розмірами решітки вирощуваного шару таким чином, аби в процесі вирощування продовження кристалічної структури проходило когерентним чином. В основному складова рідкого розчину - це однин із базових компонентів твердої фази, з ішого боку фазові рівноваги, де рідкий розчин, з якого здійснюється вирощування, розведений щодо усіх компонентів, за вийнятком одного.

Щоб описати термодинамічні основи РФЕ можна використати для прикладу бінарну систему А-С (рис. 1.3). Коли епітаксіальні вирощування бінарного з'єднання АС відбувається за умов, близьких з рівноважними, тоді в такому випадку у результаті охолодження від Т2 до Т1 на підкладці створюється зростання невеликої кількості твердого з'єднання АС, еквівалентного втраті атомної частки Хс (Т2) - Хс (Т1) елемента С (та такої ж кількості елемента А) із рідкого розчину [7].

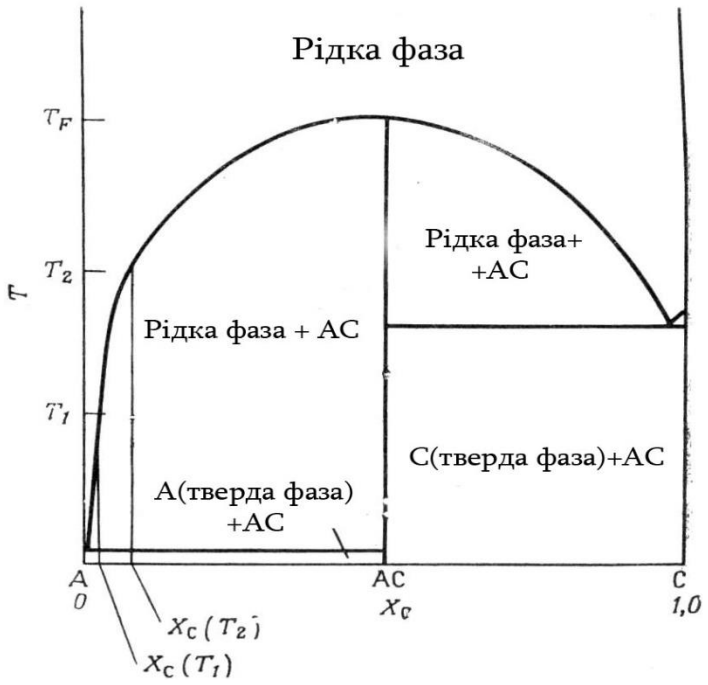


Рис. 1.3. Схематичне представлення фазової діаграми в системі з великим полем початкової фази AC.

При створенні технологічних режимів нарощування шарів сполук напівпровідників [8] необхідно врахувати основні особливості кінетичних процесів при проведенні РФЕ у твердих розчинах. Щоб теоретично розглянути використовуємо дифузійну кінетичну модель для якої вважають, що ріст швидкості кристалічного шару із рідкої фази розчину-розплаву локалізується дифузійними потоками елементів речовини, що спрямовані до фронту кристалізації, чи від нього. Концентраційні поля у об'ємі рідкої фази зображуються дифузійним рівнянням:

$$\frac{D^1 d^S x^1}{dz^S} + \frac{v dx^1}{dz} = \frac{dx^1}{dt} \qquad (1.1)$$

де D^l - коефіцієнт дифузії; v – швидкість переміщення міжфазної границі; z – координата в напрямку нормалі до міжфазної границі. Позначаючи індексами l і s дані, що відносяться відповідно до рідкої і твердої фази, для швидкості руху міжфазної границі,що містить наступний зв'язок з параметрами масопереносу:

$$\left(\frac{c_S}{c_l}\right) v\,(x^s - x^l) = \frac{D dx_1(0,t)}{dz} \qquad (1.2)$$

де x^l, x^s – концентрація компонента на міжфазній границі; c_s/c_l – відношення мольної густини фаз, $c_s/c_l = 2R^sM^l/M^sR^l$, відповідно M^s, M^l, R^s, R^l – молярні маси та густина твердої і рідкої фази.

Дифузійне масоперенесення за епітаксії твердих розчинів зображується системою диференційних рівнянь (1.1), (1.2), що застосовуються до кожного з компонентів твердого розчину [19]. Завдяки цьому число диференційних рівнянь, які треба вирішити, на 1 менше від числа елементів. Товщина h нарощеного епітаксійного шару розраховувалась інтегруванням співвідношення $dh = v\,dt$ у межах від 0 до t. Рішення дифузійної задачі при її спрощеннні за рахунок лінеаризації діаграми стану дає нам вираз для товщини осадженого шару:

$$h = KW_c\,t^{3/2} \qquad (1.3)$$

де W_c – швидкість охолодження; t – час; $K \sim f(T, D^l, c_s/c_l, x^l, x^s)$ – функція, що може бути розрахована методами чисельного аналізу.

Усі методики РФЕ обумовлені співвідношеннями між температурою та розчинністю, визначеними на підставі фазових діаграм, та динамічними процесами дифузії, конвекції та зародкоутворення, залежними від використовуваної установки та методики [20].

Використання методів РФЕ для сполук A^3B^5, почалося з робіт по гомоепітаксії GaAs, а також Ge написаних Нельсоном (рис. 1.4).

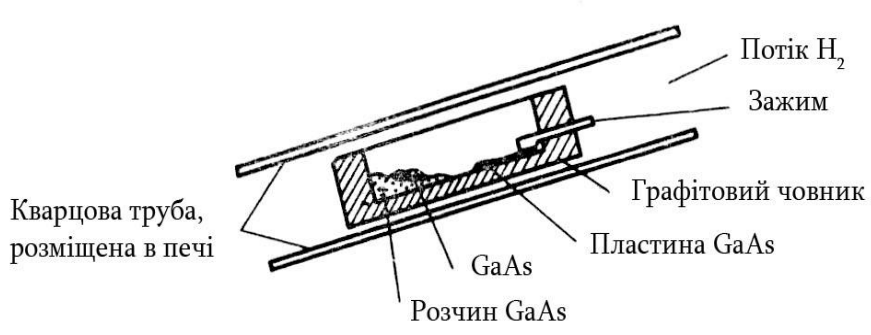


Рис. 1.4. Нахиляючий реактор Нельсона.

Насичений розчин GaAs приводиться у контакт з затравочним кристалом GaAs в процесі нахилу печі. Установка повільно охолоджувалася, а під час охолодження на затравці вирощувався епітаксійний шар. При вирощуванні багатошарових кристалічних структур користуються переміщенням слайдера з підкладкою з одного розплаву в інший, на затравці один за одним вирощується декілька шарів [6].

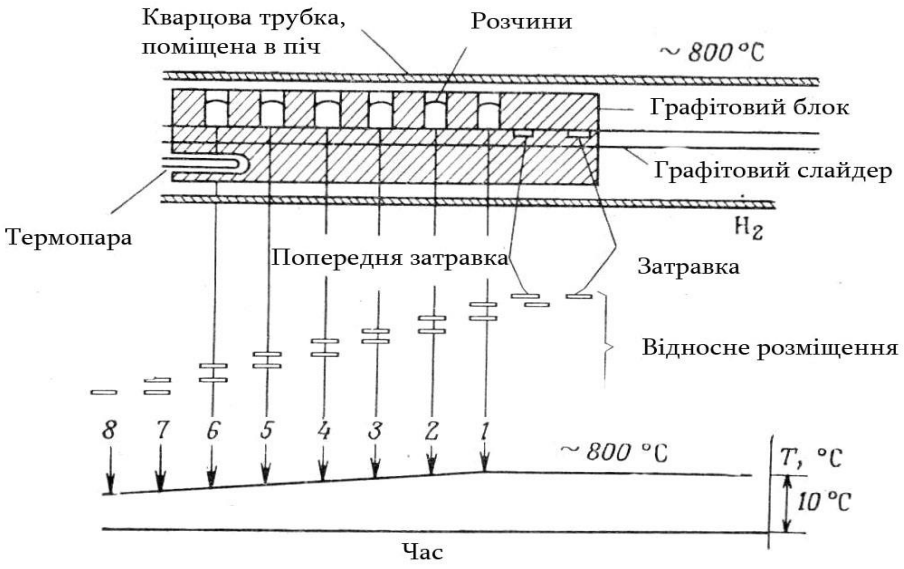


Рис. 1.5. Схематичне зображення установки для багатошарової РФЕ та показані приблизний температурно-часової профіль і положення затравки щодо розплавів.

На рис. 1.5 показана установка для вирощування гетероструктур GaAs – $Al_xGa_{1-x}As$ методом поступового охолодження. Тримачом розплавів та затравочного кристалла, масивний графітовий блок, в який вставлений ковзуючий тримач підкладки («слайдер»), зроблений за допомоги графіту (рис. 1.6).

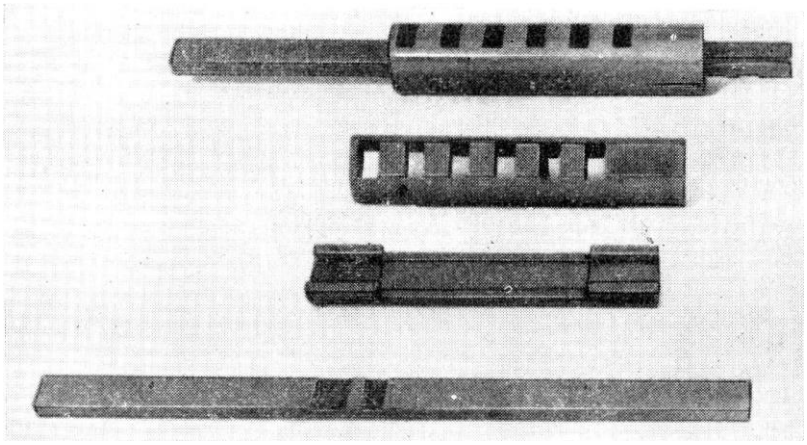


Рис.1.6. Графітовий контейнер зі слайдером для отримання багатошарових структур РФЕ.

В слайдері виготовлені двоє прорізів для попередньої затравки та затравочной підкладки для вирощування. Дані затравки приводяться до контакту з розчинами рухом блоку над слайдером.Човник з графіту розміщується у трубі з плавленого кварцу у атмосфері H_2. Кварцова труба в свою чергу розташована у печі всередині теплової трубки . Коли піч добре відрегульована, тоді її можна використовувати і без теплової трубки [6-8].

1.3. Застосування електронної та зондової мікроскопії для дослідження епітаксійних структур

Роздільна здатність людського ока - приблизно 100 мікрометрів (0,1 мм), що наближено відповідає товщині волосини. Але у оптичного мікроскопа є природна фізична межа дозволу - довжина хвилі світла, і дана межа (приблизно рівна 0,5 мкм). Слідуючим етапом занурення вглиб мікросвіту є електронний мікроскоп, його роздільна здатність доходить до декількох ангстрем (0,1 нм), завдяки цьому вдалося отримати зображення окремих молекул та навіть атомів. Проте як оптичний, так і електронний мікроскоп дають лише плоску картинку. Побачити тривимірну структуру мікросвіту вдалося тоді, коли на заміну оптичному променю з’явилась найтонша голка [14].

На даний час розрізняють просвітлюючу електронну мікроскопію (ПЕМ), растрову електронну мікроскопію (РЕМ) та скануючу зондову мікроскопію (АСМ і СТМ) [15].

