

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА**

**Навчально-науковий інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук  
кафедра електроніки і енергетики**

**Дослідження структури та розподілу електричних мікрополів в  
гетеропереходах  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$**

**Кваліфікаційна робота**

**Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)**

***Виконав:***

студент 4 курсу, 432 групи

**Бурченко Денис Анатолійович**

***Керівник:***

Кандидат фіз.-мат. наук,

доцент **Стребежев В. М.**

*До захисту допущено*

*на засіданні кафедри*

*протокол № \_\_\_\_\_ від \_\_\_\_\_ 2024 р.*

*Зав. кафедрою \_\_\_\_\_ проф. Майструк Е. В.*

**Чернівці – 2024**

## Зміст

<b>ВСТУП.....</b>	<b>5</b>
<b>1.Розділ1.....</b>	<b>7</b>
<b>1.1.Фізико-хімічні властивості напівпровідникових сполук <math>\text{In}_4\text{Te}_3</math> та <math>\text{In}_4\text{Se}_3</math> .</b>	<b>7</b>
<b>1.2. Отримання гетеропереходів методом рідинно-фазної епітаксії ...</b>	<b>12</b>
<b>1.3. Візуалізація та вимірювання електричних мікрополів в РЕМ.....</b>	<b>18</b>
<b>1.4. Дефекти в епітаксійних шарах та перехідних областях гетероструктур .</b>	<b>24</b>
<b>2. Розділ 2. ....</b>	<b>28</b>
<b>2.1. Отримання гетеропереходів <math>\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3</math>.....</b>	<b>28</b>
<b>2.2. Дослідження кристалічної досконалості та дефектів епітаксійних гетероструктур та лазерно-модифікованих шарів .....</b>	<b>31</b>
<b>2.3 Дослідження в растровому електронному мікроскопі.....</b>	<b>35</b>
<b>2.4. Електрофізичні та фотоелектричні властивості гетеропереходів..</b>	<b>39</b>
<b>Висновки.....</b>	<b>44</b>
<b>Список використаної літератури.....</b>	<b>45</b>

## ВСТУП

В сучасній літературі відображені дослідження на структурах  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , наприклад: створення гетероструктур, явища оптичного підсилення, унікальні термоелектричні властивості і тому подібні; все це свідчить про перспективність даних матеріалів для сучасної наноелектроніки, термоелектроніки та оптоелектроніки [3,4]. Завдяки особливій будові даних шаруватих кристалів можна отримати у надвисокому вакуумі досконалі на атомарному рівні поверхні сколу, що розширює можливості виготовлення з них приладів із нанометровими розмірами.

Також слід відокремити результат з модифікації складу перехідного шару у контактах метал- $\text{In}_4\text{Se}_3$  за рахунок фазового перетворення під лазерним опроміненням при малих потужностях [4,14]. Отримані технологічні режими даних опромінювань на контактах  $\text{Al}(\text{Au})\text{-In}_4\text{Se}_3$  можуть одержати важливе практичне застосування, що дозволить використовувати матеріали  $\text{In}_4\text{Se}_3$  для елементної бази фотоприймачів поляризованого та природнього випромінювання і оптичних фільтрів. Для цього методом лазерного опромінення  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , створювали та оптимізували структури  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe-In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{Ge-In}_4\text{Se}_3$ , одержані термохімічним способом [13,14]. Також встановили, що структури на основі  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та  $\text{In}_4\text{Se}_3$  є важливими матеріалами для ІЧ-техніки. Вони мають високе значення питомої здатності, оскільки є фоточутливі в спектральному діапазоні 1-2,5 мкм. В гетероструктурі  $\text{p-In}_4\text{Te}_3\text{-n-In}_4\text{Se}_3$  найбільший зсув фоточутливості у довгохвильову область досягнуто фотогенерацією нерівноважних носіїв у більш вузькозонному шарі  $\text{p-In}_4\text{Te}_3$  [5,6]. Щоб поліпшити фотоелектричні прилади з цих матеріалів потрібно відшукати нові технологічні методи для формування досконалої межі p-n-переходу. Та з іншого боку використання мікро- та наногетероструктур на кристалах

$\text{In}_4\text{Te}_3$  і  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , передбачає інтерес для комп'ютерного моделювання даних гетеропереходів та дослідження впливу лазерного наноструктурування на оптичні та електронні властивості.

## 1.Розділ 1

### 1.1.Фізико-хімічні властивості напівпровідникових сполук $\text{In}_4\text{Te}_3$ та $\text{In}_4\text{Se}_3$

Сполуки  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та  $\text{In}_4\text{Se}_3$  посідають важливе місце посеред анізотропних структур завдяки своїй складній будові кристалу. Вони відносяться до групи шаруватих матеріалів з наближеними параметрами ґратки та утворюються у ромбічній сингонії  $\text{Pnmm}$  ( $D_{2h}^{12}$ ) [3]. В елементарній комірці сполуки вміщується 28 атомів, які утворюють складкову структуру з нескінченних шарів молекул із слабким молекулярним зв'язком. Структура даних молекул схожа з звичайними молекулярними кристалами (рис 1.1). Між шарами кристалів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та  $\text{In}_4\text{Se}_3$  утворюються канали, в яких повздовж напрямку  $[001]$  розташовуються ланцюги іонів  $\text{In}^+$  які знаходяться на відстані  $d_{\text{In-In}} = c$  один від одного [3-6].

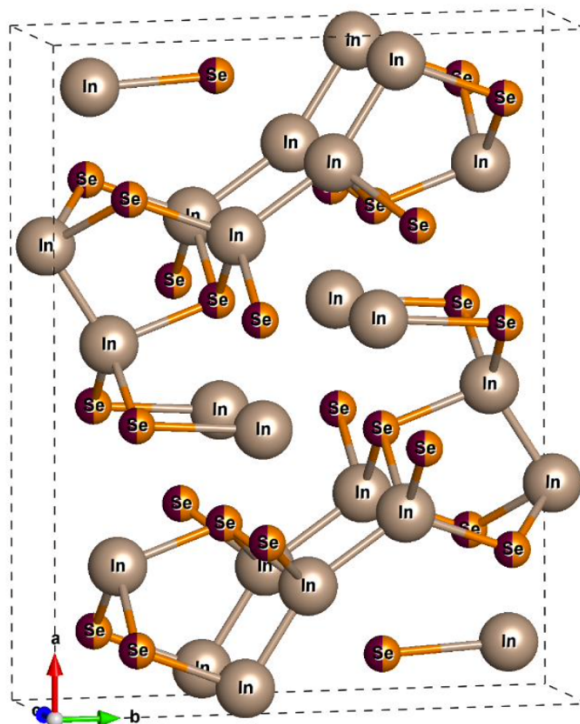


Рис. 1.1. Елементарна комірка кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (аналогічну будову має комірка  $\text{In}_4\text{Te}_3$ ) [3].

На рис.1.2. і 1.3. зображені зонні структури для кристалів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . На них можна побачити що зонні спектри цих структур є дуже подібні. У валентній зоні  $E_v$  та зоні провідності  $E_c$  співпадають точки локалізації екстремумів. Ширина забороненої зони для кристалу  $\text{In}_4\text{Te}_3$  складає  $E_g=0.45$  еВ, а для  $\text{In}_4\text{Se}_3$   $E_g=0.65$  еВ [3-6,13-14]. В таблиці 1.1 наведено параметри ґратки для кристалів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  і  $\text{In}_4\text{Se}_3$  [3].

	$\text{In}_4\text{Se}_3$	$\text{In}_4\text{Te}_3$
$a, \text{Å}$	15.296(1)	15.619(1)
$b, \text{Å}$	12.308(1)	12.749(1)
$c, \text{Å}$	4.0806(5)	4.4348(3)

Таблиця 1.1. Параметри ґратки для кристалів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  і  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

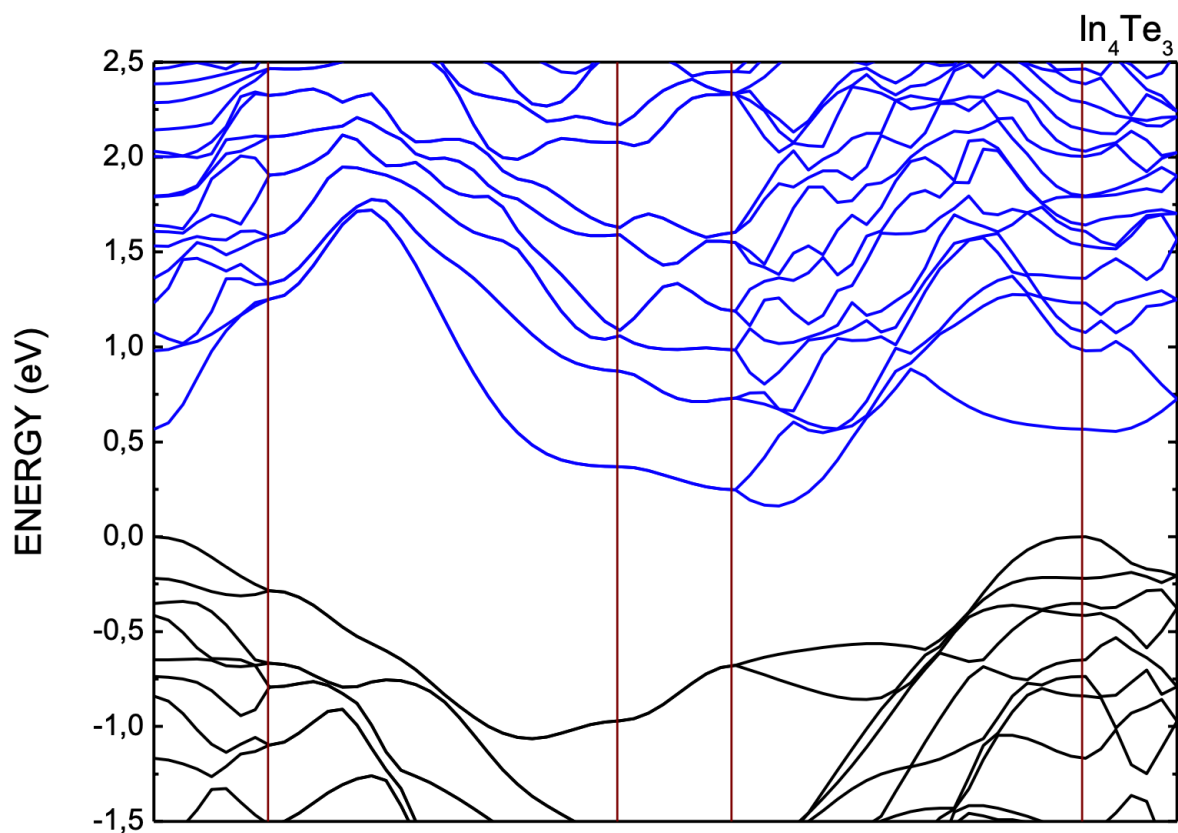


Рис.1.2. Зонна структура кристалу  $\text{In}_4\text{Te}_3$ [3].

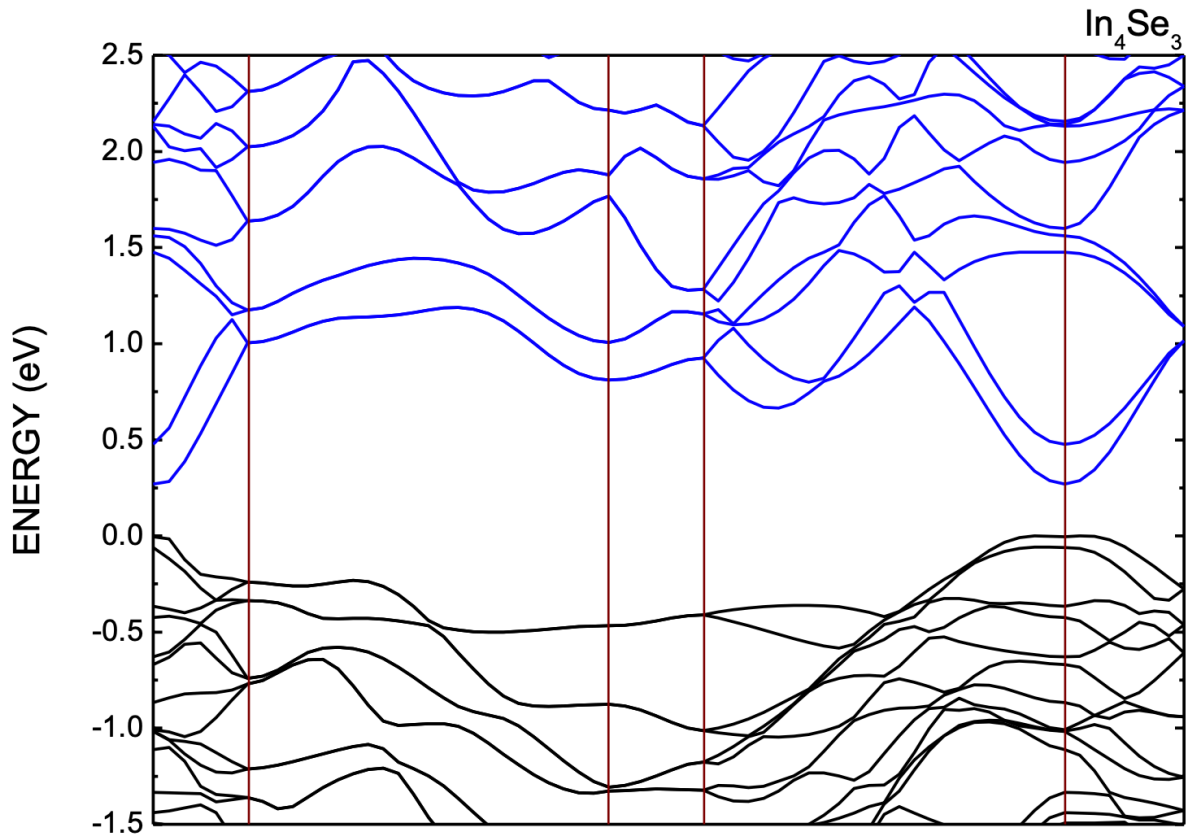


Рис.1.3. Зонна структура кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$ [3].

