



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Technologia otrzymywania oraz własności heterostruktur
wytworzonych w monokryształach SbSI

Author: Bartłomiej Toroń

Citation style: Toroń Bartłomiej. (2014). Technologia otrzymywania oraz
własności heterostruktur wytworzonych w monokryształach SbSI. Praca
doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku
lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie
wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Wydział Matematyki Fizyki i Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

INSTYTUT FIZYKI
im. Augusta Chełkowskiego

BARTŁOMIEJ TOROŃ

**Technologia otrzymywania oraz własności
heterostruktur wytworzonych
w monokryształach SbSI**

Rozprawa Doktorska

Promotor

prof. dr hab. inż. Marian Nowak

Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej

Katowice 2014

Pragnę serdecznie podziękować mojemu Promotorowi,

Panu prof. dr hab. inż. Marianowi Nowakowi

za pomoc, wskazówki, poświęcony czas i wsparcie, jakie z Jego strony otrzymałem. Możliwość rozwoju naukowego pod opieką Pana Profesora była dla mnie prawdziwym zaszczytem i przyjemnością.

W sposób szczególny pragnę podziękować Pracownikom Zakładu Fizyki Ciała Stałego Politechniki Śląskiej w Katowicach za bardzo miłą atmosferę, poświęcony czas oraz ogromną życzliwość, naukę i pomoc, z jakimi się spotkałem podczas prowadzenia badań i przygotowywania niniejszej dysertacji.

Dziękuję także wszystkim Pracownikom oraz kolegom doktorantom z Instytutu Fizyki Politechniki Śląskiej za współpracę i pomoc w przeprowadzaniu badań.

Panu prof. dr hab. inż. Januszowi Szali oraz Panu dr inż. Tomaszowi Rzychoniowi z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej, Pani mgr inż. Sabinie Drewniak z Wydziału Elektrycznego Politechniki Śląskiej, Pani dr Iwonie Malce z Instytutu Wysokich Ciśnień PAN dziękuję za współpracę we wspólnych badaniach.

Dziękuję także rodzinie i wszystkim osobom, które wspierały mnie w trakcie przygotowywania niniejszej pracy.

Pracę dedykuję moim rodzicom.

Spis treści

| | |
|--|-----|
| Wykaz oznaczeń | 2 |
| 1. Wstęp | 7 |
| 2. Cel i zakres pracy | 16 |
| 3. Technologia otrzymywania heterozłączy na bazie SbSI | 18 |
| 3.1. Wyznaczanie temperatury dekompozycji SbSI | 20 |
| 3.2. Opis stanowiska technologicznego i metodyka otrzymywania heterostruktur na bazie SbSI | 22 |
| 4. Skład chemiczny i struktura przetopionego laserem SbSI | 41 |
| 4.1. Badanie strukturalne XRD | 41 |
| 4.2. Badanie składu chemicznego metodą EDS i profilu wytworzonych heterozłączy | 43 |
| 4.3. Badania widm Ramana wytworzonych heterostruktur | 52 |
| 5. Własności optyczne heterostruktur SbSI | 55 |
| 6. Własności elektryczne i fotoelektryczne heterostruktur | 70 |
| 6.1. Charakterystyki elektryczne materiałów składowych heterozłączy | 72 |
| 6.2. Charakterystyki elektryczne heterostruktur | 79 |
| 6.3. Własności fotoelektryczne heterostruktur | 90 |
| 7. Własności podwójnych heterostruktur | 100 |
| 8. Własności mechaniczne wytworzonych heterostruktur | 110 |
| 9. Podsumowanie i najważniejsze wnioski | 114 |
| Bibliografia | 118 |

Wykaz oznaczeń

- a, A, A_U, A₀, A₁, A₂, A₃, b, B, B₁, B₂, B₃ C – stałe parametry dopasowania funkcji,
- d₃₃ – składowa diagonalna tensora współczynnika piezoelektrycznego,
- e – ładunek elementarny,
- E – natężenie pola elektrycznego,
- E_a – energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego,
- E_K – wartość pola koercji,
- E_C - energia dna pasma przewodnictwa,
- E_F – energia Fermiego,
- E_g – przerwa energetyczna,
- ΔE_g – różnica przerw energetycznych heterostruktury,
- E_{hv} – energia promieniowania laserowego,
- E_U – wartość energii Urbacha,
- E_V - energia wierzchołka pasma walencyjnego,
- g – przyspieszenie grawitacyjne,
- H – twardość,
- hν – energia fotonu,
- I – natężenie prądu elektrycznego,
- I_C – natężenie prądu kolektora,
- I_{C0} - natężenie prądu kolektora nieoświetlonej podwójnej heterostruktury,
- I_{OSW} - natężenie całkowitego prądu elektrycznego płynącego przez oświetloną próbkę,
- I_{PC} – natężenie prądu fotoprzewodnictwa,
- I₀ – natężenie oświetlenia,
- j_{dyf. dziur} – prąd dyfuzyjny dziur,
- j_{unosz. dziur} – prąd unoszenia dziur,

J – gęstość natężenia prądu elektrycznego,
 J_{PC} – gęstość natężenia prądu fotoprzewodnictwa,
 J_{PC0} – współczynnik proporcjonalności we wzorze (6.9),
 J_{PC02} – gęstość natężenia fotoprądu nasycenia we wzorze (7.4),
 J_{OSW} - gęstość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez oświetloną próbkę,
 J_0 – czynnik przedeksponencjalny gęstości natężenia prądu elektrycznego,
 k – współczynnik proporcjonalności we wzorze (6.7),
 k_B – stała Boltzmanna,
 k_{33} – składowa diagonalna tensora współczynnika sprzężenia elektromechanicznego,
 m – masa,
 m_0 – początkowa masa monokryształu SbSI,
 m_1 – masa monokryształu SbSI przed przetopieniem laserowym,
 m_2 – masa pozostałego po przetopieniu laserowym fragmentu monokryształu SbSI,
 m_{23} - masa heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ po przetopieniu,
 m_3 - masa powstałego podczas przetapiania laserem fragmentu amorficznego Sb₂S₃,
 Δm – zmiana masy próbki podczas obróbki laserowej,
 p – ciśnienie,
 P – moc promieniowania laserowego,
 q – gęstość strumienia energii wiązki laserowej,
 R – rezystancja,
 R_0 – współczynnik odbicia światła,
 t – czas,
 t_0 – czas, po którym zaczyna się odparowywanie monokryształu SbSI pod wpływem wiązki laserowej,
 T – temperatura,
 T_C – temperatura Curie,

T_K – temperatura w strefie krystalizacji,
 T_P – temperatura w strefie parowania,
 T_0 – współczynnik transmisji optycznej,
 U – napięcie elektryczne,
 U_{CE} – napięcie kolektor-emiter,
 U_{zl} – napięcie na heterozłączu SbSI/Sb₂S₃,
 U_{str} – napięcie na heterostrukturze SbSI/Sb₂S₃,
 U_{SbSI} – napięcie, które odkłada się na nieprzetopionym laserowo fragmencie heterostrukturze SbSI/Sb₂S₃,
 $U_{Sb_2S_3}$ – napięcie, które odkłada się na przetopionym laserowo fragmencie heterostrukturze SbSI/Sb₂S₃,
 v_m – szybkość odparowywania monokryształu SbSI pod wpływem wiązki laserowej,
 V – potencjał elektryczny,
 V_1 – objętość monokryształu SbSI przed przetopieniem laserowym,
 V_2 – objętość pozostałego po przetopieniu laserowym fragmentu SbSI,
 V_3 - objętość Sb₂S₃ powstałego podczas przetapiania laserowego,
 w – grubość próbki,
 x – współrzędna przestrzenna,
 z - wykładnik we wzorze (6.7),

 α – współczynnik absorpcji światła,
 α_w – absorbancja,
 α_1 – współczynnik absorpcji wzbronionej światła w skośnej przerwie energetycznej,
 α_2 – współczynnik absorpcji Urbacha,
 α_3 – stała addytywna absorpcji światła,
 β – współczynnik Frenkel-Poole'a obniżający wartość natężenia pola elektrycznego,

γ - współczynnik potęgowy zależności fotoprzewodnictwa od natężenia oświetlenia,
 ϵ - współczynnik przenikalności dielektrycznej,
 ϵ' – rzeczywista część współczynnika przenikalności dielektrycznej,
 ϵ'' – urojona część współczynnika przenikalności dielektrycznej,
 η - współczynnik doskonałości heterostruktury,
 η_{zi} - współczynnik doskonałości heterozłącza,
 η_{PC} –współczynnik doskonałości heterozłącza dla prądu fotoprzewodnictwa,
 θ – kąt padania wiązki promieniowania gamma na próbkę w badaniach XRD,
 λ – długość fali elektromagnetycznej,
 μ_e – ruchliwość elektronów,
 μ_h – ruchliwość dziur,
 ρ – gęstość,
 σ – przewodnictwo elektryczne właściwe,
 σ_z – wartość przewodnictwa elektrycznego heterostruktur w kierunku zaporowym,
 σ_{z2} - wartość przewodnictwa elektrycznego podwójnych heterostruktur przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku zaporowym,
 σ_0 – wartość stała dopasowania przewodnictwa elektrycznego właściwego,
 σ_{PC} – fotoprzewodnictwo,
 σ_{PCZ} – wartość fotoprzewodnictwa heterostruktur w kierunku zaporowym,
 σ_{PC2} – wartość fotoprzewodnictwa elektrycznego podwójnych heterostruktur przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku przewodzenia,
 $\Delta\nu$ – przesunięcie Ramana,
 Φ – wysokość bariery Frenkel-Poole'a,
 χ^2 - suma kwadratów odchyleń wartości przewidywanych teoretycznie od wyników doświadczalnych,
 ζ – stosunek natężenia prądu fotoprzewodnictwa do prądu ciemnego heterostruktur,

akronimy:

CVD – Chemical Vapour Deposition, chemiczne osadzanie z fazy gazowej,

DRAM – Dynamic Random Access Memory, pamięć o dostępie dynamicznym,

DSC – Differential Scanning Calorimetry, różnicowa kalorymetria skaningowa,

FeRAM – Ferroelectric Random Access Memory, pamięć ferroelektryczna o dostępie dynamicznym,

EDS – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, spektroskopia energodispersyjna promieniowania rentgenowskiego,

MBE – Molecular Beam Epitaxy, epitaksja z wiązek molekularnych,

MIS – Metal Insulator Semiconductor, struktura metal - izolator – półprzewodnik,

RS – Raman Spectroscopy, spektroskopia Ramana,

STA – Simultaneous Thermal Analysis, analiza termiczna,

SEM - Scanning Electron Microscope, skaningowa mikroskopia elektronowa,

TG – Thermogravimetry, termograwimetria,

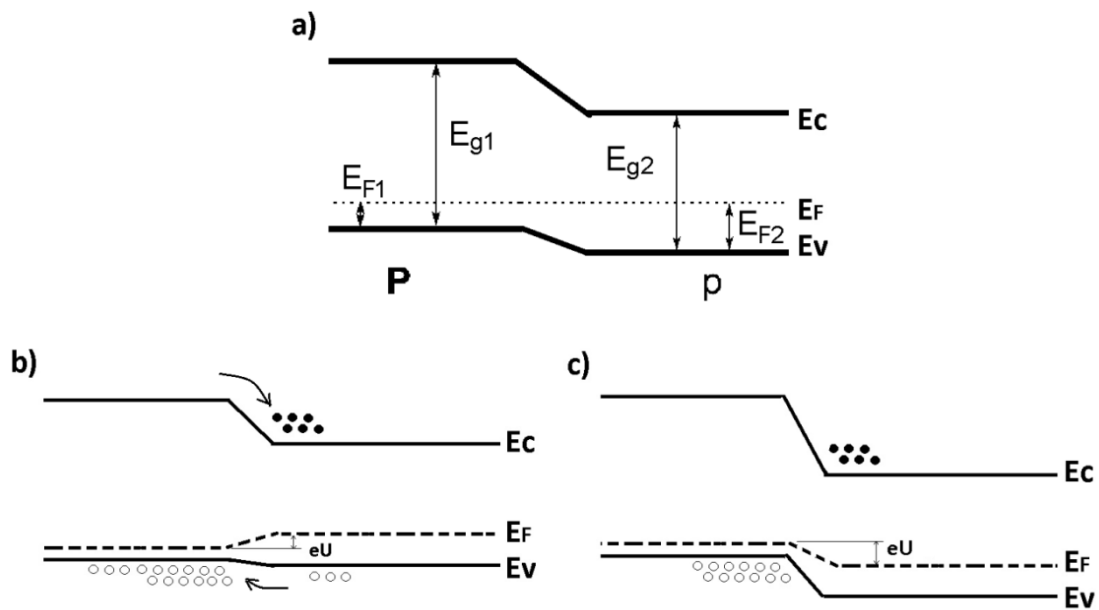
XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów,

XRD – X-ray Diffraction, dyfraktometria promieni rentgenowskich,

1. Wstęp

Rozwój cywilizacyjny ludzkości, uzależniony jest m.in. od nowoczesnych technologii informatycznych, telekomunikacyjnych i medycznych. To z kolei pociąga za sobą konieczność poszukiwania nowych materiałów oraz rozwiązań technologicznych służących ich wytwarzaniu. Dzisiaj w kręgu zainteresowania badaczy znajdują się przede wszystkim takie materiały jak nanostruktury, materiały z pamięcią kształtu, grafen a także heterostruktury i materiały ferroelektryczne. Nowe materiały pomagają miniaturyzować, przyspieszać i unowocześniać istniejące urządzenia elektroniczne. Badanie zjawisk fizycznych występujących w materiałach i złączach materiałów prowadzi do wytworzenia nowych typów urządzeń. W dużej liczbie urządzeń elektronicznych wykorzystywane są zjawiska fotoelektryczne, piezoelektryczne i piroelektryczne.

Homozłącza półprzewodnikowe są dobrze znane i zbadane. Znajdują one zastosowania w fotoogniwach, detektorach promieniowania, diodach i tranzystorach. Interesujące zjawiska zachodzą też w złączach metal - półprzewodnik i strukturach MIS (metal - insulator - semiconductor). Także heterozłącza półprzewodnikowe mają szereg ciekawych własności. W heterostrukturach, w przeciwieństwie do homostruktur, po obu stronach złącza występują materiały o różnej wartości przerwy energetycznej (Rys. 1-1).



Rys. 1-1 Struktura energetyczna złącza P-p (a) w stanie równowagi oraz (b) spolaryzowanego w kierunku przewodzenia i (c) zaporowym. Opis w tekście.

Heterostruktury klasyfikuje się ze względu na:

a) typ przewodnictwa w materiałach tworzących heterostrukturę:

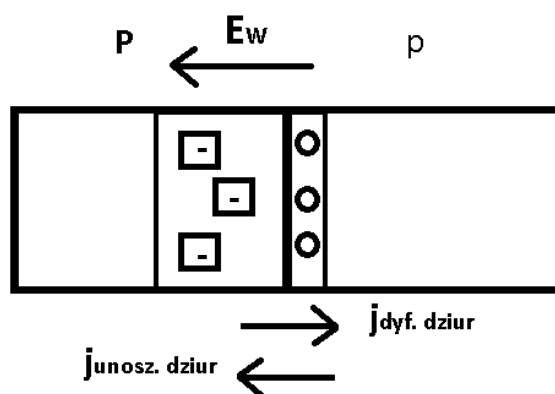
- heterostruktury izotypowe – gdy po obu stronach złącza występują materiały o tym samym typie przewodnictwa (p-p; n-n),
- heterostruktury anizotypowe – gdy po obu stronach złącza występują materiały o różnym typie przewodnictwa (p-n),

b) charakter heterozłącza:

- skokowe – gdy granica rozdziału materiałów, a tym samym szerokość złącza jest rzędu kilku stałych sieciowych,
- liniowe – gdy szerokość złącza sięga od kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów.

c) wzajemnego położenia przerw energetycznych materiałów wchodzących w skład heterostruktury:

- typ I – gdy dolna krawędź pasma przewodnictwa pierwszego materiału (szerokoprzewodowego) leży powyżej dolnej krawędzi pasma przewodnictwa drugiego materiału (wąskoprzewodowego), a górna krawędź pasma walencyjnego pierwszego materiału leży poniżej górnej krawędzi pasma walencyjnego drugiego materiału,
- typ II – gdy dolna krawędź pasma przewodnictwa i górna krawędź pasma walencyjnego pierwszego materiału leżą powyżej odpowiednio dolnej krawędzi pasma przewodnictwa i górnej krawędzi pasma walencyjnego pierwszego materiału w taki sposób, że górna krawędź pasma walencyjnego pierwszego materiału leży poniżej dolnej krawędzi pasma walencyjnego drugiego materiału,
- typ III – wzajemne położenie krawędzi pasm przewodnictwa i walencyjnego obu materiałów jest podobne jak w heterozłączu typu II z tą różnicą, że górna krawędź pasma walencyjnego pierwszego materiału leży powyżej dolnej krawędzi pasma walencyjnego drugiego materiału,



Rys. 1-2 Złącze dwóch półprzewodników o przewodnictwie dziurowym i różnych koncentracjach nośników większościowych. \circ – nadmiarowe dziury, \square – zjonizowane akceptory, E_w – wewnętrzne pole elektryczne, $j_{dyf. dziur}$ – prąd dyfuzyjny dziur, $j_{unosz. dziur}$ – prąd unoszenia dziur.

Przez heterozłącze izotypowe przepływają głównie nośniki większościowe [1], którymi w przypadku heterostruktury pokazanej na Rys. 1-1 są dziury. Po połączeniu dwóch półprzewodników typu p (Rys. 1-2), o różnych koncentracjach nośników większościowych nastąpi dyfuzyjny przepływ dziur, w wyniku którego po stronie półprzewodnika o mniejszej koncentracji nośników większościowych „p” wytworzy się warstwa swobodnych dziur, a po stronie półprzewodnika o większej koncentracji „P” warstwa nieruchomych zjonizowanych akceptorów (Rys. 1-2) [2]. Przez złącze będzie więc płynął prąd dyfuzyjny dziur w kierunku od półprzewodnika „P” do „p”. Spowoduje to powstanie w obszarze złącza wewnętrznego pola elektrycznego E_w , które będzie skierowane w przeciwną stronę. Wewnętrzne pole elektryczne spowoduje powstanie prądu unoszenia w kierunku od półprzewodnika typu „p” do „P” równoważącego prąd dyfuzyjny i ustalenie się równowagi termodynamicznej (Rys. 1-1 a). W stanie równowagi powstaje warstwa zaporowa, która w heterozłączach izotypowych leży prawie całkowicie tylko po jednej stronie złącza (typu „P”), po tej, po której zostaną nieruchome zjonizowane akceptory, (Rys. 1-2). Po drugiej stronie złącza (typu „p”) powstanie warstwa wzbogacona w nośniki większościowe (dziury).

Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego E_p skierowanego przeciwnie do E_w , spowoduje zmniejszenie się wewnętrznego pola elektrycznego oraz zmniejszenie bariery potencjału na złączu (Rys. 1-1 b). Heterozłącze będzie spolaryzowane w kierunku przewodzenia, gdy wyższy potencjał przyłożony zostanie do półprzewodnika typu „p”. Potencjał na złączu zostanie wówczas obniżony o wartość eU . Spowoduje to ruch dziur od półprzewodnika typu „p” do „P”, czyli ruch elektronów w kierunku przeciwnym.

Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego E_z skierowanego w takim samym kierunku jak E_w spowoduje powiększenie się wewnętrznego pola

elektrycznego i zwiększenie bariery potencjału na złączu (Rys. 1-1 c). Heterozłącze będzie więc spolaryzowane w kierunku zaporowym, gdy wyższy potencjał przyłożony zostanie do półprzewodnika typu „P”. Będzie on przeciwdziałał ruchowi dziur z półprzewodnika typu „p” do „P”. Potencjał na złączu zostanie wówczas zwiększony o wartość eU i przepływ ładunków przez złącze zostanie praktycznie zatrzymany. W analogiczny sposób można analizować własności heterozłączy izotypowych (n-N) oraz anizotypowych (n-P, N-p).

Na temat heterozłączy powstało wiele monografii opisujących ich własności [1 - 12]. Heterostruktury znajdują zastosowania w budowie diod [13, 14], laserów heterozłączowych [15 - 17], tranzystorów heterozłączowych [18 - 20], supersieci [21], fotodetektorów i baterii słonecznych [22 - 24].

Do tej pory heterozłącza były wytwarzane głównie metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) i epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) [25 - 28].

Ferroelektryki, podobnie jak heterostruktury, z uwagi na ich unikalne własności są coraz częściej badane. W ostatnich latach następuje wzrost znaczenia ferroelektryków spowodowany rosnącą liczbą ich zastosowań m.in., jako pamięci (FeRAM, DRAM), w których informacja w postaci binarnej zostaje zapisana w formie polaryzacji poszczególnych domen ferroelektrycznych w kryształach [29]. Przeprowadzane są badania nad wykorzystaniem emisji elektronów [30 - 34] z materiałów ferroelektrycznych oraz nad wytworzeniem nowych typów akumulatorów ferroelektrycznych [35].

