

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.М. Гасюк, І.А. Косско*

Особливості елементного складу поверхні монокристалів In_4Se_3 , підданих лазерній обробці

*Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна,*

**Інститут проблем матеріалознавства Національної Академії наук України, Чернівецьке відділення*

За допомогою методу Оже-електронної спектроскопії досліджено елементний склад поверхні монокристалів In_4Se_3 у залежності від величини струму зондуєчого електронного пучка і густини енергії імпульсного лазерного опромінення. Встановлені оптимальні режими роботи Оже-мікрозонда, при яких отримані реальні дані про елементний склад поверхні зразків In_4Se_3 без її пошкодження (струм зонда 0,3-0,4 мкА, діаметр зонда 200 мкм, прискорюючи напруга 10 кВ, збільшення не більше $\times 70$).

Показано, що при густині енергії лазерного випромінювання у діапазоні 2-6 Дж/см² проходить десорбція атомів кисню і вуглецю із поверхні зразків In_4Se_3 , а при густині енергії випромінювання 8-10 Дж/см² така десорбція здійснюється і з неопроміненої частини зразка на границі із опроміненою ділянкою.

Ключові слова: поверхня, лазерна обробка, In_4Se_3 .

Стаття поступила до редакції 15.11.2003; прийнята до друку 28.12.2003.

Зацікавленість у вивченні елементного складу поверхні шаруватого напівпровідника In_4Se_3 до і після різноманітних обробок пов'язана як специфікою хімічних зв'язків у даному напівпровіднику, так і можливістю створення приладних структур на його основі при необхідності контролю у процесі створення таких структур.

Перші дослідження поверхні монокристалів In_4Se_3 із використанням Оже-електронної спектроскопії (ОЕС), одного із найбільш інформативних методів при дослідженні елементного складу поверхні, наштовхнули на ряд проблем, що не проявляються при вивченні інших напівпровідникових матеріалів. Так, виявлена суттєва залежність інтенсивності диференціальних Оже-піків Оже-електронів основних елементів від густини струму зондуєчого електронного променя: при тривалій дії електронного і іонного пучків високих енергій має місце відшарування матеріалу, що утруднює або робить неможливою реєстрацію спектрів Оже-електронів від досліджуваної поверхні.

В даній роботі методом ОЕС досліджено вплив імпульсного лазерного випромінювання на елементний склад In_4Se_3 , визначені параметри роботи Оже-мікрозонда, що не спотворюють дійсного співвідношення компонент вихідного матеріалу In_4Se_3 .

I. Методи дослідження

Дослідження здійснювалось на електронному Оже-мікрозонді "Jamp-10S" із аналізатором типу циліндричного дзеркала при енергію падаючого електронного пучка 1-10 кеВ. Диференціальні спектри Оже-електронів реєструвалися у діапазоні 20-1400 еВ із швидкістю 1 еВ/с. Аналізувалися Оже-переходи In_{MNN} (404 еВ), O_{KLL} (510 еВ), Se_{LMM} (1315 еВ), C_{KLL} (272 еВ).

З метою отримання профільного розподілу компонент за глибиною проводилось іонне травлення поверхні зразків пучком іонів Ar^+ з енергією 0,5-4 кеВ при емесії катода ~ 15 мА.

Зразками служили природні сколи монокристалів In_4Se_3 n – типу провідності із концентрацією носіїв $n = 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³, зорієнтовані у площині сколу (001). Монокристали вирощувались за методом Чохральського. Лазерну обробку поверхні зразків проводили у повітрі і у вакуумі із залишковим тиском не вище 10^{-4} Па імпульсним випромінюванням неодимового лазера мілісекундної тривалості із густиною енергії випромінювання в межах 2-10 Дж/см².

II. Результати досліджень.

Дослідження Оже-спектрів показали, що інтенсивність піків Оже-електронів In і Se істотно

залежить від густини струму первинного зондуючого електронного променя I_e (рис. 1.) З однієї сторони при невеликих густинах струму I_e елементний склад приповерхнього шару зразка, розрахована за даними вимірів інтенсивності Оже-піків, значно відрізняється від реального стехіометричного складу монокристалів In_4Se_3 . Так, при $I_e = 0,04$ мкА співвідношення між вмістом In і Se в атомних відсотках складає 46:54, проти 57:43 для випадку стехіометричної сполуки. Із збільшенням струму зонда I_e співвідношення основних компонентів змінюються і при $I_e > 0,3$ мкА досягають стехіометричного. З іншого боку, якщо густина струму первинного пучка перевищує деяке граничне значення, то спостерігається випаровування матеріалу, утворення лунок, кратерів, відшарування поверхневих шарів, а при впливі на поверхню електронного зонда з діаметром меншим, ніж 100 мкм, починається "пропалювання" зразка. Якісні зміни поверхні, виявлені спостереженням у режимі вторинних електронів при різних струмах зондувального пучка, приведені в таблиці.