Просвічуючий електронний мікроскоп представляє собою вакуумну камеру, що виготовлена у вигляді вертикально розташованої колони (рис. 1.7). Вздовж центральної осі даної колони зверху вниз усередині колони розташовуються електронна гармата, визначений набір електричних котушок із дротом - електричних магнітів, які виконують роль електромагнітних лінз для пучка електронів, який проходить вздовж центральної осі колони до її основи, та флуоресціюючого екрану, його поверхню бомбардують електрони пучка.

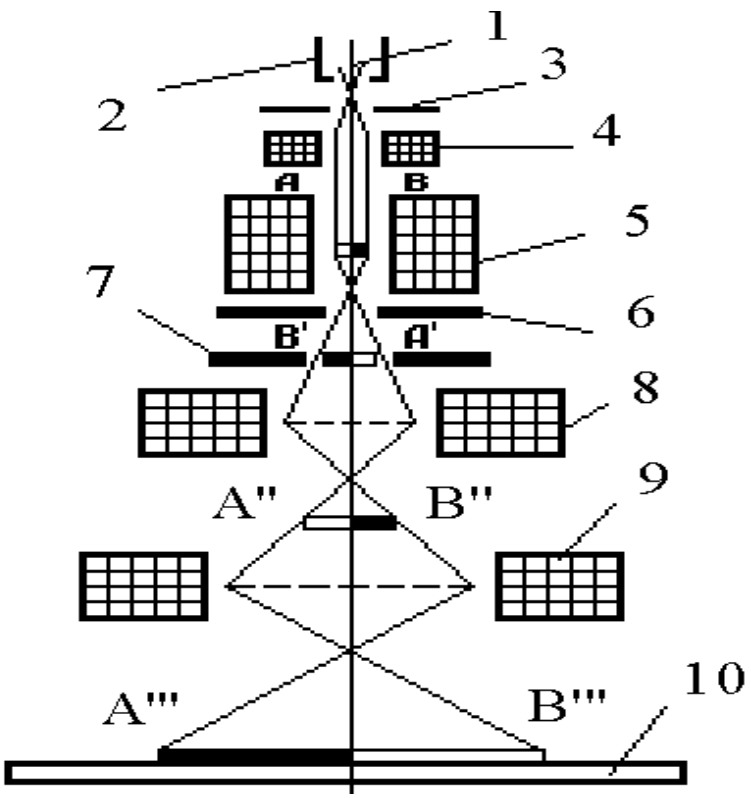


Рис. 1.7. Схема просвітлюючого електронного мікроскопа:

1 – катод, 2 - керуючий електрод, 3 - анод, 4 - конденсорних лінза, 5 - об'єктна лінза, 6 - апертурна діафрагма, 7 - селекторна діафрагма, 8 - проміжна лінза, 9 - проекційна лінза, 10 – екран/

Порівняно з ПЕМ на растровому електронному мікроскопі можна досліджувати зразки фактично будь-яких розмірів по товщині [22]. У її

основі лежать фізичні явища, які спостерігаються за бомбардування поверхні твердого тіла пучком електронів із енергією до декількох десятків кілоелектронвольт, яка розгортається в двовимірний растр на поверхні досліджуваного зразка (рис. 1.8) [16].

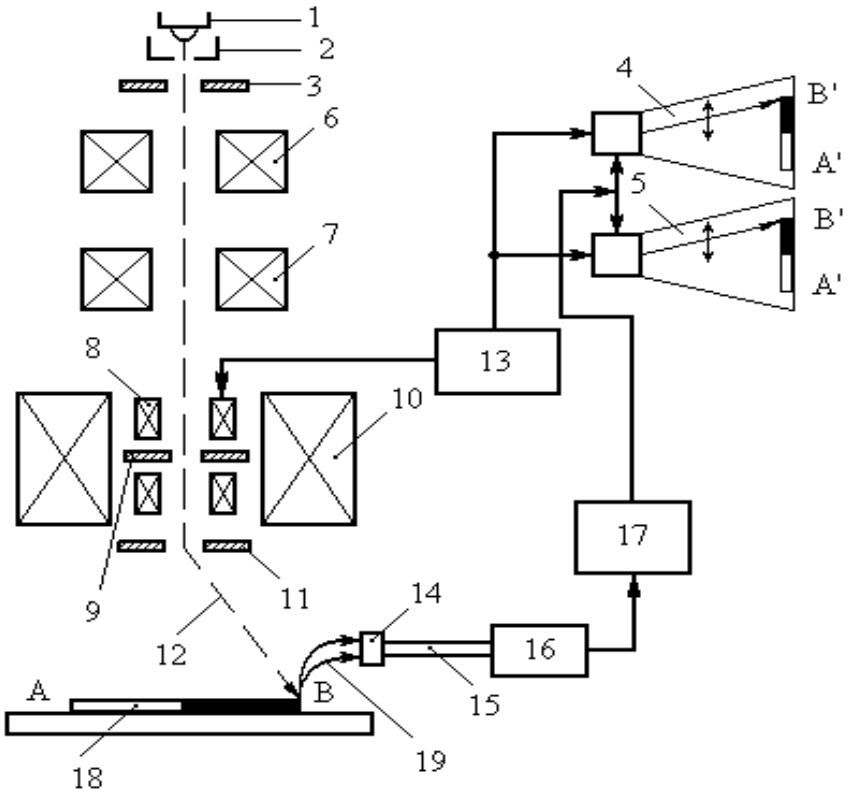


Рис. 1.8. Схема растрового електронного мікроскопа:
1 - термоемісійний катод, 2 - керуючий електрод, 3 - анод, 4 - камера для спостереження; 5 - камера для фотографування; 6,7 - перша і друга конденсорних лінзи; 8 - відхиляючі котушки; 9 - стигматор; 10 - об'єктивна лінза; 11 - об'єктивна діафрагма; 12 - електронний пучок; 13 - генератор розгортки електронного променя мікроскопа; 14 - сцинтилятор; 15 - світлопровід; 16 - ФЕУ; 17 – відео підсилювач; 18 - досліджуваний зразок; 19 - реєстрований сигнал.

Густин струму емісії I_0, яка виходить з катода, можна описати законом Річардсона:

$$I_0=AT^2\exp(-\varphi/KT),\ А/см^2, \qquad (1.4)$$

де А – постійна, яка залежить від матеріалу катоду, Т – температура катоду, φ – робота виходу [13].

На схемі РЕМ (рис.1.8) показаний один із можливого набору тип

детектора, що використовується для реєстрації вторинних електронів. В детекторі потік електронів перетворюється у електричний сигнал. Після проходження струму крізь підсилювач модулюється яскравість екрану. У якості детектора вторинних електронів використовують детектор Еверхарта-Торнлі [14]. Схема детектора показана на рис. 1.9. Колектор 1 володіє позитивним потенціалом, приблизно +250 В, завдяки цьому траєкторії вторинних електронів викривляються та вони потрапляють в колектор. На первинні та відбиті електрони, які мають високі значення енергії, даний потенціал суттєво не впливає.

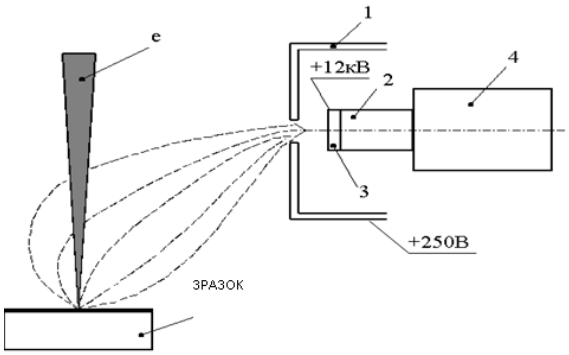


Рис. 1.9. Схема детектора емітованих електронів Еверхарта-Торнлі: 1 – колектор; 2 – світловод; 3 – сцинтилятор; 4 – фотопомножувач.

Всередині колектора електрони прискорюються. Для цього на сцинтилятор 3 подають високу напругу приблизно 12 кВ. Такий вплив на електронний зонд екранується корпусом колектора. Унаслідок прискорення вторинні електрони одержують достатню енергію, щоб спровокувати світлове випромінювання матеріалу сцинтилятора, що по світловоду 2 потрапляє на фотопомножувач 4, де воно перетворюється у електричний сигнал. Потужність такого сигналу а, отже, яскравість відповідної точки на екрані за використання вторинних електронів визначається топографічним контрастом [15]. Типова особливість топографічного контрасту у РЕМ - підвищена яскравість зображення гострих вершин та виступів рельєфу поверхні зразка, провокується збільшенням виходу електронів із цих ділянок.

Висока роздільна здатність РЕМ при роботі у режимі реєстрації вторинних електронів є причиною того, що він використовується при дослідженні топографії поверхні [22]. При формуванні зображення у режимі детектування вторинних електронів є можливою поява композиційного контрасту. Для реєстрації відбитих електронів можна використовувати різні типи детекторів, у тому числі й детектор Еверхарта-Торнлі, проте із деякою зміною. Це спричинено тим, що відбиті електрони мають велику енергію, рухаються прямолінійно, не відхиляючись електричним полем порівняно із вторинними електронами. Тому не виникає необхідність застосовувати детектори високої напруги. Ефективність збору відбитих електронів залежить від кута нахилу детектора відносно поверхні генерації електронів та відстані між ними [16].

Принцип роботи скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) відносно простий. Скануюча металева голка, що закріплена у трикоординатному п’єзосканері P_X, P_Y, P_Z, розташовується перпендикулярно поверхні, яка досліджується (рис. 1.10).

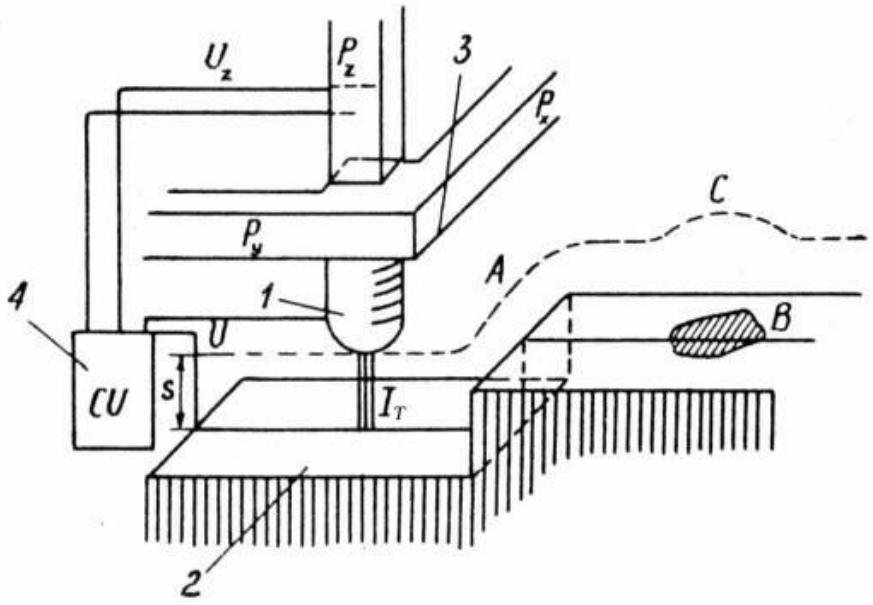


Рис. 1.10. Принцип роботи скануючого тунельного мікроскопа: 1 - голка, 2 - досліджувана поверхня, 3 - трьохкоординатний п'єзоприводи, 4 - система зворотного зв'язку.