Do tej pory powstało wiele monografii i opracowań opisujących własności materiałów ferroelektrycznych [36 - 44]. Równocześnie materiały te wykazują własności piezoelektryczne i piroelektryczne. Ferroelektryki są ciałami stałymi wykazującymi wyraźny punkt przejścia fazowego zwany punktem Curie. Przy wzroście temperatury, w punkcie tym następuje przejście materiału z fazy

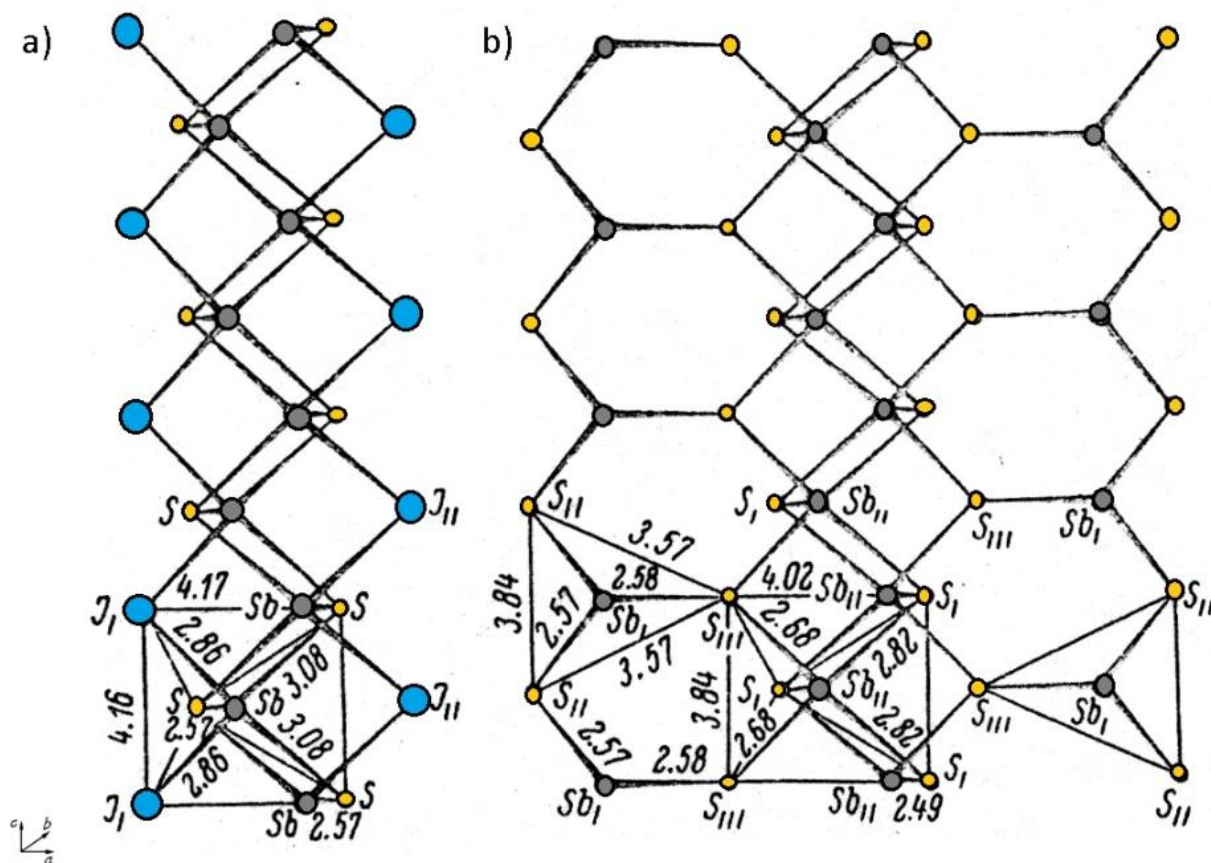
ferroelektrycznej do paraelektrycznej i w temperaturach wyższych od temperatury Curie własności ferroelektryczne tych materiałów zanikają. Poniżej temperatury Curie ferroelektryki po usunięciu zewnętrznego pola elektrycznego zachowują polaryzację trwałą. W kryształach ferroelektrycznych polaryzacja jest nieliniową funkcją natężenia zewnętrznego pola elektrycznego. Relację tę charakteryzuje pętla histerezy ferroelektrycznej, a w związku z tym własności ferroelektryków zależą także od historii próbki.

Przykładowym ferroelektrykiem, który jest typowym przedstawicielem materiałów grupy $A^V B^VI C^{VII}$ (gdzie A – As, Sb, Bi; B – S, Se, Te; C – Cl, Br, I) jest jodosiarczek antymonu (SbSI). Pierwszy opis syntezy jodosiarczku antymonu został podany w 1824 r. [45]. Od początku materiał ten wzbudzał zainteresowanie badaczy [46 - 52]. Od czasu odkrycia jego własności ferroelektrycznych w latach 60-tych XX wieku [53] następuje ciągły, aż po ostatnie lata, wzrost zainteresowania tym materiałem [54 - 61]. SbSI ma ogromną liczbę interesujących własności. Wśród nich są własności piroelektryczne, pirooptyczne, elektromechaniczne, elektrooptyczne, optyczne efekty nieliniowe, dwójłomność optyczna i wiele innych. Temperatura przejścia fazowego w SbSI wynosi około 292 K [62, 63]. Podstawowe własności SbSI zostały przedstawione w kilku monografiach [62, 64 - 68].

Kryształy SbSI mogą być otrzymywane z roztopionej masy [52, 69 - 72], z fazy gazowej [73 - 79], lub metodą krystalizacji z roztworów [80 - 82]. Ostatnio wykorzystano także metodę sonochemiczną do otrzymywania jednowymiarowych nanodrutów związków postaci $A^V B^VI C^{VII}$ [56, 57, 83 - 86].

Monokryształy SbSI krystalizują w postaci długich „igieł” w układzie rombowym (Rys. 1-3 a). W zależności od fazy, w której znajduje się kryształ (para- lub ferrofaza), charakteryzuje go inna struktura sieci krystalicznej. W fazie ferroelektrycznej klasa krystalograficzna SbSI to $Pna2_1$, natomiast w fazie

paraelektrycznej to Pnam [50]. Stałe sieciowe kryształu SbSI w fazie paraelektrycznej wynoszą $a=8,49 \text{ \AA}$; $b=10,1 \text{ \AA}$; $c=4,16 \text{ \AA}$ [87]. Rysunek 1-3 a przedstawia strukturę kryształu SbSI w fazie paraelektrycznej.



Rys. 1-3 Struktura kryształu (a) SbSI oraz (b) Sb₂S₃. Widoczne na rysunku liczby oznaczają długości poszczególnych wiązań [88].

Materiałem izostrukuralnym do SbSI jest siarczek antymonu (III) (Sb₂S₃) [50]. Sieć krystaliczna Sb₂S₃ (Rys. 1-3 b) jest typu Pbnm [88], natomiast stałe sieciowe kryształu Sb₂S₃ wynoszą $a=11,2 \text{ \AA}$; $b=11,28 \text{ \AA}$; $c=3,83 \text{ \AA}$ [89]. Kryształy Sb₂S₃ i SbSI są zbudowane z podwójnych wstęg atomów równoległych do osi c utrzymywanych między sobą za pomocą słabych sił Van der Waalsa. Dzięki temu SbSI oraz Sb₂S₃ charakteryzują się wyraźną anizotropią swoich własności. Podwójne wstęgi w Sb₂S₃ są związane wiązaniami Sb-S. Wewnątrz podwójnych wstęg istnieją dwie sfery koordynacyjne atomów Sb. Atomy typu Sb_I znajdują się na krawędzi wstęg i z trzema

najbliższymi sąsiadami S ($2 S_{II}$, $1 S_I$) są związane prostymi wiązaniami kowalencyjnymi tworząc trygonalną piramidę, w górze której znajduje się atom Sb_I , a w kątach podstawy atomy S [88]. Amorficzne matryce szkła Sb_2S_3 są zbudowane głównie z takich trygonalnych piramid [90, 91]. W przypadku, gdy skład szkła odbiega od stechiometrycznego składu Sb_2S_3 następuje wzrost ilości homopolarnych wiązań S-S i Sb-Sb w matrycy szkła, a w rezultacie rozluźnienie jego konstrukcji [92].

Należy zauważyć, że na świecie istnieje ogromne zainteresowanie szklami chalcogenidowymi (związków chalcogenów). Szklami chalcogenidowe zawsze zawierają jeden lub więcej pierwiastków z grupy tlenowców (S, Se, Te) w kombinacji z pierwiastkami grupy IV, V lub VII układu okresowego. Są to ciała stałe, w których występują wiązania kowalencyjne [93]. Są one półprzewodnikami i są prawie przezroczyste w szerokim spektrum podczerwieni. Mają dużą wartość współczynnika odbicia światła. Szklami chalcogenidowe znajdują liczne zastosowania, jako pasywne przyrządy optyczne (soczewki, włókna światłowodowe), ale są przydatne także w budowie aktywnych optycznie urządzeń takich jak wzmacniacze światłowodowe lub przyrządy optycznie nieliniowe. Ponadto dwuskładnikowe szklami chalcogenidowe takie jak Sb_2S_3 mają wiele zastosowań w elektronice. Z uwagi na ich fotoprzewodnictwo oraz wysoką wartość współczynnika termoelektrycznego [94, 95], szklami Sb_2S_3 używane są w kamerach telewizyjnych [96, 97], urządzeniach mikrofalowych, przełącznikach i urządzeniach elektronicznych, optoelektronicznych i termoelektrycznych [98 - 101] oraz jako detektory podczerwieni [102, 103]. Ostatnio przedstawiono metodę laserowego formowania monokrystalicznego $SbSI$ z tego typu szkła w celu zastosowania tak wytworzonego materiału, jako czujnika podczerwieni [104].

Istnieje wiele prac na temat wytwarzania szkielek tylko z trzech pierwiastków grupy V, VI i VII układu okresowego (z Sb, S oraz I) [90, 91, 105, 106] oraz przy udziale także innych pierwiastków [107 - 110].

Aktualnie obserwuje się coraz większe zainteresowanie zjawiskami zachodzącymi w złączach materiałów ferroelektrycznych [111 - 113]. Pomimo szczegółowych badań nad SbSI, stosunkowo słabo zbadane są heterostrukтуры, w skład których wchodzi ten materiał. Dotychczas scharakteryzowano jedynie heterostrukтуры SbSI w połączeniu z SnO₂ [114, 115], La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ [116] oraz NaNO₂ [117]. Niewiele jest także prac na temat heterostrukтур wytwarzanych z Sb₂S₃ [118 - 124]. Do tej pory brak w literaturze opisu heterostrukтур wytworzonych pomiędzy SbSI a jego materiałem izostrukturnym Sb₂S₃.

2. Cel i zakres pracy

Podstawową hipotezą wysuniętą w niniejszej dysertacji było stwierdzenie, iż działanie promieniowania laserowego dużej mocy na część kryształu związku półprzewodnikowego spowoduje jego stopienie, dekompozycję chemiczną, a po zaprzestaniu działania wiązki laserowej stopiona część kryształu ulegnie zestaleniu i utworzy się heterozłącze. Wysuniętą hipotezę postanowiono sprawdzić eksperymentalnie na przykładzie ferroelektrycznych kryształów jodosiarczku antymonu.

Głównym celem pracy było wytworzenie i zbadanie nowych rodzajów heterozłączy, złożonych z monokryształów SbSI i jego materiału izostrukuralnego Sb_2S_3 .

Jednym z celów pracy było określenie zakresu parametrów wiązki laserów, za pomocą których można wytwarzać heterostrukтуры. Aby poznać własności wytwarzanych heterostruktur postanowiono zbadać ich skład chemiczny i strukturę oraz właściwości optyczne, elektryczne, fotoelektryczne i mechaniczne.

Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wyposażonego w przystawkę do badań metodą spektroskopii dyspersji energii (EDS) postanowiono przeprowadzić analizę jakościową i ilościową składu chemicznego wytworzonych heterostruktur. Stosując tę metodę zamierzono przeprowadzić analizę punktową oraz wyznaczyć liniowe rozkłady koncentracji pierwiastków w celu wyznaczenia charakteru złączy.

Badania struktury materiałów postanowiono przeprowadzić metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), która to metoda niesie informacje o strukturze krystalograficznej badanego materiału. Wytworzone próbki postanowiono również zbadać metodą spektroskopii Ramanowskiej (RS).

Pomiary własności heterostruktur postanowiono przeprowadzić w zakresie od 253 K do 333 K gdyż temperatura Curie SbSI wynosi ok. 292 K. Pomiary widmowe własności optycznych i fotoelektrycznych heterostruktur postanowiono przeprowadzić w zakresie energii fotonów od ok. 1,4 eV do ok. 3 eV obejmującym zakres wartości przerw energetycznych SbSI oraz Sb_2S_3 . Badania własności elektrycznych postanowiono przeprowadzić zarówno na wytworzonych heterostrukturach jak i na samych materiałach wchodzących w ich skład.

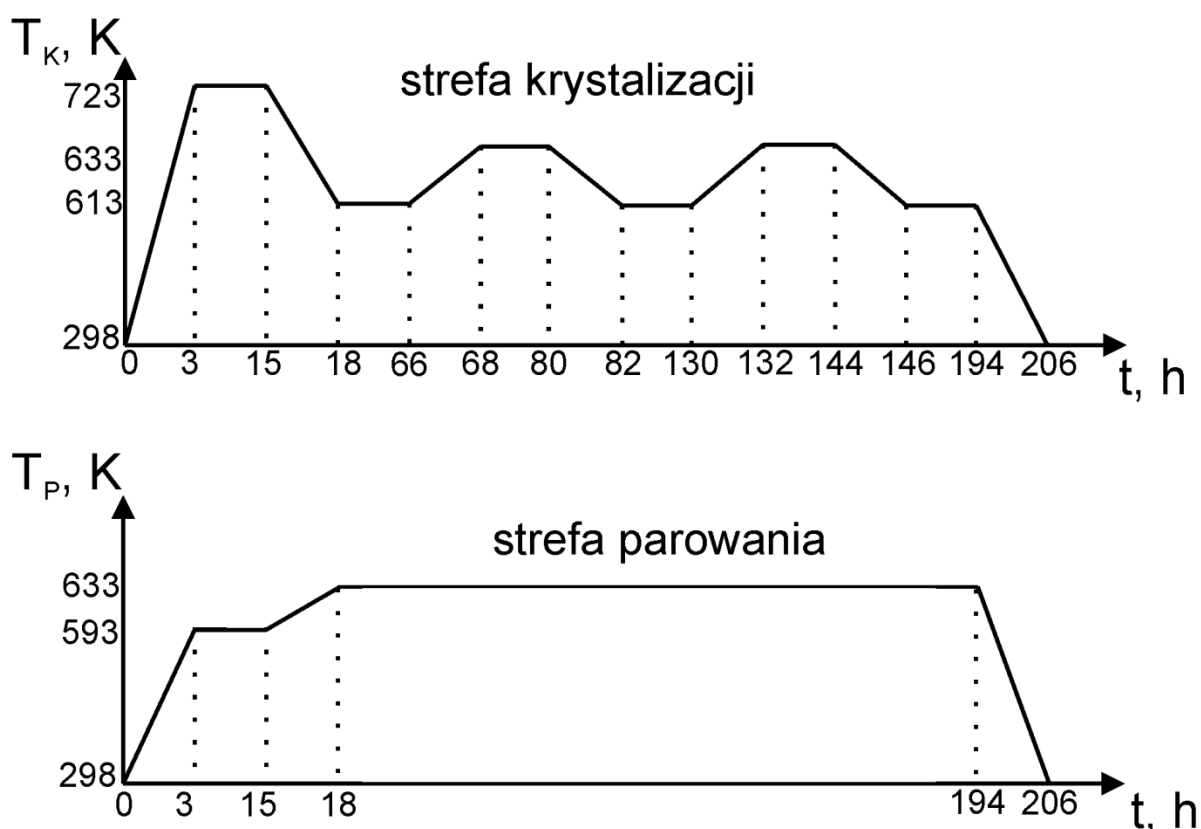
3. Technologia otrzymywania heterozłączy na bazie SbSI

Materiałem bazowym do wytwarzania heterozłączy były monokryształy SbSI. We wstępie wymieniono dobrze znane metody hodowli monokryształów SbSI. Elementem nowości w niniejszej pracy jest to, że do hodowli monokryształów SbSI z fazy gazowej, jako materiału wyjściowego użyto wytworzonego wcześniej nanokrystalicznego SbSI w postaci kserożelu.

Kserożel SbSI przygotowano z analitycznie czystych pierwiastków antymonu, siarki i jodu zmieszanych w stosunku molowym 1:1:1. Wszystkie reagenty umieszczano w ampułach szklanych (Pyrex) o średnicy 20 mm i dodawano rozpuszczalnik, którym był analitycznie czysty etanol. Zamknięte ampule częściowo zanurzano w kąpeli wodnej w płuczce ultradźwiękowej (InterSonic IS-UZP-2). Częstotliwość ultradźwięków stosowana w procesie wynosiła 35 kHz, a ich gęstość mocy 2 W/cm^2 . Proces prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 323 K. Otrzymany żel był następnie odwirowywany i suszony pod obniżonym ciśnieniem (100 Pa) w temperaturze pokojowej. Tak przygotowane próbki składają się z dużej liczby monokrystalicznych nanodrutów o średnicy 10-50 nm i długości dochodzącej do kilku mikrometrów. Otrzymując kserożel SbSI korzystano ze stanowiska technologicznego oraz metodyki opisanej w pracach [56, 83, 84]. Stosując wysuszony żel SbSI, jako materiał wyjściowy do hodowli monokryształów SbSI, unika się groźby ewentualnych wybuchów ampul w czasie wytwarzania kryształów SbSI z fazy gazowej, które mogą wystąpić, gdy jako substraty stosowane są czyste pierwiastki lub związki Sb_2S_3 i SbI_3 [125].

Kserożel SbSI umieszczano w ampule ze szkła kwarcowego o średnicy 2 cm i długości 16 cm, którą odpompowywano do ciśnienia ok. 500 Pa. Tak przygotowaną ampulę zatapiano i umieszczano w piecu dwustrefowym do hodowli monokryształów.

Na początku procesu, strefę krystalizacji wygrzewano w temperaturze 723 K w celu jej oczyszczenia. W trakcie procesu hodowli strefa parowania utrzymywana była w stałej temperaturze 633 K, a w strefie krystalizacji stosowano periodyczne zmiany temperatury w przedziale od 613 K do 633 K. Proces hodowli monokryształów SbSI prowadzony był przez 206 godzin. Rysunek 3-1 przedstawia zmiany w czasie temperatur w strefie parowania oraz krystalizacji stosowane w piecu do hodowli monokryształów SbSI.



Rys. 3-1 Zmiany w czasie temperatur w strefie parowania oraz krystalizacji w piecu do hodowli monokryształów SbSI.

Tak wyhodowane monokryształy SbSI posiadały wymiary poprzeczne (w kierunku prostopadłym do osi c monokryształu) od 0,2 do 1 mm, a ich długość (w kierunku osi c) wynosiła od 5 do 20 mm.



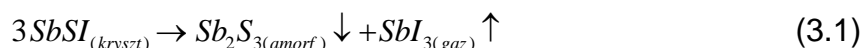
Rys. 3-2 Zdjęcie przykładowego monokryształu SbSI.

Na Rys. 3-2 przedstawiono zdjęcie przykładowego monokryształu SbSI wyhodowanego opisaną metodą. Zdjęcie próbki wykonano za pomocą kamery Olympus DP 25 zamontowanej na mikroskopie stereoskopowym Carl Zeiss Stemi 2000C. Przeprowadzone badania potwierdziły dobrą jakość wytworzonych monokryształów SbSI.

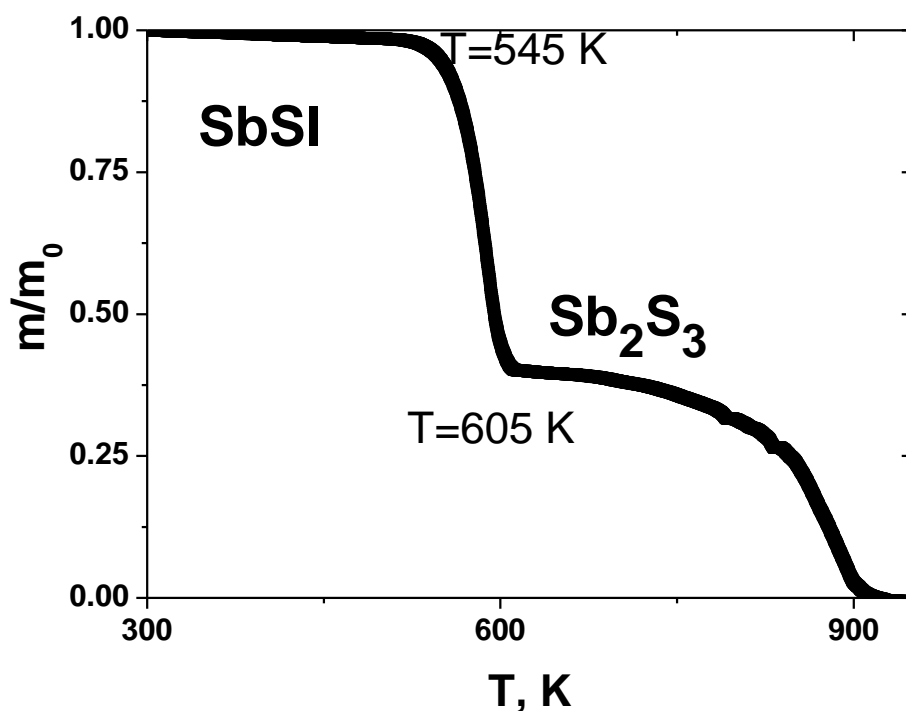
3.1. Wyznaczanie temperatury dekompozycji SbSI

W celu zbadania rozkładu termicznego monokrystalicznego SbSI i wyznaczenia temperatury w jakiej rozkład ten zachodzi przeprowadzono badania termogravimetryczne (DSC-TG). Badanie przeprowadzono w Laboratorium Nanostruktur dla Fotoniki i Nanomedycyny w Instytucie Wysokich Ciśnień PAN w Warszawie. Badania te przeprowadzono za pomocą aparatu firmy Netzsch model STA 449 F1 Jupiter. Podczas pomiarów używano tygli korundowych. Prędkość ogrzewania w zakresie temperatur 303-1273 K wynosiła 5 K/min. Jako gazu nośnego używano helu.

Wiadomo [126], że w procesie odparowywania związków $A^V B^{VI} C^{VII}$ praktycznie w pełni dysocjują one na związek typu $A_2^V B_3^{VI}$, który pozostaje w postaci stałej oraz na związek typu $A^V C_3^{VII}$, który odparowuje w postaci gazowej. W przypadku SbSI reakcję chemiczną opisującą proces topienia przedstawia równanie [127]:



Krzywą dekompozycji termicznej monokryształu SbSI przedstawiono na Rys. 3-3. Z punktu widzenia wytwarzania heterostruktur na bazie SbSI interesująca jest pierwsza przemiana występująca w zakresie temperatur 565-605 K. Jest to przemiana endotermiczna. Związana jest z dekompozycją związku i towarzyszy jej największy ubytek masy wynoszący ok. 58 %, co odpowiada wydzielaniu się SbI_3 , czyli reakcji przebiegającej według wzoru (3.1). Druga przemiana (egzotermiczna) występująca w zakresie 782-908 K związana jest z rozpadem siarczku antymonu Sb_2S_3 .



Rys. 3-3 Krzywa termogravimetryczna TG przedstawiająca dekompozycję monokryształu SbSI (opis w tekście).

3.2. Opis stanowiska technologicznego i metodyka otrzymywania heterostruktur na bazie SbSI

W niniejszej dysertacji do rozkładu termicznego części monokryształu SbSI postanowiono używać promieniowania laserowego. Podstawowy opis teoretyczny obróbki laserowej materiałów półprzewodnikowych można znaleźć w kilku pracach obejmujących tę tematykę, z których najważniejsze to [128 - 132]. Więcej informacji na temat zjawisk fizycznych towarzyszących oddziaływaniu promieniowania laserowego o różnych długościach fal z ciałami stałymi można znaleźć w monografii [133].