Щоб утворити гетероструктуру типу  $(\text{In}_4\text{Te}_3)_m/(\text{In}_4\text{Se}_3)_m$  потрібно виконати наступні умови: у матеріалів має бути різний тип провідності, а також подібна зонна структура та сумісність кристалічних ґраток. Кристал  $\text{In}_4\text{Se}_3$  є більш широкозонним ( $E_g=0.65$  eV) порівняно зі сполукою  $\text{In}_4\text{Te}_3$  ( $E_g=0.45$  eV), тому характеризується більшою фоточутливістю, що експериментально підтверджується [4-6,13-14].

На рис.1.4 і рис.1.5 зображені типи різних гетероструктур  $(\text{In}_4\text{Te}_3)_m/(\text{In}_4\text{Se}_3)_m$ , проаналізовані в роботах [3,4]. Утворення гетероструктури проводилося так, щоб атоми Se замінювались атомами Te в одному із шарів, зберігаючи періодичність структури. Щоб одержати стабільну атомну конфігурацію обидві системи було геометрично оптимізовано. Змінено параметри ґратки та понижено симетрію для обох гетероструктур  $(\text{In}_4\text{Te}_3)_1/(\text{In}_4\text{Se}_3)_1$  та  $(\text{In}_4\text{Te}_3)_2/(\text{In}_4\text{Se}_3)_2$ .

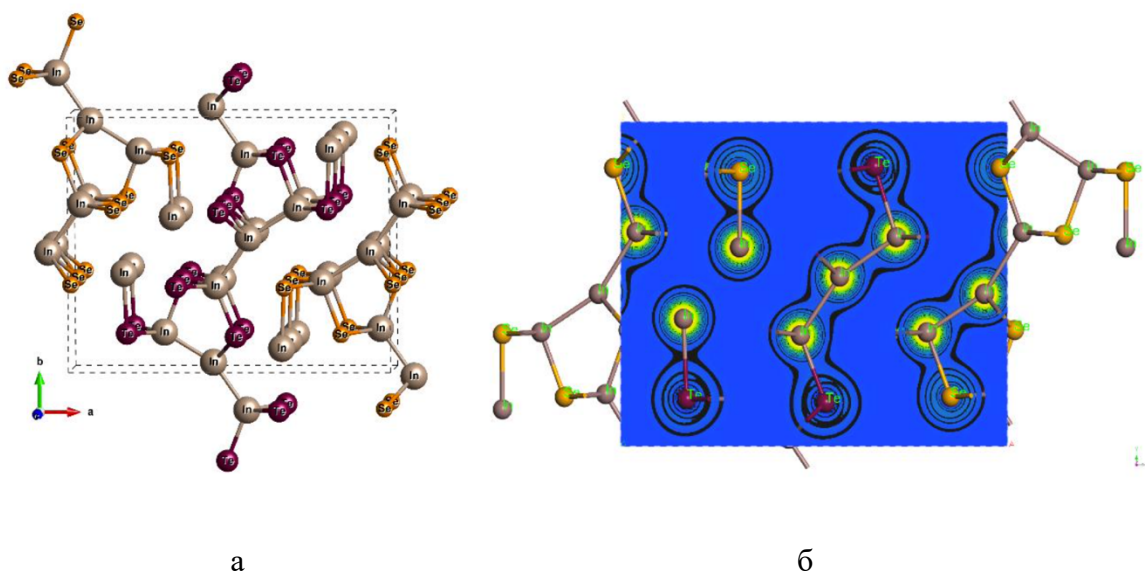


Рис.1.4. Елементарна комірка (а) та просторовий розподіл густини валентних електронів (б) для гетероструктури  $(\text{In}_4\text{Te}_3)_1/(\text{In}_4\text{Se}_3)_1$  [3].

Гетероструктура  $(\text{In}_4\text{Te}_3)_1/(\text{In}_4\text{Se}_3)_1$  характеризується просторовою групою  $C_{2v}^7$ , елементарна комірка якої має наступні параметри  $a = 15.8628 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.5499 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.1430 \text{ \AA}$ , а складніша гетероструктура  $(\text{In}_4\text{Te}_3)_2/(\text{In}_4\text{Se}_3)_2$  описується просторовою групою  $C_{2h}^1$  та має параметри ґратки  $a = 30.5920 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.3080 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.08100 \text{ \AA}$  [3-6,13-14].

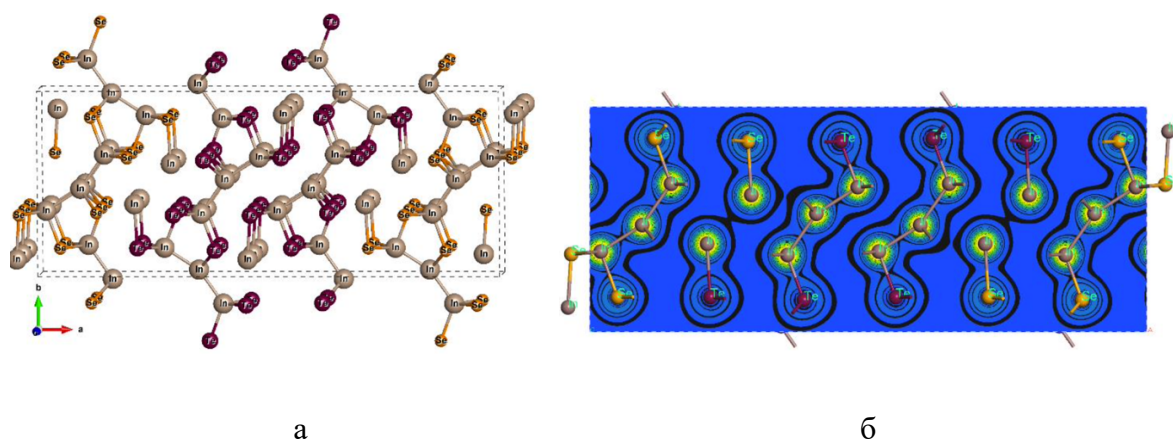


Рис.1.5. Елементарна комірка (а) та просторовий розподіл густини валентних електронів (б) для гетероструктури  $(\text{In}_4\text{Te}_3)_2/(\text{In}_4\text{Se}_3)_2$  [3].

В статі [7] провели лазерну корекцію спектральних характеристик фоточутливості для гомоепітаксійних гетеропереходів  $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$  та розробили фоточутливі елементи на їх основі. Методом електронно-растрової мікроскопії дослідили морфологію поверхні епітаксійних шарів. Для фоточутливих елементів на основі  $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}\text{Te}_{3x}$  була виміряна температурна залежність, та при їх охолодженні досліджена стабільність спектральних характеристик і механічна міцність. Доведено, що при оптимальних робочих температурах сигнал фотовідгуку епітаксійних структур у фоточутливих елементах значно підвищується після лазерної обробки.

На рис.1.6 зображено дисперсійні залежності коефіцієнту поглинання для кристалів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  (б) та  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (а).

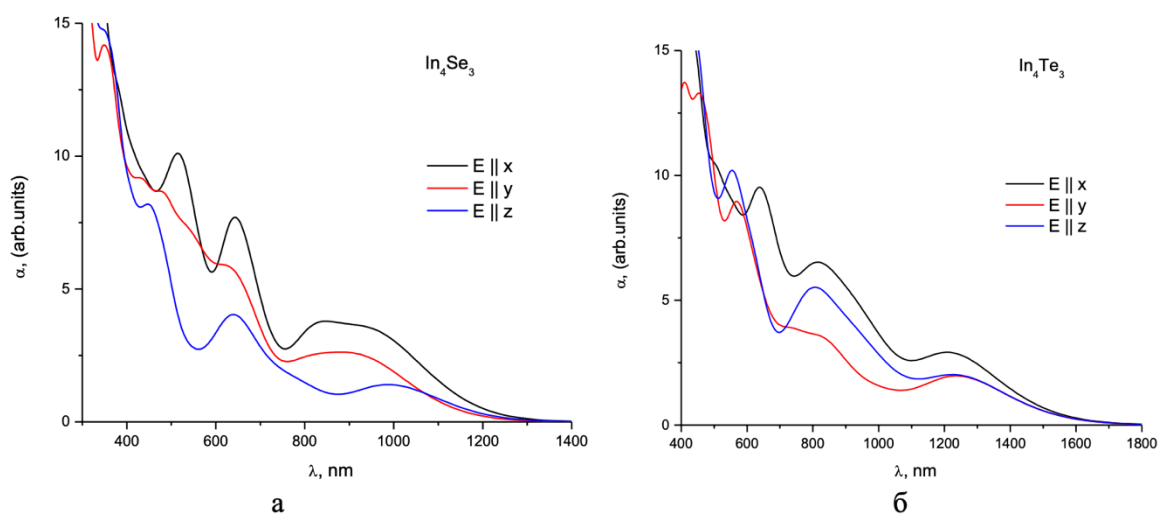


Рис. 1.6. Залежність коефіцієнту поглинання від довжини хвилі для гетероструктур  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та  $\text{In}_4\text{Te}_3$  [6].

Проаналізувавши дисперсійну залежність коефіцієнта поглинання, можна побачити, що від поляризації світла суттєво залежить оптичний відклик. Через те що дані структури мають анізотропну кристалічну будову, коефіцієнт поглинання для них на своїх спектрах виявляє анізотропію.

Відмінно від поляризації світла  $E||y$  та  $E||z$  для поляризації  $E||x$  для кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$  спектр поглинання має в області довжин хвиль 500-700 нм виділені піки та в області 800-1200 нм широкий пік, а для  $\text{In}_4\text{Te}_3$  широкий пік зміщений у область 1100-1600 нм. Отже при утворенні гетероструктури з'являються додаткові піки в області  $\lambda = 800-1300$  нм при  $E||x$  та розширюється спектральна область [4].

## 1.2. Отримання гетеропереходів методом рідинно-фазної епітаксії

Епітаксія – це процес, при якому на кристалічну підкладку нарощують шари речовини, кристалографічна орієнтація яких повторює орієнтацію кристала підкладки. Завдяки епітаксії можна отримати тонкі епітаксійні шари ( 1 нм - 10 мкм ). Розрізняють гомоепітаксію, коли нарощуваний шар та підкладка однакові за хімічним складом, або мають лише різний домішковий склад, та гетероепітаксію, коли нарощуваний шар та підкладка мають різні кристалічні структури та хімічний склад [1,7-9].

Важливим застосуванням епітаксії в напівпровідникових інтегральних мікросхемах є процес утворення прихованого шару. Цей шар дає змогу збільшити швидкодію всієї мікросхеми та біполярних транзисторів. Також можна безперервно в процесі вирощування змінювати ступінь легування епішару, через що по товщині шару поступово змінюється рівень легування. Для виробництва напівпровідникових сонячних батарей використовують цей метод.

Зважаючи в якому агрегатному стані речовина, з якої будуть формувати епішар, розрізняють такі технології епітаксії : твердофазна, рідинно-фазна, газофазна, парофазна та молекулярно-променева епітаксія [9].

Метод рідинно-фазної епітаксії (РФЕ) базується на рівновазі фаз між твердим і рідким станами, що характеризуються діаграмою станів –

відношення температури плавлення та кристалізації системи в залежності від складу [7-8].

На рис.1.7 зображено типову  $T_x$  діаграму стану довільної системи А-В, в якій при конгруентному плавленні утворюється сполука АВ [1]. Горизонтальні ділянки – це лінії солідусу, нижче яких система перебуває у твердому стані ; верхня крива – лінія ліквідусу, вище якої система перебуває у рідкому стані (Р).

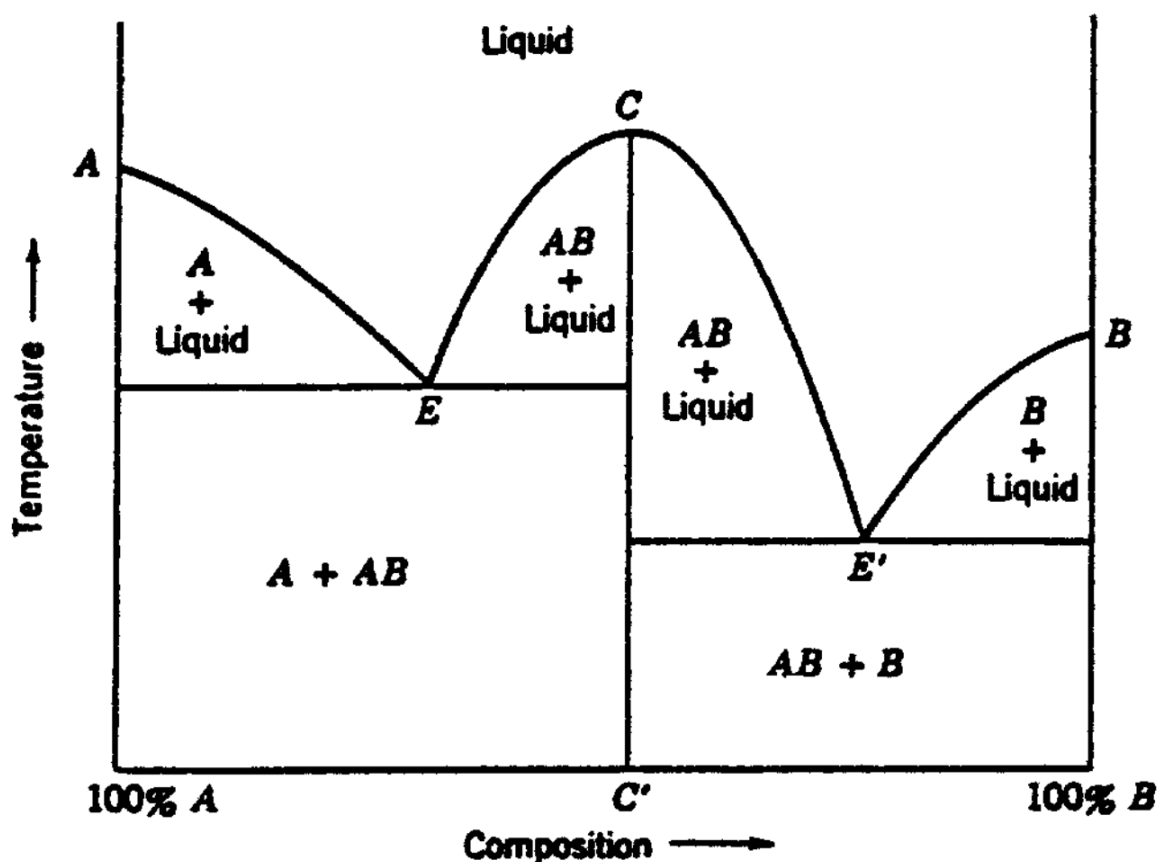


Рис. 1.7. Діаграма стану подвійної системи А-В з конгруентним плавленням сполуки АВ [9].