Виявлені особливості спектрів Оже-електронів при дослідженні In_4Se_3 можна пояснити, виходячи з його шаруватої структури, з урахуванням методики проведення експерименту на Оже-мікрозонді "Jamp-10S". Монокристал In_4Se_3 складається із шарів, у яких атоми In і Se розташовуються в атомних площинах і зв'язані між собою ковалентним зв'язком. Між шарами діють слабкі ван-дер-ваальсові сили. Шари In_4Se_3 мають товщину ~ 20 Å і зовнішніми завжди є атомні площини з Se. Крім того відомо [1], що потік Оже-електронів згасає як $\exp(-l/\lambda)$ зі збільшенням відстані l від початкової точки, де λ – характеристична глибина, з якої можуть вилітати Оже-електрони. Значення λ лежать в інтервалі від 2 до 10 атомних шарів. Із експериментальної залежності λ від енергії Оже-електронів [1] випливає, що для Оже-електронів In_{MNN} (404 eV) $\lambda \approx 2$ атомних шари, що значно менше, ніж для Оже-електронів Se_{LMM} (1315 eV), для яких $\lambda \approx 8-9$ атомних шарів. Необхідно також врахувати, що на поверхні сколу, отриманого на повітрі, існує хоча б один моносар адсорбованих атомів кисню і вуглецю. Дією цих факторів можна пояснити відхилення кількісного складу за даними Оже-спектрів від стехіометричного при малих густинах струму зондувального пучка I_e .

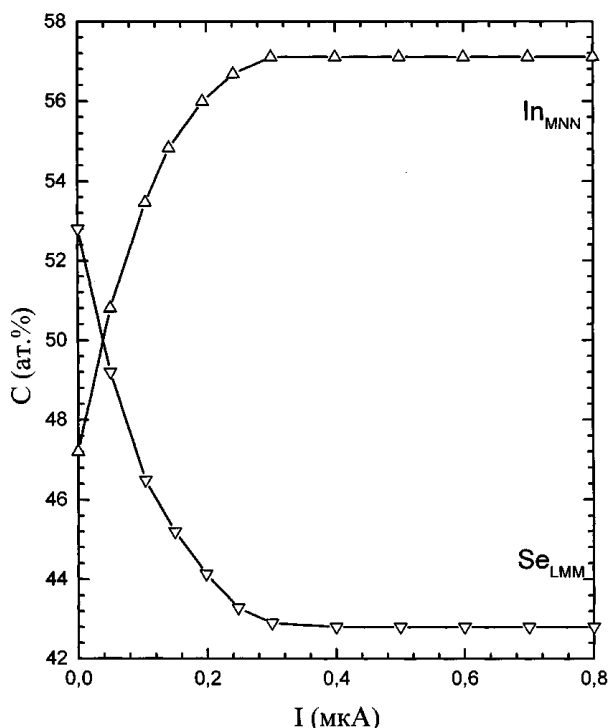


Рис. 1. Залежність елементного складу поверхні In_4Se_3 від величини струму зондуючого електронного пучка.

Структурні зміни поверхні, що викликаються зондувальним електронним променем, також обумовлені шаруватістю структури, так як ці кристали мають велику анізотропію електропровідності і теплових характеристик. При роботі на Оже-мікрозонді "Jamp-10S" електричний контакт для запобігання забруднення зразків і камери здійснюється за допомогою прижимних металевих пластин з досліджуваної сторони зразка. Оскільки дослідження проводилися на поверхнях (001), що паралельні до шарів, то в процесах струмопереносу і розсіювання тепла, через велику анізотропію властивостей, беруть участь лише кілька поверхневих шарів. У зв'язку з цим стає цілком зрозумілим, що вже при величинах струму $\sim 0,5$ мкА і діаметрі зондувального електронного пучка ~ 100 мкм за рахунок сильного локального розігріву відбувається плавлення і випар матеріалу з

Таблиця 1

Якісні зміни поверхні In_4Se_3 у залежності від величини струму зондуючого пучка

Струм зондуючого пучка (мкА)	0,26	0,63	1,15	3
Візуальні зміни поверхні	немає	поглиблення	глибоке пропалювання	пропалювання зондом, відшарування