W celu przeprowadzenia rozkładu termicznego części monokryształu SbSI postanowiono zbadać przydatność dwóch typów fal elektromagnetycznych:

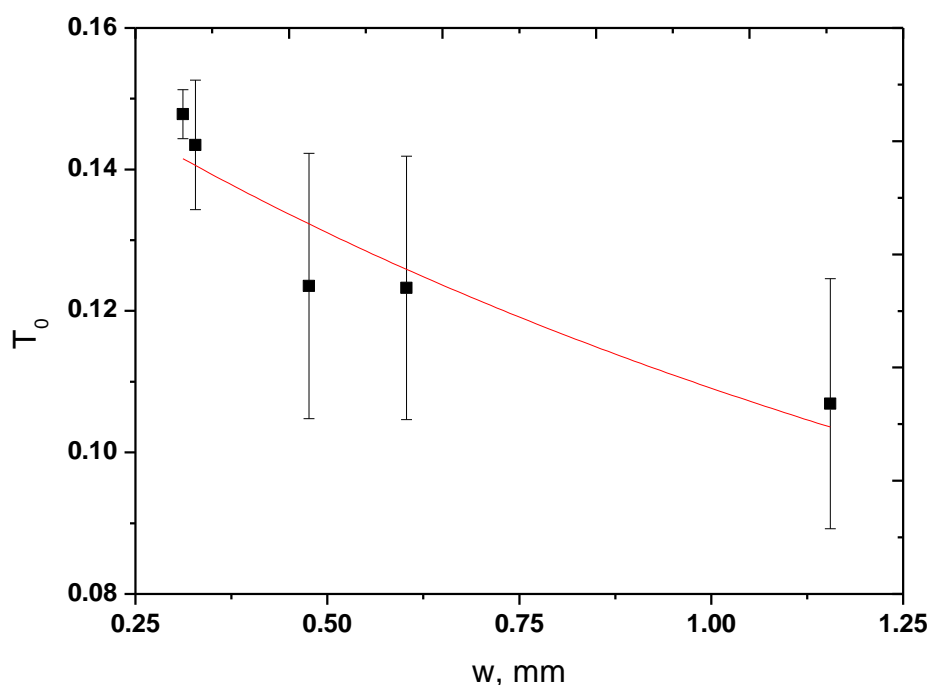
- promieniowania o energii fotonów większej od szerokości przerwy energetycznej w SbSI, dla którego zachodzi silna absorpcja podstawowa,
- promieniowania o energii fotonów dużo mniejszej od szerokości przerwy energetycznej w SbSI, dla którego zachodzi jedynie absorpcja sieciowa.

Jako źródło promieniowania o energii fotonów większej od szerokości przerwy energetycznej w SbSI postanowiono wykorzystać laser półprzewodnikowy emitujący promieniowanie o długości fali $\lambda=534$ nm. Wartość współczynnika absorpcji fali o długości $\lambda=534$ nm oszacowano na podstawie pomiarów absorbancji. Dla tej długości fali absorpcja jest tak silna, że promieniowanie transmitowane przez monokryształ SbSI jest niemierzalne. Oszacowana wartość współczynnika absorpcji w monokryształe SbSI dla długości fali emitowanej przez laser półprzewodnikowy jest większa od $1,5 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$.

Jako źródło promieniowania o energii fotonów dużo mniejszej od szerokości przerwy energetycznej w SbSI postanowiono wykorzystać laser molekularny CO_2

emitujący promieniowanie o długości fali $\lambda=10,6 \mu\text{m}$. Istnieje wiele prac związanych z własnościami optycznymi SbSI w zakresie dalekiej i średniej podczerwieni [134 - 141]. Niestety brak jest danych literaturowych na temat wartości współczynnika absorpcji promieniowania o długości fali $10,6 \mu\text{m}$ w SbSI. Jedyne autorzy pracy [142] stwierdzili, że światło o tej długości fali jest słabo absorbowane w monokryształe SbSI.

W ramach niniejszej dysertacji autor dokonał pomiaru transmisji optycznej promieniowania lasera CO_2 przez monokryształy SbSI o różnej grubości. Monokryształy umieszczane były w szczelinie o regulowanej szerokości. Mierzono moc promieniowania przechodzącego przez pustą szczelinę oraz w przypadku, gdy umieszczony był w niej monokryształ SbSI. Do pomiarów mocy promieniowania lasera CO_2 używano miernika mocy Molectron PM150. Rysunek 3-4 przedstawia zależność współczynnika transmisji promieniowania lasera CO_2 o długości fali $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ od grubości monokryształu SbSI.



Rys. 3-4 Zależność współczynnika transmisji promieniowania lasera CO_2 o długości fali $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ od grubości monokryształu SbSI. Krzywa ciągła przedstawia dopasowaną zależność teoretyczną (3.2). Opis w tekście.

Do uzyskanych wyników metodą najmniejszych kwadratów dopasowano zależność współczynnika transmisji od grubości próbki [143]:

$$T_0 = \frac{(1 - R_0)^2 \exp(-\alpha w)}{1 - R_0^2 \exp(-2\alpha w)} \quad (3.2)$$

gdzie: α – współczynnik absorpcji, R_0 – współczynnik odbicia światła, w – grubość monokryształu SbSI. W wyniku przeprowadzonego dopasowania wyznaczono współczynnik absorpcji $\alpha(\lambda=10,6 \mu\text{m})=152(51) \text{ m}^{-1}$. Ponadto wyznaczono wartość współczynnika odbicia promieniowania o długości fali $\lambda=10,6 \mu\text{m}$ od monokryształu SbSI $R_0=0,720(16)$. Wyznaczona wartość współczynnika odbicia jest większa niż podawana w literaturze [140]: $R_0 \approx 0,3$ oraz $R_0 \approx 0,2$ odpowiednio dla promieniowania o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym i prostopadłym do osi c SbSI. Różnica pomiędzy wyznaczoną wartością współczynnika odbicia w porównaniu z wartościami literaturowymi może wynikać z odmiennego stanu powierzchni badanych próbek. Badane monokryształy miały zwierciadlanie gładką powierzchnię. W pozycji [140] brak informacji o stanie powierzchni próbek, na których wykonano pomiary. Autorzy [140] podali jedynie, iż badanie współczynnika odbicia przeprowadzili na wyszlifowanych i wypolerowanych agregatach monokryształów SbSI o osiach c równoległych do siebie. Biorąc pod uwagę włóknistą budowę SbSI jest bardzo prawdopodobne zmniejszenie współczynnika odbicia promieniowania w przypadku obróbki mechanicznej powierzchni monokryształu.

Możliwość rozkładu termicznego monokryształu SbSI za pomocą promieniowania laserowego przetestowano wykorzystując w tym celu trzy stanowiska laserowe, w skład których wchodziły dwa modele lasera molekularnego CO₂ i jeden laser półprzewodnikowy:

- laser półprzewodnikowy produkcji NT-MDT o mocy $P=100 \text{ mW}$ emitujący promieniowanie o długości fali $\lambda=534 \text{ nm}$,

- laser LTG70626G produkcji LaserTechGroup o maksymalnej mocy wyjściowej $P=5$ W emitujący promieniowanie o długości fali $\lambda=10,6$ μm ,

- laser LM-100 produkcji Elektrometal Żary o maksymalnej mocy wyjściowej $P=100$ W emitujący promieniowanie o długości fali $\lambda=10,6$ μm .

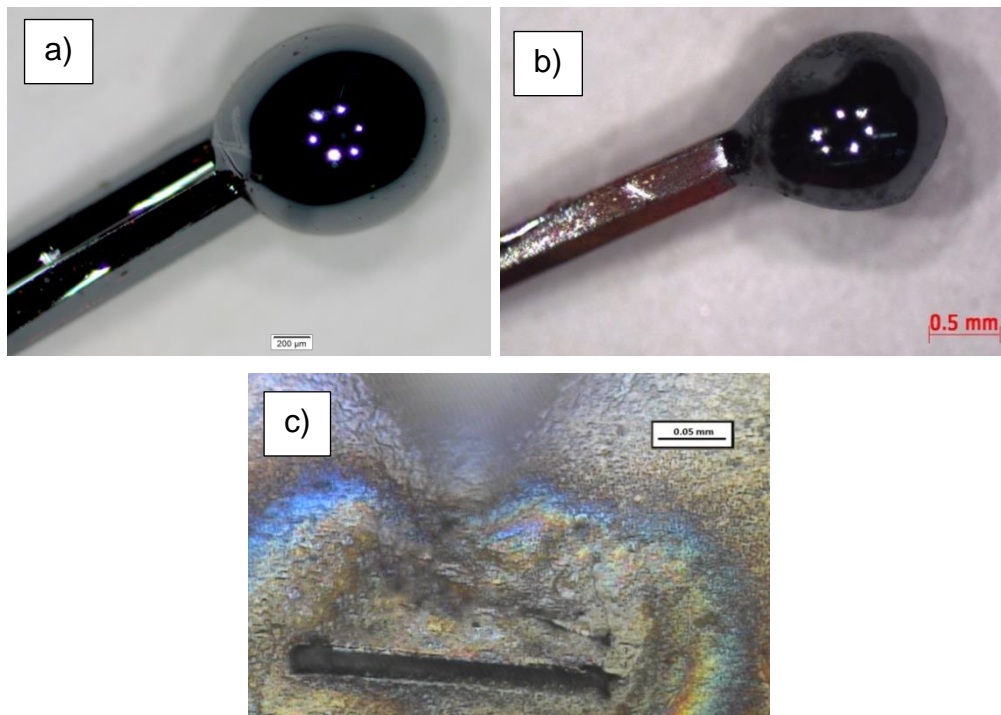
Wszystkie użyte lasery są laserami o pracy ciągłej. Laser CO₂ typu LM-100 charakteryzuje się znacznie większą mocą wiązki laserowej niż laser LTG70626G. Jego wiązka jest wielomodowa, o przekroju zbliżonym do gaussowskiego i symetrii radialnej, a jej średnica wynosi 10 mm. W związku z tym jego wiązka była skupiana na monokryształe SbSI za pomocą soczewki wykonanej z ZnSe. Moc lasera LM-100 regulowana jest w zakresie 30–100 W za pomocą zmiany wartości napięcia pracy lasera. W niniejszej pracy do wytworzenia heterozłączy stosowano najmniejszą z możliwych mocy promieniowania (30 W) emitowanego przez laser LM-100.

Średnica wiązki lasera LTG70626G wynosi 3,6 mm i nie ogniskowano jej dodatkowo. Laser ten pracuje w modzie TEM₀₀. Zmianę mocy wiązki lasera LTG70626G można uzyskać poprzez regulację napięcia sterownika piezoelektrycznego (LPZ1000 PZT driver) oraz odpowiedniego ustawienia zwierciadeł lasera posługując się w tym celu śrubami mikrometrycznymi znajdującymi się na jego obudowie. Do wytwarzania heterozłączy autor używał promieniowania lasera LTG70626G z zakresu mocy od 2,5 W do 5 W. Do pomiaru mocy wiązki laserów używano miernika mocy Molectron PM150.

Średnica wiązki lasera półprzewodnikowego NT-MDT używanego do wywarzania heterostruktur wynosiła ok. 25 μm . Laser ten pracuje w modzie TEM₀₀. Nie ma możliwości regulacji parametrów wiązki tego lasera. Jego moc wynosi 100 mW.

Uwzględniając średnice wiązek laserów, gęstości strumieni energii padających na próbki wynosiły odpowiednio dla:

- lasera półprzewodnikowego NT-MDT o mocy 100 mW – $q \approx 200 \text{ W/mm}^2$,
- lasera CO₂ LM-100 pracującego z mocą 30 W – $q \approx 3 \text{ W/mm}^2$,
- lasera CO₂ LTG70626G pracującego z mocą 5 W – $q \approx 0,5 \text{ W/mm}^2$.



Rys. 3-5 Zdjęcia próbek monokryształów SbSI poddanych działaniu promieniowania lasera (a) LTG70626G $q=0,5 \text{ W/mm}^2$ oraz (b) LM-100 o gęstości mocy $q=3 \text{ W/mm}^2$, a także (c) zdjęcie fragmentu monokryształu SbSI poddanego działaniu lasera NT-MDT o gęstości mocy $q=200 \text{ W/mm}^2$.

Na Rys. 3-5 przedstawiono zdjęcia monokryształów SbSI poddanych działaniu wiązki obu laserów CO₂ ($\lambda=10,6 \text{ }\mu\text{m}$) i lasera półprzewodnikowego ($\lambda=534 \text{ nm}$). Widoczna na Rys. 3-5 c zmiana powstała w wyniku skanowania powierzchni monokryształu SbSI wiązką lasera półprzewodnikowego. Stosując lasery molekularne CO₂ (Rys. 3-5 a i Rys. 3-5 b) całkowicie przetopiono fragmenty monokryształów SbSI. W przypadku zastosowania lasera półprzewodnikowego, pomimo, że jego gęstość mocy była prawie 100 krotnie większa niż w przypadku lasera LM-100, stopieniu uległ jedynie fragment powierzchni monokryształu. Różnice te wynikają z innych mechanizmów absorpcji promieniowania o różnych długościach fal.

Próby przeprowadzone przy użyciu lasera półprzewodnikowego NT-MDT (Rys. 3-5 c) wskazują, że oddziaływanie wiązki lasera na monokryształ SbSI w czasie ok. 90 s powoduje odparowanie materiału do głębokości ok. 2,5 μm . W przyszłości stosując promieniowanie laserowe o krótszych długościach fal prawdopodobnie możliwe będzie wytworzenie bardziej skomplikowanych heterostruktur lub supersieci w monokryształach SbSI. Ich badanie wykracza jednak poza zakres niniejszej dysertacji. Z uwagi na mniejszą wartość współczynnika absorpcji i możliwość przetopienia całego fragmentu monokryształu SbSI, w niniejszej dysertacji, do wytwarzania heterostruktur postanowiono wykorzystać laser molekularny CO_2 .

Zastosowanie lasera LM-100 pracującego z minimalną mocą (30 W) powoduje prawie natychmiastowe ($t \approx 2$ s) przetopienie fragmentu monokryształu SbSI o masie ok. 2-3 mg i długości ok. 1 cm. W przypadku lasera LTG70626G istnieje możliwość określenia wpływu czasu oddziaływania wiązki laserowej oraz jej mocy na proces przetapiania monokryształów SbSI. Z tego powodu zaprojektowano i zbudowano odpowiednie stanowisko technologiczne, którego podstawowym elementem budowy jest laser molekularny CO_2 LTG70626G.

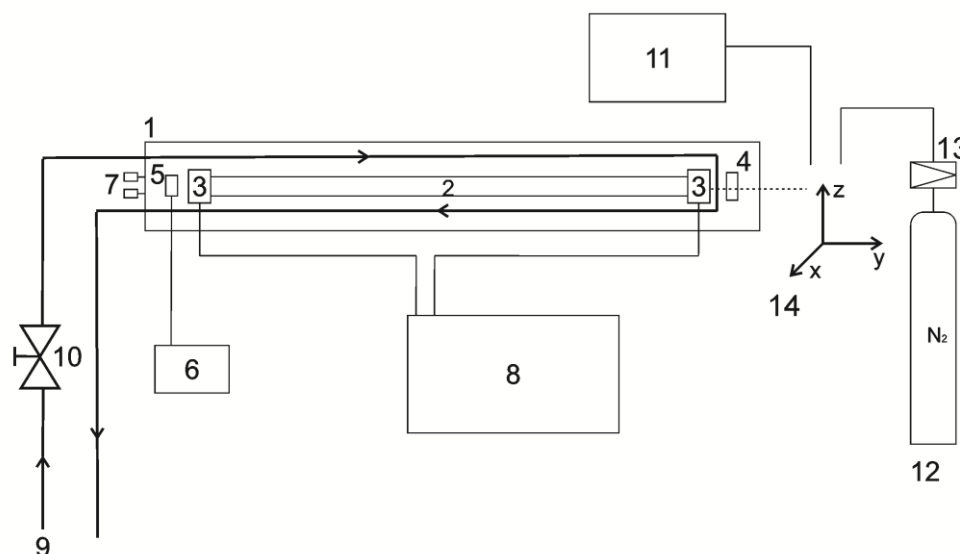
Laser LTG70626G ma zamkniętą rurę wyładowczą. Źródło zasilania lasera LTG70626G podaje napięcie do 30 kV przy maksymalnej wartości prądu wyładowania wynoszącym 10 mA. Komora robocza lasera jest chłodzona strumieniem zimnej wody w obiegu otwartym.

W pracy [127] wskazano, że podczas wygrzewania SbSI w powietrzu w temperaturze wyższej niż 673 K w wyniku reakcji chemicznych może powstać tlenek antymonu Sb_2O_3 lub Sb_2O_4 . Z tego powodu na stanowisku technologicznym wytwarzanie heterozłączy przeprowadzono w atmosferze ochronnej azotu.

Zdjęcie stanowiska technologicznego z laserem LTG70626G przedstawiono na Rys. 3-6, a jego schemat blokowy na Rys. 3-7.

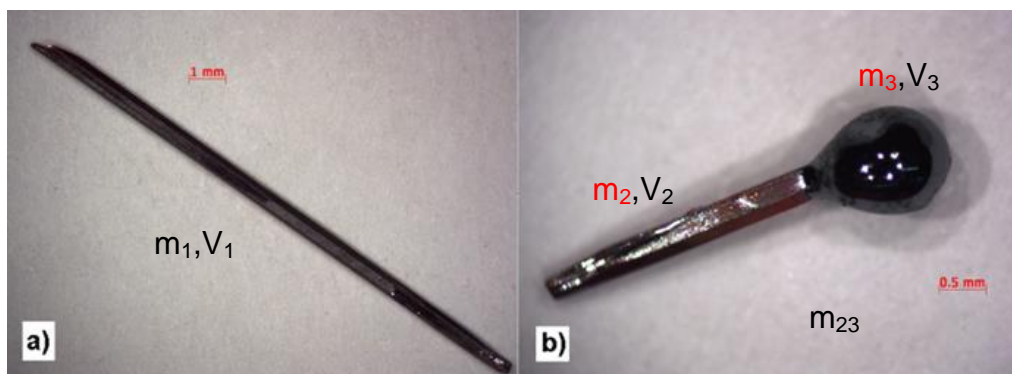


Rys. 3-6 Zdjęcia stanowiska technologicznego do wytwarzania heterostruktur za pomocą lasera LTG70626G.



Rys. 3-7 Schemat blokowy stanowiska technologicznego, na którym używano lasera molekularnego LTG70626G. 1 – obudowa lasera; 2 – rura wyładowcza z rezonatorem Fabry’ego-Perota; 3 – elektrody; 4 – przesłona sterowana ręcznie; 5 – kryształ piezoelektryczny do zmiany długości rezonatora lasera; 6 – sterownik napięcia na kryształach piezoelektrycznym (LPZ1000 PZT driver); 7 – śruby mikrometryczne służące do regulacji położenia lusterek rezonatora lasera; 8 – układ zasilający; 9 – doprowadzenie wody chłodzącej; 10 – zawór wodny; 11 – wyciąg par produktów powstałych w trakcie procesu technologicznego; 12 – butla z azotem; 13 – reduktory ciśnienia; 14 – stółik „xyz” z uchwytem na próbki.

W wyniku działania wiązki laserowej na monokryształ SbSI następuje jego stopienie, a po zaprzestaniu jej działania stopiony materiał ulega zestaleniu. Przykładowy monokryształ SbSI przed i po poddaniu go działaniu promieniowania laserowego przedstawiono na Rys. 3-8.

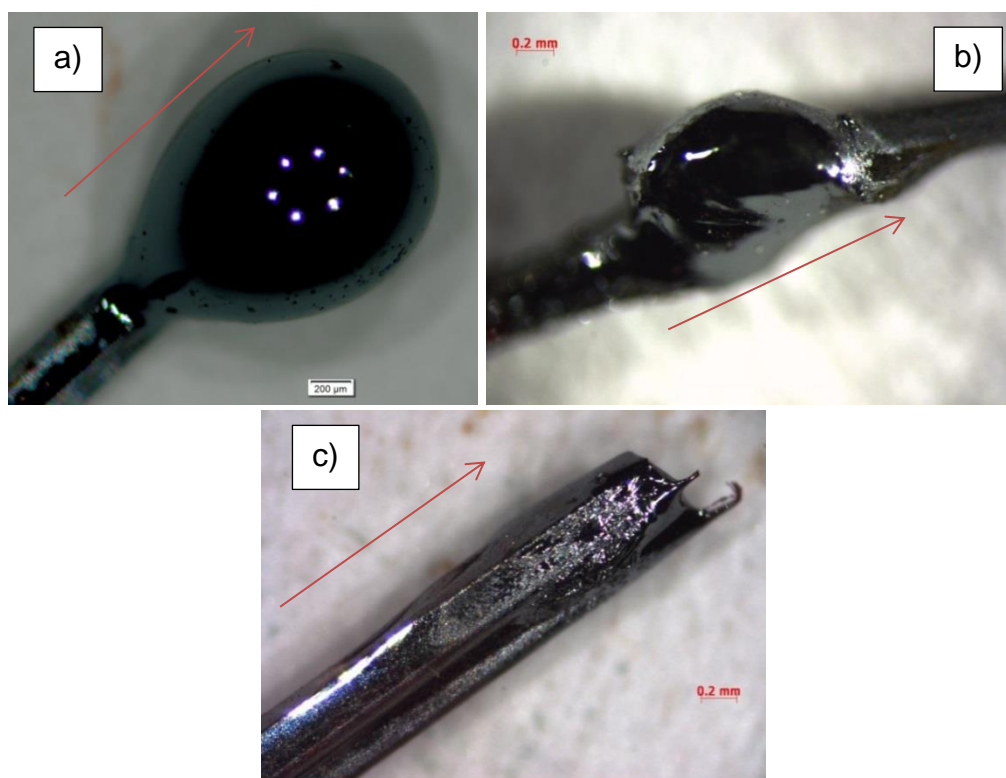


Rys. 3-8 Zdjęcie przykładowego monokryształu SbSI (a) niepoddanego działaniu promieniowania lasera CO₂ oraz (b) poddanego działaniu wiązki laserowej. Wielkości opisane czarną czcionką (m_1 , m_{23} , V_1 , V_2 , V_3) zostały wyznaczone eksperymentalnie, natomiast wielkości opisane czcionką czerwoną (m_2 , m_3) wyznaczono analitycznie. Opis w tekście.

Powstałe w wyniku procesu wytwarzania heterozłącza różnią się w zależności od sposobu zamontowania monokryształu w uchwycie. W przypadku, gdy monokryształ zamocowany jest poziomo w powietrzu stopiony ciekły fragment monokryształu SbSI nacieka na jego jedną stronę. Ponadto istnieje też możliwość wytwarzania heterostruktur w monokryształach SbSI leżących na podłożu przy zastosowaniu głowicy łamiącej wiązkę laserową. Istnieje jednak prawdopodobieństwo, iż materiał podłoża może ulec częściowemu wdyfundowaniu w wytwarzaną strukturę zmieniając jej własności. W związku z tym proces wytwarzania heterostruktur prowadzono w konfiguracji, gdy monokryształ zamocowany był w uchwycie w pozycji pionowej.