Згідно до фазової діаграми при охолодженні розчину-розплаву в інтервалі температур  $T_1$ - $T_2$  концентрація компонента В зменшується від  $x_1$  до  $x_2$  [8]. При цьому на підкладці осаджується епітаксійний шар, товщина якого  $h$  визначається рівнянням:

$$h = \frac{P_A M_{AB}}{S d A_A} \left( \frac{x_1}{1-2x_1} - \frac{x_{12}}{1-2x_2} \right), \quad (1.1)$$

де  $d$  - густина епітаксійного шару;  $P_A$  – маса розчинника А;  $S$  – площа підкладки;  $M_{AB}$  – молекулярна вага сполуки епішару;  $A_A$  – атомна вага розчинника.

Забезпечивши потрібну швидкість охолодження на підкладці розпочнеться еітаксійний ріст плівки, її товщина буде визначатись площею підкладки, температурним інтервалом охолодження та об'ємом розплаву [7-8].

При аналізі легування епітаксійних шарів використовують коефіцієнт сегрегації (розподілу)  $K$ , який менше від 1:

$$K = x^S / x^L, (1.2)$$

де  $x^S$  концентрація домішки в твердій фазі;  $x^L$  – концентрація в рідкій фазі.

Підкладка відіграє важливу роль, адже її властивості під час РФЕ упадковуються епітаксійним шаром [9]. На початку кристалізації процес РФЕ визначається поверхневою реакцією осаджених атомів та фазовою рівновагою на межі розплав-підкладка. Безпосередній вплив підкладки поширюється лише на перший шар ,товщиною в декілька сталих ґратки самого матеріалу, що кристалізується. Надалі зростання продовжується на епішарі, проте властивості епітаксійної плівки характеризуються частиною параметрів підкладки. Для матеріалу підкладки існують наступні вимоги: максимальна схожість параметрів ґраток епітаксійної плівки і підкладки; їх кристалохімічна структура має бути однотипна; температура плавлення підкладки повинна перевищувати температуру плавлення матеріалу, що кристалізується; інертність підкладки до реактивів, якими обробляли пластини перед епітаксією; плівка та підкладка мають володіти близькими за значенням коефіцієнтами термічного розширення. Для отримання високоякісних епітаксійних плівок потрібно дотримуватись даних вимог [7].

Щоб кристалізувати напівпровідниковий матеріал з розчину-розплаву використовують розчинник з легкоплавких металів, наприклад: Bi, In, Ga, P, Sn. Метал-розчинник має відповідати наступним вимогам [8]:

- 1) температура плавлення менша за температуру плавлення напівпровідника;
- 2) забезпечити високу розчинність матеріалу, що кристалізується, для одержання епішару необхідної товщини при кристалізації за низьких температур;
- 3) дотримання низького тиску пари при температурі плавлення;
- 4) щоб не змінилися електрофізичні параметри при потрапленні в епішар, має дотримуватись електрична нейтральність у напівпровіднику;
- 5) можливість легування епішару необхідними домішками до потрібної концентрації при кристалізації з розчин-розплаву.

Концентрація розчинених речовин у розчинах-розплавах не перевищує декількох відсотків, тобто у РФЕ застосовують розбавлені розчини-розплави. Вони дозволяють зменшити випаровування летких компонентів з рідкої фази та знизити температуру кристалізації.

Метод РФЕ є найбільш наближеним до термічно рівноважного в порівнянні з іншими методами епітаксії, та реалізувати технологію РФЕ в рівноважних умовах неможливо. Якщо відома діаграма стану системи, яку кристалізують, то можна розрахувати час її кристалізації. Але при рівноважних умовах цей процес може бути дуже довгим. Щоб його прискорити систему відхиляють від рівноважного стану за рахунок перенасиченого розчину-розплаву. Перенасичення досягають за рахунок примусового охолодження розчину-розплаву [9]. Таким способом утворюють важелі для керування процесу та пришвидшують кристалізацію.

Чинники, що впливають на швидкість РФЕ без примусового перемішування розчину-розплаву [8]:

- 1) осадження на поверхню шару, що росте, речовини;
- 2) речовина яка кристалізується, переноситься конвенцією до межі дифузійного шару з розчину-розплаву;
- 3) дифузія розчинника в оберненому напрямку від межі розподілу через дифузійний шар та дифузія через цей шар розчиненої речовини.

Дані процеси розвиваються в часі і переважно найповільніший із них визначає швидкість росту епішару.

У методі РФЕ ріст епітаксійних шарів при лінійній швидкості не перевищує  $10^{-2}$  см/год [15].

Технології РФЕ за апаратурним оформленням поділяють на: 1) відкриту – проводиться у відновлювальному середовищі або струмі інертного газу; 2) закриту – процес проводиться у відпаяній ампулі [9].

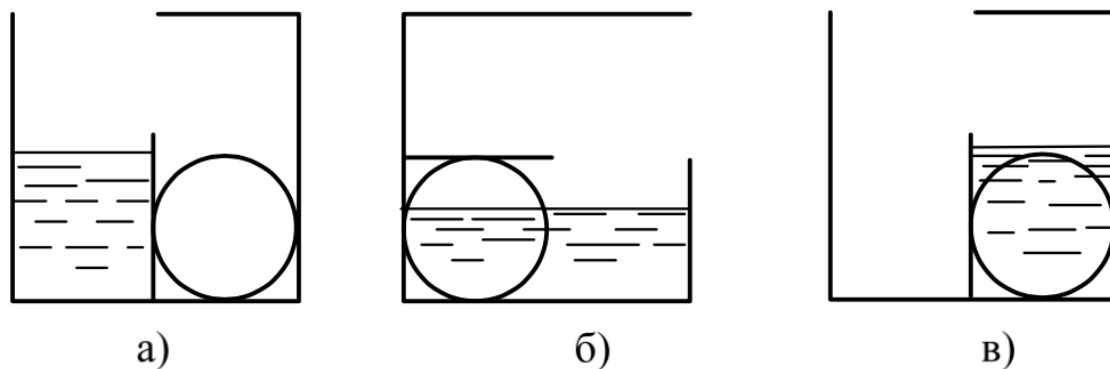


Рис.1.8. Касета, що обертається: а) – початкове положення; б) – переливання розчину; в) – робоче положення [9].

Майже у всіх пристосуваннях для РФЕ використовується пристрій в якому розчин заливається та видаляється з підкладок поворотом касети (рис.1.8). Спочатку розчин та підкладка розділені в касеті перегородкою (рис.1.8, а). При досягненні температури вирощування, касету повертають і розчин потрапляє на підкладку (рис.1.8, б,в). Після цього зменшують потужність нагрівання печі, регулюючи швидкість охолодження. При

повільному охолодженні розпочинається ріст епішару. Його товщина регулюється зміною діапазону температури і швидкістю охолодження розплаву. Розчин контактує з підкладкою допоки не зміниться температура в заданому діапазоні, після цього розплав зливають з підкладки повернувши касету у вихідне положення (рис.1.8, а). Якщо на поверхні епішару прилипли залишки розплаву, то його видаляють травленням або обтиранням [9].

Даний метод дає можливість нарощувати шари n- і p- типу провідності. Для цього користуються двома різновидами цього методу: перекомпенсацією у розплаві та левуванням з парової фази. У першому методі при досягненні n-шару товщини 15-20 мкм, для перекомпенсації вмісту донорної домішки, у розплав який ще контактує з підкладкою додають акцепторну домішку [7-9]. В іншому методі підбирають достатньо тонкий шар розплаву та легують, не перериваючи нарощення, напуском пари сірчистого водню або цинку в робочу камеру. Ці методи отримали назву нарощування p-n-переходу «на місці», тобто підкладка не переміщується. Їх перевага в тому, що p-n-перехід зростає досконалим і не потребує проміжного очищення, адже межа переходу не взаємодіє з атмосферою, оскільки сам процес проводиться у вакуумі.

У деяких випадках використовують нерухому касету з розплавом в якій потім занурюють підкладки, закріплені на тримачах, та через необхідний час виймаються [7-9]. Також використовують пенальні касети, в яких є декілька комірок для розплаву, під якими переміщують підкладку (рис.1.9).

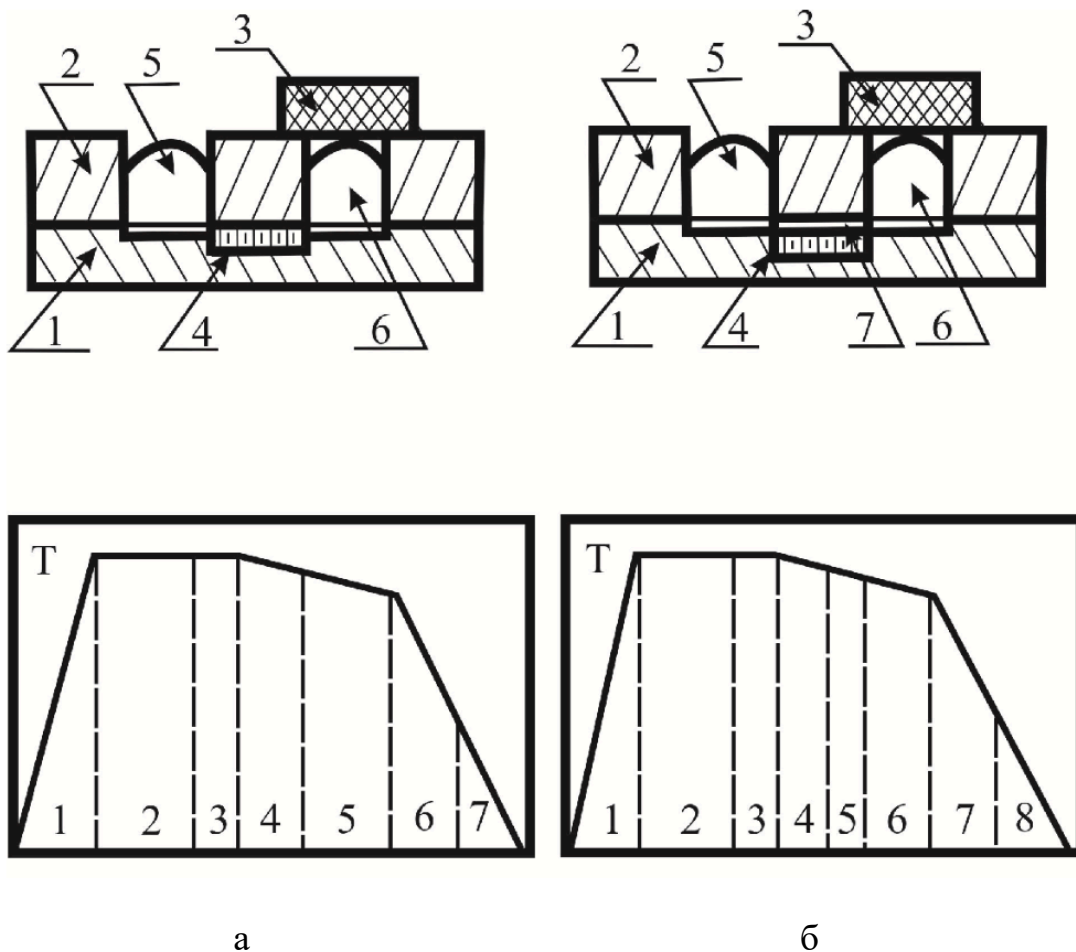


Рис. 1.9. Контейнер пенального типу: 1 – корпус контейнера; 2 – рухома частина контейнера; 3 – кришка; 4 – підкладка; 5, 6 – комірки для розчинів-розплавів; 7 – щілина для обмеження розплав [7].

На рисунку зображено касети пенального типу для вирощування структур з необмеженим (рис.1.9,а) та обмеженим (рис.1.9,б) об'ємом розчину-розплаву і відповідно температурно-часовий графік зростання плівки [7].

### 1.3. Візуалізація та вимірювання електричних мікрополів в РЕМ

Дослідження наноматеріалів не можливо уявити без використання електронної мікроскопії, адже вона наразі вважається найважливішим методом [10-12]. Роздільна здатність сучасних електронних мікроскопів сягає 1-10 нм, а найновіші прилади можуть давати роздільну здатність -0,2 нм. Даним методом можна дослідити морфологію наноматеріалів, з точністю встановити їх важливі параметри та вивчити дефекти кристалічної

решітки. В теперішній час користуються такими конструкціями електронних мікроскопів: растровими, просвічуючими, зондовими, відбивними та емісійними. Частіше для досліджень наноматеріалу використовують метод растрової електронної мікроскопії [2,10-12].

Растрова (скануюча) електронна мікроскопія (РЕМ) дає змогу дослідити поверхню та явища в неорганічних та органічних сполуках на мікронному і субмікронному рівнях. У даному методі поверхню зразка опромінюють сфокусованим електронним пучком (зондом), діаметр якого 1,5-5 нм, що розгортається по поверхні зразка у растр [10].

Растр – це система паралельних ліній, по яких, завдяки системі сканування, рухається електронний зонд та сканує поверхню зразка.

Коли з поверхнею досліджуваного матеріалу взаємодіє електронний пучок утворюються сигнали різних типів (рис.1.10).

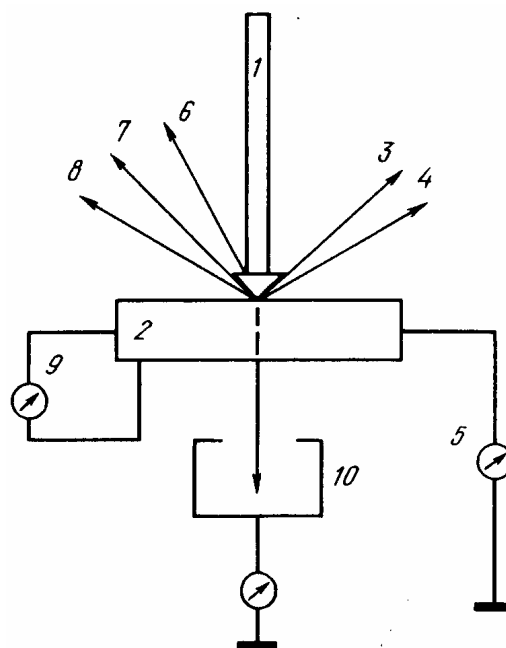


Рис. 1.10. Типи випромінювання [1]: 1 – електронний пучок, 2 – досліджуваний матеріал, 3 – відбиті електрони, 4 – вторинні електрони, 5 – струм від поглинутих електронів, 6 – катодолумінесценція, 7 – рентгенівське випромінювання, 8 – оже-електрони, 9 – наведений струм, 10 – електрони, які пройшли крізь зразок.