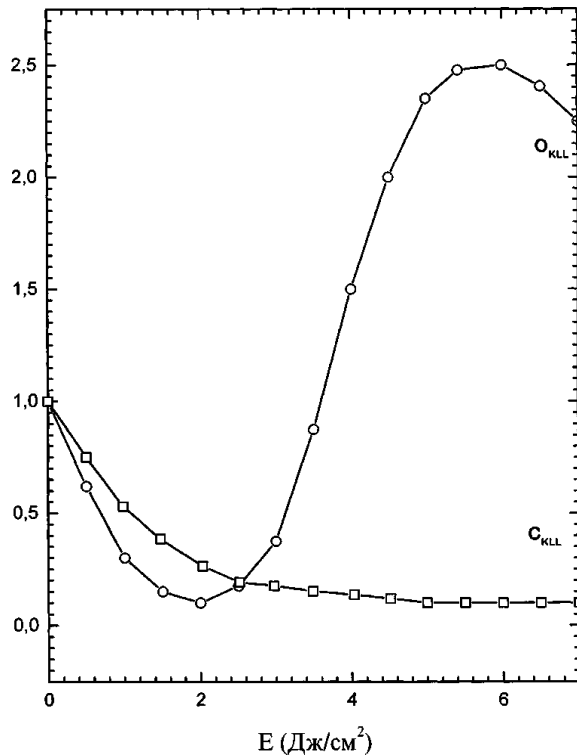


Рис. 2. Залежність відносної зміни концентрації кисню і вуглецю на поверхні In_4Se_3 від густини енергії випромінювання лазера при опроміненні зразків на повітрі (N_0 – концентрація атомів кисню і вуглецю на неопроміненой поверхні, N_k – концентрація атомів кисню і вуглецю на опроміненой поверхні).

утворенням поглиблень і кратерів, а при значних струмах – пропалювання зондом і відшарування приповерхніх шарів. У результаті цього в області збудження відбувається порушення шаруватої структури монокристалу (зникнення строгого порядку чергування атомних шарів), хоча атомна сполука в зоні лунки за даними розрахунку Оже-спектрів залишається стехіометричною.

Компромісний режим Оже-аналізу, при якому, з однієї сторони, не ушкоджується поверхня In_4Se_3 , а з іншої спостерігаються яскраво виражені піки In і Se, був підібраний експериментально. При цьому величина струму, що поглинається, складала 0,3-0,4 мкА, діаметр зонда ~ 200 мкм, прискорююча напруга, 10 кВ, збільшення – не вище $\times 70$. Для такого режиму роботи Оже-мікросонда, на підставі експериментальних даних, нами в кількісній розрахунку введена поправка, що враховує матричні елементи, обумовлені шаруватістю. Фактори елементної чутливості при дослідженні шаруватих монокристалів In_4Se_3 виміряні і складають 1,93 і 9,36 для індію і селену, відповідно. Вплив імпульсного лазерного випромінювання з густиною енергії 2-2,5 Дж/см² на поверхню сколу монокристалів, проведеного на повітрі, приводить до зменшення на ній концентрації атомів як кисню, так і вуглецю. Після витримки опроміненої поверхні тривалий час (порядку 2-3 доби) на повітрі, концентрація атомів

кисню і вуглецю залишається в 1,3-1,5 рази меншою, ніж на контрольній неопроміненой частині зразка. Піки Оже-електронів кисню і вуглецю, як показали дослідження таких зразків у режимі MELTI, зникають при очищенні поверхні In_4Se_3 іонами Ag^+ через лічені секунди, що говорить про фізичну природу адсорбції вуглецю і кисню на сколах In_4Se_3 і невелику товщину адсорбованого шару при даних густинах енергії лазерного випромінювання. При $E > 2,5$ Дж/см² поряд з деяким зменшенням концентрації вуглецю відбувається монотонне збільшення вмісту кисню на поверхні сколу з ростом густини енергії випромінювання (рис. 2). При травленні поверхні пучком Ag^+ з енергією іонів 2 кеВ та емісії катода ~ 15 мА вуглець видаляється через 15-20 с як на опроміненой, так і на контрольній поверхнях. Інша картина спостерігається у розподілі кисню. На контрольній половині зразка кисень видаляється іонами Ag^+ при тих же параметрах іонного пучка приблизно за той же час (15-20 с.). Однак, на опроміненой поверхні він виявляється на великих глибинах. Найімовірніше, відбувається окислення приповерхнього шару зразка, про що свідчить і зміна його фізичних властивостей. Зокрема, цим можна пояснити поліпшення оптичного пропускання монокристалів In_4Se_3 після лазерної обробки з $E > 3,5$ Дж/см², виявлене нами раніше [2].

Лазерна обробка поверхні природного сколу монокристалів In_4Se_3 у вакуумі з залишковим тиском не вище, ніж 10^{-4} Па приводить до зменшення вмісту вуглецю і кисню (рис. 3, крива -2), Однак при густині енергії в імпульсі 6-7 Дж/см², коли кисень і вуглець віддаються цілком, відбувається і візуально спостережуване руйнування і випарування поверхні. При цьому порушується стехіометричний склад приповерхнього шару внаслідок випарування легколетучого компоненту – селену. Встановлено, що при лазерному опроміненні однієї частини поверхні зразка у вакуумі відбувається десорбція кисню і вуглецю з його неопроміненої частини поверхні і при густині енергії 8-10 Дж/см² дані елементи на опроміненой частині поверхні зразка не виявляються (рис. 3, крива 3).