З допомогою п'єзопривода голку підводять до поверхні зразка до появи тунельного струму I_T, що визначається величиною зазору s між голкою та поверхнею:

$$I_T \approx Ue^{-s\sqrt{\Phi}} \tag{1.5}$$

де Ф - величина потенційного бар'єра у зазорі, вимірювана у електронвольтах; U - напруга, прикладена між голкою та зразком у вольтах; s - зазор між поверхнею та голкою у ангстремах [13].

За постійної напруги U на зазорі голка переміщується вздовж поверхні, причому при допомозі системи зворотного зв'язку, яка впливає на п'єзоелемент P_Z, тунельний струм I_T залишають постійним. Якщо величина бар'єра Ф постійна уздовж поверхні, що досліджується (матеріал поверхні однорідний), то величина тунельного струму змінюватиметься пропорційно величині зазору між голкою та поверхнею і графік зміни даного струму буде описувати профіль рельєфу поверхні. Набір даних профілів дасть безпосередню інформацію про топографії поверхні.

1.4. Електрофізичні властивості тонких плівок і шарів CdSb

В роботах [2-3] досліджена структура та властивості епітаксійних гомо- та гетеропереходів CdSb - $Cd_xZn_{1-x}Sb$, що перспективні як фотодетектори для близької ІЧ-області. Методами РЕМ і електроннозондового мікроаналізу встановили, що епітаксійним шарам CdSb властива східчаста морфологія поверхні, їх склад відповідає стехіометричному, проте шари вміщають локальні мікровключення металу-розчинника Bi. Вдосконалення структурно-фазового складу шарів CdSb, які отримувались РФЕ, відбувалось за допомогою дії лазера. Опроміненням шарів мілісекундними імпульсами YAG-лазера у інтервалі густини енергії 2,4 – 3 Дж/см^2 дало можливість отримати більш планарні і однорідні шари та вдосконалити характеристики та параметри фоточутливості.

В роботах [9-11] шари CdSb отримувалися методом стискування рідкого розплаву CdSb між двома діелектричними підкладками, з подальшою напрямленою кристалізацією розплаву. Високі механічні напруги у таких шарах спричиняють появу структурних дефектів та мікротріщин. Метод РФЕ, в порівнянні із методом стискування розплаву, показує кращі результати при отриманні випрямних p-n-переходів та гетеропереходів, у тому числі ліпшу механічну узгодженість на гетеромежі. Проте слід зазначити, що ізотермічні методи РФЕ, які відносно сполук CdSb не зстосовувались, гарантують епітаксійне нарощення у більш рівноважних умовах в порівнянні із РФЕ з охолодженням розплаву. В роботі [10] проводилось напилювання тонких плівок CdSb методом випаровування із двох джерел, а у [12] − термічний відпал напилених в вакуумі аморфних плівок CdSb із малою концентрацією Cd, а також полікристалічних плівок, що містили кристаліти CdSb, Cd_3Sb_2, Cd і Sb. Плівки CdSb мали орієнтацію в напрямку (100) та характеризувалися малою концентрацією носіїв після відпалу аморфних зразків. Відпал полікристалічних плівок CdSb викликав довільну орієнтацію кристалітів, а також значне збільшення коефіцієнта Зеєбека та термо-е.р.с., що були рівні відповідним величинам для монокристалу CdSb.

Процес селективної міграції атомів Cd, що у надлишковій концентрації наявний у аморфних плівках CdSb, вивчався в роботі [22]. Конструкція капілярного випарника для подолання розкладання сполуки CdSb на окремі складові у вакуумі, представлена в роботі [23]. Технологічні і наукові аспекти одержання тонких плівок та шарів напівпровідників In_4Se_3, In_4Te_3 і CdSb інтенсивно вивчаються науковцями, проте недостатньо вивчено отримання гетероструктур на основі цих матеріалів методом ЕРЕ та РФЕ.

Методом лазерної проплавки отримали p-n переходи у монокристалах CdSb. Впливом мілісекундного лазера із довжиною імпульсів 5 мс і густиною випромінювання E=0,26–0,33 Дж/мм^2 одержали випрямні структури на монокристалах n-CdSb, що леговані Te. У процесі перекристалізації поверхні

проходив процес, що аналогічний до лазерної епітаксії із утворенням приповерхневого шару p-типу. Спектральні характеристики фоточутливості даних випрямних структур дорівнювали максимуму при E=0,48 еВ, що збігається із шириною забороненої зони монокристалічного CdSb: Te.

В [11] лазерна обробка призводила до утворення гетероперехода в кристалі CdSb, легованому Te. Фотогенерація носіїв в широкозонній області гетероперехода і у вузькозонній спричиняла появу максимумів при енергіях E = 0,48 еВ і E = 0,83 еВ. За охолодження до T=100 К, максимум фоточутливості отримувався при λ=1,5 мкм, це можна пояснити фотогенерацією носіїв у перекристалізованому під впливом лазера більш широкозонному шарі p-CdSb. Гетероструктури можна охарактеризувати порівняно великою вольтовою чутливістю $S=2{,}6.10^4$ В/Вт у області довжин хвиль λ=2-2,6 мкм, проте поверхня шарів мала тріщини, кратери, створювалися нестабільні структурні модифікації у рекристалізованому шарі.

При освітленні зі сторони перекристалізованого лазером шару на спектральних характеристиках випрямних структур на CdSb, що були виміряні при T=80 К, у області енергій фотонів $h\nu \geq 0{,}5$ еВ фіксується збільшення фоточутливості із максимумом, його положення залежить від поляризації випромінювання. В роботі [2] відмічається підвищена густина дефектів в області лазерного впливу. Процеси, подібні до лазерної рідинної епітаксії в кристалах CdSb, ZnSb приводили в [2] до виникнення дислокацій з густиною більше, ніж 10^8 $см^{-2}$ при глибині проплаву h=10-15 мкм, відмічається також значна неоднорідність, “комірчастість” поверхні шарів.

В роботі [9] отримані тонкі епітаксійні шари CdSb методом лазерної перекристалізації монокристалів антимоніду кадмію неодимовим лазером, який випромінював у режимі вільної генерації при тривалості імпульсу 6 мс. При оптимальних режимах лазерної обробки створюються епітаксійні шари CdSb, у них зберігається стехіометричний склад без створення метастабільних фаз. На базі вимірів кінетичних ефектів до та після лазерної

обробки нелегованих та легованих домішкою Te монокристалів CdSb, встановили, що в тонких перекристалізованих шарах проходить утворення та загартування дефектів акцепторного типу. На базі комплексного дослідження лазерно-стимульованих процесів електрофізичними методами і методом радіоактивних ізотопів можна зробити висновок, що під впливом лазерного випромінювання атоми Te витісняються у область поверхні епітаксійного шару за допомогою сегрегаційних процесів, що аналогічні до процесів зонного очищення. Детальний аналіз структурних перетворень у бінарних напівпровідниках у полі дії лазерного випромінювання проведено в роботі [25]. Також показано, що структурно-фазові перетворення проходять стрибком при критичних значеннях густини енергії, що залежать від властивостей конкретного напівпровідника. Наприклад, у монокристалах CdSb відокремлення тонких пластинок матеріалу можна спостерігати при E=11 Дж/см^2, а у CdTe даний ефект не проявляється. Під тонкими монокристалічними пластинками CdSb, з орієнтацією поверхні (010) чи (100), виникає періодична структура. Для кристалів CdSb встановлено, що за густини енергії випромінювання E=4-5 Дж/см^2 з'являється не тільки дисоціація на Cd та Sb із випаровуванням Cd із поверхні, а також міграція міжвузлових атомів Cd із глибини кристала до поверхні, причому ефект міграції переважатиме над процесом випаровування. Основними факторами змін у монокристалах CdSb під впливом лазерного випромінювання, за потужності, що менша за поріг руйнування, є поява полів термопружних напружень, утворення ними структурних дефектів, також особливості анізотропії пружних постійних кристалу.

Розділ II

Експериментальна частина

2.1 Нарощування методом рідинної епітаксії шарів CdSb

Рідинно-фазна епітаксія (РФЕ) – метод кристалізації епітаксійного шару на підкладку з розчину-розплаву (рис 2.1). Розчин-розплав - рідка суміш, матеріал в ній, який підлягає епітаксії, розчинений у розчиннику і володіє відносно низькою температурою плавлення, та декілька разів нижчу за температуру плавлення матеріалу, що розчиняється [6].

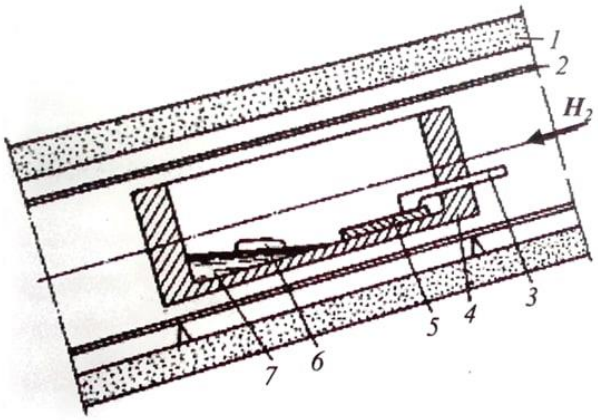


Рис. 2.1. Схема установки для епітаксійного нарощування з рідкої фази: 1 – піч; 2 – кварцова трубка; 3 – тримач підкладки; 4 – графітний контейнер; 5 – підкладка; 6 – матеріал з якого буде вирощена плівка; 7 – розчинник (легкоплавкий метал).

Підготовка підкладки - важливий етап, тому що вона впливає на міцність і адгезію покриття. Після вирощування злитку монокристалу CdSb проходив процес розрізання його на пластини, він проводився за допомогою ніхромового дроту із діаметром 0,1 – 0,3 мм використовуючи абразивну суспензію. Інструментом для різки став абразивний порошок на основі карбіду кремнію і електрокорунду, його змішував з водою у співвідношенні 1:3. Наступний етап - шліфовка пластини, вона проходила на склі із використанням абразивних шліфувальних порошків М20; М10; М5. Промивались пластини за допомогою деіонізованої води і спирту. Хіміко-механічне полірування (ХМП) було кінцевим етапом для обробки і

підготовки пластин-зразків. Завдяки ньому з'являється можливість максимально усунути пошкоджений шар, який утворився після різання і шліфування. До ХМП входили процеси окислення поверхні і видалення продуктів, що утворились, механічним методом на м'якому полірувальнику. Готові підкладки мали дзеркальну поверхню, а товщина пластини була 0,5 ± 0,2 мм.

Нарощування епітаксійних шарів CdSb здійснювалося у спеціальному графітовому контейнері, який поміщувався у пічку (рис. 2.2). Для отримання гетероструктури застосований метод рідиннофазної епітаксії із примусовим охолодженням. Шар CdSb був нарощений на підкладці $Cd_{1-x}Zn_xSb$ із ціллю одержання епітаксійних гетероструктур CdSb-$Cd_{1-x}Zn_xSb$ (x = 0,1; x = 0,25). Властивості і структурна досконаліть епітаксійних шарів досить сильно залежать від технологічних режимів. Метод РФЕ дає можливість забезпечити кращу керованість процесом та створення гетероструктур з високими характеристиками.