При дослідженні характеристики зразка використовують дані сигнали.

Для утворення зображення зразка в РЕМ (Рис. 1.11.) використовують відбиті і вторинні електрони. Сигнали які вони утворюють реєструються та підсилюються приладами, після чого застосовуються для модуляції картини на електронно променевої трубки. Її розгортання синхронізоване з переміщенням електронного пучка, що дає можливість співставити точки на поверхні зразку з точками на екрані трубки. Інтенсивність сигналу точок на досліджуваному матеріалі регулює яскравість відповідних точок на зображенні. Роздільна здатність отриманої картини не є високою, та характеризується насиченим чорно-білим контрастом. Даний режим є корисним для дослідження структур на металографічному шліфі [1-2].

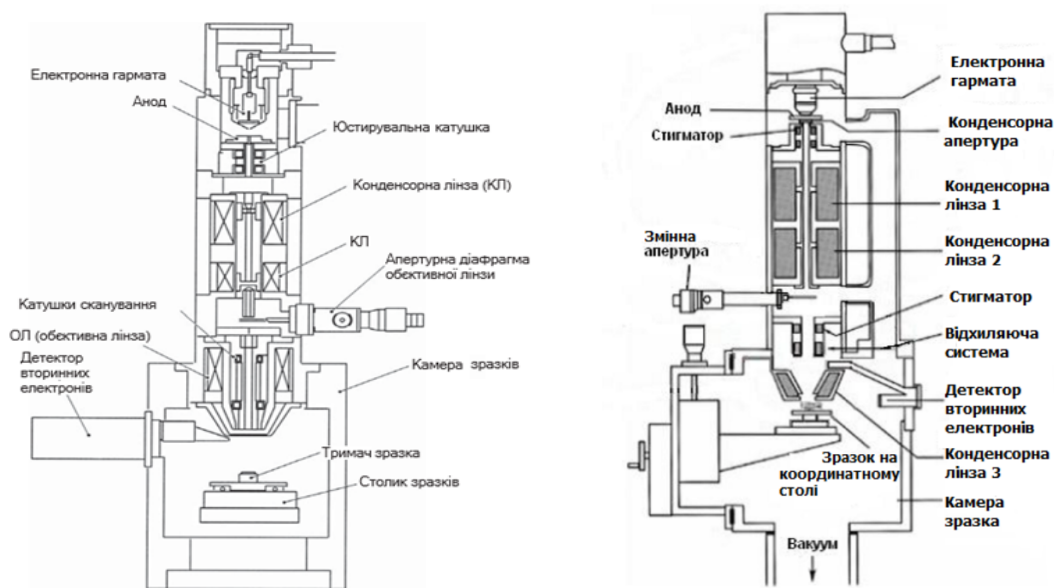


Рис. 1.11. Будова колони скануючого електронного мікроскопа [1-2].

Дослідження мікрорельєфа не єдина здатність РЕМ, нею також можна визначити певні аналітичні залежності, а саме розподіл за зразком окремих елементів, локальний хімічний склад, побудувати схему розподілу розмірів та розорієнтацію в об'ємі зерен полікристалічного матеріалу. Метод РЕМ є незамінним для вивчення складної просторової структури, шорсткуватої поверхні, біооб'єктів тощо, через можливість отримання картинок

матеріалу з великою глибиною різкості. Також зразки для дослідження в РЕМ не потребують відповідної підготовки [10-12].

Напруга яка подається на анод рівна 5–50 кВ. Електронний пучок, який випускає електронна гармата (рис.1.12) пришвидшується системою з лінз, діафрагм, стигматорів, та утворює електронний промінь, який на поверхні зразка формує малу освітлену «пляму». Від характеристики поверхні (атомний склад, шорсткість, електричний потенціал ділянки, що освітлюється ) залежить кількість, утворених під час процесу, відбитих та вторинних електронів.

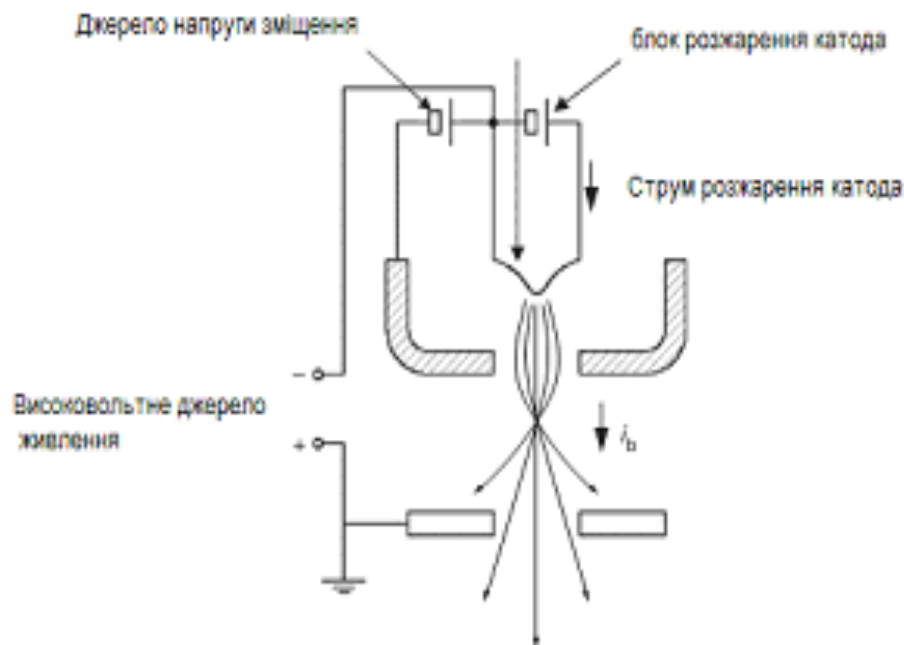


Рис. 1.12. Схематичний зображення будови термоелектронної гармати [11].

Синхронність сканування електронного пучка, по поверхні досліджуваного зразка, з електронно-променевою трубкою забезпечують відхиленням з'єднаних з генератором котушок. Рентгенівське випромінювання, вторинні та відбиті електрони потрапляючи на детектори створюють сигнали, які формують яскравість зображення. Якщо інтенсивність даних електронів проаналізувати та виміряти, то можна на

екрані одержати збільшену картину певної ділянки зразка та перетворити її у фотографічне зображення. Змінюючи, відповідним пристроєм, співвідношення амплітуд сканування електронного пучка по зразку та променя по екрану можна керувати збільшенням [10].

В об'єктах, що досліджуються, завдяки РЕМ можливо розрізнити ділянки з розмірами 3-10 нм.

Характерним для даного методу є велика глибина різкості, яка дає змогу вивчити приповерхневі структури та поверхні масивних тіл, поверхню розлому, глибоко протравлені зразки та фрактальні структури.

За допомогою РЕМ можна візуально спостерігати в режимі потенціального контрасту розподіл енергії вторинних електронів від ділянок зразка з різними потенціалами. Для кількісних оцінок проводять відносні виміри локальних потенціалів на поверхні зразка, реєструючи енергетичні зсуви вторинних електронів [10-12]. При використанні колектора з енергоаналізатором по повній швидкості приріст потенціала між двома точками можна визначити в РЕМ за формулою:

$$\Delta U_{\min} = 2,23 N \delta^{-\frac{1}{2}} \frac{E_m}{e} \sqrt{\frac{2e\Delta f}{i_3}}, \quad (1.3)$$

де  $N$  – відношення сигнал/шум,  $E_m$  - енергія вторинних електронів,  $\Delta$  - коефіцієнт вторинної емісії електронів,  $i_3$  – струм зонда,  $\Delta f$  – смуга пропускання по частоті,  $e$  – заряд електрона.

Концентрація вільних носіїв  $n_1$  в області епітаксійного шару в потенціальному контрасті РЕМ визначається за формулою:

$$n_1 = n_0 \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right), \quad (1.4)$$

Де  $n_0$  - концентрація носіїв у підкладці,  $\varphi$  - різниця потенціалів між ділянками потенціального рельєфу.

При електронному опроміненні зразка утворюються рентгенівське випромінювання, через це у РЕМ широко використовують методи

рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) [10]. Саме тому, майже для всіх РЕМ, конструкцією спектрометра (рис.1.13) передбачено можливість їх об'єднання. Це робить можливим дослідження енергії рентгенівських квантів та спектру довжин хвиль рентгенівського випромінювання. В свою чергу це надає можливість проведення високочутливого кількісного та якісного аналізу хімічної складової поверхні зразка, також і в окремих точках. Якість поверхні матеріалу впливає на роздільну здатність РСМА, яка становить до 200-500 нм [11].

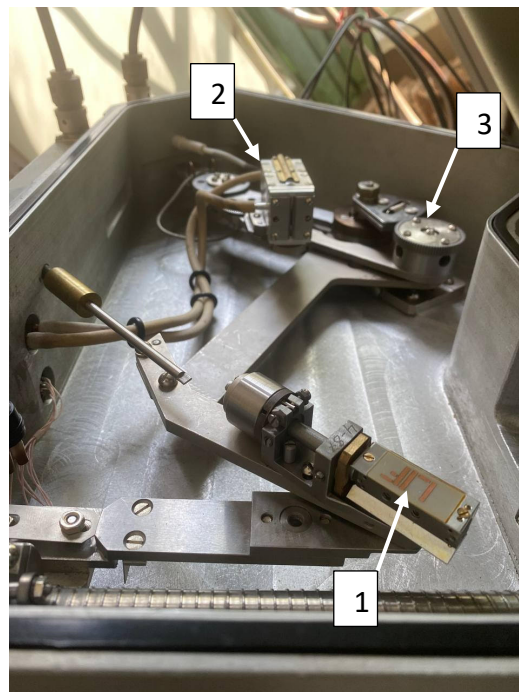


Рис.1.13. Рентгенівський спектрометр електронного мікроскопу РЕМ-100У для дослідження хімічного складу зразків: 1 - кристали-аналізatori, 2 - рентгенівський лічильник, 3 - механізм переміщення та пошуку кутів Вульфа-Брега.

Перевагою РЕМ є можливість дослідити поверхню зразка з високою якістю, за рахунок великої глибини фокусу та великої роздільної здатності, яка становить від 3 до 10 нм.

Недолік РЕМ - це спроможність вивчати лише провідні зразки. Щоб дослідити матеріал-ізолятор на нього напилюють електропровідну тонку плівку, або використовують інші можливі пристосування в РЕМ.

#### 1.4. Дефекти в епітаксійних шарах та перехідних областях гетероструктур

Структурні дефекти (дефекти пакування, дислокації та ін.) виникають під час нарощення епітаксійного шару. Їх поява залежить від умов при яких проводять технологічний процес. Методами інтерференції ІЧ-променів та металографії, завдяки рентгенівському мікроаналізу проводять контроль дефектів та геометричних і електрофізичних параметрів епішарів.

В монокристалах дефекти розташовані не рівномірно в об'ємі, а в епішарах розподіл дефектів характеризується збільшенням на межі епішар-підкладка [9].

До основних дефектів в епітаксійних гетероструктурах відносяться: дефекти пакування, механічні напруги, дислокації невідповідності та включення інших фаз. Поверхневі дефекти упаковки являються порушенням послідовності чергування площин кристалу (рис.1,14 а,б).

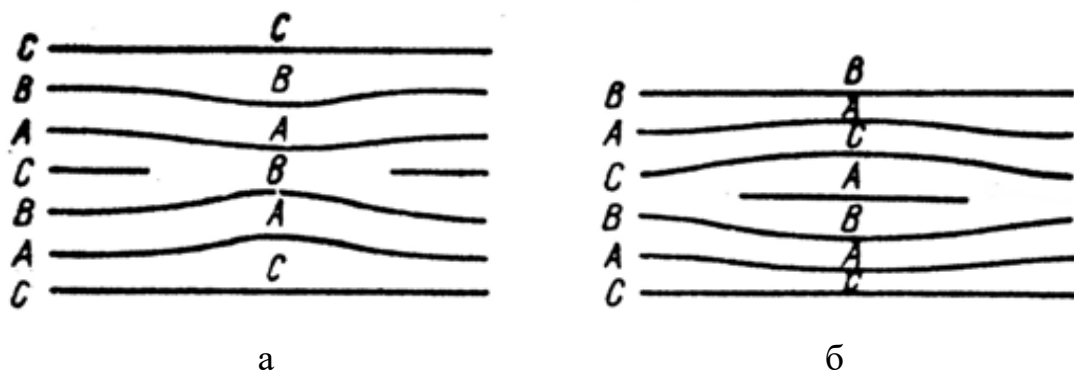


Рис.1.14. Схема внутрішнього (а) та зовнішнього дефектів пакування (б) [9].

При наявності відмінності параметрів решіток епішару і підкладки на гетеромежі виникають дислокації невідповідності (рис.1.15). Така невідповідність обумовлена або вихідною структурою матеріалів гетеропереходу, або зміною постійних ґратки при легуванні, або зміною постійних ґраток при охолодженні за рахунок різних коефіцієнтів термічного розширення [8].

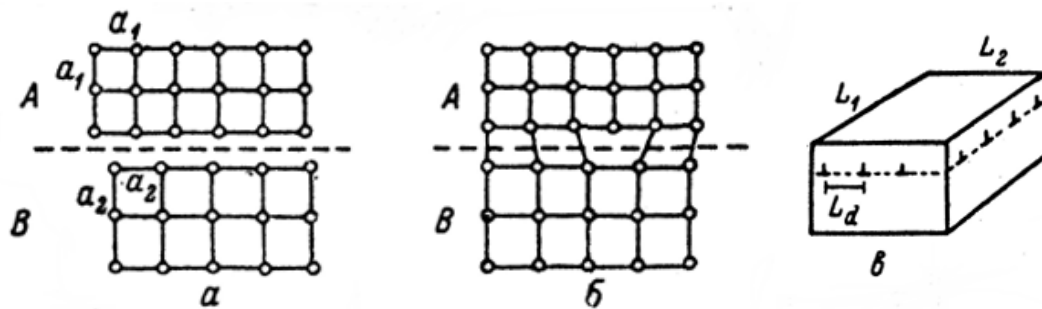


Рис.1.15. Процес утворення дислокацій невідповідності при гетероепітаксії [8].