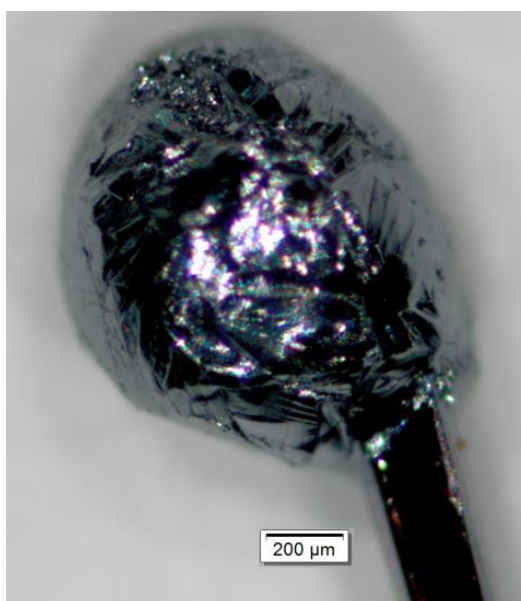
Na Rys. 3-9 przedstawiono porównanie charakterystycznych typów próbek uzyskanych w wyniku oddziaływania promieniowania lasera CO₂ na kryształy SbSI. W przypadku stopienia niewielkiego fragmentu końcówki kryształu napięcie

powierzchniowe utrzymuje go w postaci kropli (Rys. 3-9 a). Jeśli topiony jest środkowy fragment kryształu zamocowanego pionowo, to gdy dolna część kryształu jest zbyt ciężka, lub gdy topiony fragment jest zbyt duży, następuje oderwanie go od kryształu SbSI (Rys. 3-9 c). W przypadku niewielkiego ciężaru dolnej części kryształu, którego środek jest poddany działaniu wiązki laserowej, napięcie powierzchniowe utrzymuje kroplę stopionego materiału w połączeniu z górną i dolną częścią kryształu SbSI (Rys. 3-9 b). Ten ostatni przypadek można w pewnym stopniu przyrównać do przypadku, jaki zachodzi przy stosowaniu czyszczenia półprzewodników metodą ruchomej strefy [144]. Opisane tu przypadki można wykorzystać do wytworzenia różnego typu heterostruktur na bazie monokryształów SbSI. Jest to opisane w dalszej części pracy.



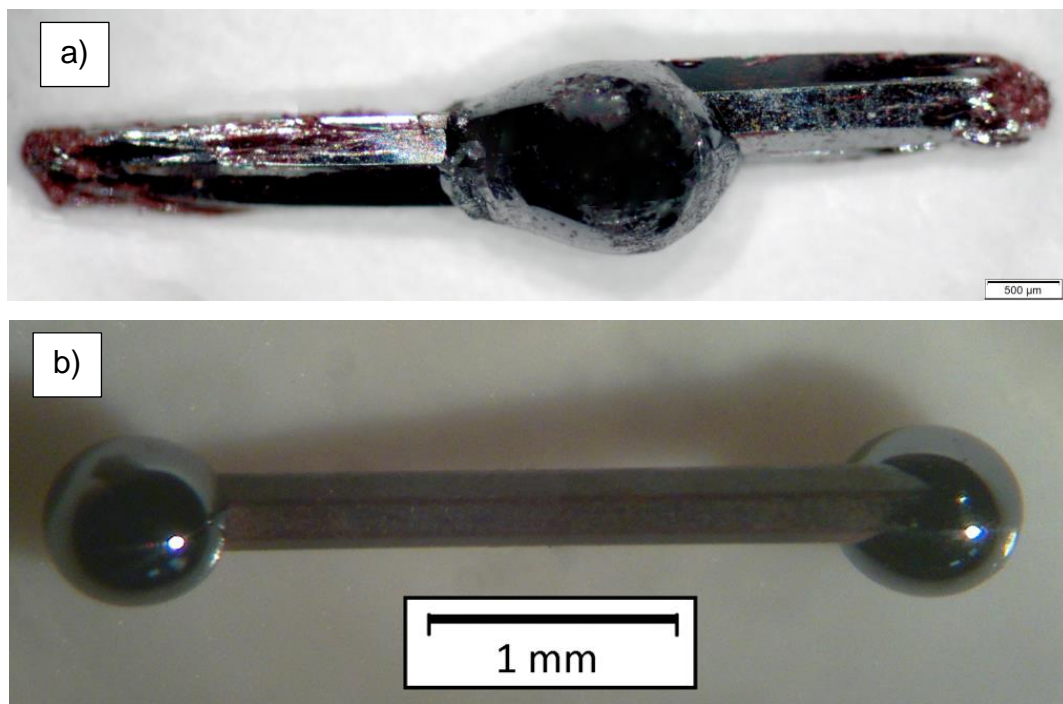
Rys. 3-9 Porównanie charakterystycznych typów próbek uzyskanych w wyniku oddziaływania promieniowania lasera CO₂ na kryształy SbSI: (a) próbka powstała w wyniku stopienia niewielkiego fragmentu końcówki kryształu SbSI, (b) próbka powstała w wyniku stopienia niewielkiego fragmentu środkowej części kryształu SbSI, (c) próbka powstała w wyniku stopienia fragmentu kryształu SbSI, który pod wpływem ciężaru odpadł od niej. Strzałki wskazują kierunek działania siły grawitacji.

Szybkość chłodzenia stopionego materiału ma wpływ na wytworzone próbki. W procesie wytwarzania heterostruktur widocznych na Rys. 3-9 a, b wiązka laserowa została odcięta poprzez zamknięcie przesłony. Widać, że powierzchnia przetopionego fragmentu heterostruktur jest szklista i gładka. Z literatury [105] wiadomo, że takie szkliwo powstaje przy szybkości chłodzenia większej niż 100 K/s. Na Rys. 3-10 przedstawiono próbkę, którą poddano wolniejszemu procesowi chłodzenia. Wolniejsze chłodzenie można uzyskać na przykład przez stopniowe zmniejszanie mocy wiązki laserowej działającej na monokryształ SbSI. Skutkuje to pojawieniem się inkluzji krystalitów widocznych na zdjęciu, których pochodzenie może być podobne do przedstawionego w [104, 105] powstawania krystalitów SbSI ze szkieł chalcogenidowych. Badanie tego typu niejednorodnych próbek nie było jednak celem niniejszej pracy.

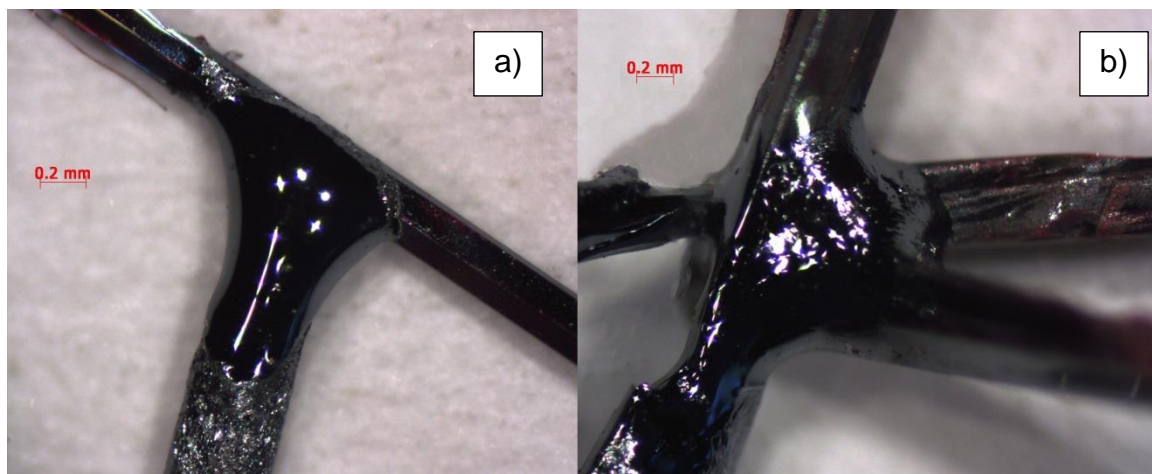


Rys. 3-10 Monokryształ SbSI poddany powolnemu procesowi chłodzenia.

Poza pojedynczymi heterostrukturami istnieje także możliwość wytwarzania podwójnych heterostruktur (Rys. 3-11). Uzyskuje się je przez stopienie nie jednego, a obu końców (Rys. 3-11 b), lub środka (Rys. 3-11 a) monokryształu SbSI. W rozdziale 7 przedstawione zostaną charakterystyki elektryczne i fotoelektryczne podwójnych heterostruktur.

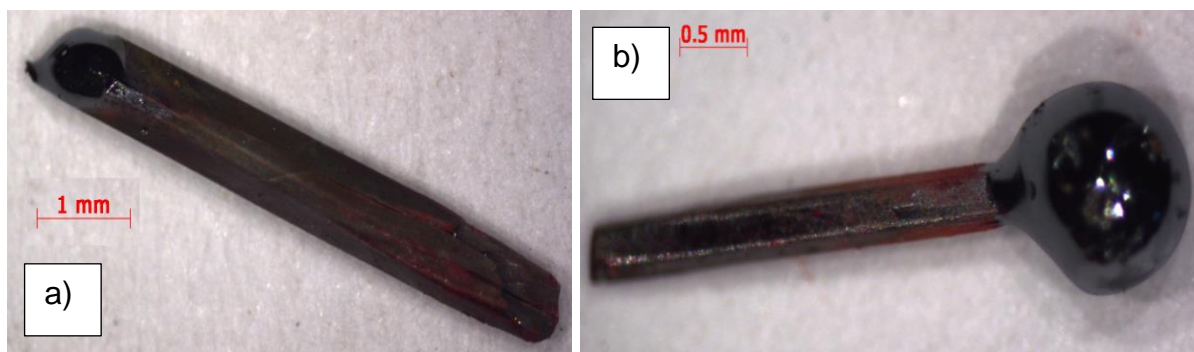


Rys. 3-11 Zdjęcie monokryształu SbSI (a) z przetopionym środkiem oraz (b) z przetopionymi końcami.



Rys. 3-12 Zdjęcie heterostruktury złożonej z (a) trzech oraz (b) pięciu heterozłączy.

Heterostruktury wielozłączowe (Rys. 3-12) mogą być wytworzone przez stopienie laserowe ze sobą kilku monokryształów SbSI. Takie struktury mogą być wykorzystane, jako równoległe połączone diody lub tranzystory o wspólnej elektrodzie.

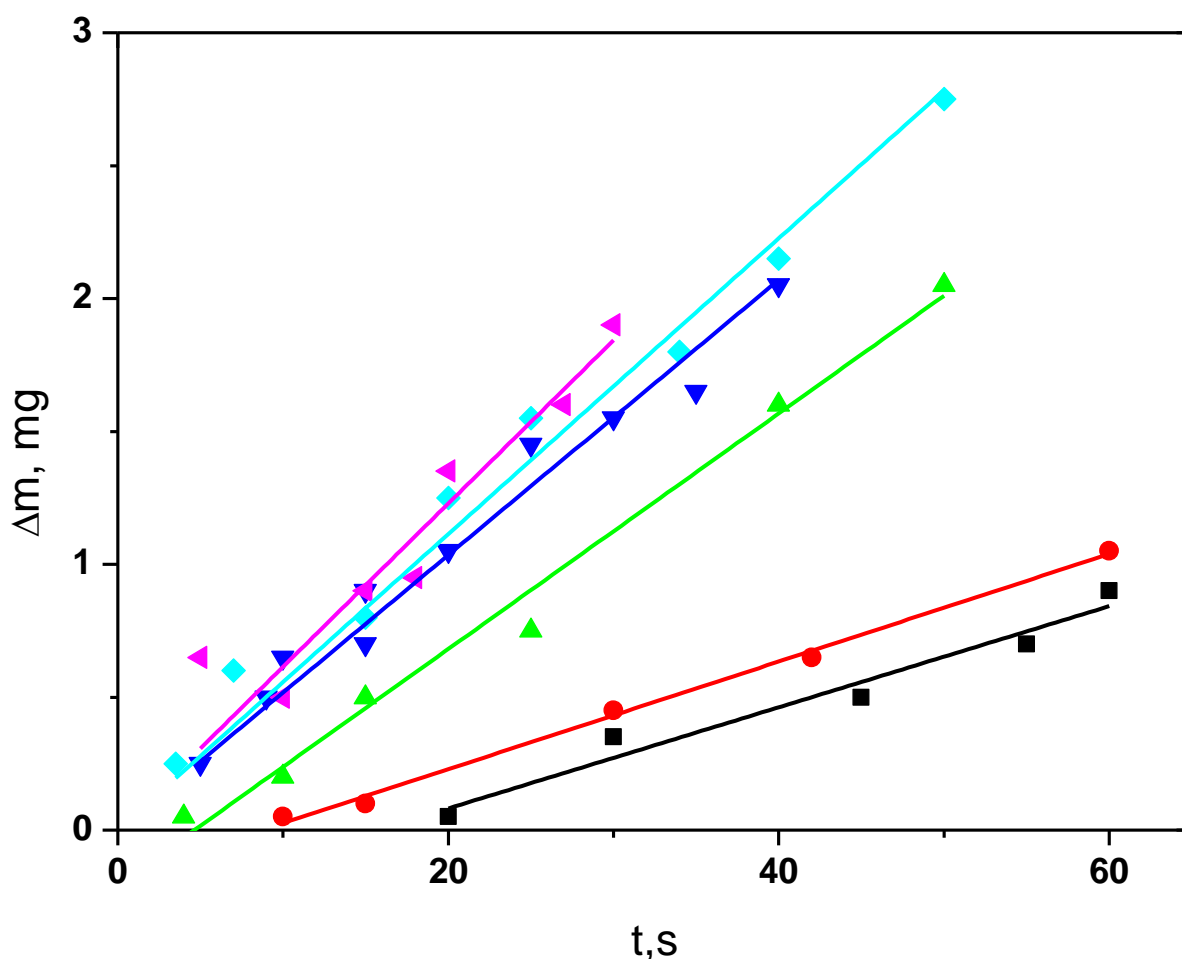


Rys. 3-13 Monokryształy SbSI poddane działaniu wiązki lasera LTG70626G o mocy (a) $P=2,5$ W, (b) $P=5$ W, oddziałującej przez 20 s na monokryształ SbSI.

Na Rys. 3-13 przedstawiono monokryształy poddane działaniu wiązek laserowych o różnej mocy. Widać, wyraźną różnicę w ilości przetopionego materiału. Podczas gdy pod wpływem wiązki laserowej o mocy 5 W po 20 sekundach powstaje wyraźne przetopienie części monokryształu SbSI (Rys. 3-13 b) to pod wpływem wiązki o mocy 2,5 W po 20 sekundach monokryształ dopiero zaczyna się topić (Rys. 3-13 a).

Na podstawie wykonanych pomiarów wyznaczono szybkość odparowywania monokryształu SbSI pod wpływem działania wiązki lasera LTG70626G o różnej mocy. W tym celu wyznaczono masę 40 próbek monokryształu SbSI przed przystąpieniem do procesu topienia laserowego (m_1) oraz po przeprowadzonym procesie (m_{23}). Masę próbek wyznaczono za pomocą wagi szalkowej PFWag WA-33, której dokładność pomiaru wynosi 0,05 mg. Następnie wyznaczono masę odparowanego materiału:

$$\Delta m = m_1 - m_{23} \quad (3.3)$$

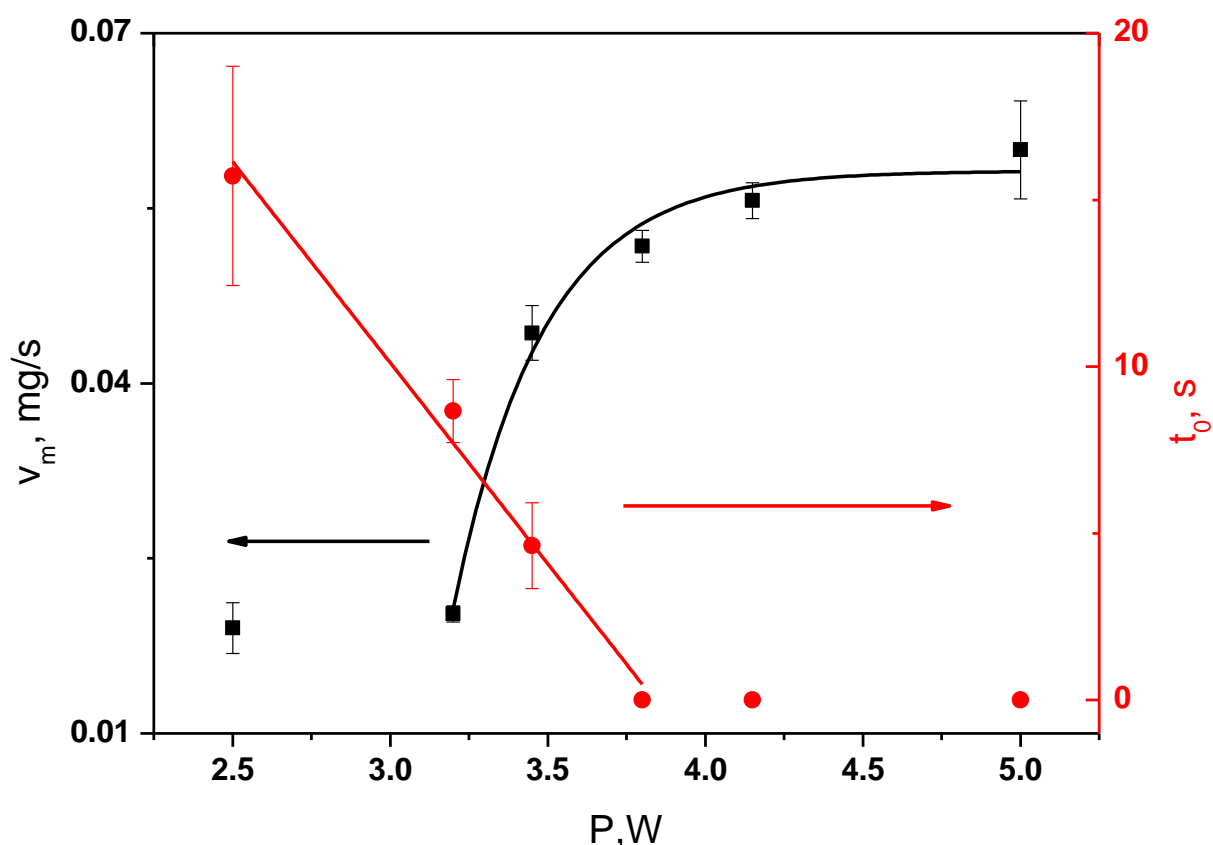


Rys. 3-14 Ubytek masy monokryształu SbSI w funkcji czasu oddziaływania wiązki lasera LTG70626G ($\lambda=10,6 \mu\text{m}$) o mocy 2,5 W (■); 3,2 W (●); 3,45 W (▲); 3,8 W (▼); 4,15 W (◆); 5 W (◄). Proste przedstawiają dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów zależności opisane wzorem (3.4). Wartości dopasowanych wartości v_m i t_0 dla różnych mocy promieniowania laserowego przedstawiono na Rys. 3-15.

Rysunek 3-14 przedstawia zmianę masy próbki w procesie topienia laserowego pod wpływem wiązki laserowej o różnej mocy. Do otrzymanych wyników dopasowano metodą najmniejszych kwadratów funkcje liniowe:

$$\Delta m = v_m(t - t_0) \quad (3.4)$$

gdzie: v_m - szybkość odparowywania monokryształu SbSI, t_0 – czas, po którym obserwuje się jego topienie.



Rys. 3-15 Wpływ mocy promieniowania lasera CO₂ ($\lambda=10,6 \mu\text{m}$) na szybkość odparowywania monokryształu SbSI (■) oraz czas, po którym rozpoczyna się topienie monokryształu SbSI od momentu wystawienia go na działanie wiązki laserowej (●).

Na Rys. 3-15 przedstawiono wyznaczone dla różnych mocy promieniowania laserowego szybkości odparowywania monokryształu SbSI oraz czas, po którym rozpoczyna się to topienie. Z Rys. 3-15 wynika, że dla mocy wiązki laserowej mniejszych niż ok. 3,2 W szybkość odparowywania jest mała i wynosi ok. 0,02 mg/s. Następnie w zakresie mocy lasera od ok. 3,2 W do ok. 3,8 W szybkość odparowywania SbSI rośnie i dla mocy większych od ok. 3,8 W przyjmuje wartości w zakresie 0,05-0,06 mg/s. W tym samym zakresie mocy wiązki laserowej ($P > 3,8 \text{ W}$) topienie się monokryształu SbSI rozpoczyna się praktycznie natychmiast po zadziałaniu promieniowania laserowego.

Dla zakresu od 2,5 W do 3,8 W mocy promieniowania lasera CO₂ zależność $t_0(P)$ aproksymowano metodą najmniejszych kwadratów funkcją liniową:

$$t_0 = aP + b \quad (3.5)$$

gdzie: $a = -12,05(86)$ W/s, $b = 46,3(29)$ s.

W zakresie od 3,2 W do 5 W mocy promieniowania lasera CO₂ zależność $v_m(P)$ aproksymowano metodą najmniejszych kwadratów funkcją eksponencjalną:

$$v_m = A \cdot e^{(-P/B)} + C \quad (3.6)$$

gdzie: $A = -2968(69)$ mg/s, $B = 0,284(59)$ W, $C = \lim_{P \rightarrow \infty} v_m = 0,0582(20)$ mg/s.

W pracy wyznaczono także zależność gęstości materiału powstałego w wyniku działania wiązki lasera LTG70626G na monokryształ SbSI od jej mocy i czasu działania. Badania te przeprowadzono dla trzech wybranych wartości mocy wiązki lasera oraz różnych czasów jej oddziaływania na monokryształ SbSI. W eksperymencie używano monokryształów SbSI o zbliżonych rozmiarach (patrz Tab. 3-1). Próbki sfotografowano i zważono przed przystąpieniem do procesu topienia laserowego oraz po przeprowadzonym procesie. Masę próbek wyznaczono za pomocą wagi szalkowej PFWag WA-33. Zdjęcia próbek wykonano za pomocą kamery Olympus DP 25 zamontowanej na mikroskopie stereoskopowym Carl Zeiss Stemi 2000C. Następnie za pomocą oprogramowania komputerowego „Olympus Stream Basic 1.9” i „Image J” wyznaczono objętość monokryształów SbSI przed obróbką laserową (V_1), nieprzetopionego fragmentu monokryształu SbSI (V_2), jak i przetopionego fragmentu próbek (V_3) (patrz Rys. 3-8 b).

W Tab. 3-1 przedstawiono wyniki pomiarów i obliczeń masy, objętości i gęstości próbek przed i po poddaniu ich działaniu wiązki lasera LTG70626G.