Рис.2.2. Зовнішній вигляд установки для проведення процесу РФЕ: зверху – пічка та робоча камера; знизу – насос, балон з Ar, регулятор температури ВРТ-3.

Вагома різниця температур плавлення забезпечує кристалізацію епітаксійних шарів антимоніду кадмію за значно менших температурах, ніж при вирощуванні монокристалів CdSb. Вона забезпечує зниження впливів деградації, зменшення густини дефектів і утворення більш різкого гетеропереходу. Переваги вибору Bi, що є металом-розчинником для CdSb, полягають також тому, що Bi є нейтральною домішкою у CdSb та не вносить небажані зміни у електричні властивості епітаксійного шару.

Рис. 2.3. Контейнер для проведення процесу рідиннофазної епітаксії.

Значна різниця температур плавлення (для CdSb $t_{пл.}$= 456°C, для Bi $t_{пл.}$= 271°C) надає можливість здійснювати кристалізацію епітаксійних шарів CdSb за температур суттєво менших, ані вирощування монокристалів антимоніду кадмію, який сприяє утворенню більш різкого гетеропереходу, зниженню впливу процесів деградації і зменшенню густини дефектів. Використання Bi у процесах РФЕ, внаслідок низької теплопровідності цього розплаву, сприяє забезпеченню морфологічної стабільності фронту кристалізації, який значно покращує структурну досконалість епітаксійних шарів. Виходячи з діаграми стану CdSb-Bi, Bi практично не розчиняється у твердій фазі CdSb, тобто в складі епітаксійних шарів присутність домішки металу-розчинника являється мінімальною. Таким чином Bi задовольняє всім основним вимогам, що висуваються до метала-розчинника у технології РФЕ. Із наведеної діаграми стану CdSb – Bi бачимо малу розчинність Bi в кристалічному CdSb, зрозуміло, як Bi мінімально буде входити в CdSb, це в свою чергу забезпечує малий вміст (≤ 0,5 %) домішки Bi у складі епітаксійного шару.

Технологічний процес РФЕ проводився в атмосфері спектрально чистого

водню та аргоні, що запускається у робочий об'єм після попередньої відкачки до вакууму $1 \cdot 10^{-3}$ тор. Насичення розчину-розплаву здійснювали у графітовій касеті, яка складалась із двох відділень, що завантажені наважками компонентів розчину розплаву та підкладкою (рис. 2.3). При нахилі касети здійснюється контактування розплаву Bi і кристалом-підкладкою CdSb, зворотним переворотом і зсувом слайдера забезпечується декантація розчину-розплаву. За постійної температури в 663 К відбувався процес насичення розплаву, монокристалічний n - CdSb (що вирощений методом зонної плавки) розчинявся у Bi. Легування шарів антимоніду кадмію відбувалось шляхом внесення домішок Te в розчин розплав до її концентрації (0,8 – 1) ваг. %. Домішка Te являється донором в CdSb, енергія іонізації якого ΔE_i = 0,12 еВ, завдяки якій значно покращуються фоточутливі властивості CdSb. Насичений розчин-розплав CdSb - Bi завантажувався до контейнеру для росту (рис. 2.3). З обох боків у контейнері в відповідні відділи встановлювались розчин-розплав і підкладка діаметром 10 мм та товщиною 0,5 - 0,8 мм, що була вирізана у площині (001) із монокристалу p - $Cd_{1-x}Zn_xSb$ (x = 0,1; x = 0,25), та p-CdSb, вирощених методом Чохральського. Після цього здійснювалося нагрівання робочого об'єму до температури T = 663 К, що підтримувалась протягом 20 хв., щоб встановити термодинамічну рівновагу. Досягнувши стабільної температури для контакту розчину-розплаву з підкладкою камеру повертали на кут 180º та вмикали охолодження системи зі швидкістю 0,3 - 0,6 К/хв. Закінчивши процес РФЕ у інтервалі температур ΔT= 20К, камеру повертали в вихідне положення і зсувом слайдера видаляли розчин-розплав. Утворені епітаксійні шари CdSb: Te мали провідність n – типу, що була з'ясована методом термозонду. Товщина шарів вимірювалась у растровому електронному мікроскопі методом дослідження поперечних сколів структур і відповідала значенням h=15-29 мкм. Встановили оптимальні технологічні умови епітаксії РФЕ, відповідно за якими процес проводився згідно діаграми стану системи CdSb-Bi у температурному інтервалі T = 663 ÷ 643 К, при швидкості охолодження 0,3 - 0,6 К/хв.

2.2 Дослідження морфології та структури епітаксійних шарів і плівок CdSb та $Cd_{1-x}Zn_xSb$ в РЕМ

Структурна досконаліть кристалів CdSb і $Cd_{1-x}Zn_xSb$ відіграє особливу роль, як у визначенні фізичних властивостей цих кристалів, так і при виготовленні на їх основі приладів електроніки. Наприклад, зміна провідності в тонких монокристалах CdSb, може бути спричинена впливом дислокацій та точкових дефектів, що утворюються при попередній їх обробці при різних температурах [14].

Дослідження структурної досконалості кристалів та епітаксійних шарів CdSb проводилися з допомогою методів Берга-Баррета та Ланга на установці ДРОН-3М з використанням рентгенівських трубок з анодами з Cu та Mo.

В симетричній схемі метода Берга-Баррета використовується явище селективного відбивання Х-хвиль кристалом у цілому або його блоками, які задовольняють умові дифракції Вульфа-Брегга. На фотопластинці ФП реєструється картина розподілу інтенсивності відбивання дублетної K_α - лінії характеристичного спектра випромінювання точкового джерела М, які несуть інформацію про ступінь досконалості досліджуваного зразка (рис. 2.4) [22].

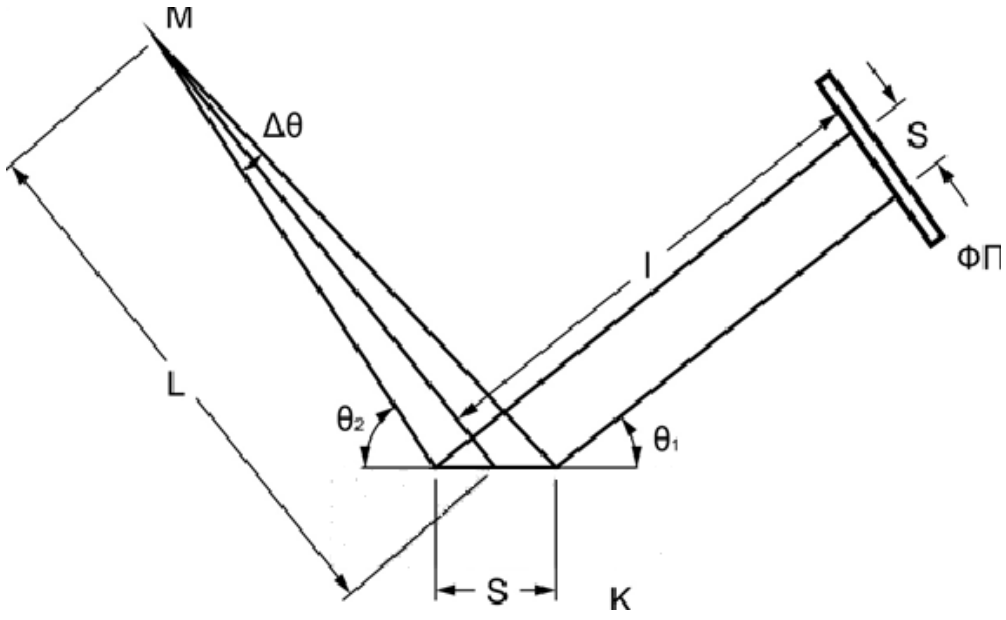


Рис. 2.4. Схема зйомки рентгенограм методом Берга – Баррета.

Інтенсивність Х-хвиль, відбитих від недосконалих областей кристалічної гратки більша, порівняно з такою ж для досконалого кристала, на позитивному зображенні дефекти фіксувалися у вигляді світлих областей, штрихів, ліній. Виділення домішок і включення іншої фази проявлялися на топограмі у вигляді темних плям, оточених світлою смугою.

На рис. 2.5 наведені топограми зразків CdSb та ZnSb, вирізаних з різних частин зливка, отримані з використанням різних відбивань. Як видно із наведених топограм, досліджувані кристали є монокристалічними, про що свідчить чітке розділення дифракційних максимумів ліній $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Із аналізу представлених топограм CdSb слідує, що границі блоків, малокутові границі та вигин атомних площин відсутні (рис. 2.5, а-в). У кристалах CdSb, вирощених зонною плавкою, були виявлені області включень іншої фази (рис.2.5, а). У той же час у кристалах, вирощених методом Чохральського подібні включення фаз, а також границі блоків були відсутні, структура монокристалічна та однорідна (рис.2.5, б, в).

Структура кристалів-підкладок CdSb досліджувалась методами рентгенівскої топографії, при цьому проявлявся її вплив на морфологію шарів та досконаліть гетерограниці. При вирощуванні методом Чохральського були одержані структурно досконалі кристали CdSb, на них при дослідженні методом Берга – Баррета у $Cu_{K\alpha}$ – випромінюванні, фіксувалися майже неспотворені паралельні дублетні лінії Kα1 іKα2.

Для нарощування епітаксійних шарів CdSb застосовувався метод рідиннофазної епітаксії із розчину відповідних сполук у розплаві Bi. У якості підкладок, із метою отримання гомо- та гетеропереходів, застосовувались монокристалічні пластини ізCdSb, $Cd_xZn_{1-x}Sb$. Товщина епітаксійних шарів становила 15-29 мкм.

З отриманих топограм оцінювалася структурна досконаліть кристалів і густина та тип дефектів у них, їх придатність для застосування як підкладки для епітаксійних гетероструктур, а також для оптичних ІЧ-фільтрів.

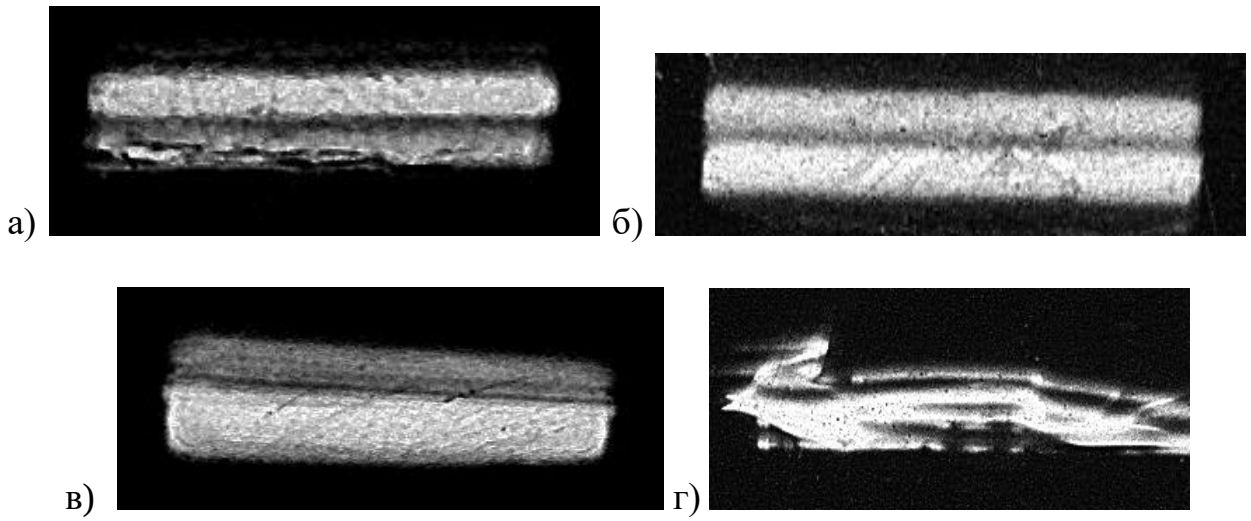


Рис. 2.5. Топограми монокристалів (а-в) CdSb, та топограми від епітаксійного шару CdSb (г), дослідження за методом Берга – Баррета, відбивання (004) Cu$K\alpha_{1,2}$, збільшення х 20.