Для гетероструктур із значною невідповідністю постійних ґратки характерно існування великої густини так званих похилих дислокацій, які проростають через увесь епітаксійний шар (рис.1.16,а). Негативний вплив дислокації невідповідності на гетеромежі полягає в тому, що обірвані зв'язки діють як акцепторні рівні, а також як центри рекомбінації нерівноважних носіїв заряду [9].

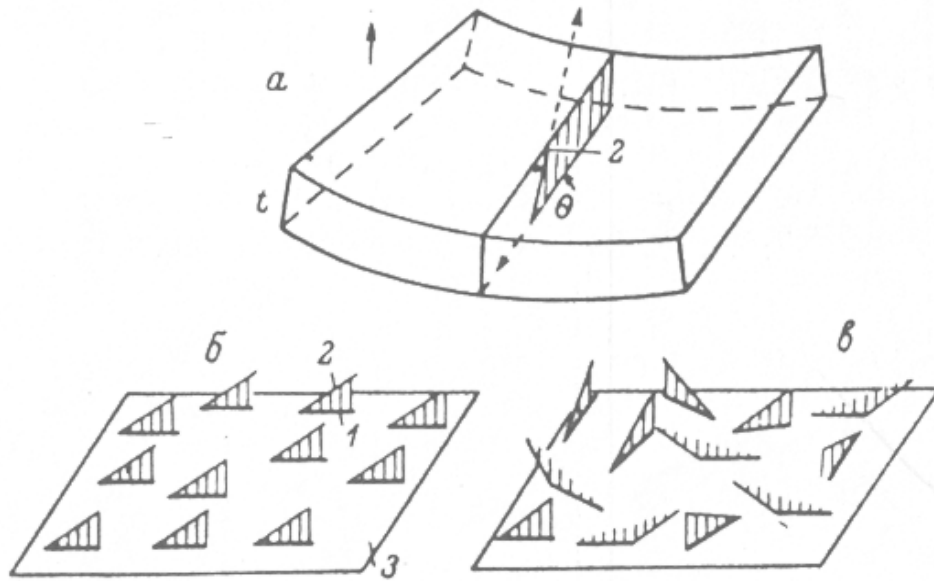


Рис.1.16. Розташування в епітаксійному шарі похилих дислокацій невідповідності (а), орієнтована система похилих дислокацій (б), хаотичні похилі дислокації (в) [9].

На (рис. 1.17.) схематично зображені різні типи дефектів в епітаксійних плівках: лінійна дислокація, яка проросла у шар епітаксії (1); дефект, що утворився на домішкових преципітатах, які розташовані на поверхні підкладки (2); домішкові преципітати, які утворились під час росту епішару (3); горбки на поверхні, які утворюються внаслідок незадовільних умов процесу або поганого вихідного стану поверхні (4); дефекти пакування, які проросли в епішар (5).

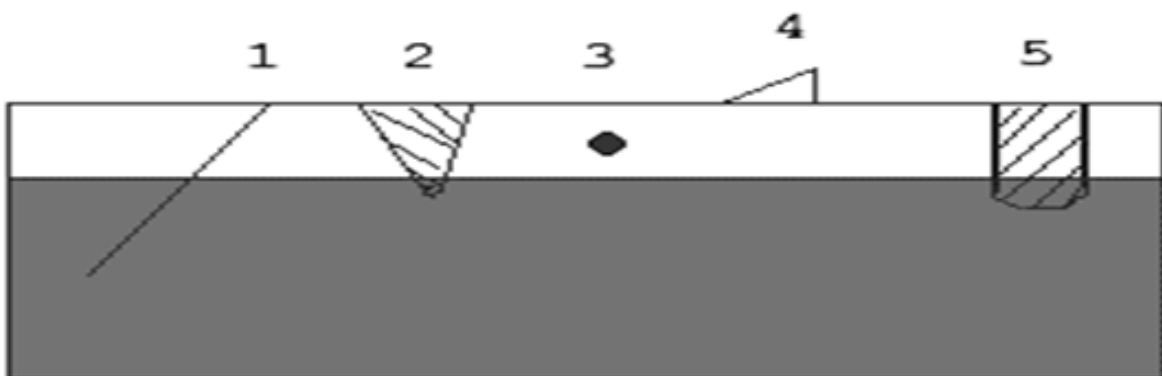


Рис. 1.17. Різновиди систем дефектів в епітаксійних шарах [8].

При нарощенні епітаксійний шар повторює морфологію підкладки, а саме тому в епітаксійний шар переростають дислокації початкового

напівпровідника. Сукупність дислокацій здебільшого в шарі більша ніж у підкладці. Адже ділянка поруч з поділом підкладка-епішар має дефекти поверхні, домішки та забруднення, які в свою чергу є джерелом дислокацій та є джерелом недосконалості в зростаючому шарі. Сукупність дислокацій збільшується в напрямлені границі розділу шару та підкладки від поверхні епішару. Щільність дислокацій на межі поділу найбільша, оскільки там спостерігаються сторонні включення. Від стану поверхні підкладки залежить утворення недосконалої перехідної області з великою густиною дислокацій. Щоб уникнути великої щільності дислокацій потрібно очистити поверхні пластин, провести хімічне травлення в рідині або газі, ретельно механічно обробити [8].

Навіть якщо поверхня підкладки ретельно очищена, утворення дислокацій всеодно може відбутися під впливом механічних та термічних напруг. Щоб позбутися утворення дислокацій проводять легування епішару двома домішками [8].

Для нарощення однорідного епішару потрібно, щоб зародилися центри кристалізації, до них приєдналися атоми, відбулося з'єднання та бічне зростання відокремлених плоских утворень в єдине. Дефект упакування виникає внаслідок висування будь-якого атома із свого шару, що призведе до подальшого зміщення всіх атомів які його оточують. Дефекти упакування утворюють плоскі фігури на поверхні епішару, які мають вигляд прямої лінії, незамкненого квадрата або трикутника, рівнобедреного чи рівностороннього квадрата або трикутника. Інколи утворюються форми зі складною комбінацією даних фігур [8]. Від кристалографічного напрямку залежить форма упакування дефектів. В епішарах, вирощених на підкладках з орієнтацією площини (100), дефекти проявляються у вигляді квадратів та їх комбінацій, на площині (110) – рівнобедрені трикутники, (111) – окремі кути та рівносторонні трикутники.

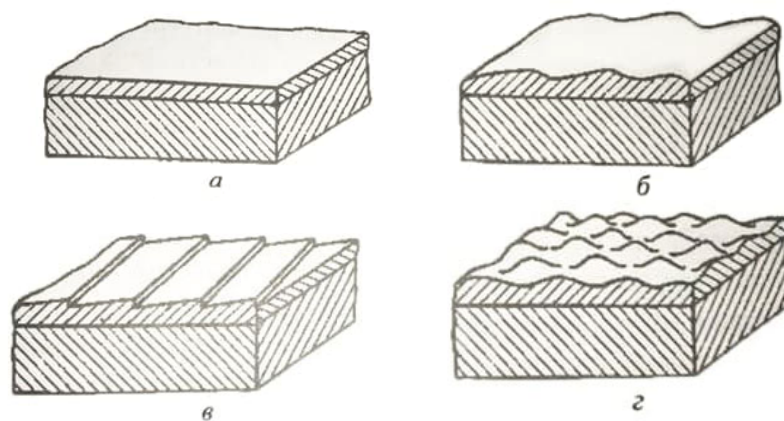


Рис. 1.18. Різноманітні морфологічні форми епітаксійних шарів: а - рівний планарний епітаксійний шар; б - хвиляста морфологія; в – періодичні сходи; г – горбиста поверхня [9].

До дефектів епітаксійних шарів відносяться також різноманітні морфологічні утворення на поверхні, які не рідко мають періодичний, регулярний порядок розташування (рис.1.18). У випадку ідеальних умов епітаксії як з точки зору технологічних режимів, так і кристалографічної відповідності матеріалів гетероструктури, отримується ідеально рівний, планарний епітаксійний шар (рис.1.18,а). При невиконанні ідеальних умов епітаксії та взаємної орієнтації площин епішару і підкладки, отримуються нерівні східчасті або хвилясті поверхні (рис.1.18,б-г) [9].

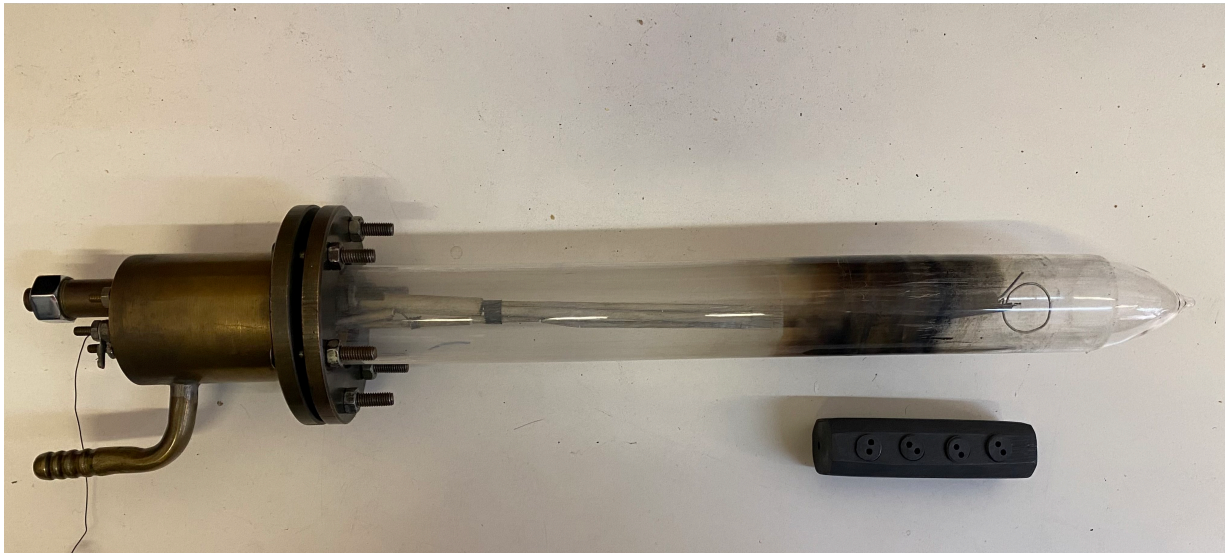
Для виготовлення приладів оптоелектроніки більш оптимальними є епітаксійні структури з рівною морфологією.

## 2. Розділ 2

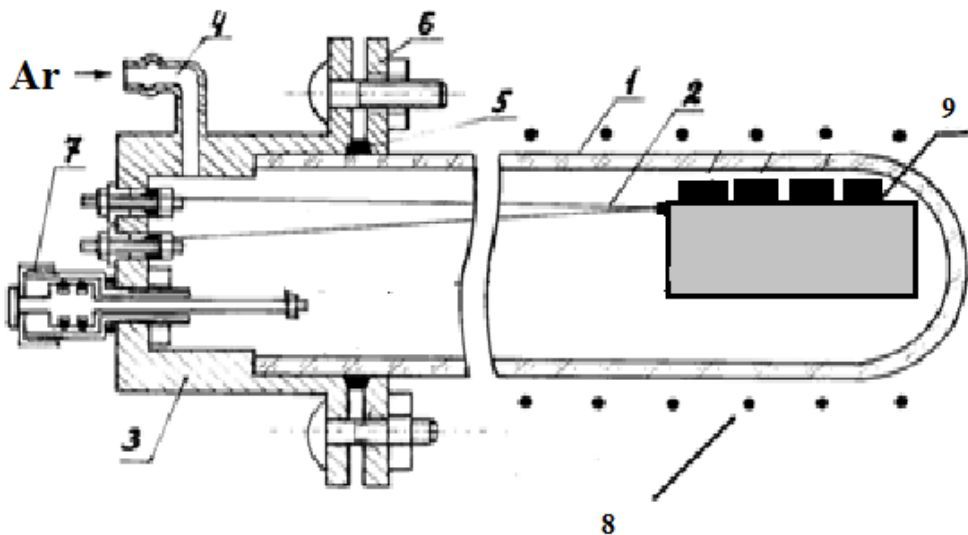
### 2.1. Отримання гетеропереходів $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$

Для отримання епітаксійних структур  $\text{In}_4\text{Te}_3$ (шар)- $\text{In}_4\text{Se}_3$ (підкладка) в даній роботі було використано технологічний метод рідинно-фазної епітаксії (метод РФЕ). Для нарощування шарів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  використовувався розчин-розплав на основі розчинника вісмуту Ві. Підкладки  $\text{In}_4\text{Se}_3$

виготовлялися методом сколювання по площині спайності (100) монокристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  n-типу, вирощених методом Чохральського. Епітаксійний процес здійснювався у кварцовій ампулі, яка відкачувалася форвакуумним насосом 2НВР-5Д до степені  $2 \cdot 10^{-2}$  Тор і заповнювалася інертним газом аргоном  $\text{Ar}$  (рис. 2.1).



а



б

Рис.2.1 Робоча камера для проведення процесу рідинно фазної епітаксії:  
а) Зовнішній вигляд; б) Схема будови камери: 1 - ампула, 2 - термопара, 3 - кришка з

латуні, 4 – патрубок для відкачки, 5- гумова прокладка, 6 - фланець для герметизації, 7 – механічний ввід, 8 – пічка, 9- графітова касета.

Епітаксійні шари  $\text{In}_4\text{Te}_3$  вирощувалися в процесі охолодження розчину-розплаву від температури епітаксії  $T_{\text{еп}} = 743 \text{ K}$  до температури декантації  $T_{\text{д}} = 720 \text{ K}$  в графітовій касеті, яка показана на рис 2.2. Касета складається з чотирьох комірок (1), в яких одночасно можна вирощувати структури на чотирьох підкладках. Кожна комірка містить трубчастий циліндр (2), в якому знаходиться розчин-розплав  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-Bi}$ . Циліндр закривається з низу графітовим диском (3), зверху на нього встановлюється підкладка  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і комірка з двох сторін затискується різьбовими пробками (4).