Tab. 3-1 Wpływ mocy wiązki lasera LTG70626G oraz czasu oddziaływania wiązki laserowej na zmianę masy i wymiarów geometrycznych monokryształów SbSI. P – moc wiązki laserowej; q – gęstość mocy wiązki laserowej; t – czas oddziaływania wiązki na monokryształ SbSI; E_{hv} – energia ekspozycyjna wiązki laserowej, na którą wystawiony był monokryształ SbSI; m_1 , m_{23} – zmierzona masa próbki odpowiednio przed oraz po oddziaływaniu wiązki laserowej; V_1 , V_2 , V_3 – odpowiednio objętość monokryształu SbSI przed procesem topienia laserowego, objętość fragmentu monokryształu SbSI pozostałego po oddziaływaniu wiązki laserowej oraz objętość powstałego przetopienia; m_2 , m_3 – odpowiednio obliczona masa fragmentu monokryształu SbSI pozostałego po procesie topienia laserowego oraz obliczona masa przetopionego fragmentu próbki; ρ_3 - gęstość materiału powstałego w wyniku przetopienia się fragmentu monokryształu SbSI.

| P, W | q, W/mm ² | t, s | E_{hv} , J | m_1 , mg | m_{23} , mg | V_1 , mm ³ | V_2 , mm ³ | V_3 , mm ³ | m_2 , mg | m_3 , mg | ρ_3 , g/cm ³ |
|------|----------------------|------|--------------|------------|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------|------------|------------------------------|
| 2,5 | 0,25 | 90 | 225 | 1,25(5) | 0,80(5) | 0,241(7) | 0,087(2) | 0,076(2) | 0,45(6) | 0,35(11) | 4,55(7) |
| 2,5 | 0,25 | 60 | 150 | 3,00(5) | 2,10(5) | 0,579(5) | 0,289(3) | 0,131(8) | 1,49(6) | 0,60(11) | 4,59(4) |
| 2,5 | 0,25 | 30 | 75 | 2,10(5) | 1,75(5) | 0,398(5) | 0,268(2) | 0,072(7) | 1,41(7) | 0,34(12) | 4,64(5) |
| 3,8 | 0,38 | 30 | 114 | 3,50(5) | 1,95(5) | 0,662(6) | 0,232(2) | 0,159(3) | 1,22(6) | 0,72(11) | 4,52(9) |
| 3,8 | 0,38 | 20 | 76 | 2,85(5) | 1,80(5) | 0,563(4) | 0,278(4) | 0,088(2) | 1,40(6) | 0,40(11) | 4,52(6) |
| 3,8 | 0,38 | 15 | 57 | 2,50(5) | 1,80(5) | 0,484(7) | 0,285(6) | 0,072(2) | 1,4(1) | 0,33(14) | 4,5(1) |
| 3,8 | 0,38 | 10 | 38 | 2,80(5) | 2,15(5) | 0,538(2) | 0,322(2) | 0,102(9) | 1,67(5) | 0,47(10) | 4,64(5) |
| 5 | 0,5 | 25 | 125 | 2,15(5) | 0,95(5) | 0,418(7) | 0,108(2) | 0,088(2) | 0,55(6) | 0,40(11) | 4,47(8) |
| 5 | 0,5 | 20 | 100 | 2,95(5) | 1,50(5) | 0,566(2) | 0,202(4) | 0,0989(9) | 1,05(5) | 0,44(10) | 4,49(5) |
| 5 | 0,5 | 15 | 75 | 2,10(5) | 1,20(5) | 0,405(9) | 0,175(2) | 0,064(2) | 0,91(8) | 0,29(12) | 4,49(8) |
| 5 | 0,5 | 10 | 50 | 1,90(5) | 1,40(5) | 0,371(8) | 0,191(2) | 0,092(2) | 0,98(8) | 0,42(12) | 4,53(7) |
| 5 | 0,5 | 5 | 25 | 2,95(5) | 2,30(5) | 0,582(7) | 0,351(4) | 0,114(2) | 1,77(9) | 0,52(13) | 4,56(6) |

Znając wartości m_1 , m_{23} , V_1 oraz V_2 obliczono masę monokryształu pozostałego po procesie topienia laserowego (m_2)

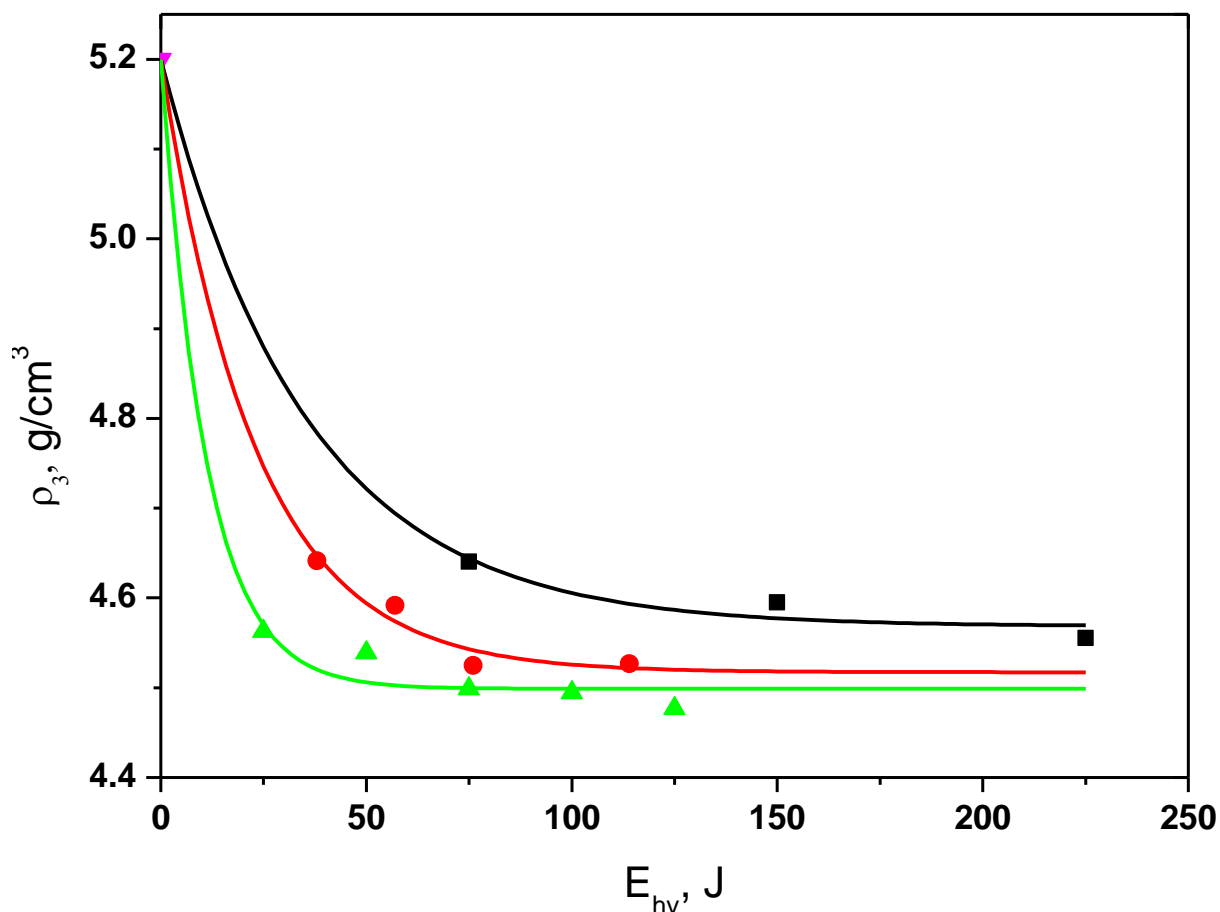
$$m_2 = m_1 \frac{V_2}{V_1} \quad (3.7)$$

oraz masę przetopionego fragmentu próbki (m_3):

$$m_3 = m_{23} - m_2 \quad (3.8)$$

Następnie wyznaczono gęstość przetopionego fragmentu próbki:

$$\rho_3 = m_3 / V_3 \quad (3.9)$$



Rys. 3-16 Zależność gęstości przetopionego materiału od energii wiązki laserowej, na którą wyeksponowano monokryształ SbSI dla różnych wartości mocy wiązki lasera LTG70626G (■) 2,5 W; (●) 3,8 W; (▲) 5 W. Punkt (▼) zaznaczony dla $E_{hv}=0$ J odpowiada gęstości monokryształów SbSI [50, 67]. Krzywe przedstawiają dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów zależność (3.10). Opis w tekście.

Na Rys. 3-16 przedstawiono zależność gęstości uzyskanego podczas topienia materiału, jako funkcję energii pochłoniętej przez monokryształ SbSI dla różnych wartości mocy wiązki lasera LTG70626G. Dodatkowo na wykresie zaznaczono gęstość monokryształu SbSI wynoszącą $\rho_{SbSI}=5,2 \text{ g/cm}^3$ [50, 67].

Do wyznaczonych charakterystyk ρ_3 jako funkcji energii ekspozycyjnej wiązki lasera CO₂ dopasowano metodą najmniejszych kwadratów zależność empiryczną postaci:

$$\rho_3 = (\rho_{SbSI} - A_1) \cdot e^{(-E_{hv}/B_1)} + A_1 \quad (3.10)$$

Współczynnik B_1 określa ilość energii, po zaabsorbowaniu której gęstość materiału zmaleje e-krotnie. Współczynnik $A_1 = \lim_{E_{hv} \rightarrow \infty} \rho(E_{hv})$ jest najmniejszą możliwą do uzyskania gęstością przetopionego materiału. Wyznaczone wartości współczynników A_1 oraz B_1 przedstawiono w Tab. 3-2.

Tab. 3-2 Współczynniki zależności (3.10) wyznaczone dla różnych mocy wiązki lasera LTG70626G.

| P, W | 2,5 | 3,8 | 5 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|
| $A_1, \text{g/cm}^3$ | 4,568(19) | 4,517(18) | 4,498(13) |
| B_1, J | 35,3(67) | 22,9(27) | 10,9(18) |

Ilość energii B_1 , po zaabsorbowaniu której gęstość przetopionego SbSI maleje e-krotnie rośnie ze zmniejszeniem się mocy promieniowania padającego na próbkę. Prawdopodobnie jest to spowodowane tym, że część dostarczanej energii jest oddawana do otoczenia w postaci ciepła. Wartość współczynnika A_1 maleje ze wzrostem mocy wiązki laserowej padającej na monokryształ SbSI. Biorąc pod uwagę, że gęstość monokryształu SbSI wynosi $5,2 \text{ g/cm}^3$ [50, 67], gęstość krystalicznego Sb₂S₃ wynosi $4,62 \text{ g/cm}^3$ [145], natomiast gęstość amorficznej postaci Sb₂S₃ wynosi $4,24 \text{ g/cm}^3$ [146], zmniejszanie się wartości współczynnika A_1 ze

wzrostem mocy wiązki laserowej świadczy o tym, że następuje nie tylko zmiana składu chemicznego monokryształu SbSI pod wpływem działania wiązki promieniowania lasera CO₂, lecz również przejście ze struktury krystalicznej w amorficzną. Przy tym gęstość szkieł złożonych z Sb, S i I rośnie wraz ze wzrostem zawartości jodu [147]. Zgodnie z reakcją daną wzorem (3.1), należy spodziewać się, że materiał uzyskany w procesie odparowywania laserowego monokryształu SbSI będzie miał skład zbliżony do Sb₂S₃.

Z Rys. 3-16 wynika także, że gęstość materiału uzyskiwanego w trakcie topienia laserowego monokryształu SbSI zależy nie tylko od energii ekspozycyjnej promieniowania, ale także od mocy wiązki laserowej. Znając moc wiązki laserowej można tak dobrać czas jej działania, aby uzyskać materiał o oczekiwanej gęstości.

Podczas procesu obróbki laserowej jednocześnie następuje topienie się monokryształu i odparowywanie stopionego materiału. Im dłużej trwa ten proces tym większy stopień przetopienia można uzyskać (materiał o mniejszej gęstości). Zmiana gęstości jest związana z odparowywaniem związków jodu. Regulując moc wiązki laserowej i jej czas działania na monokryształ SbSI można uzyskać materiały o różnym składzie stechiometrycznym. Dalsze prowadzenie procesu topienia prowadzioby do odparowywania stopionego już materiału i otrzymania materiału o coraz mniejszej gęstości zbliżonego coraz bardziej do stechiometrycznego składu Sb₂S₃. Powyższą analizę można stosować do kontroli procesu wytwarzania heterostruktur na bazie SbSI.

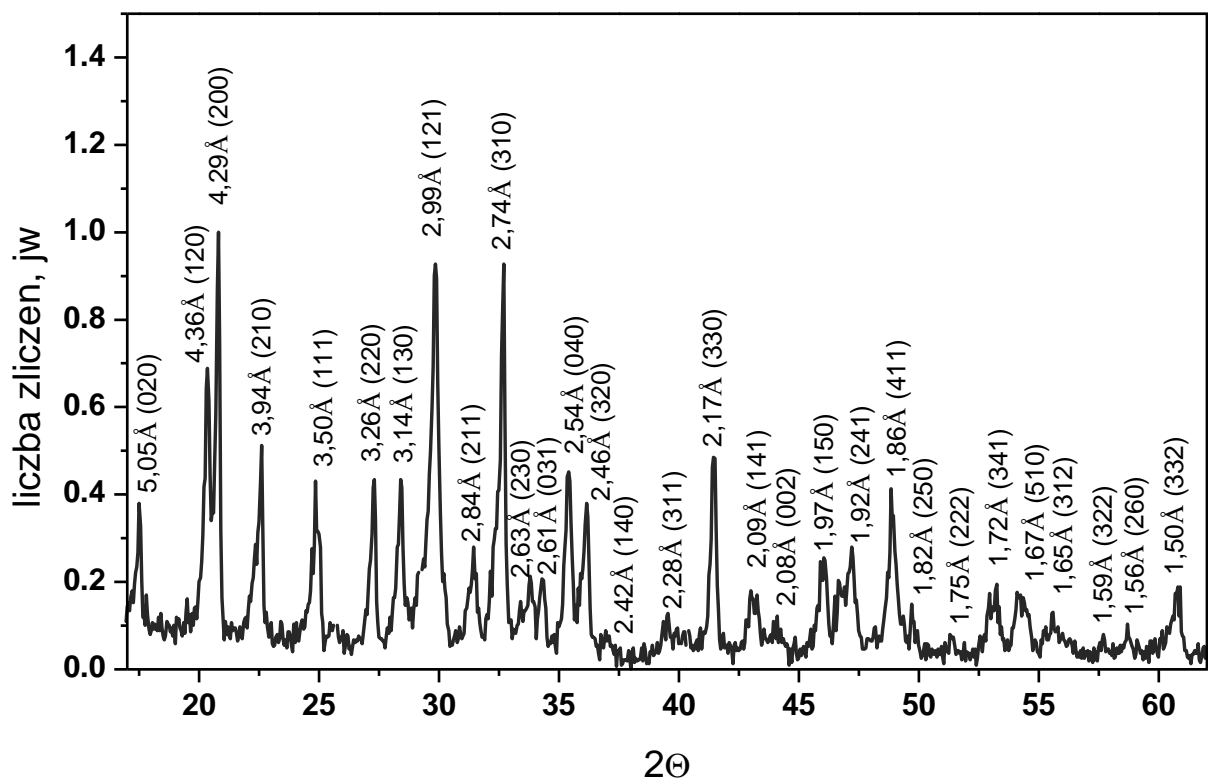
Przeprowadzona analiza gęstości fragmentów próbki składającej się z niepoddanego promieniowaniu lasera CO₂ monokryształu SbSI oraz tej jego części, która została przetopiona laserowo pozwalają wysnuć następujący wniosek. Obróbka laserowa monokryształu SbSI spowodowała wytworzenie złącza dwóch materiałów.

4. Skład chemiczny i struktura przetopionego laserem SbSI

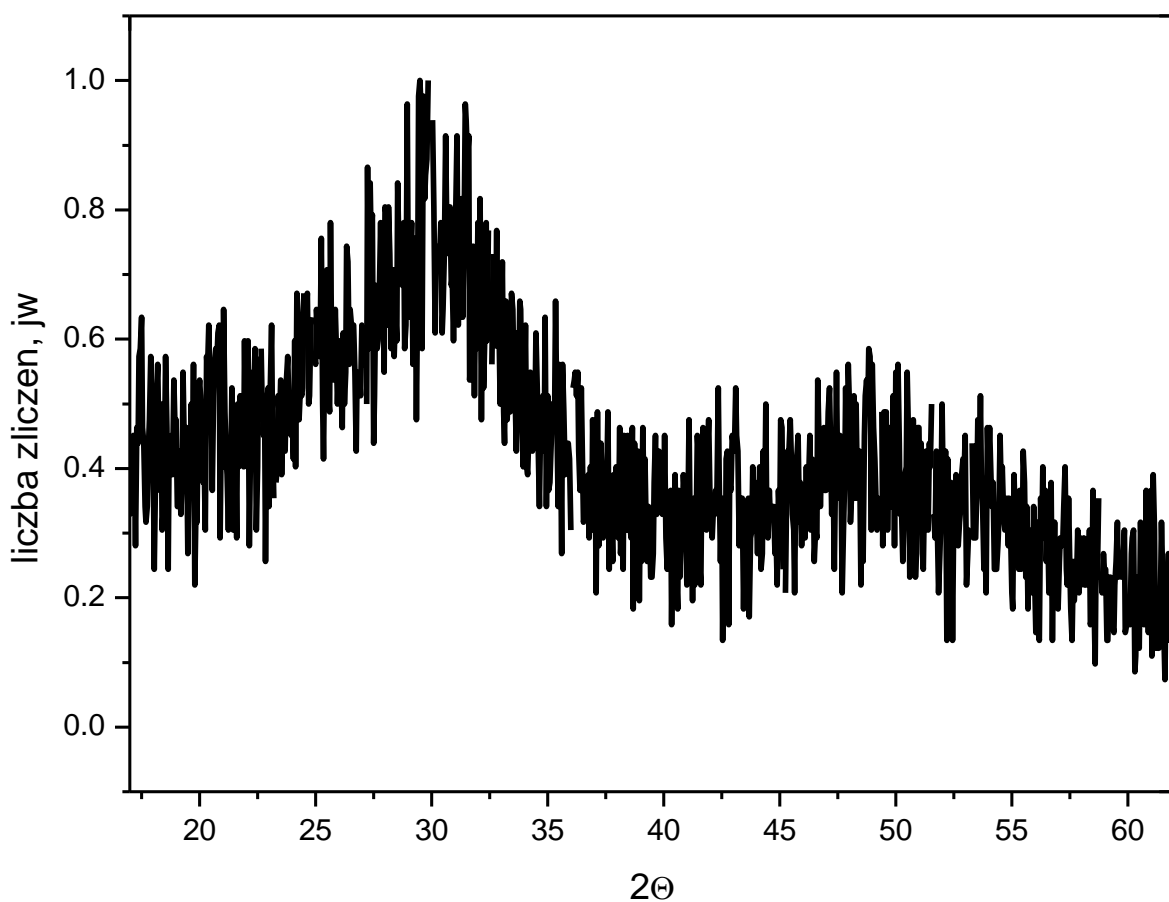
4.1. Badanie strukturalne XRD

Struktura krystaliczna poddanego i niepoddanego działaniu wiązki laserowej fragmentu heterostruktury była badana w Instytucie Nauki o Materiałach na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Badania przeprowadzono za pomocą dyfraktometru JEOL JDX-7S X-ray z grafitowym monochromatyzatorem promieniowania przepuszczającym promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ o długości fali $\lambda=0,154056$ nm. Pomiar tym dyfraktometrem przeprowadzany jest metodą prozkową. Używane podczas pomiarów napięcie przyspieszające miało wartość 40 kV, a natężenie prądu wynosiło 20 mA. Pomiarów dokonano w zakresie kątowym 2θ od 10° do 80° z rozdzielczością $0,05^\circ$. Identyfikacji dyfraktogramów dokonano przy użyciu programu komputerowego PCSIWIN korzystającego z bazy danych JCPDS - International Centre for Diffraction Data 2000. Zarejestrowane dyfraktogramy monokryształu SbSI niepoddanego oraz poddanego działaniu wiązki laserowej przedstawiono odpowiednio na Rys. 4-1. oraz Rys. 4-2.

Dyfraktogram niepoddanego działaniu lasera monokryształu SbSI wskazuje wyraźnie na krystaliczną strukturę. Stwierdzono, że badana próbka ma rombowy układ krystalograficzny, a wyznaczone stałe sieciowe wynoszą $a=8,58$ Å, $b=10,17$ Å i $c=4,14$ Å. Uzyskany wynik jest zgodny z danymi literaturowymi dla monokrystalicznego SbSI [87]. Na Rys. 4-1 opisano najwyraźniejsze refleksy pochodzące od poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych i podano odległości pomiędzy sąsiednimi płaszczyznami o danych wskaźnikach Millera.



Rys. 4-1 Dyfraktogram rentgenowski monokryształu SbSI niepoddanego działaniu lasera CO₂ (opis w tekście).



Rys. 4-2 Dyfraktogram rentgenowski fragmentu monokryształu SbSI poddanego działaniu wiązki lasera CO₂ o mocy 5 W (opis w tekście).

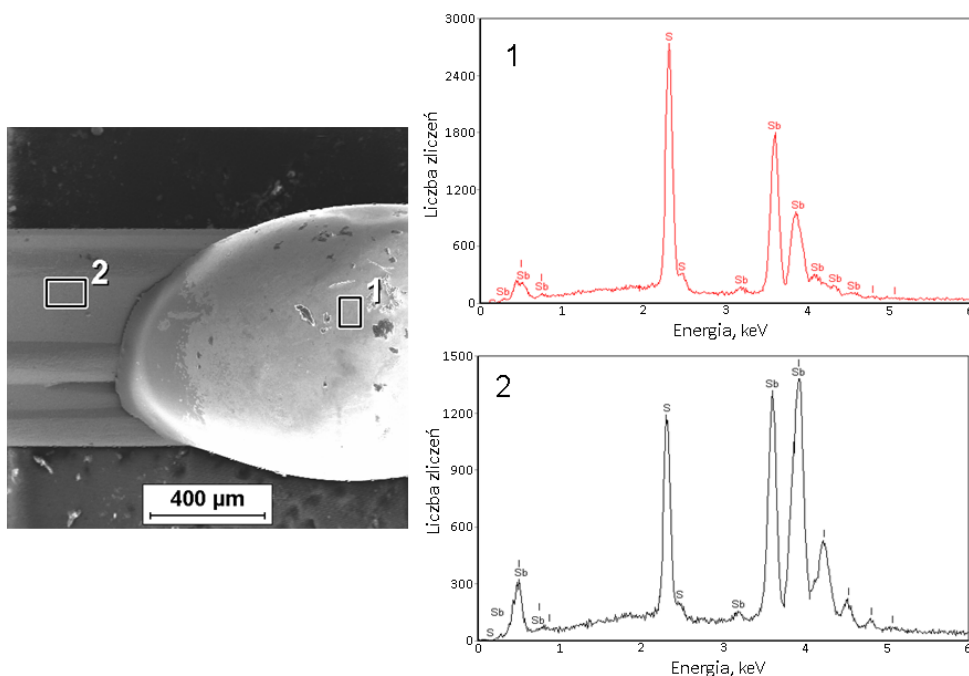
W przypadku fragmentu monokryształu SbSI poddanego działaniu wiązki lasera CO₂ (Rys. 4-2) dyfraktogram wskazuje wyraźnie na strukturę amorficzną badanej próbki.