Проаналізуємо топограми представленні на рис 2.6 а-г:

а) Кристал CdSb отриманий методом зонної плавки; лінії дублету Cu$K\alpha_{1,2}$ прямі та паралельні, що відповідає досконалій структурі кристала, але в ньому спостерігаються численні включення областей іншої фази.
Даний кристал має низький коефіцієнт пропускання у ІЧ-області, він не може бути використанний як підкладка для підкладка для епітаксійних структур або оптичних фільтрів.

б) Більш досконалий кристал CdSb, отриманий методом зонної плавки; лінії дублету Cu$K\alpha_{1,2}$ прямі та паралельні, це відповідає досконалій структурі кристала, області включень іншої фази не присутні, коефіцієнт пропускання у ІЧ-області доходить до значень 36%, такий кристал можна використовувати як підкладку для елементів ІЧ-техніки.

в) На топограмі представлений досконалий кристал CdSb, отриманий методом Чохральського, із малою густиною структурних дефектів, однорідний, не має включень інших фаз, придатний для використання для епітаксійних структур або оптичних елементів (рис. 2.6).

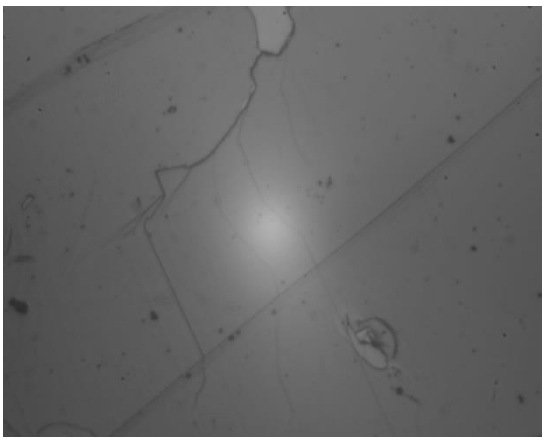


Рис.2.6. Зображення в металографічному мікроскопі поверхні досконалий кристал CdSb, отриманий методом Чохральського.

г) Деформована топограма від епітаксійного шару CdSb, який нарощено методом рідинної епітаксії на підкладку із кристалу твердого розчину $Cd_{1-x}Zn_xSb$ (x=0,25). Із топограми видно, що епітаксійний шар складається з розорієнтованих кристалічних блоків, у ньому наявні області механічних напруг, що можуть бути викликані невідповідністю постійних гратки у підкладці та у нарощеному шарі, а також неоднорідністю розподілу температури на плоскому фронті кристалізації епітаксійного шару.

На основі дослідження методом рентгенівської топографії можна зробити висновок, що навіть при нарощуванні на структурно досконалому кристалі CdSb, епітаксійний шар отримується зі значною кількістю структурних дефектів та областей механічних напруг.

Дослідження методом РЕМ поверхні шарів CdSb показали, що їх морфологія залежить від швидкості охолодження розчину-розплаву та температурного інтервалу. При швидкостях охолодження 1,5-2 К/хв нарощений шар мав вигляд поверхні з дуже нерівномірною морфологією (рис.2.7).

Найхарактерніші нерівності, що спостерігаються на поверхні епітаксійних шарів, вироених методом РФЕ, можна відповідно до їхньої форми умовно виокремити три типи: 1) східці (гребені, тераси); 2) хвилі (складки) і 3) комірки.(рис. 2.8)

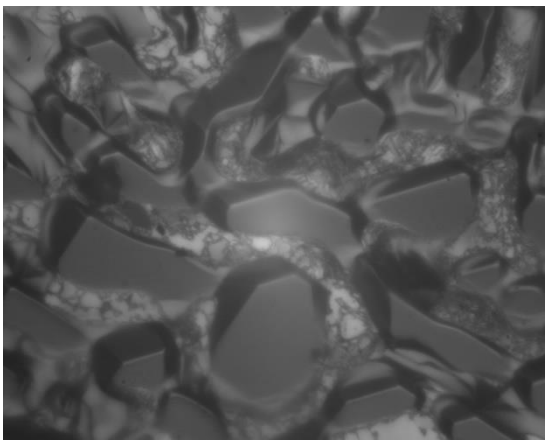
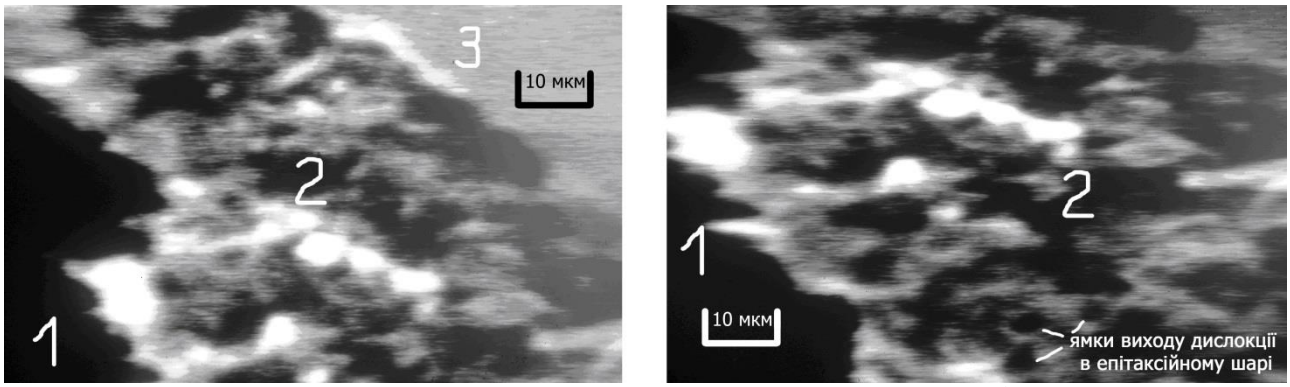


Рис.2.7. Зображення в металографічному мікроскопі поверхні епітаксійного шару CdSb.

Висота морфологічних нерівностей, в залежності від умов епітаксійного нарощування та товщини епітаксійних шарів, може мінятись у досить широких межах: від десятків нанометрів до одиниць мікрометрів.



а ***б***

Рис. 2.8. Морфологія епітаксійних шарів CdSb, зображення в РЕМ (а,б):1 – Кристал CdSb (підкладка); 2 - епітаксійний шар CdSb; 3 - залишки розчину розплаву (зйомка в РЕМ).

Більш гладкі шари товщиною 15-25 мкм із легко вираженим рельєфом поверхні отримувались при малих швидкостях охолодження: температурний інтервал епітаксії 633-618 К, швидкість охолодження системи 0,5-0,3 К/хв. Епітаксійні шари CdSb при цьому мали східчасту поверхню з окремими мікровключеннями розчинника (рис. 2.8, б).

В растровому мікроскопі досліджувалися поперечні сколи отриманих структур. На властивості епітаксійних p-n шарів суттєвий вплив справляє перехідна область границі структури . В гомопереходах на CdSb перехідна

область має значення порядку 0,5 -1 мкм (рис.2.8). Наявність широкої перехідної області в гетеропереходах може приводити до неспівпадання p-n переходу з металургійною границею шару і до утворення побічних p-n переходів.

2.3. Діагностика структурних перетворень під дією лазерної обробки методом АСМ

Отримані методом РФЕ шари CdSb досліджувалися у растровому електронному мікроскопі РЕМ-100У при прискорюючій напрузі 30 кВ. В технології класичної РФЕ, яка здійснюється в неізотермічних умовах при повільному охолодженні розчину-розплаву, однією з проблем є отримання шарів з планарною морфологією. Типовою для РФЕ є нерівна морфологія епітаксійних шарів, хвилястість або східчастість поверхні внаслідок розорієнтації підкладки, а також морфологічної неоднорідності фронту кристалізації [12]**.** Епітаксійні шари CdSb, отримані нами методом РФЕ з охолодженням системи**,** володіли саме такою східчастою поверхнею (рис. 2.9, б).

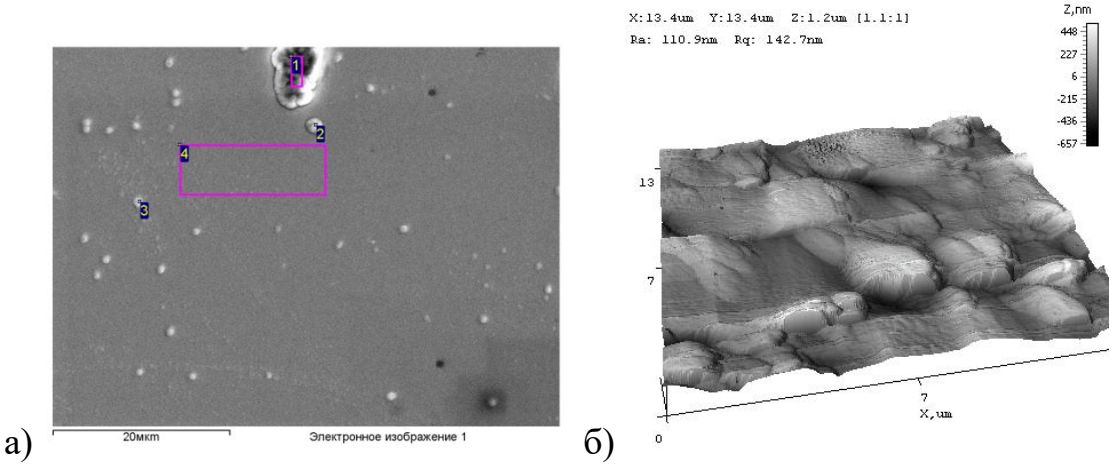


Рис. 2.9. Морфологія поверхні епітаксійних шарів CdSb: а) планарна морфологія (дослідження РЕМ) б) східчаста морфологія (дослідження АСМ).

На окремих ділянках планарних епітаксійних шарів були наявні мікрокраплі розчинника Bi, що утворювали замкнені контури, які імовірно

відповідали петлям дислокацій у структурі підкладки. Це можна пояснити тим, що вздовж ліній дислокацій розташовані області порушеної структури, які сильніше взаємодіють із розчином-розплавом і утримують залишкові мікрокраплі, тоді як основна маса розплаву видаляється в момент його декантації.

Густина дислокацій в кристалах та епітаксійних шарах CdSb досліджувалася методом металографічного аналізу на металографічному мікроскопі ММР-2Р (рис. 2.10). Підкладки, виготовлені з орієнтованих в головних кристалографічних площинах монокристалів CdSb, протравлювалися в селективному травнику. Наявність дислокацій визначалася по характерних ямках травлення на епітаксійних шарах, форма яких була відповідною до форми ямок на кристалах. Густина дислокацій N_d розраховувалася за формулою: $N_d = N_{сер.} / S$,

де S – площа поля зору; $N_{сер.}$ – середня кількість ямок травлення в полі зору.