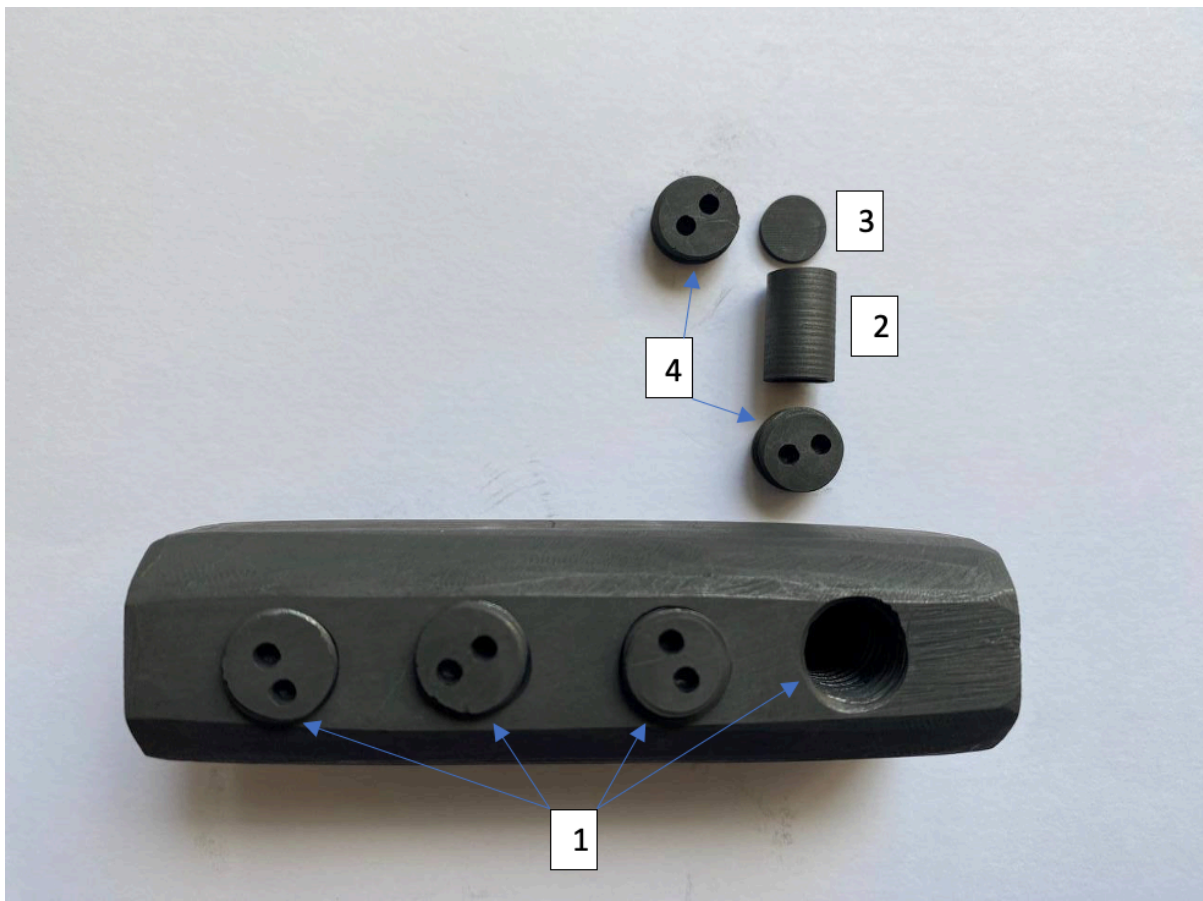


Рис 2.2. Графітова касета для проведення процесу рідинно-фазної епітаксії .

Кварцова ампула вставлялася в пічку, температура якої контролювалася термопарою хромель-алюмель. Кріплення ампули дозволяло перевертати її у пічці на  $180^\circ$  для зливання рідкого розчину-розплаву на підкладку, і після охолодження зі швидкістю  $V=0,3; 0,5; 0,8$  К/хв в інтервалі від  $743-720$  К, оберненим переворотом ампули на  $180^\circ$  здійснювалася декантація рідкого розчину-розплаву, а на підкладці залишався твердий нарощений епітаксійний шар  $\text{In}_4\text{Te}_3$ . Товщина епітаксійних шарів визначалася по поперечних відколах структур методом оптичної та електронної мікроскопії і складала  $h=12-20$  мкм.

Концентрація електронів у використаних підкладках з кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  дорівнювала  $n=(4-6)\cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-3}$ , електропровідність  $\sigma = 7\cdot 10^{-3}$  Ом $^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Оскільки вихідна підкладка  $\text{In}_4\text{Se}_3$  обиралася n-типу ( не легована ), а шари  $\text{In}_4\text{Te}_3$  мали p-тип провідності, то отримана епітаксійна структура в цілому являє собою анізотипний гетероперехід. Тип провідності підкладок і епітаксійних шарів визначався методом термозонда.

## **2.2. Дослідження кристалічної досконалості та дефектів епітаксійних гетероструктур та лазерно-модифікованих шарів**

Структурні дослідження одержаних епітаксійних шарів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  було проведено методом оптичної мікроскопії на приладі «Ortoplan» та методом растрової електронної мікроскопії на установках РЕМ-100У та РЕМН-2. Склад шарів встановлювався за допомогою електронно-зондового мікроаналізу.

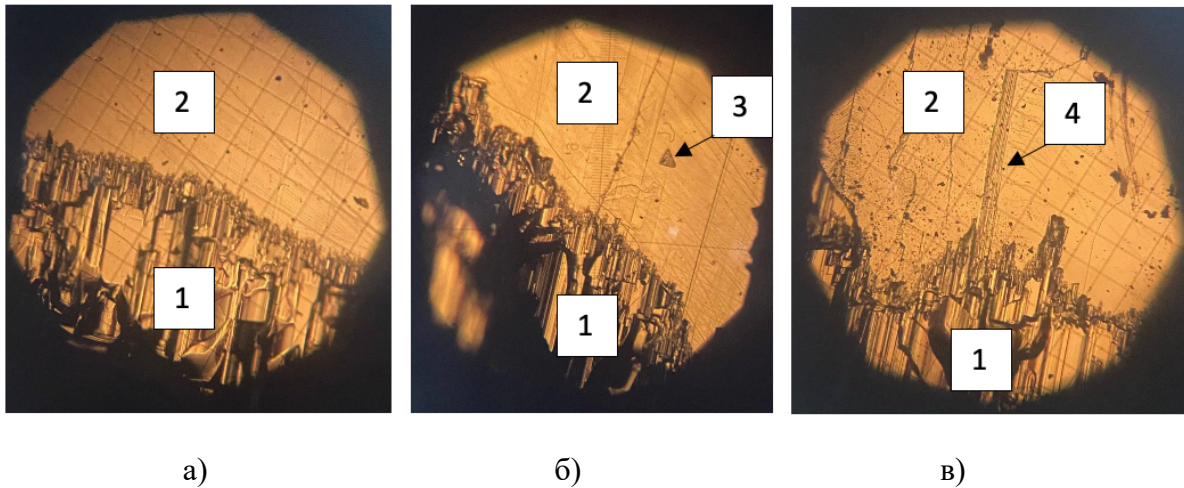
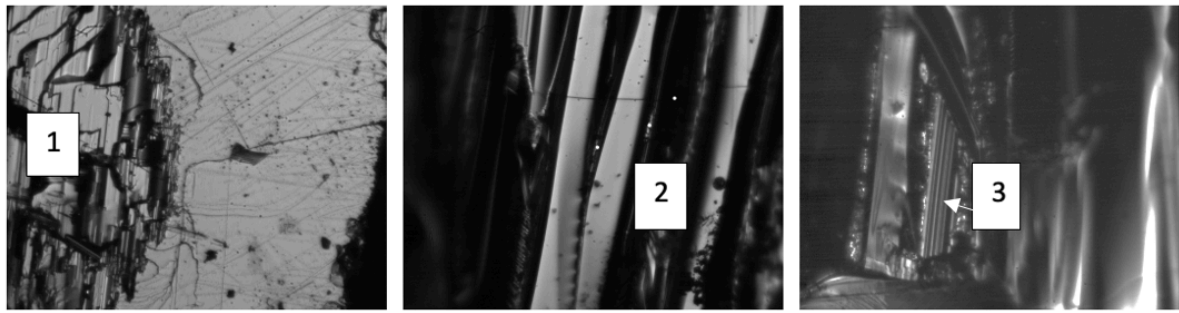


Рис.2.3. Структура епітаксійного шару  $\text{In}_4\text{Te}_3$  на підкладці кристалу  $\text{In}_4\text{Se}_3$ : а) Межа краю епітаксійного шару (1)  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та площини підкладки (2)  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ; б) трикутні тетраедричні дефекти упаковки (3) на підкладці  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ; в) орієнтовані протяжні дефекти (4) на підкладці, які успадковуються епітаксійним шаром.

Встановлено що епітаксійний шар  $\text{In}_4\text{Te}_3$  складається з крупних, витягнутих в напрямку  $[001]$  блоків (рис.2.3, а). На межі з підкладкою спостерігаються дрібні блоки 2-3 мкм, в той час як в напрямку від периферії пластинчасті блоки значно зростають за розміром до 30-40 мкм. Наявність не суцільно монокристалічної, а блочної структури можна пояснити порівняно великою невідповідністю ґраток в напрямку  $[001]$  до 8%. Вивчення системи дефектів показало, що у підкладці  $\text{In}_4\text{Se}_3$  зустрічаються трикутні тетраедричні дефекти упаковки та витягнуті протяжні дефекти типу ламелей (рис.2.3, б,в). Утворенню локальних ділянок які містять ламелі, сприяє шарувата будова як кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  так і  $\text{In}_4\text{Te}_3$ , причому як видно з рис.2.3, в), орієнтовані протяжні дефекти на підкладці успадковуються епітаксійним шаром. З літератури [3,6] відомо, що протяжні дефекти в кристалах  $\text{In}_4\text{Se}_3$  співпадають з кристалографічним напрямком  $[001]$ , отже блоки епітаксійного шару  $\text{In}_4\text{Te}_3$  витягнуті також вздовж напрямку  $[001]$  (рис.2.3,в).



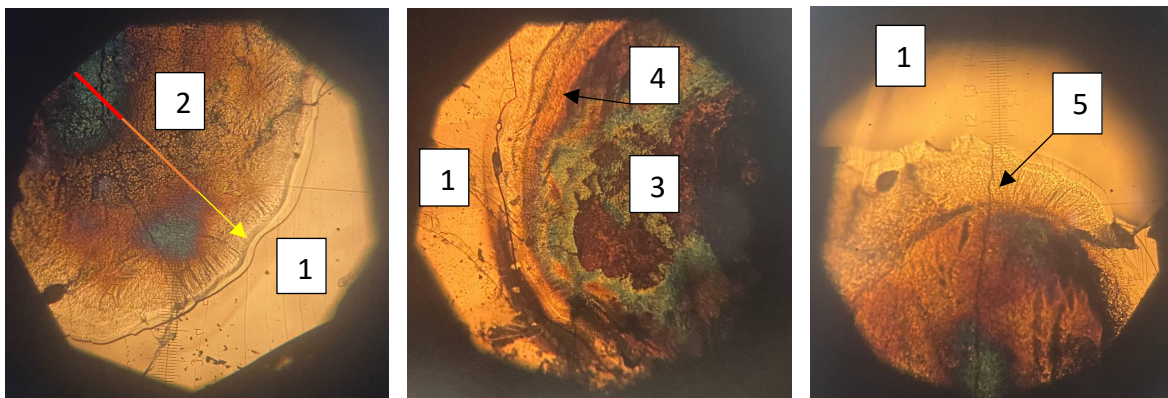
а)

б)

в)

Рис.2.4. Дефекти в епітаксійних шарах  $\text{In}_4\text{Te}_3$ : а) розорієнтація блоків епішару (1); б) кулькоподібні включення фаз  $\text{In}$  (2) в блоках  $\text{In}_4\text{Te}_3$ ; в) локальні скупчення кристалічних ламелей (3).

На рис.2.4(а-в) показано наявність розорієнтації пластинчастих блоків в епітаксійних шарах  $\text{In}_4\text{Te}_3$ , а також кулькоподібні включення фази  $\text{In}$  та локальні області скупчення ламелей, які більш контрастно проявляються при спостереженні в ІЧ променях, до яких чутлива відеокамера мікроскопа «Ortoplan».



а)

б)

в)

Рис.2.5. Морфологія поверхні кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (1) після лазерної обробки: а) радіальні області проплавки (2) відповідно до просторового розподілу інтенсивності при енергії лазера  $E=8 \text{ Дж/см}^2$ ; б) утворення кратера (3) та піднесеної радіальної області (валика 4) на межі лазерної плями при  $E=12 \text{ Дж/см}^2$ ; в) мікротріщини (5) в проплавленому шарі.

Методом оптичної мікроскопії було досліджено морфологію поверхні кристалів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  після лазерної обробки мілісекундним лазером «КВАНТ-12» (рис.2.5).

В оптичному квантовому генераторі «Квант-12» активною речовиною слугує кристал ітрій-алюмінієвого гранату (YAG), основна лінія випромінювання  $\lambda=1,06$  мкм. Лазерна обробка може приводити до відпалу, плавлення та кипіння і випаровування матеріалу напівпровідника. Система оптичних лінз СОК-2 дозволяє проводити фокусування та розфокусування пучка на поверхні зразка. Блоки живлення та керування оптичним квантовим генератором «Квант-12» регулюють потужність та частоту лазерного імпульсу (рис. 2.6). Діаметр проплавленої лазером поверхні змінювали переміщенням гетероструктури  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  по вертикалі, при цьому досягається потрібне розфокусування пучка та зміна густини енергії лазера на зразку.

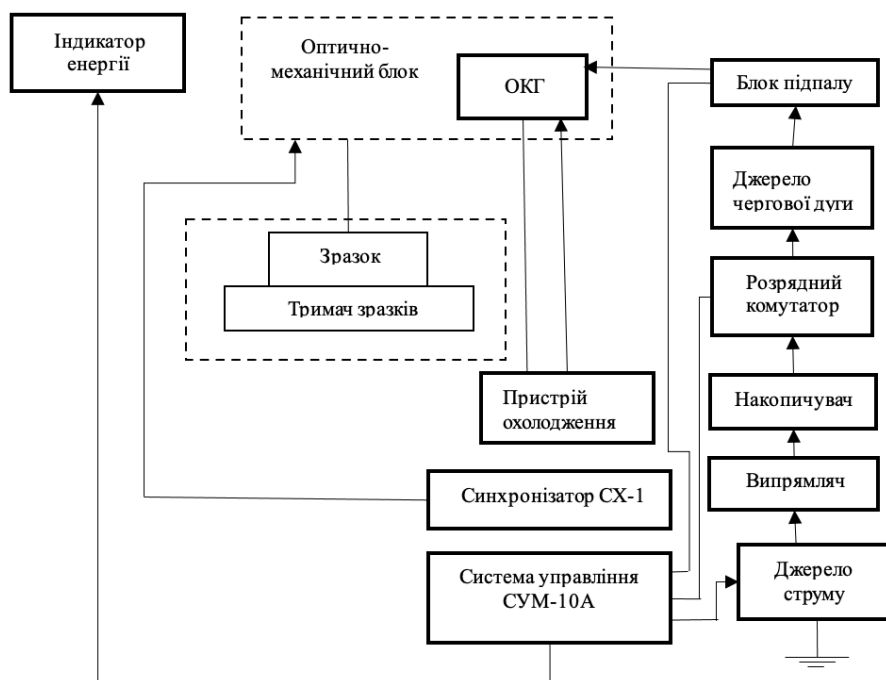


Рис. 2.6. Блоки живлення та керування оптичним квантовим генератором ОКГ «Квант-12».