Tworzenie się szkła wśród chalcogenidów, w przeciwieństwie do chalcogenków, obserwuje się dość często [148]. Wyniki badań tworzenia szkieł w układach Sb-S-I [149] pokazały, że zakres składów chemicznych tworzenia szkieł w tych układach jest niewielki i nosi wyspowy charakter. Trwałe monolityczne szkła, w których skład wchodzi antymon, siarka i jod, posiadają łańcuchową strukturę [106], a w szklach zubożonych pod względem zawartości jodu, przejawia się element strukturalny – piramidy SbS_{3/2} [91] (patrz Rys. 1-3 i jego opis). Przegrupowanie przestrzennych piramid SbS_{3/2} jest trudniejsze niż przebudowa łańcuchów, co przejawia się wzrostem energii aktywacji krystalizacji oraz zmniejszeniem zdolności do krystalizacji szkieł, zawierających piramidy SbS_{3/2} [91]. Gęstość materiału uzyskanego przez przetopienie laserem CO₂ fragmentu monokryształu SbSI także wskazywała na amorficzną strukturę wytworzonego materiału.

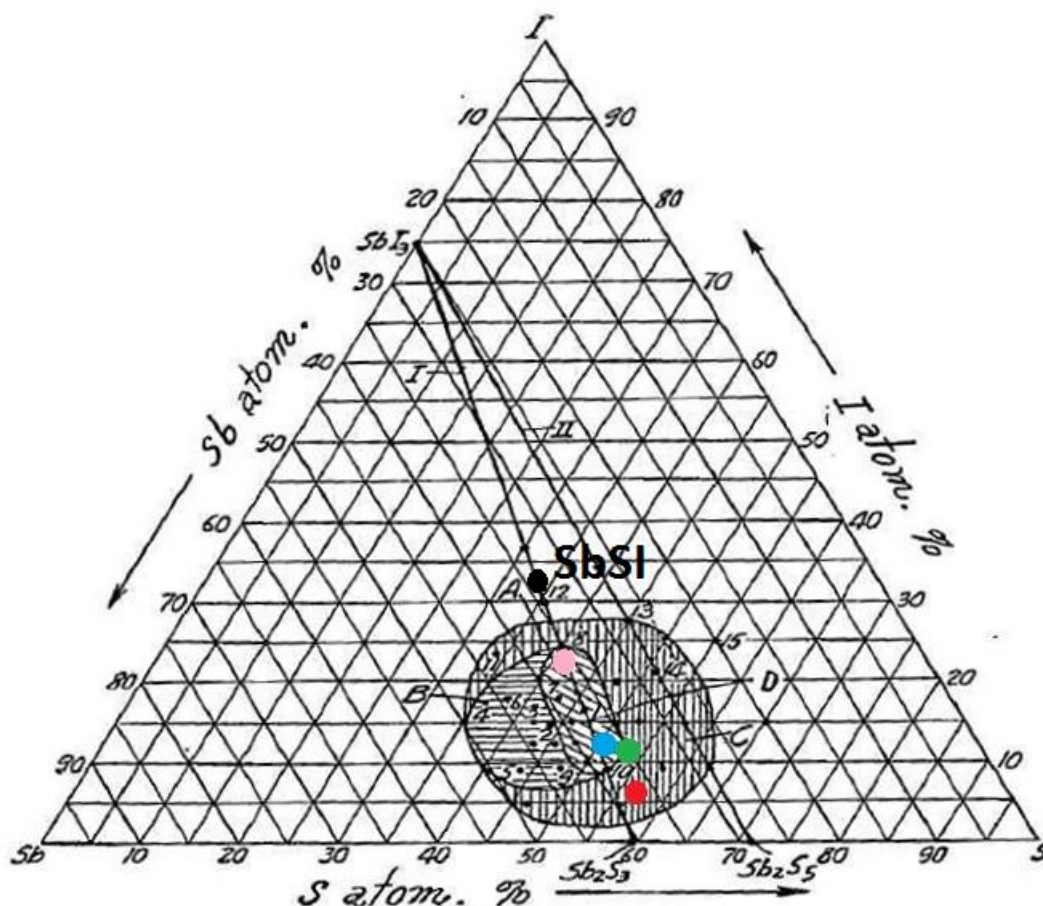
4.2. Badanie składu chemicznego metodą EDS i profilu wytworzonych heterozłączy

Skład chemiczny przetopionego oraz nieprzetopionego laserem CO₂ fragmentu monokryształu SbSI został wyznaczony w Instytucie Nauki o Materiałach na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Politechniki Śląskiej metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS), za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-4200 wyposażonego w spektrometr EDS Voyager 3500 firmy Noran Instruments. Napięcie przyspieszające elektrony używane

w trakcie pomiarów wynosiło 15 kV. Przeprowadzono normowanie wszystkich wyników pomiarowych traktując monokryształ SbSI jako wzorzec, w którym skład procentowy wszystkich pierwiastków składowych (S, Sb, I) wynosi równo po 33 %. Spektrum energii promieniowania rentgenowskiego z monokryształu SbSI jest przedstawione na widmie nr 2 na Rys. 4-3, a z przetopionego fragmentu próbki na widmie nr 1 na Rys. 4-3. Porównując obydwie zarejestrowane widma można zauważyć, że po poddaniu monokryształu SbSI obróbce laserem CO₂, amplituda pików pochodzących od jodu praktycznie zanika. Skład atomowy wyznaczony metodą EDS w przetopionym fragmencie próbki wynosił 0,37:0,57:0,06 odpowiednio dla Sb, S oraz I. Wyznaczony skład chemiczny przetopionego fragmentu heterostrukury jest bliski stechiometrycznemu składowi siarczku antymonu (Sb₂S₃) oraz mieści się w obszarze tworzenia się szkielek chalcogenidowych widocznym na Rys. 4-4. Wniosek ten jest zgodny z wnioskiem wyciągniętym na podstawie wyników badań gęstości przetopionego laserowo fragmentu kryształu SbSI (rozdział 3.2).



Rys. 4-3 Zdjęcie heterostrukury wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz widma EDS zarejestrowane (1) w obszarze przetopionego za pomocą lasera CO₂ fragmentu heterostrukury oraz (2) w obszarze nieprzetopionego fragmentu heterostrukury.



Rys. 4-4 Diagram fazowy powstawania szkieł z mieszaniny Sb, S, oraz I [105]. Na wykresie zaznaczono także punkty odpowiadające zmierzonym składom chemicznym przetopionych laserem CO₂ fragmentów monokryształów SbSI. (Opis w tekście).

Proces dekompozycji chemicznej stopionego fragmentu monokryształu można wyjaśnić różnicą prężności par SbI_3 oraz Sb_2S_3 . W wyniku działania wiązki laserowej fragment monokryształu SbSI ulega stopieniu. Ciśnienie par SbI_3 w temperaturze 673 K wynosi ok. 1 atm., natomiast ciśnienie par Sb_2S_3 w tej samej temperaturze wynosi ok. 0,03 atm [150]. Ponieważ SbI_3 posiada większą prężność par niż Sb_2S_3 , ułatwia się on z ciekłej mieszaniny tych związków co prowadzi do dekompozycji chemicznej roztopionego monokryształu SbSI. Następnie po zaprzestaniu działania wiązki laserowej stopiony materiał zastyga.

Na Rys. 4-4 widoczny jest obszar formowania się szkieł złożonych z antymonu siarki i jodu. Centralny punkt D odpowiada szkłu wytworzonemu z 80 % moli Sb_2S_3

oraz 20 % moli SbI_3 , a jego skład atomowy wynosi 37% Sb, 48% S oraz 15% I. Zakres składu pierwiastków wewnątrz obszaru tworzenia się szkielek jest następujący [105]:

$$\begin{aligned} 24 & - 50 \% \text{ atomów } Sb, \\ 34 & - 62\% \text{ atomów } S, \\ 2 & - 28\% \text{ atomów } I. \end{aligned} \tag{4.1}$$

Na diagramie fazowym (Rys. 4-4) zaznaczono skład atomowy wyznaczony na podstawie pomiarów EDS dla następujących próbek:

- próbka 1 (●) przetopiona laserem LM-100 ($P=30$ W, $t=2$ s) w powietrzu,
S : Sb : I = 0,57 : 0,37 : 0,06;
- próbka 2 (●) przetopiona laserem LTG70626G ($P=5$ W, $t=20$ s) w powietrzu,
S : Sb : I = 0,51 : 0,37 : 0,12;
- próbka 3 (●) przetopiona laserem LTG70626G ($P=5$ W, $t=20$ s) w azocie,
S : Sb : I = 0,51 : 0,36 : 0,13;
- próbka 4 (●) przetopiona laserem LTG70626G ($P=2,5$ W, $t=60$ s) w azocie,
S : Sb : I = 0,42 : 0,34 : 0,24;

Wyznaczone zawartości poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach SbSI przetopionego laserem CO_2 , zawierają się w obszarze tworzenia się szkielek w układzie pierwiastków S, Sb, I. Porównując skład chemiczny próbek 2 i 3 przetapianych wiązką laserową o tych samych parametrach, ale w różnej atmosferze można wnioskować, że nie ma ona wpływu na skład chemiczny wytworzonych heterostruktur. Widać natomiast, że zastosowanie mniejszej mocy wiązki laserowej skutkuje znacznie mniejszym ubytkiem jodu, a tym samym większą gęstością wytworzonego materiału (patrz Rys. 3-16).

W zależności od obszaru diagramu fazowego Sb-S-I, do którego należy wytwarzany materiał nieco inne są mechanizmy jego otrzymywania.

Obszar zacieniowany A na Rys. 4-4 określa trójskładnikowe kompozycje szkieł, które mogą być uformowane w postaci jednorodnej amorficznej fazy stałej przez ochłodzenie stopionego SbSI do temperatury pokojowej.

Trójskładnikowe szkła zdefiniowane przez zacieniony obszar B wokół obszaru A na Rys. 4-4 mogą być formowane poprzez chłodzenie roztopionego materiału z prędkością większą niż 100 K/s. Gdy prędkość chłodzenia jest mniejsza to w szklach z obszaru B powstają osadzone w nich, oddzielne ziarna antymonu o średnicy większej niż 1 μm [105].

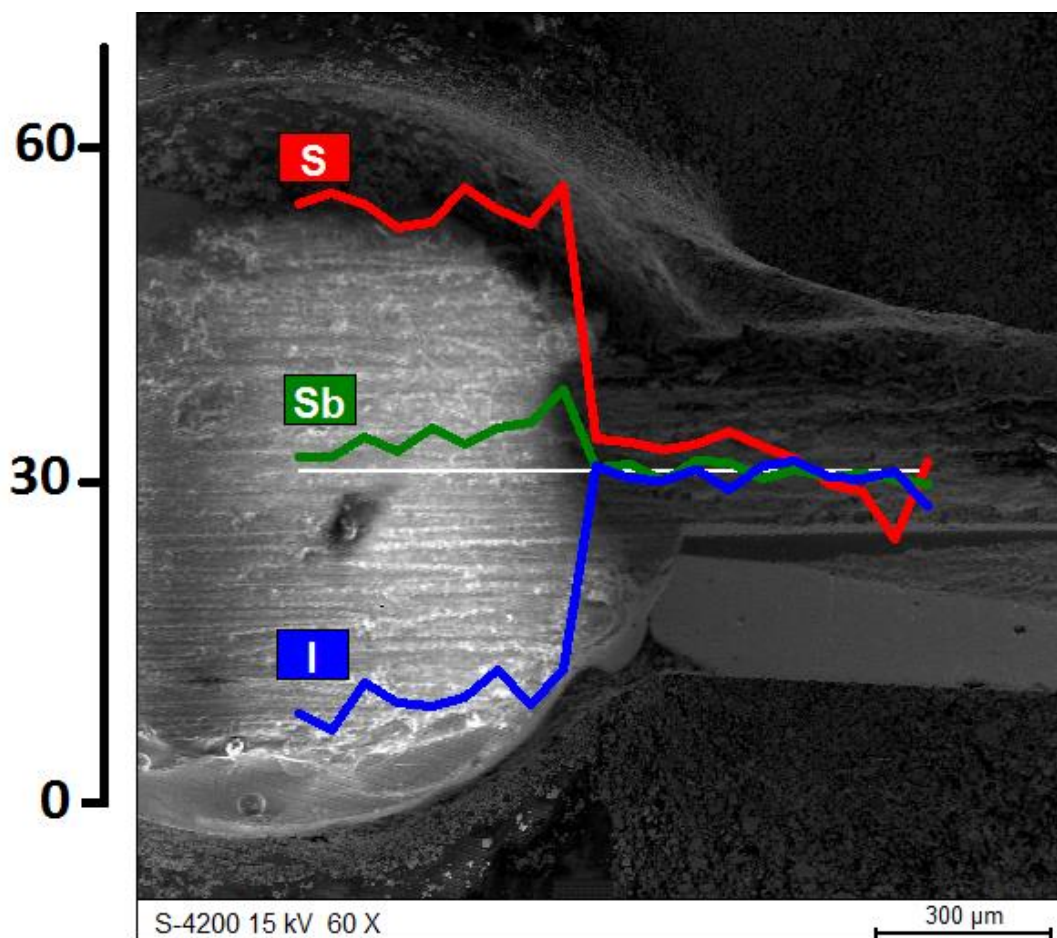
Materiały Sb-S-I w obszarze C na Rys. 4-4, w przeciwieństwie do kompozycji szkieł określonych przez zacienione obszary A i B, mogą być utworzone w postaci amorficznej lub krystalicznej [105]. Szybkość chłodzenia ma decydujący wpływ na proces tworzenia się szkieł w obszarze C. W przypadku, gdy szybkość stygnięcia jest większa niż 100 K/s ze stopionej masy otrzymywana jest faza amorficzna. W przypadku wolniejszego tempa stygnięcia możliwe jest zaobserwowanie zarodki krystalizacji oraz częściowe skryształizowanie stopionego materiału i wytrącenie się ziaren antymonu o średnicy większej niż 1 μm [105].

Na podstawie przedstawionych dotąd wyników badań można stwierdzić, że monokryształ SbSI poddany ekspozycji na promieniowanie lasera CO_2 o mocy większej od 2,5 W rozgrzewa się do temperatury większej niż temperatura dekompozycji SbSI i mniejszej niż temperatura dekompozycji Sb_2S_3 . Na podstawie pomiarów termogravimetrycznych wiadomo, że sytuacja ta odpowiada zakresowi temperatur 605-782 K. Wyniki badań XRD przetopionego fragmentu monokryształu SbSI wskazują na amorficzną, szklistą postać powstałego materiału. Zastyganie roztopionego materiału po ustaniu działania wiązki laserowej trwa ok. 1-2 s, a więc szybkość chłodzenia próbki wynosi ok. 300 K/s.

W tym miejscu należy wyjaśnić nomenklaturę stosowaną w dalszej części dysertacji. Badania strukturalne i składu chemicznego wskazują jednoznacznie, że wytworzone laserowo materiały na bazie monokryształu SbSI są szklami chalcogenidowymi o stechiometrii zbliżonej do Sb_2S_3 . Wytworzone laserowo szkła stanowią wraz z materiałem wyjściowym (monokryształem SbSI) złącze. Z tego powodu wytwarzane struktury w dalszej części niniejszej dysertacji nazywano heterostrukturami SbSI/ Sb_2S_3 . Należy jednak mieć na uwadze fakt, że skład chemiczny przetopionego materiału zależy od parametrów procesu technologicznego i w pewnym stopniu odbiega składem atomowym od stechiometrycznego szkła Sb_2S_3 .

Za pomocą opisanego wcześniej skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wyposażonego w przystawkę do badań EDS zmierzono także liniowe rozkłady pierwiastków w badanych próbkach. Badania przeprowadzono na próbkach o zeszlifowanej powierzchni. Przykład otrzymanych rozkładów liniowych antymonu, siarki i jodu przedstawiono na Rys. 4-5. Linia prosta koloru białego widoczna na zdjęciu przedstawia tor ruchu wiązki elektronów wzdłuż próbki. Skala obok zdjęcia przedstawia wyznaczony procentowy udział poszczególnych pierwiastków w badanej próbce.

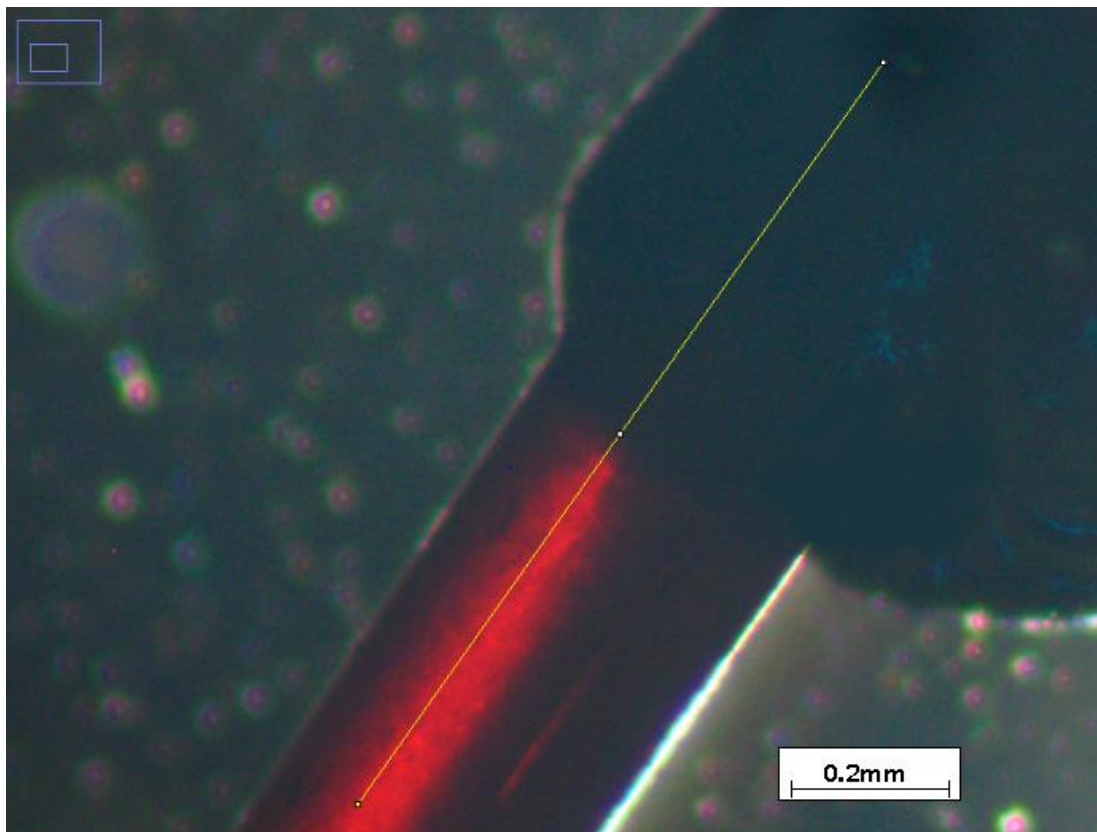
Na zarejestrowanych rozkładach liniowych pierwiastków (Rys. 4-5) wyraźnie widoczna jest zmiana zawartości antymonu, siarki i jodu w obszarze złącza monokryształu SbSI z przetopionym materiałem. Zawartość siarki zmienia się na odległości ok. 50 μm z ok. 33 % w monokrystalicznym SbSI do ok. 57 % w przetopionej laserem CO_2 części kryształu. Równocześnie zawartość antymonu ulega niewielkiej zmianie na odległości ok. 50 μm . Zawartość jodu maleje od ok. 33 % w monokryształu SbSI do ok. 7 % w przetopionym fragmencie próbki. Można zatem przyjąć, że złącze pomiędzy SbSI a Sb_2S_3 ma szerokość ok. 50 μm .



Rys. 4-5 Liniowy rozkład pierwiastków wzdłuż monokryształu SbSI poddanego działaniu wiązki lasera CO₂ w strumieniu azotu. Opis w tekście.

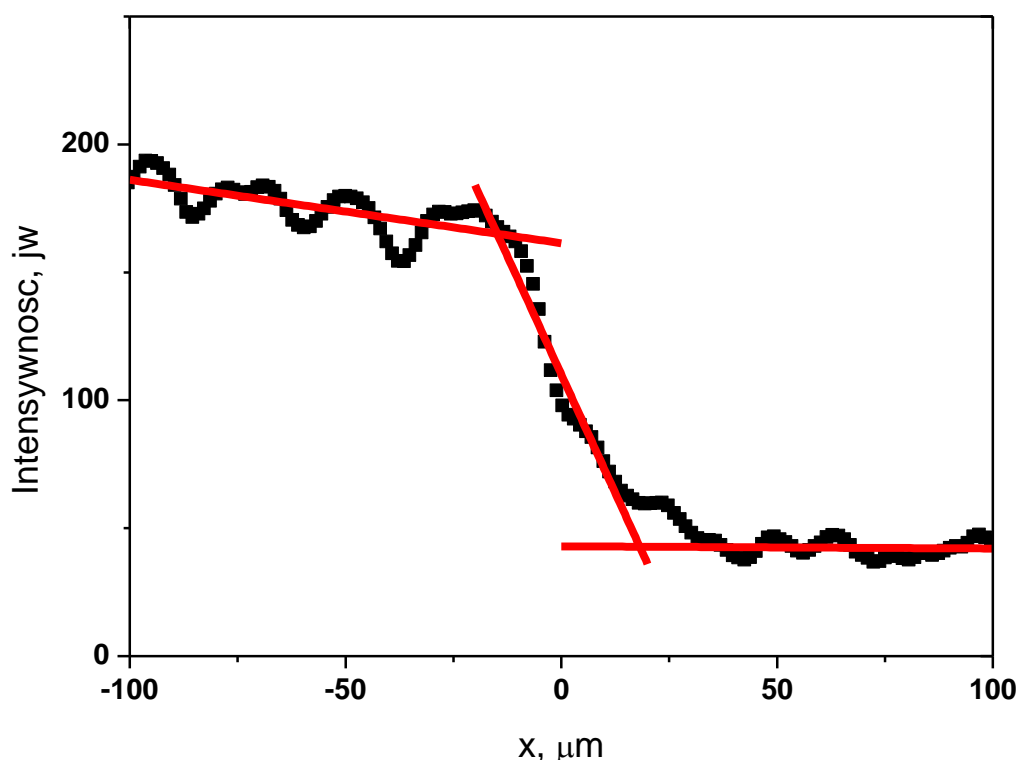
W ten sam sposób zbadano także heterostrukturę SbSI/Sb₂S₃ wytworzoną w powietrzu. Wówczas poza siarką, antymonem i jodem starano się wyznaczyć także liniowy rozkład tlenu w heterostrukturze. Nie stwierdzono jednak obecności tego pierwiastka w wytworzonej próbce.

W celu potwierdzenia charakteru złącza (liniowe lub skokowe) postanowiono wykonać także zdjęcia mikroskopowe w świetle przechodzącym.