Рис. 2.10. Дислокаційні ямки травлення на поверхні епітаксійного шару CdSb.

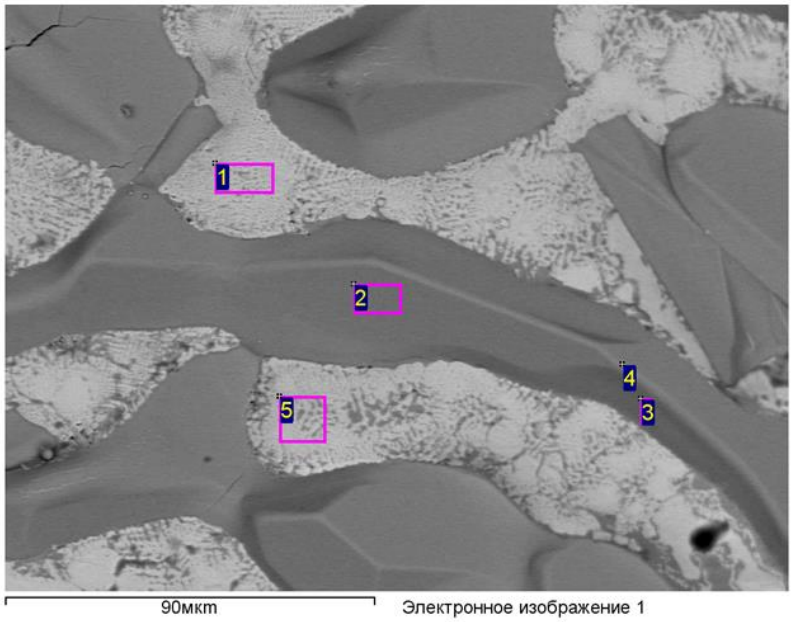
Густина дислокацій в кращих кристалах CdSb, вирощених методом Чохральського, була не високою, порядку $N_d \leq 1 \cdot 10^3$ см$^{-2}$. В кристалах твердого розчину $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ густина дислокацій виявлена більшою $N_d \sim 1 \cdot 10^5$ см$^{-2}$. У випадку гетероструктури CdSb − $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ виміряна густина дислокацій в епітаксійному шарі дорівнювала $N_{001}=1,3 \cdot 10^6$см$^{-2}$.

Дослідження хімічного складу шарів CdSb проводилося в растровому електронному мікроскопі РЕМ-100У методом локального рентгеноспектрального мікроаналізу з використанням кристалів-аналізаторів

LiF та PET при струмі зонда $(2^{-7})\cdot 10^{-9}$ А. При цьому були використані еталони з чистих елементів Cd, Sb та Bi. Була встановлена ідентичність спектрів від монокристалу CdSb і від епітаксійного шару CdSb, отриманого методом EPE (рис. 2.7: а, б), кількісні співвідношення компонентів в епітаксійному шарі відповідали стехіометричному складу CdSb. Присутність в складі шарів компоненти Bi, який слугував розчинником в епітаксійному процесі, виявлено не було.

В той же час при дослідженні поверхні шарів CdSb в РЕМ методом сканування по площі в променях $L_{\alpha 1\mathrm{Bi}}$ були виявлені залишки розчинника Bi у вигляді мікрокрапель, які утворилися в результаті відриву розчину-розплаву при декантації. Склад Bi підтверджується скупченням точок, які відповідають інтенсивності спектральної лінії $L_{\alpha 1\mathrm{Bi}}$ в локальній області включення. Цей результат співпадає з даними роботи [15], в якій виявлено у шарі CdSb включення розчину-розплаву Bi при нарощуванні структур методом РФЕ. Видалення таких мікрокрапель-включень в нашому випадку проводилося хімічним травленням у травнику на основі HCl.

Дослідження хімічного складу епітаксійних шарів CdSb після лазерної обробки з густиною потужності 14 Дж/см^2 проводилося методом електронно-зондового рентгеноспектрального мікроаналізу в растровому електронному мікроскопі Zeiss Evo 50 при прискорюючій напрузі 20 кВ. В результаті проведеного мікроаналізу отримано, що кількісні співвідношення компонентів в епітаксійному шарі відповідають стабільній сполуці CdSb, метастабільних сполук Cd_3Sb_2 або Cd_4Sb_3 із системи Cd−Sb не виявлено. В залишках розчину-розплаву присутній Bi, який є металом-розчинником в методі EPE.



Спектр	В стат.	Cd	Sb	Bi	Итог
1	Да	12.21	1.35	86.44	100.00
2	Да	47.79	51.75	0.46	100.00
3	Да	47.68	50.58	1.74	100.00
4	Да	48.92	51.04	0.04	100.00
5	Да	19.48	0.95	79.57	100.00
Макс.		48.92	51.75	86.44	
Мин.		12.21	0.95	0.04	

Все результаты в весовых %

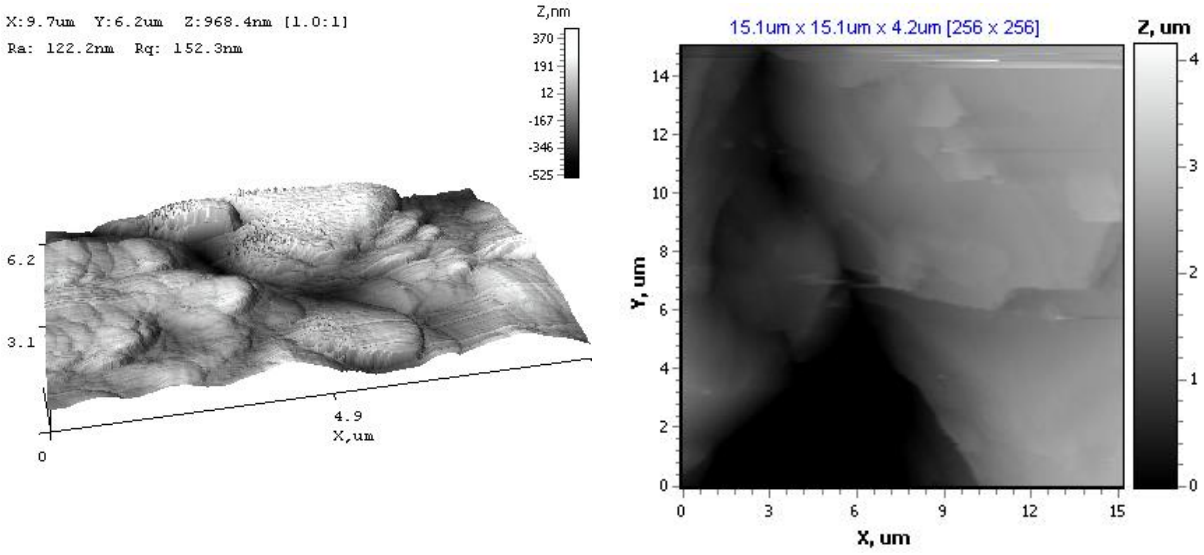
Рис. 2.11 . Спектри, отримані електронно-зондовим рентгеноспектральним EDS - мікроаналізом: 1,5) від поверхні розчину розплаву з Bi; 2-4) від поверхні епітаксійного шару CdSb.

З метою релаксації внутрішніх напружень і дефектів в епітаксійних структурах, проводився лазерний відпал нарощених шарів CdSb товщиною h=16-28 мкм при густині енергії ІЛВ E=12-14 Дж/см^2 за допомогою мілісекундного лазера “Квант -12”.

Дослідження хімічного складу епітаксійних шарів CdSb після лазерної обробки з густиною потужності 14 Дж/см^2 проводилося методом електронно-зондового рентгеноспектрального мікроаналізу в растровому електронному мікроскопі Zeiss Evo 50 при прискорюючій напрузі 20 кВ. В результаті

проведеного мікроаналізу отримано, що кількісні співвідношення компонентів в епітаксійному шарі відповідають стабільній сполуці CdSb, метастабільних сполук Cd_3Sb_2 або Cd_4Sb_3 із системи Cd−Sb не виявлено. В залишках розчину-розплаву присутній Bi, який є металом-розчинником в методі ЕРЕ.

Також було проведено лінійне сканування в рентгенівських променях $L_{\alpha 1Cd}$, $L_{\alpha 1Sb}$, $L_{\alpha 1Bi}$ перпендикулярно до границі між кристалітами епітаксійного шару і залишками розчину-розплаву (рис. 2.11). Розподіл Cd і Sb вздовж всього кристаліту епітаксійного шару відповідає складу CdSb, включення інших фаз відсутні.



Спектр	В стат.	C	Cd	Sb	Итог
1	Да	1.85	44.07	54.08	100.00
2	Да		44.11	55.89	100.00
3	Да		49.28	50.72	100.00
4	Да		45.43	54.57	100.00
Макс.		1.85	49.28	55.89	
Мин.		1.85	44.07	50.72	

Все результаты в весовых %

Рис. 2.12. Мікроструктура кристалітів епітаксійного шару CdSb (дослідження в АСМ).

В атомно-силовому мікроскопі НТ-206 було досліджено особливості

морфології шарів CdSb в напівконтактному режимі. Мікроструктура епітаксійних шарів являла собою відносно крупні кристаліти, які в свою чергу складалися з більш дрібних наномасштабних елементів (рис. 2.12). Ці елементи являли собою як це показано на рис. 2.12 (а) об'єднанні зерна розміром 300-500 нм, які розташовані щільно, межі між ними за своєю формою відповідають орієнтації зерен. Методом гістограм проведено статистичний аналіз розмірів та орієнтації зерен які відповідають одному великому кристаліту (рис 2.12, б та 2.13).

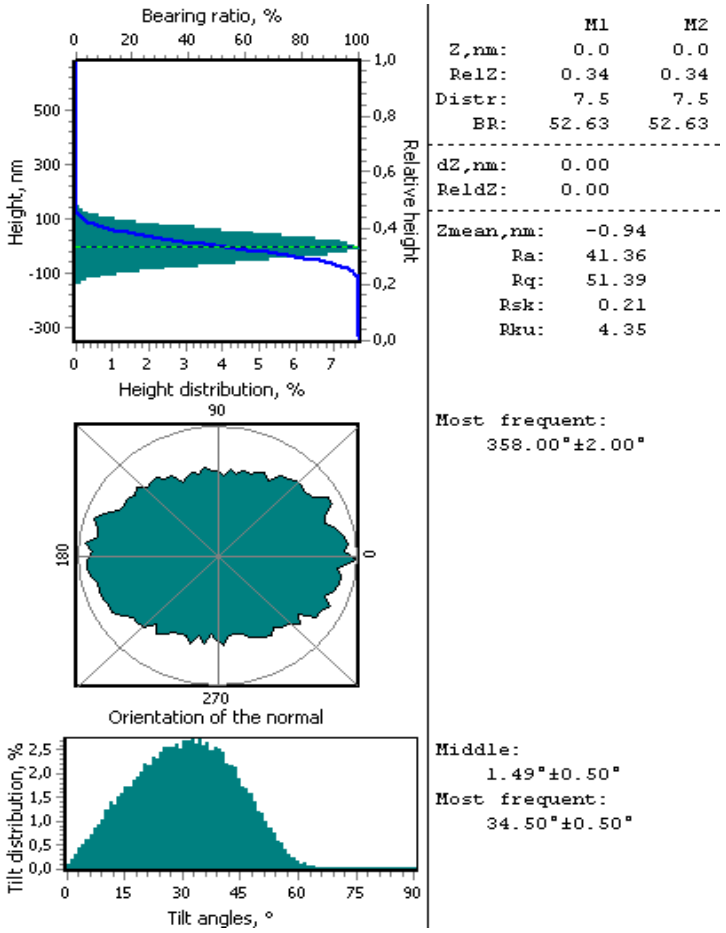


Рис. 2.13. Гістограми розподілу зерен в епітаксійних кристалітах CdSb по висоті,по орієнтації і по нахилу до підкладки.