Одним із можливих механізмів, що пояснюють десорбцію кисню і вуглецю з неопроміненої частини зразка, є генерація в приповерхньому шарі великого числа нерівноважних носіїв заряду і поверхневих електромагнітних хвиль великої амплітуди під дією лазерного імпульсу [3]. У шаруватих напівпровідниках, у зв'язку з великою анізотропією фізичних властивостей уздовж шарів і перпендикулярно до шарів, поширення електромагнітних хвиль і перерозподіл нерівноважного заряду відбувається в декількох приповерхніх шарах, що забезпечує їхнє поширення на значні відстані від джерела їхньої генерації, яким у даному випадку служить піддана лазерному імпульсу область монокристалу.

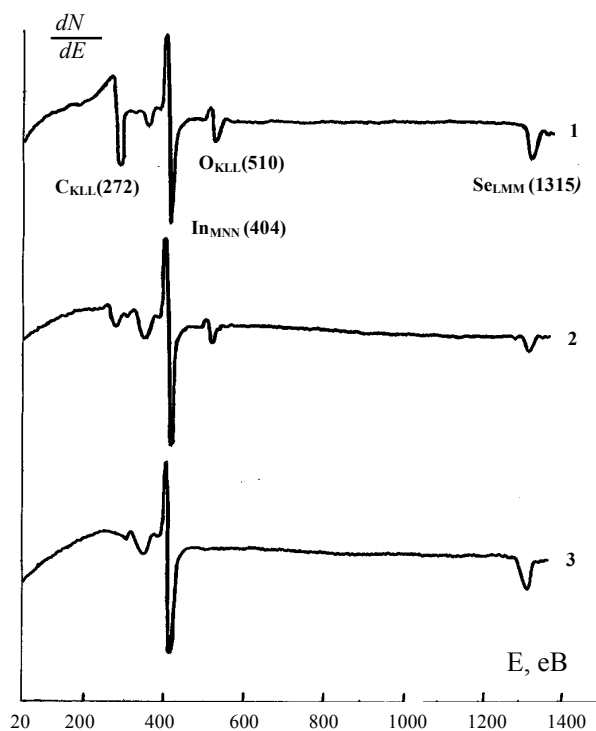


Рис. 3. Оже-спектри, зняті від поверхні In_4Se_3 , опромінений у вакуумі (1 – контрольний неопромінений зразок, 2 – опромінена поверхня ($E = 3 \text{ Дж/см}^2$), 3 – неопромінена частина поверхні зразка, що межує із опроміненою поверхнею $E = 11 \text{ Дж/см}^2$, відстань від опроміненої частини зразка 2 мм)

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Будзуляк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, докторант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Гасюк І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;
Косско І.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] *Электронная и ионная спектроскопия твердых тел.* Под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника и В. Декейсера. Мир, М., сс.236-280 (1981).
 [2] И.М. Будзуляк, Т.С. Гертович, С.И. Гринева и др. Перераспределение примесей в слоистом кристалле в результате лазерной обработки поверхности // *Известия РАН., Сер. Физ.*, **56**(4), сс. 177-181 (1992).
 [3] Ф.Х. Мирзоев В.Я. Панченко, Л.А. Щелепин. Лазерное управление процессами в твердом теле // *УФН*, **166**(1), сс.1-32 (1996).

B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, I.M. Gasyuk, I.A. Kossko*

Element Consist Specific of In_4Se_3 Surface Monocrystals, by Laser Treatment

*'Vasyl Stefanyk' Prekarpathian University,
 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine,*

**Institute of Material Science Problems NAS of Ukraine, Chernivtsy branch*

By Auger-electronic spectroscopy the element composition of surface of In_4Se_3 monocrystalline is explored in dependence on the value of current of sounding electronic bunch and density of energy of impulsive laser irradiation. The optimum modes of operations Auger-micro-sonde, which the real data about element composition of surface of samples In_4Se_3 without its damage were got at, were set (current of probe 0,3-0,4 μA , diameter of probe 200 μm , the acceleration tension 10 kV, increase no more $\times 70$).

It is shown, that at density of energy of laser radiation desorbition of both the oxygen and carbon atoms from the surface of In_4Se_3 samples passes in a range 2-6 J/cm^2 , and at density of energy of radiation 8-10 J/cm^2 such desorbition is carried out from the unexposed part to the rays of samples on border with the exposed area to the rays.