Rys. 4-6 Zdjęcie heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ w świetle przechodzącym. Strukturę wykonano w atmosferze ochronnej azotu. Linia na zdjęciu przedstawia odcinek, wzdłuż którego wyznaczono rozkład intensywności koloru czerwonego przedstawiony na Rys. 4-7.

Na Rys. 4-6 przedstawiono zdjęcie próbki wykonane w świetle przechodzącym za pomocą mikroskopu Carl Zeiss Stemi 2000C. Wynika z niego, że w temperaturze pokojowej światło czerwone jest absorbowane w przetopionym materiale, a przez monokryształ SbSI podlega transmisji. Postanowiono wykorzystać ten fakt do określenia szerokości złącza. Na zdjęciu zaznaczono linię prostą, wzdłuż której wykorzystując program komputerowy „Image J” zmierzono rozkład intensywności koloru czerwonego. Zarejestrowaną zależność przedstawiono na Rys. 4-7.

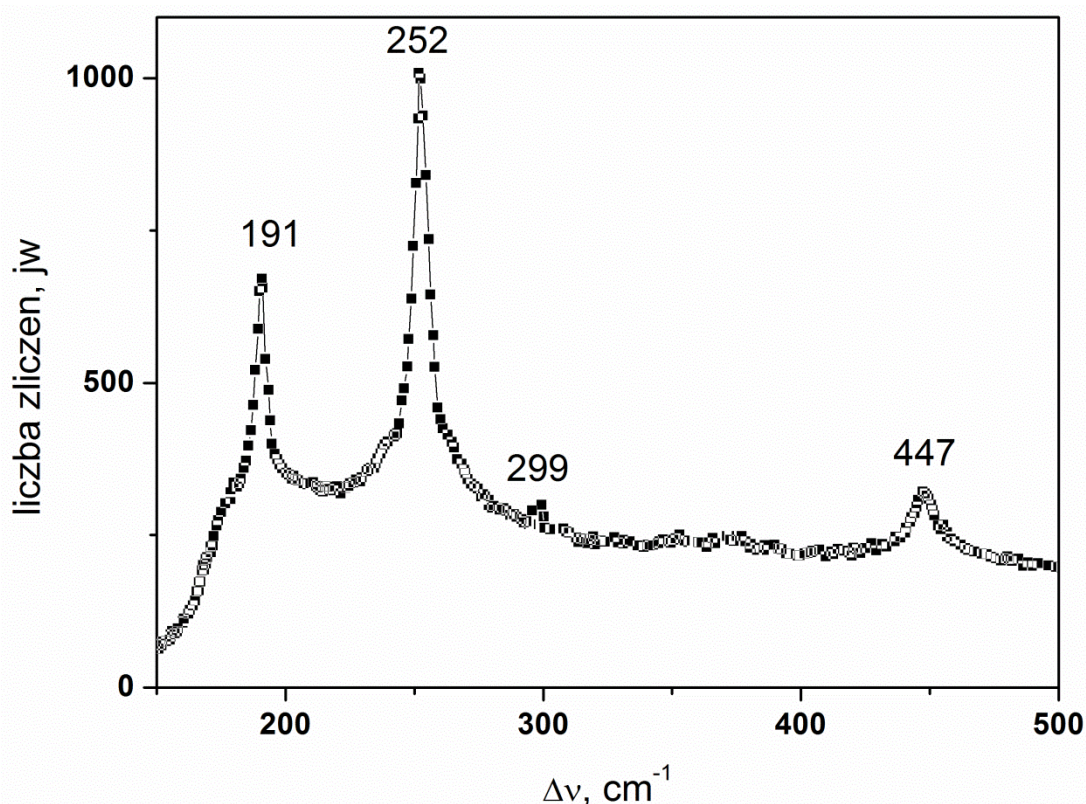


Rys. 4-7 Rozkład intensywności koloru czerwonego w heterostrukturze z Rys. 4-6. Opis w tekście.

Do prostoliniowych fragmentów charakterystyki przedstawionej na Rys. 4-7 dopasowano funkcje liniowe, a na podstawie ich punktów przecięć wyznaczono szerokość złącza. Wynosi ona ok. 40 μm i jest zgodna z szerokością złącza wyznaczoną na podstawie badań rozkładu liniowego antymonu siarki i jodu na złączu $\text{SbSI/Sb}_2\text{S}_3$. Podobne wartości uzyskiwano także dla innych próbek $\text{SbSI/Sb}_2\text{S}_3$. Wartość szerokości złącza wyznaczona na podstawie absorpcji światła oraz rozkładów liniowych pierwiastków wskazuje na jego liniowy charakter, co jest uzasadnione sposobem jego wytwarzania.

4.3. Badania widm Ramana wytworzonych heterostruktur

Widma Ramana materiałów wchodzących w skład heterostruktury zostały zbadane w Katedrze Optoelektroniki na Wydziale Elektrycznym Politechniki Śląskiej za pomocą platformy NTEGRA Spectra. Do pomiarów używany był laser półprzewodnikowy emitujący falę o długości 534 nm. Rysunek 4-8 przedstawia widmo Ramana fragmentu kryształu SbSI, który został przetopiony laserem CO₂.



Rys. 4-8 Widmo Ramana przetopionego fragmentu heterostruktury SbSI/Sb₂S₃.

Badania widm Ramana przeprowadzono w zakresie 150-900 cm⁻¹. W widmie Ramana przedstawionym na Rys. 4-8 widoczne są piki dla 191, 252, 299 i 447 cm⁻¹, które potwierdzają obecność wiązań występujących w amorficznych szklach układu Sb-S-I.

W przypadku szkieł układu Sb-S-I charakter widm rozpraszania Ramana wynika z kwasieutektycznej budowy tych szkieł [151]. Matryca szklopodobnego

Sb_2S_3 składa się głównie ze strukturalnych kompleksów SbS_3 związanych pomiędzy sobą poprzez podwójnie skoordynowane atomy siarki [146]. Pomiedzy tymi trygonalnymi piramidami SbS_3 , znajdują się oddzielne molekuly SbI_3 lub asocjacje na ich bazie [152].

W widmach szkieł Sb_2S_3 występuje pik przy 293 cm^{-1} [152] odpowiadający drganiom wiązań Sb-S w trygonalnej piramidzie SbS_3 . Wzrost zawartości SbI_3 w szkle prowadzi do przesunięcia tego pasma w stronę wyższych częstotliwości [152]. Takie zachowanie widm może być wyjaśnione skróceniem wiązań Sb-S w piramidzie SbS_3 wskutek wpływu strukturalnych zgrupowań SbI_3 i prawdopodobnie z pojawieniem się pewnej liczby „nieprawidłowych” wiązań Sb-Sb [153]. Wzrost udziału SbI_3 w szklach Sb_2S_3 prowadzi do zauważalnej zmiany widm rozpraszania Ramana. Dla szkła o składzie $(Sb_2S_3)_{0,75}(SbI_3)_{0,25}$ pik z 293 cm^{-1} przesuwa się na 307 cm^{-1} [152]. Słaby pik widoczny na Rys. 4-8 przy 299 cm^{-1} ma najprawdopodobniej takie pochodzenie i odpowiada za drgania wiązań Sb-S w piramidzie SbS_3 . Częstotliwość 299 cm^{-1} w porównaniu z literaturą [152] odpowiada szkłu o składzie stechiometrycznym ok. S : Sb : I = 0,55 : 0,37 : 0,08. Taki skład szkła pozostaje w dobrej zgodności z wynikami badań EDS.

Krystaliczny SbSI ma łańcuchową strukturę (Rys. 1-3). Dlatego w sieci szkieł układu Sb-S-I wytworzonych na bazie monokrystalicznego SbSI mogą realizować się

też strukturalne zgrupowania postaci $\begin{array}{c} -S-Sb-S- \\ | \end{array}$ tworzące łańcuchy [90]. Autorzy [152] wysunęli wniosek, że jeżeli w tych szklach jest możliwe tworzenie łańcuchów, to są one zbudowane z przeplatających się molekuł SbS_3 oraz SbI_3 . Drgania tych łańcuchów pojawiają się właśnie w widmie rozpraszania, jako oddzielne pasma, leżące w zakresie $165-290\text{ cm}^{-1}$. Występowanie pików przy 191 i 252 cm^{-1} wskazuje na obecność pozostałości łańcuchów tworzących SbSI [154,155].

Na istnienie łańcuchowej struktury wskazuje także pasmo przy 447 cm^{-1} odpowiadające albo drganiom izolowanych molekuł S_8 [146] albo symetrycznemu rozciąganiu 2-atomowych mostków -S-S- w strukturalnych zgrupowaniach Sb-S-S-Sb [146].

W Tab. 4-1 przedstawiono zestawienie częstotliwości pików występujących w widmie Ramana z odpowiadającymi im rodzajami drgań elementów strukturalnych budowy szkła Sb_2S_3 .

Tab. 4-1 Zestawienie częstotliwości pików zarejestrowane w widmie Ramana przetopionej laserem CO_2 części heterostruktury SbSI/ Sb_2S_3 oraz rodzaje drgań za nie odpowiedzialnych ze wskazaniem opisującej je literatury.

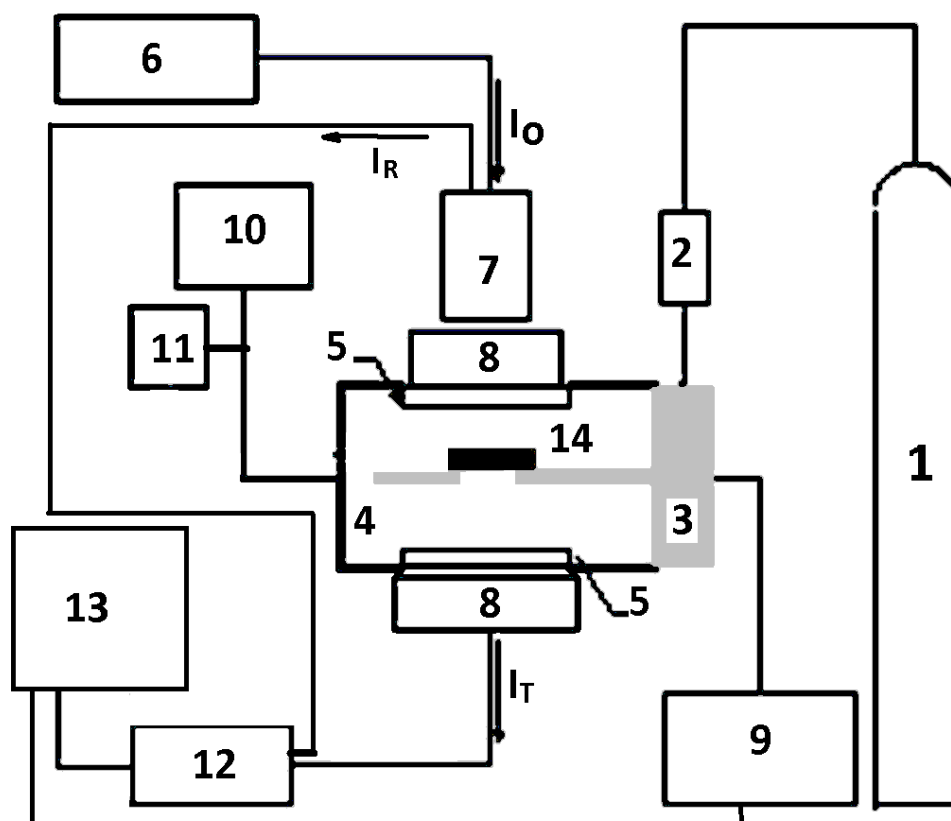
| $\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$ | rodzaj drgania o danej częstotliwości | literatura |
|-----------------------------|---|------------|
| 191 | $\begin{array}{c} \text{-S-Sb-S-} \\ \\ \text{drgania zgrupowań} \end{array}$ | [154, 155] |
| 252 | $\begin{array}{c} \text{-S-Sb-S-} \\ \\ \text{drgania zgrupowań} \end{array}$ | [154, 155] |
| 299 | drgania wiązań $Sb-S$ w piramidach SbS_3 | [152] |
| 447 | drgania molekuł S_8 lub drgania mostków $-S-S-$ w zgrupowaniach $Sb-S-S-Sb$ | [146] |

Wszystkie charakterystyczne piki w widmie Ramana dla monokryształów SbSI występują dla częstotliwości mniejszych niż 150 cm^{-1} [156]. Zakres ten niestety wykracza poza możliwości pomiarowe używanego spektrometru.

Podsumowując wyniki badań EDS, XRD oraz RS można stwierdzić, że wytworzone heterostruktury składają się z dwóch materiałów; monokryształu SbSI (c-SbSI) oraz amorficznej postaci szkła o składzie stechiometrycznym zbliżonym do Sb_2S_3 (a- Sb_2S_3), powstałym w wyniku oddziaływania wiązki lasera CO_2 na monokryształ SbSI.

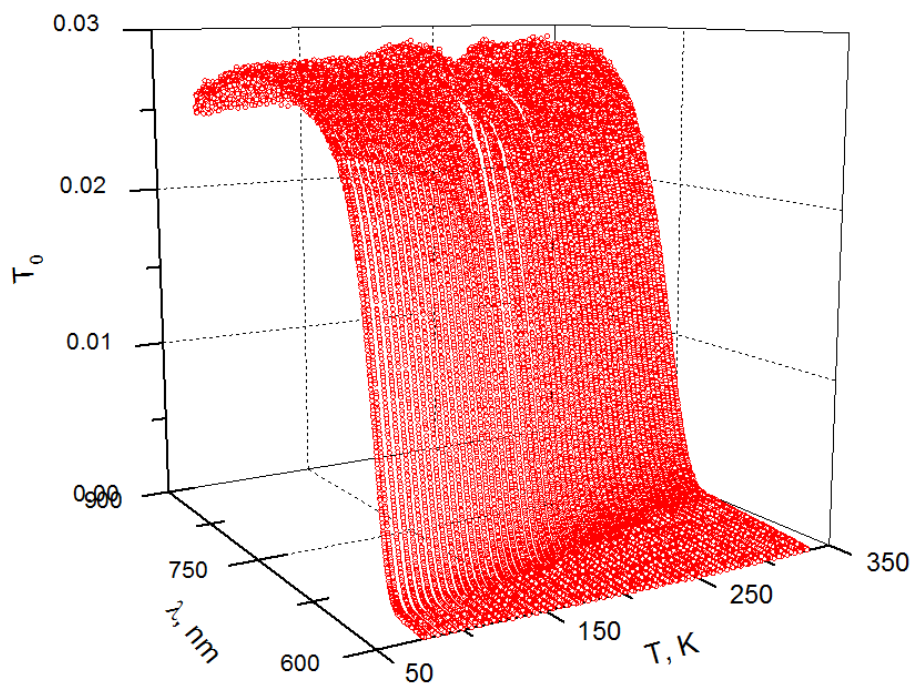
5. Własności optyczne heterostruktur SbSI

Określenie różnicy przerw energetycznych materiałów wchodzących w skład wytworzonych heterostruktur jest możliwe na podstawie pomiarów transmisji optycznej. Schemat stanowiska pomiarowego do pomiarów własności optycznych heterostruktur przedstawiono na Rys. 5-1.

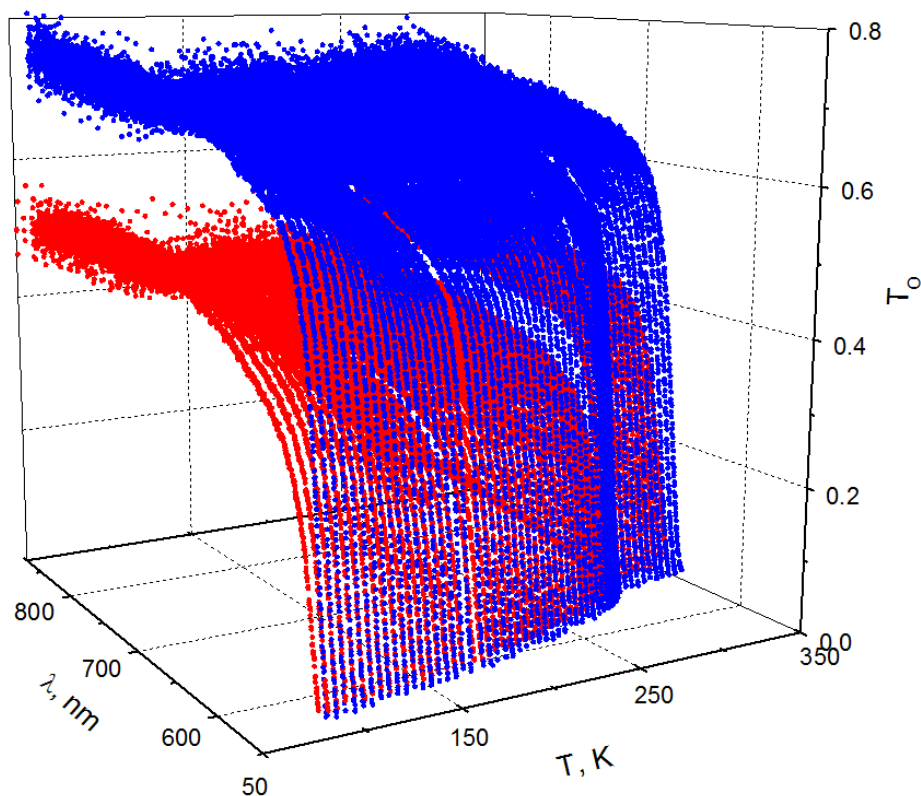


Rys. 5-1 Schemat stanowiska do pomiarów odbicia i transmisji optycznej. 1 – butla z azotem, 2 – filtr gazu, 3 – mikrochłodziarka, 4 – komora próżniowa, 5 - okienka komory próżniowej, 6 – oświetlacz halogenowy, 7 – soczewka skupiająca, 8 – polaryzatory liniowe, 9 – kontroler temperatury, 10 – pompa próżniowa turbomolekularna, 11 – próżniomierz pojemnościowy, 12 – karta spektrofotometryczna, 13 - komputer PC, 14 – badana próbka.

W celu wyznaczenia współczynnika transmisji i odbicia światła w funkcji temperatury i długości fali badana próbka zamontowana została na mikrochłodziarce R2205 Cryogenic Microminiature Refrigeration II-B System firmy MMR Technologies Inc. Mikrochłodziarka została umieszczona w komorze optycznej D2209 tego samego producenta. Komora podłączona była do pompy turbomolekularnej TSH 071E firmy Pfeiffer wyposażonej w próżniomierz pojemnościowy. Pomiarów prowadzone były w próżni o ciśnieniu $p=10^{-2}$ Pa. Światło z oświetlacza deuterowo-halogenowego DH2000-FHS firmy Ocean Optics Inc. za pomocą odpowiedniego kabla światłowodowego i soczewki doprowadzane było do próbki. W przypadku pomiarów transmisji na fragmencie monokryształu SbSI dodatkowo światło było polaryzowane za pomocą polaryzatora Glana-Thomsona (LOT-Oriel). W ten sposób pomiary przeprowadzono dla światła spolaryzowanego liniowo o wektorze natężenia pola elektrycznego prostopadłym i równoległym do osi c monokryształu. Podczas pomiarów na przetopionym fragmencie heterostruktury, z uwagi na jego amorficzną postać, światło nie było polaryzowane. Światło, po przejściu przez próbkę, kablem światłowodowym trafiało do karty spektrofotometrycznej. Widmowe charakterystyki transmisji w różnych temperaturach zarejestrowano przy użyciu karty spektrofotometrycznej podłączonej do komputera PC, w którym zainstalowany był program OOI-Base firmy Ocean Optics Inc. W przypadku pomiarów odbicia zwierciadlanego zamiast dwóch światłowodów stosowany był światłowód nadawczo-odbiorczy, a pozostała część układu pomiarowego nie ulegała zmianie. Temperatura próbki kontrolowana była za pomocą kontrolera temperatury K-20 firmy MMR Technologies Inc., który komunikował się z komputerem PC poprzez magistralę GPIB (IEEE-488.1).



Rys. 5-2 Wpływ temperatury na charakterystyki widmowe współczynnika transmisji optycznej amorficznego Sb_2S_3 otrzymanego w wyniku przetopienia monokryształu SbSI laserem CO_2 .



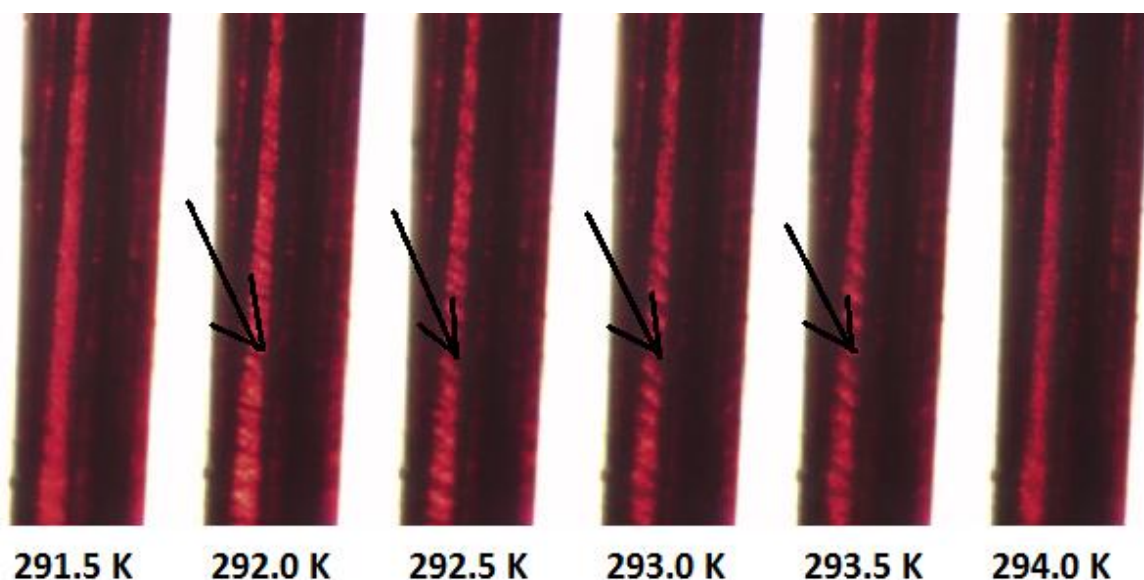
Rys. 5-3 Współczynniki transmisji optycznej monokryształu SbSI nieprzetopionego laserem CO_2 w funkcji temperatury i długości fali dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym $\vec{E}_{\parallel c}$ (●) i prostopadłym $\vec{E}_{\perp c}$ (●) do osi c badanego monokryształu.

Wyniki pomiarów współczynnika transmisji optycznej na przetopionym fragmencie monokryształu SbSI oraz na nieprzetopionym monokryształe SbSI przeprowadzono w zakresie temperatur od 78 K do 333 K co 5 K. Otrzymane wyniki dla poddanego i niepoddanego działaniu wiązki lasera CO₂ monokryształu SbSI przedstawiono odpowiednio na Rys. 5-2 i Rys. 5-3.