Наведені гістограми, розраховані на основі програмного забезпечення НТ-206 показують що в досліджуваній області складові зерна мають дуже вузький розподіл по висоті порядку 200 нм. Орієнтація зерен є практично рівномірною у всіх напрямках з типовим кутом кутом розподілу 358°, а кут

нахилу по відношенню до перпендикуляру поверхні має типове значення 34,50°.

Оскільки мікроструктура епітаксійних шарів значною мірою визначає електрофізичні властивості, то наведені данні сприяють здійсненню оптимального вибору технологічних режимів епітаксії.

2.4. Вивчення електрофізичних та фотоелектричних властивостей епітаксійних гетероструктур на основі CdSb

Дослідження властивостей епітаксійних структур на базі CdSb показує, що вони мають бар'єрні властивості та фоточутливі у ІЧ-діапазоні λ =1,3 – 2,5 мкм. Досліджувалися одержані методом РФЕ гомоструктури на основі нелегованих підкладок із p-CdSb та гетероструктури на базі підкладок із кристалів твердого розчину p-$Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$. Концентрація носіїв в підкладках із p-CdSb була рівна $p=9\cdot10^{14}$ $см^{-3}$, а для p-$Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ відповідно $p=1,2\cdot10^{16}$ $см^{-3}$ за температури T= 80 К. Знаходження концентрації носіїв в кристалах-підкладках проводилося із вимірювань температурних залежностей ефекту Холла.

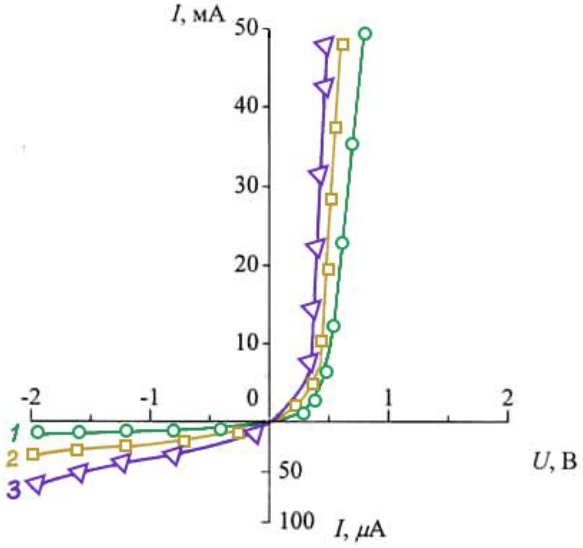


Рис. 2.14. Вольт-амперні характеристики гомоструктур РФЕ: 1 – шар CdSb легований Te; 2 – шар CdSb легований In, 3- шар CdSb легований Ga.

Зразки фоточутливих елементів вирізали із підкладок, де був нарощений методом РФЕ епітаксійний шар CdSb завтовшки 25-28 мкм**,** характерні розміри елементів 2х3 мм**.** Пайка дротяних контактів, луджених у $ZnCl_2$, до епітаксійних шарів n-типу CdSb (легованих Te або In та Ga) виконувалась індієм, так як In це донорна домішка у антимоніді кадмію та йому властива низька температура плавлення.

До підкладок p-$Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ чи p-CdSb контакти підпаювали припоєм Sn-Pb. Вимірювались вольт-амперні характеристики гомоструктур із легованими домішками n-типу In і Te, або Ga епітаксійними шарами CdSb (рис. 2.14), їх коефіцієнт випрямлення при 77 К складав $(4\text{-}6)\cdot10^3$ (за напруги 0,7 В). Фоточутливі елементи на базі CdSb зберігають функціональність при азотних температурах, що забезпечуються, для прикладу, в приладах виявлення, спостереження та наведення для спецтехніки. Виміряні ВАХ гомопереходів і гетеропереходів, одержаних методом РФЕ, характеризуються хорошими бар'єрними властивостями, у тому числі вищим коефіцієнтом випрямлення, у порівнянні із структурами, що створені лазерною обробкою.

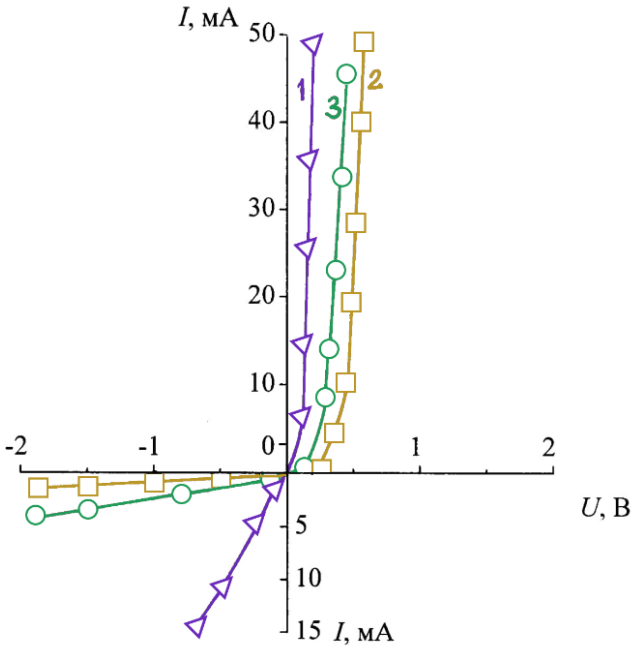


Рис. 2.15. Вольт-амперні характеристики гетероструктури CdSb–$Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$: 1 – шар CdSb легований Ga; 2 – шар CdSb легований Te, 3- шар CdSb легований In.

Вимірювались ВАХ гетероструктур CdSb − $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$, у яких шар CdSb легувався Te, In, Ga у процесі РФЕ (рис. 2.15, криві 1- 3). Як у випадку гомопереходів, так і гетеропереходів, кращі бар'єрні властивості спостерігалися у випадку легування епітаксій них шарів CdSb домішкою Te.

Проводились дослідження характеристик та параметрів фоточутливості отриманих епітаксійних структур. Відомо, що фоточутивість CdSb невелика за кімнатної температури, саме тому для її зростання необхідне охолодження елементів до азотних температур та легування відповідними домішками. Для дослідження залежності фоточутливості від температури використовували вакуумований азотний кріостат, із вікнами з CaF_2, прозорими для ІЧ-випромінювання, що відкачувався форвакуумним насосом 3НВР-5Д. Температуру заміряли диференційною термопарою мідь – константан при допомозі вольтметра Щ-1516.

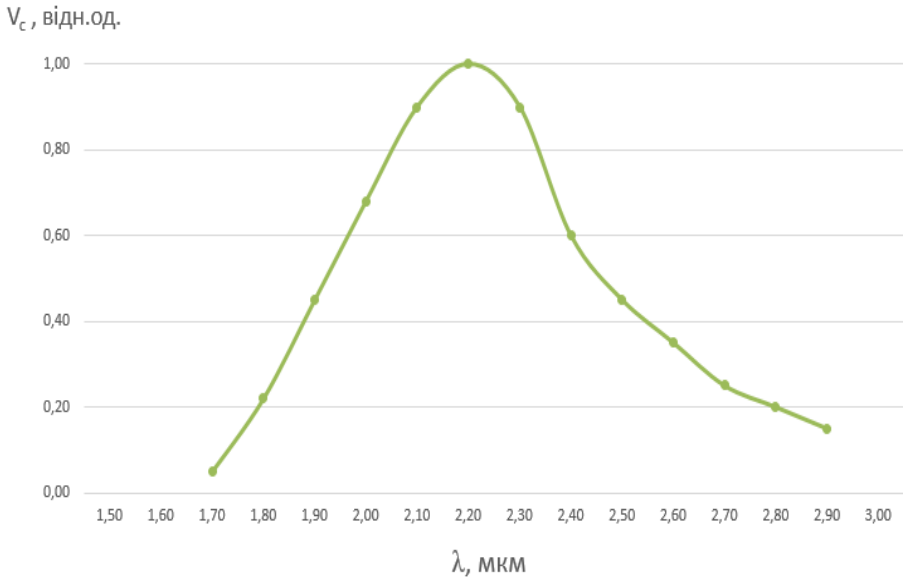


Рис. 2.16. Характеристика фоточутливості гомоструктури РФЕ: шар CdSb легований Te; підкладка кристал CdSb.

Вимірювання ФЧ проводили у фотовольтаїчному режимі генерації фото-е.р.с., за частоти модуляції випромінювання 240 Гц. Освітлювались гетероструктури зі сторони нарощеного епітаксійного шару, контакти екранувалися від випромінювання (рис.2.16). Максимум фоточутливості спектральної кривої спостерігається при λ=2.2 мкм, довгохвильова межа

відповідає краю власного поглинання CdSb, короткохвильова межа кривої обумовлена процесами рекомбінації носіїв заряду. За показами вимірювання, легування саме Te значно підвищує фоточутливість епітаксійних шарів CdSb. Домішка Te вдосконалює кристалічну гратку CdSb, сприяє зменшенню густини дислокацій, підвищує крутизну спектральних кривих поглинання і прозорість кристалів CdSb. Найбільший сигнал фото-е.р.с. від одержаних методом РФЕ гетероструктур CdSb – $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ при легуванні епітаксійного шару домішкою Te за температури 180 К помітно перевищував сигнал фото-е.р.с. в випадку легування шарів домішкою In (рис. 2.17).

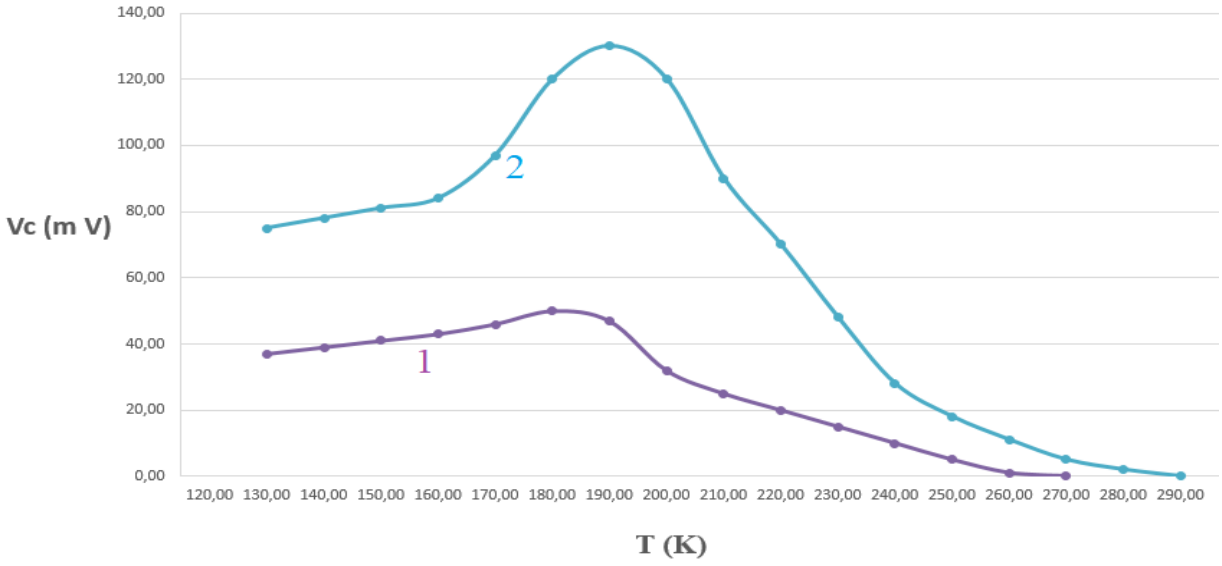


Рис. 2.17. Залежність фоточутливості епітаксійної гетероструктури CdSb – $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ від температури: 1 – шар легований In; 2 – шар легований Te.