Встановлено, що при густині енергії лазера  $E=8-12 \text{ Дж/см}^2$  утворюється проплавлений та перекристалізований поверхневий шар, морфологія якого містить кілька радіально розташованих областей, які відповідають розподілу температури в області лазерного впливу, залежно від відстані до центру лазерної плями. Зафіксовано наявність чотирьох радіальних областей проплавки, відповідно до просторового розподілу інтенсивності випромінювання та температури, при енергії лазера  $E=8 \text{ Дж/см}^2$  (рис.2.5,а). При підвищенні густини енергії до  $E=12 \text{ Дж/см}^2$  спостерігається явище лазерної абляції (випаровування матеріалу) з утворенням кратера та піднесеної радіальної області (валика) на межі лазерної плями (рис.2.5,б). У всіх випадках в області лазерного впливу крім центральної ділянки з максимальною температурою можна побачити ще випадково розташовані високотемпературні плями, що є типовим для твердотільних лазерів і пояснюється неоднорідностями в активному кристалі. При високих енергіях лазерного променя досягається поріг плавлення поверхні  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (рис.2.5,а) та поріг випаровування (рис.2.5,б), при цьому в процесі надшвидкого охолодження (тривалість імпульса лазера  $\tau=1,5 \text{ мс}$ ) і рекристалізації утворюються мікротріщини в проплавленому шарі (рис.2.5,в).

### **2.3 Дослідження в растровому електронному мікроскопі**

Структурні та електрофізичні дослідження отриманих зразків було проведено за допомогою растрових електронних мікроскопів РЕМ-100У ( $U=5; 15; 30; 40 \text{ кВ}$ ) та РЕМН-2 ( $U=2,5; 3,5; 5 \text{ кВ}$ ). Досліджувані зразки закріплювалися на гоніометричному столику мікроскопа, встановлювалися в робочу камеру колони, яка відкачувалася високо-вакуумними насосами до

$P=5 \cdot 10^{-5}$  Тор. При дослідженнях в режимі потенціального контрасту до нарощеного епітаксійного шару і до підкладки припаювалися дротяні електроди, які під'єднувалися до постійного джерела живлення мікроскопа  $U=\pm 40$  В. Контакт до підкладки  $n\text{-In}_4\text{Se}_3$  паяли індієм In, а на епітаксійний шар осаджували мідь з розчину  $\text{CuSO}_4$ , а потім на мідь припаювали дріт індієм In. Такі контакти були омичними, тобто не випрямними та з малим опором і механічно міцними. В електронному мікроскопі РЕМН-2 використовували ізолюваний столик для зразків, розподіл потенціального рельєфу отримували прикладаючи напругу до р- та n-областей в прямому та оберненому напрямках.

Товщину епітаксійних шарів, а також положення металургійної та електрофізичної межі поділу гетеропереходу, вивчали по поперечних зрізах (відколах) експериментально отриманих структур (рис. 2.7).

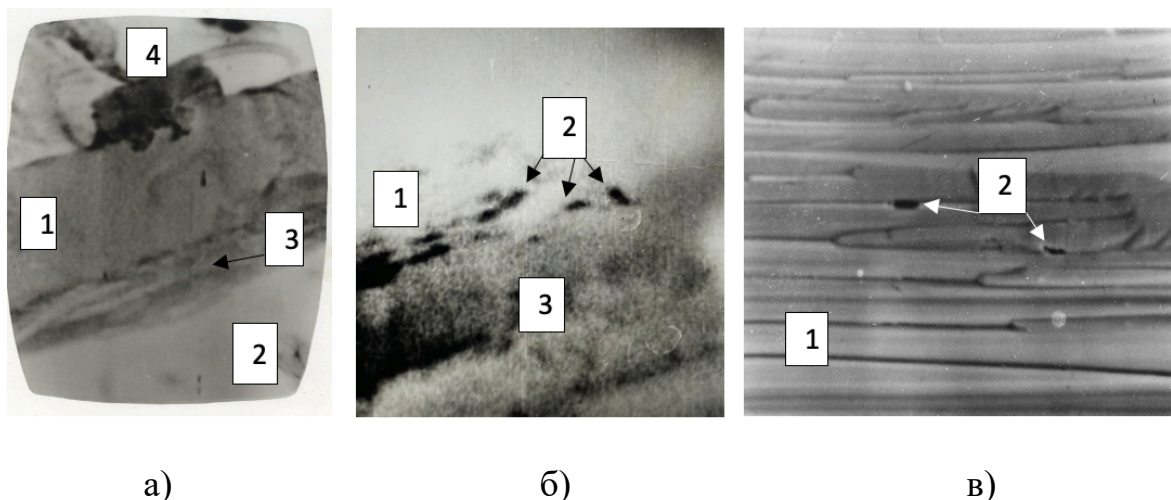


Рис. 2.7. Електронно мікроскопічні зображення: а) поперечний зріз гетероструктури  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  з контактом на епішарі, на металургійній межі видно перехідну область; б) поперечний зріз проплавленої лазером структури на кристалі  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ; в) морфологія витягнутих сходинок на поверхні епішару  $\text{In}_4\text{Te}_3$ .

На рис.2.7, а) показано поперечний зріз структури, отриманої методом РФЕ. Епітаксійний шар  $\text{In}_4\text{Te}_3$  (1) відділений від підкладки  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (2) металургійною межею (3) яка утворює перехідну область, що може

складатися з твердого розчину  $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$ . На епітаксійному шарі зверху видно дротяний електрод, припаяний металом In (4). Для визначення товщини епітаксійного шару, а також металургійної межі гетеропереходу розмір на екрані електронного мікроскопа потрібно поділити на відповідне збільшення. Одержано товщину епітаксійного шару  $\text{In}_4\text{Te}_3$   $h = 15$  мкм, товщину металургійної межі  $h = 5,3$  мкм.

На рис.2.7, б) представлено поперечний зріз проплавленої лазером структури на кристалі  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , область проплавки глибиною 4 мкм (1) містить локальні дефекти темного контрасту (2), межа з кристалом-підкладкою  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (3) є різкою без значної перехідної області.

Морфологія витягнутих сходинок на поверхні епішару  $\text{In}_4\text{Te}_3$  вказує на специфічний механізм епітаксійного нарощування цих шаруватих напівпровідникових сполук (рис.2.7, в), в результаті якого утворюються видовженні орієнтовані сходинок (1), що містять структурні дефекти (2).

Розподіл локальних електричних полів в отриманих гетероструктурах вивчали із застосуванням режиму потенціального контрасту. Цей режим реалізується за рахунок взаємодії зарядженого електронного пучка з електричними полями малих розмірів, розподіленими на поверхні напівпровідникових структур. Оскільки траєкторія вторинних електронів під дією цих полів збурюється, на екрані змінюється функція розподілу густини струму, що і породжує візуальний контраст розподілу потенціалу. Для роботи в режимі потенціального контрасту до епітаксійного шару  $\text{In}_4\text{Te}_3$  і до підкладки  $\text{In}_4\text{Se}_3$  припаювали In дротяні контакти, які під'єднували до джерела живлення  $U = \pm 40\text{В}$ . Розподіл потенціального рельєфу отримували прикладаючи напругу  $U = \pm 2\text{В}$  до р- та n-областей в прямому та оберненому напрямках (рис.2.8, б,а). При цьому виявлено наявність електричної межі гетеропереходу (рис.2.8, а), яка відрізняється від положення металургійної межі (рис.2.7,а). Виявлено візуально геометричну конфігурацію легованих

p- та n-областей просторового заряду (ОПЗ), p- область ОПЗ знаходиться в підкладці і має темний контраст, n-область ОПЗ знаходиться в епішарі і має світлий контраст (рис.2.8, а).

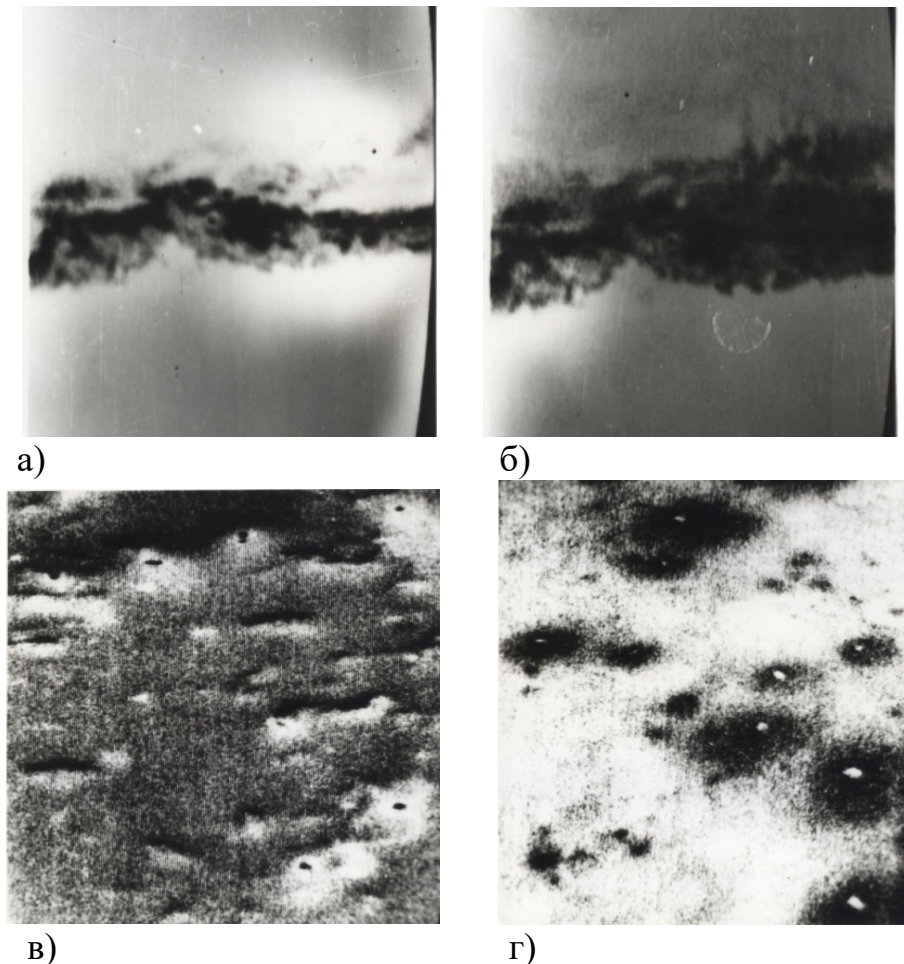


Рис. 2.8. Електронно мікроскопічні зображення: структури  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  в режимі потенціального контрасту в РЕМ при ввімкненні гетеропереходу в оберненому (а) та у прямому (б) напрямку та електрично активні дефекти в епітаксійних шарах (в), (г).

Визначено розмір ОПЗ до 6,5 мкм, використовуючи величину збільшення РЕМ. Згідно до теорії не симетричного p-n переходу при  $N_A > N_D$  більша частина області просторового заряду знаходиться в менш легованій області, у нашому випадку в підкладці  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (підкладка на рис.2.8 а,б внизу). Також в епітаксійних шарах зафіксована наявність електрично активних складних дефектів, які є комплексами (асоціатами) що складаються з домішкових атомів і атомів матриці. В режимі потенціального контрасту складні

дефекти, залежно від їх додатнього чи від'ємного заряду мають світлий або темний контраст, являючись донорними або акцепторними центрами (рис.2.8, в,г). Необхідно відмітити що визначення конфігурації і розмірів електричних мікрообластей, які утворюють основу базових напівпровідникових приладів, не можливо за допомогою традиційних методів контролю.

Оскільки вони мало розрізняються за складом і не мають геометричного рельєфу, можливість їх виявлення, візуалізація та вимірювання реалізується майже виключно в РЕМ в режимі потенціального контрасту.

В растровому електронному мікроскопі РЕМ-100У проводили визначення хімічного складу епітаксійних шарів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та проплавлених лазером шарів  $\text{In}_4\text{Se}_3$ . Для цього дослідження використовували рентгенівський спектрометр з дисперсією по довжинах хвиль на основі кристалів-аналізаторів  $\text{LiF}$  та  $\text{PET}$  (рис1.13). Мікроаналіз здійснювали порівнянням інтенсивності ліній рентгенівського випромінювання  $L_{\alpha 1}$  від елементів  $\text{In}, \text{Te}, \text{Se}$  від чистих еталонів цих елементів та від зразка. В цілому результати мікроаналізу показали відповідність епітаксійних шарів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та проплавлених лазером шарів  $\text{In}_4\text{Se}_3$  стехіометричному складу вихідних кристалів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  та  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , але в окремих локальних областях при лазерній проплавці зафіксований склад більш широкозонної сполуки  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , а також наявність дефектів з включеннями фази індію  $\text{In}$ .

#### **2.4. Електрофізичні та фотоелектричні властивості гетеропереходів**

Шаруваті сполуки  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та  $\text{In}_4\text{Te}_3$  на основі яких нами створювалися епітаксійні та лазерно-модифіковані структури, відрізняються високою фоточутливістю при кімнатній температурі, що робить їх перспективними для застосування як фотоприймачі та сенсори інфрачервоного діапазону. Для дослідження електрофізичних та фотоелектричних властивостей цих

гетеропереходів, отримані зразки за допомогою струнної різки розрізалися на окремі елементи з розмірами  $3 \times 3$  мм<sup>2</sup>. Пайка дротяних контактів проводилась індієм In безпосередньо на кристал, а також In на поверхню осадженої плівки міді з розчину  $\text{CuSO}_4$ . Для підвищення фоточутливості фотоелементів проводили хімічне травлення їх бічних площин травником на основі оцтової кислоти, лимонної кислоти та бромиду протягом кількох хвилин. При травленні бічних площин основні поверхні фотоелементів захищали лаком, який після травлення видалявся. Вольт-амперні характеристики вимірювали за допомогою установки яка працює на постійному струмі і постійній напрузі, які послідовно можна було регулювати. На рис.2.9 представлені Вольт-амперні характеристики епітаксійних гетероструктур  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$ .