Це пояснюється покращенням структури епітаксійного шару CdSb унаслідок введення домішки Te, у результаті чого на гетеромежі шар-кристал знижується вплив процесів рекомбінації. Додатково елементи оптимізувалися дією мілісекундного лазера «Квант-12» з λ =1,06 мкм, τ =1,5 мс. Це призвело до вдосконалення структури шарів CdSb стехіометричного складу. Проведення лазерного відпалу посприяло зменшенню густини дефектів в шарах CdSb: Te унаслідок їх релаксації під дією високих

температур у зоні лазерного впливу.

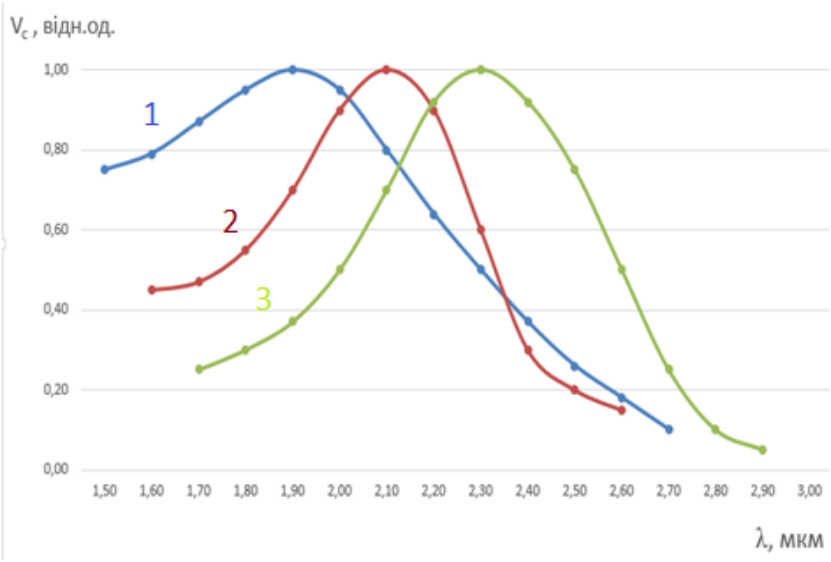


Рис. 2.18. Спектральна залежність фоточутливості епітаксійних структур: 1 – гомоперехід, шар CdSb, легований In (T=93 K); 2 – гомоперехід, шар CdSb, легований Te (T=97 K); 3 – гетероперехід шар n-CdSb – p-$Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ (T=115 K).

Вивчення спектральної фоточутливості за низьких температур показало, що в випадку легування епітаксійного шару CdSb телуром крутизна характеристики більша, ніж в випадку легування індієм для гомопереходів та для гетероструктур (рис. 2.18). Спектральний розподіл фото-е.р.с. для гетероструктури n-CdSb – p-$Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ захоплює більш широку область, це характерно для гетеропереходів та пояснюється процесами фотогенерації носіїв у широкозонній і вузькозонній області (рис. 2.18, крива 3). Це призводить до розширення спектральних характеристик гетеропереходів на базі $Cd_xZn_{1-x}Sb$ у порівнянні із гомопереходами на CdSb.

Зауважимо, що як більш вузькозонний матеріал у цьому гетеропереході виступає кристал $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$, так як залежність від складу x відхиляється від закону Вегарда та кристал твердого розчину володіє меншою шириною забороненої зони, на відміну від окремих компонентів CdSb і ZnSb. Отримані епітаксійні p-n-переходи на базі CdSb і $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ фоточутливі у області довжин хвиль $\Delta\lambda$=1,0-3,0 мкм, при легуванні епітаксійних шарів домішкою Te отримуються кращі параметри фоточутливості. Для гетероструктури CdSb

– $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ за методикою із використанням установки абсолютно чорного тіла К-54.410, отримані основні параметри фоточутливості − виявна здатність $D_{\lambda m}$* і інтегральна вольтова чутливість $S_{\lambda m}$, що мають наступні значення: $S_{\lambda m}=5,7\cdot10^3$ В/Вт і $D_{\lambda m}*=3,4\cdot10^9$ см·Гц$^{1/2}$·Вт$^{-1}$ за температури Т=200 К. Максимальна фоточутливість гетероструктур отримується при зменшенні температури до Т=180 - 195 К . Одержані гетероструктури CdSb – $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ мають вищі параметри за однакової температури. Також у нашому випадку гетероструктури володіють більш досконалою мофологією і структурою. Можна зробити висновок, що за допомогою методу РФЕ із використанням ростового контейнера даної конструкції одержані гетероепітаксійні структури, що є перспективними для виготовлення на їх базі фоточутливих елементів ІЧ-техніки.

Висновки

1. Методом рідинно-фазної епітаксії отримано гомоструктури на CdSb та гетероструктури CdSb–$Cd_{1-x}Zn_xSb$ (x = 0,1 ÷ 0,25), у яких епітаксійний шар CdSb легований домішкою Te чи домішкою In, Ga, при нарощуванні на кристали CdSb, одержані методом Чохральського, із досконалою структурою за даними рентгенівської топографії.

2. Методом РЕМ та АСМ визначено морфологію поверхні шарів CdSb у залежності від технологічних умов епітаксії та товщину шарів, що складала h = 15 – 29 мкм. Мікроструктура епітаксійних шарів CdSb являє собою відносно крупні кристаліти, які в свою чергу складаються з більш дрібних наномасштабних елеменітів.

3. Дослідженням методом електронно-зондового мікроаналізу було визначено відповідність хімічного складу епітаксійних шарів стехіометричному складу стабільної сполуки CdSb, метастабільних сполук (Cd_3Sb_2 та Cd_4Sb_3) не було виявлено, проте встановлено наявність на поверхні залишків металу розчинника Bi.

4. Встановлено, що суттєве покращення випрямних властивостей і фото чутливості епітаксійних гомоструктур досягається при легуванні шарів CdSb домішкою Te, у порівнянні з In або Ga.

5. Найбільший сигнал фоточутливості (до 130 мВ) від гетероструктур CdSb − $Cd_{0,75}Zn_{0,25}Sb$ отримано при легуванні епітаксійного шару домішкою Te, причому за температури 195 К він помітно перевищував сигнал фотовідгуку в випадку легування шарів домішкою In.

Список використаної літератури

1. Boulet P. Structural investigation of the $Zn_{1-x}Cd_xSb$ solid solution by density-functional theory approach / P. Boulet, M. Record // Solid State Sciences. – 2010. – V.12. – P. 26-32.

2. Семізоров О. Ф. Властивості тонких перекристалізованих шарів CdSb, сформованих під дією імпульсного лазерного випромінювання // Науковий вісник Чернівецького університету. –2008. –В. 420. –Фізика. Електроніка. – С. – 95-97.

3. Будзуляк І. М. Структурні перетворення в бінарних напівпровідниках в полі дії лазерного випромінювання // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – том. 9, №1. –С.51-57.

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. Лякишева Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Под. общ. ред. Н. П. Лякишева. В 3 т.: Т. 1 – М.: "Машиностроение". –1996. – 992 с.

6. Антоненко С. В. Технология тонких пленок: уч. пос. / С. В. Антоненко. - М.: МИФИ, 2008. – 104 с.

7. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури: навч. посібник. / Д. М. Заячук – Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2009. – 580 с.

8. Джафаров Т. Д. Дефекты и дифузия в эпитаксиальных структурах / Т. Д. Джафаров. – Л.: Наука, 1978. – 208 с.

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

10. Харанжевский Е. В. Физика лазеров, лазерные технологии и методы математического моделирования лазерного воздействия на вещество / Подобщ.ред. П. К. Галенко. – Ижевск: "Удмуртский университет", 2011. – 187 с.

11. Наумченко А. С. Лучевые и плазменные методы формирования наноструктур интегральной электроники: метод. указ. / А. С. Наумченко, А. М. Светличный, Е. Ю. Гусев, А. С. Коломийцев. – М.: МИЭТ, 2011. – 77 с.

12. Людчик О. Р. Изучение действия лазерного излучения на полупроводниковые структуры в спецпрактикуме по лазерной обработке материалов / О. Р. Людчик [и др.] // Приборостроение-2016: материалы 9-й международной научно-технической конференции, / Белорусский национальный технический университет; – Минск: 2016. – С. 428-429.

13. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

14. Номан М. А. А. Методы исследования полупроводниковых гетероструктур: учеб. пособие / М. А. А. Номан, К. С. Хорьков, П. Ю. Шамин. – Владимир: ВлГУ. 2014. – 80 с.

15. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологий: уч. пос. / В. В. Старостин. // 3-е изд. (эл.). – М.: Лаборатория знаний, 2012. – 431 с.

16. Анищик В. М. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик [и др] // [под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко]. – Минск: Центр БГУ, 2008. – 375 с.

17. Осадчук В. С. Фізична наноелектроніка: навч. посібник / В. С. Осадчук, О. В. Осадчук. – Вінниця: ВНТУ, 2015. – 146 с.

18. Солнцев Ю. П. Нанотехнологии и специальные материалы / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин, С. А. Вологжанина, А. П. Перкова – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – 336 с.

19. Смирнов А. Н. Физисеские основы нанотехнологий: учеб. Пособие [Электронный ресурс]: / А. Н. Смирнов, Н. В. Абабков – Кемерово: КузГТУ, 2012. – 123 с.

20. Цао Гочжун, Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Пер. с англ. 2-го издания А. И. Ефимова, С. И. Каргов; науч. ред. русс. изд. В. Б. Зайцев. – М.: Научный мир, 2012. – 520 с.

21. Павлов С. М. Основи мікроелектроніки: навч. пос. / С. М. Павлов. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 224 с.

22. Прищепа М. М. Мікроелектроніка / М. М. Прищепа, В. П. Погребняк // За ред. М. М. Пришепи. В 3 ч. Ч. 1. Елементи мікроелектроніки – К.: Вища школа, 2004. – 431 с.
23. Борисов О. В. Твердотільна електроніка / О. В. Борисов, Ю. І. Якименко // за заг. ред. Ю. І. Якименка. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – 484 с.
24. Дремлюженко С. Г. Системи на основе CdSb: диаграммы состояния получение и свойства сплавов. Справочник. / С. Г. Дремлюженко; [под ред. проф. И. М. Раренко]. – Черновцы: Рута, 2002. – 127 с.
25. Малютенко В. К. Новый приемник ИК-излучения на основе n-CdSb / В. К. Малютенко, В. А. Романов, И. М. Раренко // УФЖ. –1969. – Т.XIV, №9. – С. 1570-157