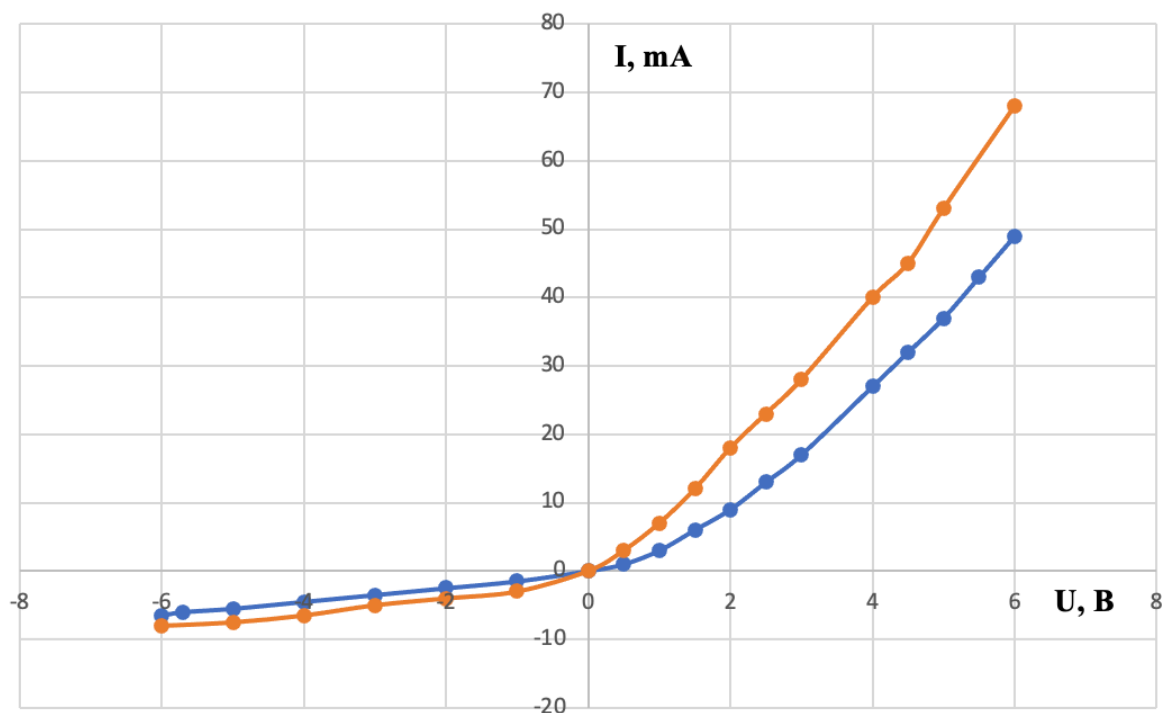


Рис.2.9. Вольт-амперні характеристики отриманих р-n-гетеропереходів  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$ : крива 1 (червона) шар  $\text{In}_4\text{Te}_3$ , легований Sn; крива 2 (синя) шар  $\text{In}_4\text{Te}_3$  не легований.

У випадку легування шарів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  оловом Sn, яке є домішкою р-типу, випрямляючі властивості дещо покращуються, оскільки пряма гілка ВАХ іде крутіше а зворотна мало змінюється, порівняно з нелегованим шаром. З ВАХ визначено коефіцієнт випрямлення гетеропереходів, який складає значення  $k=7-5$  при кімнатній температурі, а величина контактної різниці потенціалів, визначена шляхом апроксимації прямолінійної ділянки ВАХ до перетину з віссю ОХ складала  $\phi_k=0,55-1,2$  В (відповідно для кривої 1 та кривої 2). Контактна різниця потенціалів характеризує розподіл напруженості електричного поля в ОПЗ при прямому включенні гетеропереходу і тому корелює з потенціальним рельєфом в ОПЗ, зображеним на малюнку 2.8,б. Візуалізовані області гетеропереходу мають достатній контраст при висоті потенціального рельєфу  $\phi >0,2-0,3$  В. При цьому різниця концентрації носіїв з обох боків гетеропереходу описується формулою 1.4. Концентрація носіїв у підкладці  $\text{In}_4\text{Se}_3$  відома і складає значення  $n_0=5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Використовуючи це значення та величину  $\phi_k = 1,2$  В провели розрахунок за формулою 1.4:

$$n_1 = n_0 \exp \left( \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 1,2}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \right) = 6,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$$

Таким чином визначили концентрацію носіїв (дірок) в епітаксійному шарі  $\text{In}_4\text{Te}_3$   $p_1=6,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Виміряно ВАХ лазерно-модифікованих структур на  $\text{In}_4\text{Se}_3$  (рис.2.10), встановлено, що вони володіють випрямними властивостями з коефіцієнтом випрямлення  $k=3-10$  при кімнатних температурах.

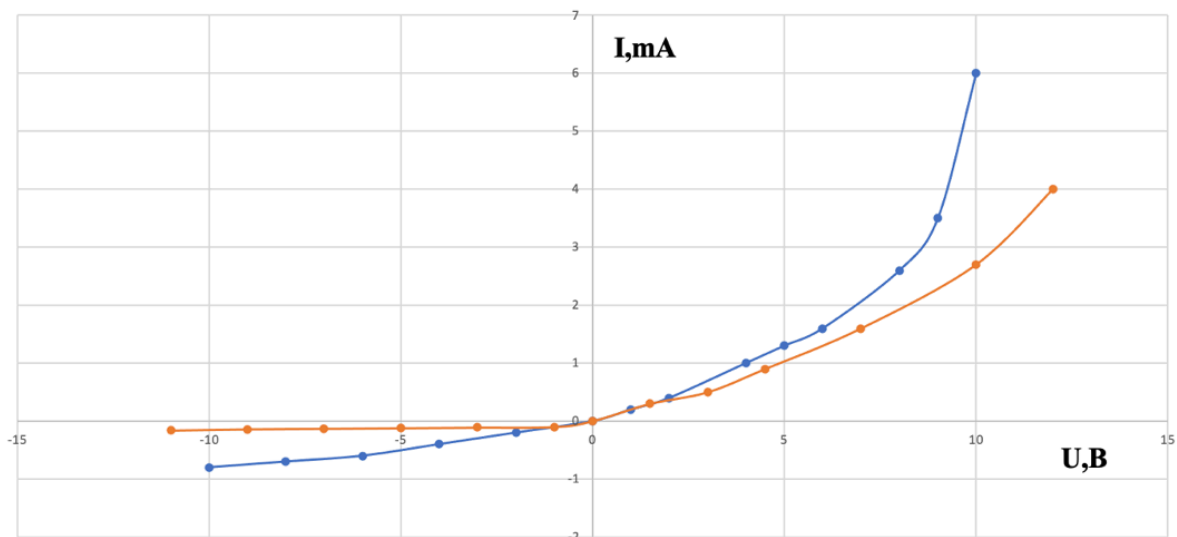


Рис.2.10. Вольт-амперні характеристики проплавлених лазером структур на кристалі  $\text{In}_4\text{Se}_3$ : крива 1 (червона) при енергії лазера  $E=8 \text{ Дж/см}^2$ , крива 2 (синя) при енергії лазера  $E=12 \text{ Дж/см}^2$ .

Фоточутливі властивості бар'єрних структур досліджували за допомогою спектрометра ІКС-21 у фотовольтаїчному режимі, модуляція ІЧ-випромінювання здійснювалася з частотою 350 Гц, для підсилення сигналу фотовідгуку використано селективний вольтметр В6-9. Спектральні залежності фоточутливості (рис.2.11) у випадку РФЕ-гетероструктур  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  характеризуються більш довгохвильовим максимумом  $\lambda=2,3$  мкм, що відповідає генерації нерівноважних носіїв у більш вузькозонному матеріалі  $\text{In}_4\text{Te}_3$  з шириною зони  $E_g=0.48 \text{ eV}$ . Оскільки кристал  $\text{In}_4\text{Se}_3$  має більшу ширину зони  $E_g=0.65 \text{ eV}$ , то спектральна характеристика проплавлених лазером структур на  $\text{In}_4\text{Se}_3$  досягає максимуму при  $\lambda=1,9$  мкм, але зафіксовано також утворення більш короткохвильових максимумів з  $\lambda=1,2\text{-}1,3$  мкм. Утворення цих максимумів може бути пов'язане з тим, що при лазерній перекристалізації утворилися більш широкозонні структури системи In-Se, наприклад  $\text{In}_2\text{Se}_3$  з  $E_g=1,35 \text{ eV}$ , або  $\text{InSe}$  із  $E_g=1.29 \text{ eV}$ .

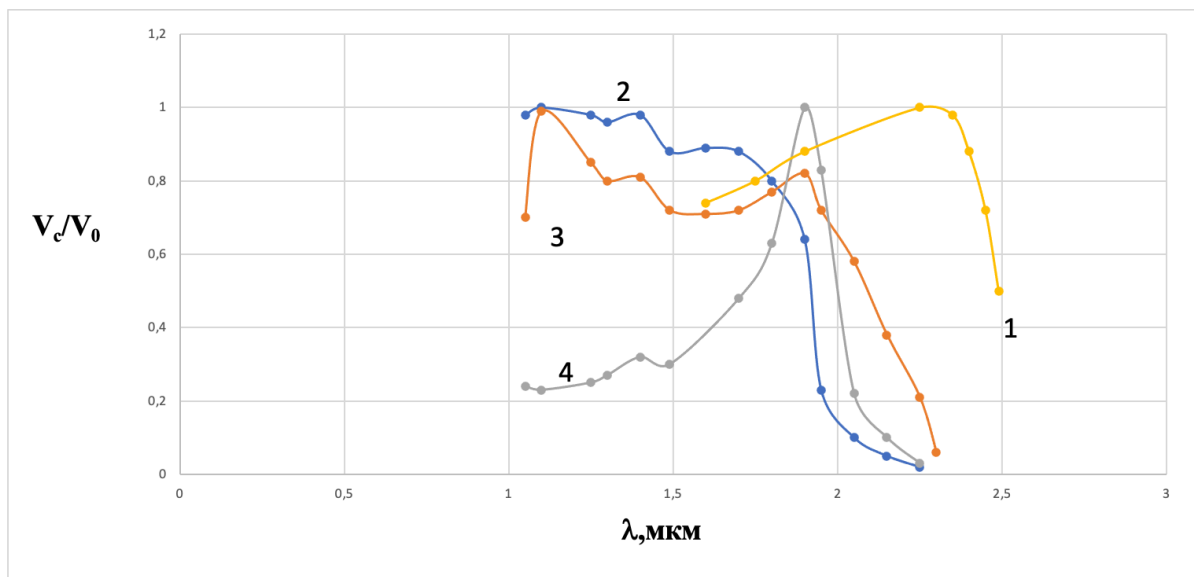


Рис.2.11. Спектральні характеристики фоточутливості епітаксійних гетероструктур  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  (крива 1), проплавленої лазером структури при енергії лазера  $E=8 \text{ Дж/см}^2$  (крива 2); проплавленої лазером структури з утворенням кратера при  $E=12 \text{ Дж/см}^2$  (крива 3) при освітленні з боку підкладки; а також проплавленої лазером структури при освітленні з боку лазерно-модифікованого шару (крива 4).

При освітленні з боку лазерно-модифікованого шару проплавленої лазером структури на  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , спостерігається суттєве спадання чутливості в короткохвильовій області (крива 4). Це можна пояснити підвищеною рекомбінацією нерівноважних носіїв на структурних дефектах на поверхні та в об'ємі модифікованого шару  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

В цілому виготовлені методом РФЕ гетеропереходи  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$ , а також лазерно-модифіковані структури на  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , проявляють фоточутливість у спектральному діапазоні 1,0–2,5 мкм при кімнатній температурі. Потреба у фоточутливих елементах такого діапазону існує в області створення телекомунікаційних систем, а також в області біологічних та медичних досліджень.

## ВИСНОВКИ :

1. Методом рідиннофазної епітаксії отримано гетеропереходи  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  та досліджено їх структуру і дефекти, до яких відносяться тетраедричні дефекти упаковки, протяжні дефекти типу ламелей включення фази In та мікротріщини.
2. Лазерною пропавкою отримано випрямні структури на шаруватих кристалах  $\text{In}_4\text{Se}_3$  при енергії опромінення лазера  $E=8\text{-}12$  Дж/см<sup>2</sup>.
3. Дослідженням в режимі потенціального контрасту в РЕМ поперечного зрізу гетероструктури  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  виявлено візуально геометричну конфігурацію ОПЗ, наявність електрично активних складних дефектів, та визначено концентрацію носіїв в епітаксійному шарі  $\text{In}_4\text{Te}_3$   $p=6,25 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.
4. Визначено ВАХ гетероструктур  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  та встановлено, що при легуванні Sn шарів  $\text{In}_4\text{Te}_3$  вони володіють кращими випрямними властивостями з коефіцієнтом випрямлення  $k=10\text{-}12$  при кімнатних температурах, контактна різниця потенціалів складає  $\phi_k=0,55\text{-}1,2$  В
5. Дослідженням лазерно-модифікованих структур на  $\text{In}_4\text{Se}_3$  встановлено, що при оптимальній густині енергії лазера  $E=8$  Дж/см<sup>2</sup> випрямні властивості покращуються порівняно з лазерною обробкою при більш високих енергіях  $E=10\text{-}12$  Дж/см<sup>2</sup>.
6. Одержані методом рідинної епітаксії гетеропереходи  $\text{In}_4\text{Te}_3\text{-In}_4\text{Se}_3$  характеризуються довгохвильовим максимумом фоточутливості  $\lambda=2,3$  мкм, а лазерно-модифіковані структури на  $\text{In}_4\text{Se}_3$  максимумом ФЧ при  $\lambda=1,9$  мкм, в цілому досліджені структури проявляють фоточутливість у спектральному діапазоні 1,0–2,5 мкм при кімнатній температурі.