Na Rys. 5-2 i Rys. 5-3 wyraźnie widoczna jest krawędź absorpcji światła. Widać, że w obu materiałach występuje ona dla światła o różnych długościach fal. Porównując oba wykresy widać, że współczynnik transmisji dla długości fali powyżej 750 nm w temperaturze pokojowej jest ok. 100 razy większy w monokryształe SbSI niż w przypadku amorficznego Sb₂S₃, pomimo zbliżonych grubości obu próbek.

Z porównania Rys. 5-2 i Rys. 5-3 wynika także, że w temperaturze pokojowej amorficzny Sb₂S₃ jest nieprzeźroczysty dla fal o długościach odpowiadających światłu koloru czerwonego, podczas gdy fale te przez monokryształ SbSI są transmitowane. Tłumaczy to efekt zmiany intensywności koloru czerwonego wykorzystany do określenia charakteru złącza na podstawie Rys. 4-6.

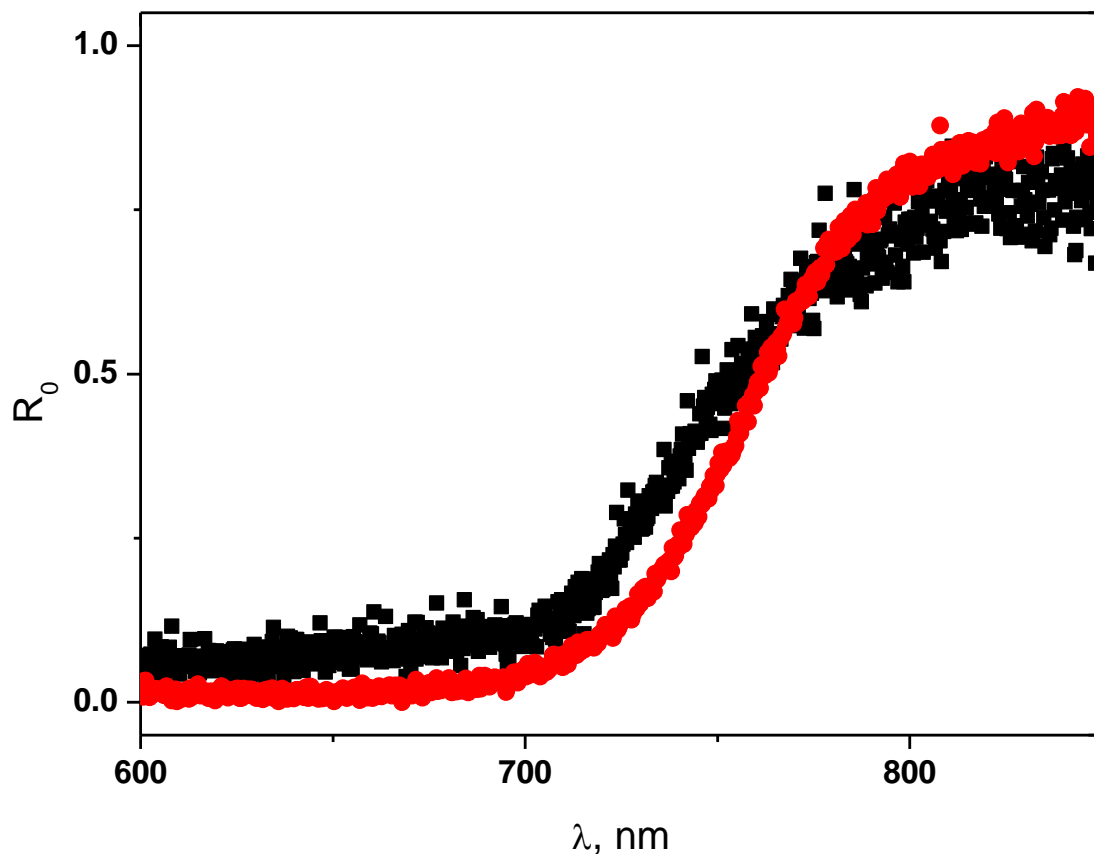
Na charakterystyce widmowej współczynnika transmisji monokryształu SbSI widoczna jest osobliwość w temperaturze przejścia fazowego T_C=292(1) K. Przy wzroście temperatury, w punkcie Curie monokryształ przechodzi z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej. Wówczas w zakresie około 2 K wokół temperatury Curie w monokryształe współistnieją obszary para- i ferroelektryczne (Rys. 5-4). Wskutek rozpraszania światła na granicach tych obszarów znacznie maleje współczynnik transmisji optycznej w temperaturach bliskich temperaturze Curie.



Rys. 5-4 Zdjęcia monokryształu SbSI w różnych temperaturach w pobliżu temperatury Curie wykonane w świetle przechodzącym. Strzałkami zaznaczono widoczne przykładowe granice między obszarami ferro- i paraelektrycznymi.

W niniejszej pracy wyznaczono również charakterystyki widmowo-temperaturowe współczynnika odbicia zwierciadlanego różnych fragmentów wytworzonych heterostruktur SbSI/Sb₂S₃. Na badanej strukturze zmierzono także współczynnik odbicia zwierciadlanego. Położenie krawędzi absorpcji i jego zmiany z temperaturą widoczne na charakterystykach widmowych współczynnika odbicia amorficznego Sb₂S₃ oraz monokryształu SbSI były takie same jak w przypadku charakterystyk widmowych transmisji optycznej (Rys. 5-2, Rys. 5-3).

Rysunek 5-5 przedstawia porównanie charakterystyk widmowych współczynnika odbicia zwierciadlanego amorficznego Sb₂S₃ wytworzonego przez przetopienie promieniowaniem lasera CO₂ monokryształu SbSI i sproszkowanych monokryształów Sb₂S₃ zakupionych w Sigma-Aldrich. Wyniki zarejestrowano w temperaturze 293 K. Zgodność położenia krawędzi absorpcji na charakterystykach widmowych obu materiałów (Rys. 5-5) wskazuje, że przetopiony fragment monokryształu SbSI jest siarczkiem antymonu.

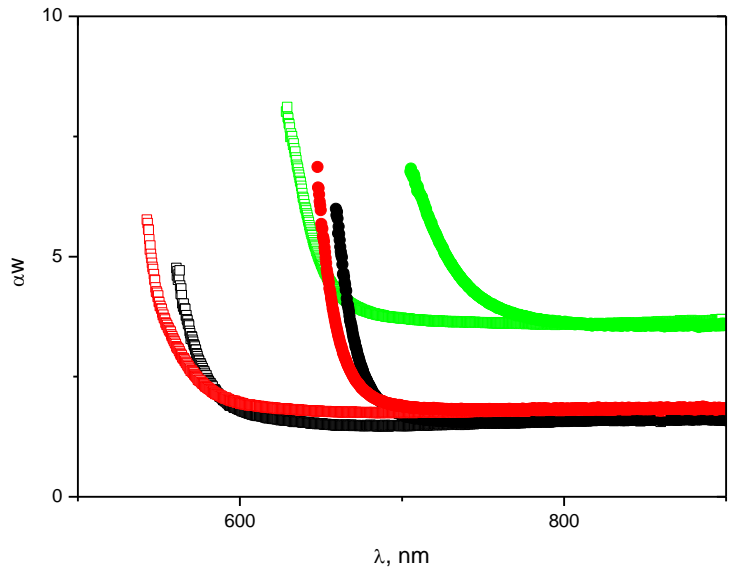


Rys. 5-5 Porównanie charakterystyk widmowych współczynnika odbicia zwierciadlanego amorficznego Sb_2S_3 wytworzonego przez przetopienie promieniowaniem lasera CO_2 monokryształu SbSI (■) z odbiciem dyfuzyjnym mikrokryształów Sb_2S_3 zakupionych w Sigma-Aldrich (●) ($T=293$ K).

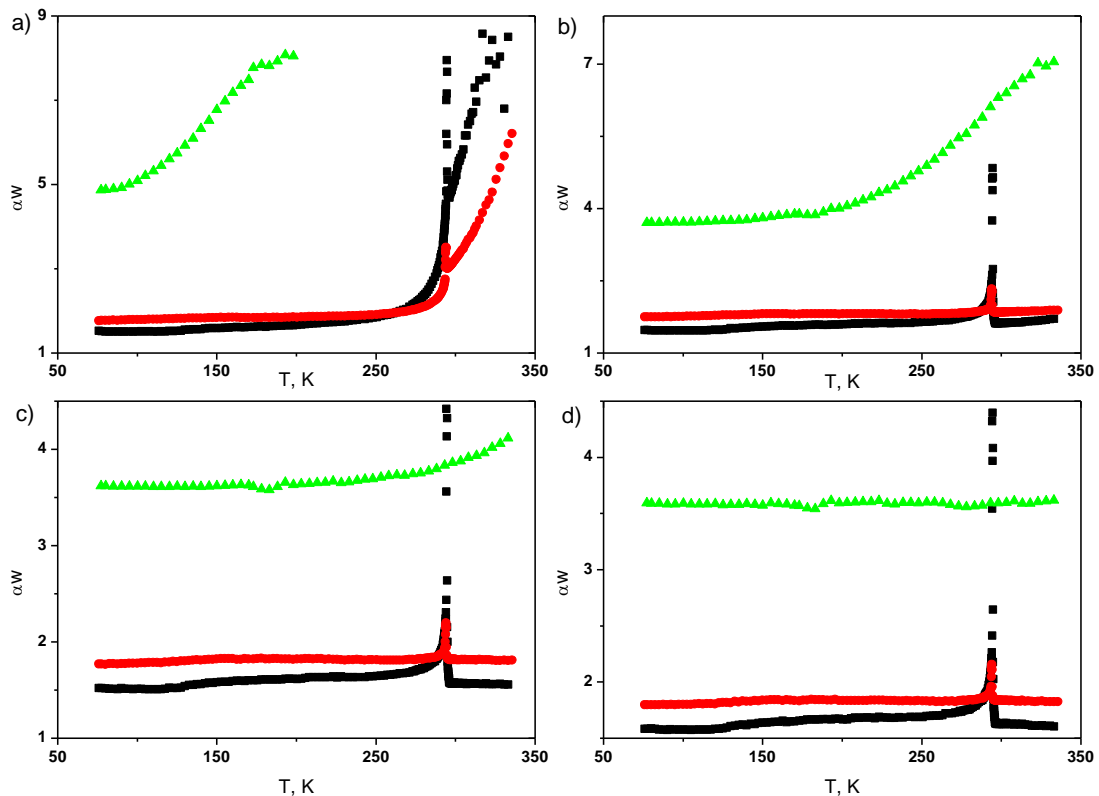
Na podstawie wyznaczonych wartości transmisji optycznej dla różnych długości fal, wyznaczono absorbancję (αw) materiałów wchodzących w skład wytwarzanych heterostruktur $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$:

$$\alpha w = -\log(T_0) \quad (5.1)$$

Na Rys. 5-6 przedstawiono porównanie charakterystyk widmowych absorbancji wyznaczonych dla monokryształu SbSI oraz amorficznego Sb_2S_3 , natomiast na Rys. 5-7 pokazane zostały zależności absorbancji w funkcji temperatury dla wybranych długości fal.



Rys. 5-6 Charakterystyki widmowe absorpcji zarejestrowane w temperaturze 77 K (puste symbole) i 333 K (pełne symbole) dla amorficznego Sb_2S_3 (\square, \bullet) oraz monokryształu SbSI dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego prostopadłym $\vec{E} \perp c$ (\square, \bullet) i równoległym $\vec{E} \parallel c$ (\square, \bullet) do osi c badanego monokryształu.



Rys. 5-7 Charakterystyki temperaturowe absorpcji w monokryształe SbSI dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego prostopadłym $\vec{E} \perp c$ (\blacksquare) i równoległym $\vec{E} \parallel c$ (\bullet) do osi c badanego monokryształu oraz dla amorficznego Sb_2S_3 (\blacktriangle) dla długości fali świetlnej (a) 650 nm, (b) 700 nm, (c) 750 nm, (d) 800 nm.

Z Rys. 5-6 wynika, że absorpcja światła jest silniejsza w Sb_2S_3 niż w monokrystalicznym $SbSI$. Krawędź absorpcji w monokryształe $SbSI$ dla każdej temperatury jest przesunięta w stronę krótszych fal w porównaniu z Sb_2S_3 . Ze wzrostem temperatury krawędzie absorpcji w obu materiałach przesuwają się w stronę dłuższych fal. Można zauważyć także, że krawędzie absorpcji światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym do osi c monokryształu $SbSI$ są w każdej temperaturze przesunięte w stronę dłuższych fal w stosunku do krawędzi absorpcji światła o wektorze natężenia pola elektrycznego prostopadłym do tej osi. Jest to zgodne z danymi literaturowymi [63, 157].

Wartości absorpcji dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym do osi c monokryształu $SbSI$ są większe w każdej temperaturze i dla każdej długości fali niż dla światła o prostopadłej polaryzacji.

W temperaturze przejścia fazowego na temperaturowych zależnościach absorpcji zarejestrowanych dla monokryształu $SbSI$ występują lokalne maksima. Ich pochodzenie wynika ze wspomnianego wcześniej rozpraszania na krawędziach obszarów ferro- i paraelektrycznych (Rys. 5-4). Dlatego wyników w pobliżu temperatury przejścia fazowego $SbSI$ nie można interpretować jako wzrostu wartości absorpcji.

Do charakterystyk widmowych absorpcji monokryształu $SbSI$ i amorficznego Sb_2S_3 , metodą najmniejszych kwadratów, za pomocą programu „Absorption.exe” [158] dopasowano zależności teoretyczne odpowiadające różnym mechanizmom absorpcji. Dopasowanie przeprowadzone zostało w poszczególnych temperaturach metodą minimalizacji funkcji:

$$\chi^2 = \sum_{\lambda_i} (\alpha w(\lambda_i) - \alpha w_{teoret.}(\lambda_i))^2 \quad (5.2)$$

gdzie λ_i są kolejnymi długościami fali.

Okazało się, że najlepsze dopasowanie, zarówno dla monokryształu SbSI jak i dla amorficznego Sb_2S_3 uzyskiwane jest, gdy wraz z podstawowym mechanizmem absorpcji uwzględnia się absorpcję Urbacha i stałą addytywną. W całym zakresie temperatur najmniejszą wartość sumy kwadratów odchyleń uzyskano dla absorpcji:

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (5.3)$$

będącej sumą następujących mechanizmów absorpcji:

- absorpcji wzbronionej w skośnej przerwie energetycznej, bez udziału ekscytonów:

$$\begin{cases} \alpha_1 = 0 & \text{dla } h\nu \leq E_g \\ \alpha_1 = A_1(h\nu - E_g)^3 & \text{dla } h\nu > E_g \end{cases} \quad (5.4)$$

- absorpcji Urbacha:

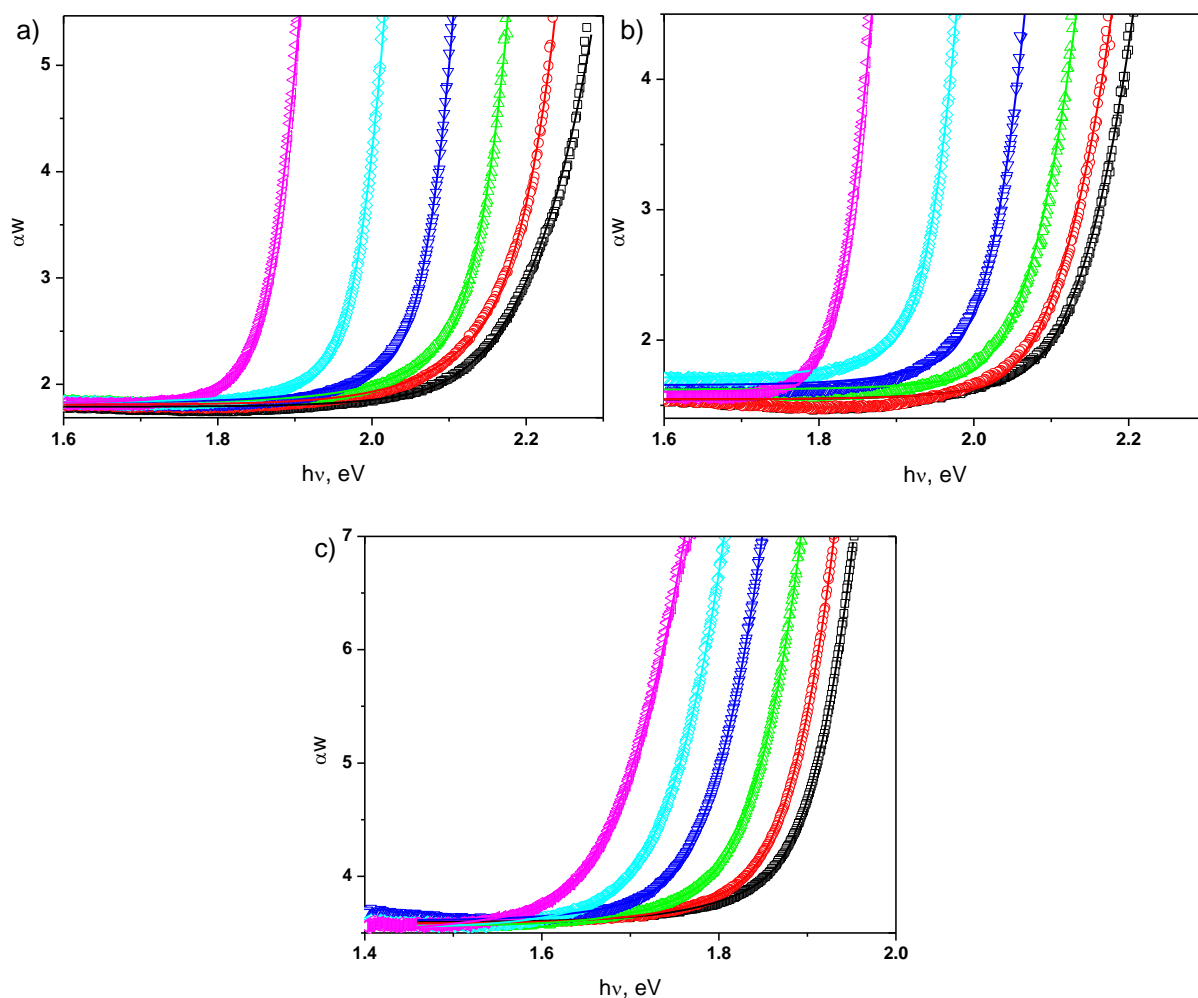
$$\alpha_2 = A_U \exp\left[\frac{h\nu}{E_U}\right] = A \exp\left[\frac{B(h\nu - C)}{k_B T}\right] \quad (5.5)$$

- stałej addytywnej:

$$\alpha_3 = A_0 \quad (5.6)$$

gdzie: $h\nu$ - energia fotonu, E_g – wartość optycznej przerwy energetycznej skośnej z przejściami zabronionymi, E_U – wartość energii Urbacha, k_B – stała Boltzmanna, T - temperatura, A , A_1 , A_U , A_0 , B , C , – stałe współczynniki dopasowania. Ten sam mechanizm absorpcji występuje w monokrystalicznym SbSI.

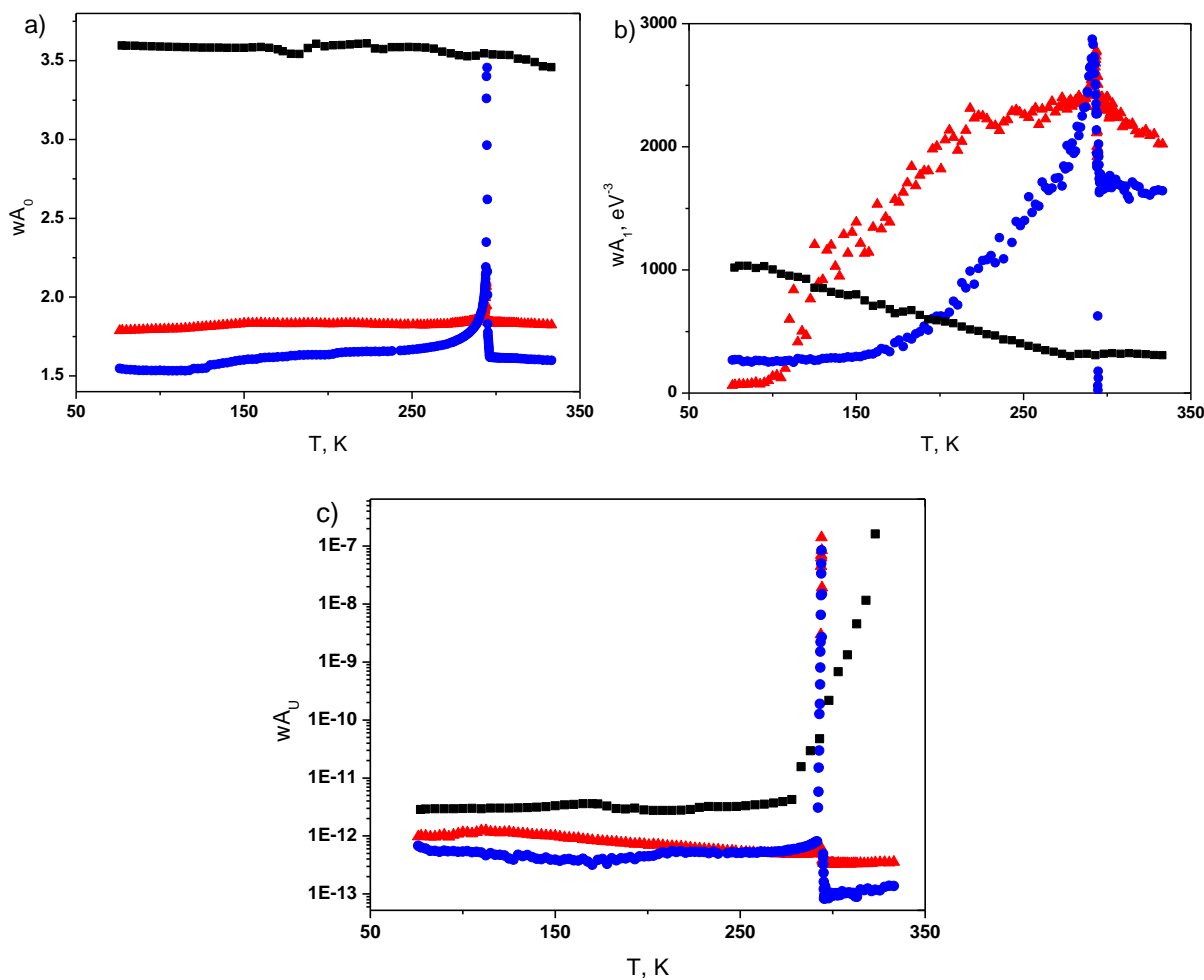
W przypadku monokryształu SbSI mechanizm absorpcji światła jest dobrze poznany. Wszystkie dane literaturowe wskazują na występowanie w tym materiale skośnej przerwy energetycznej (patrz literatura w [157,159]). W przypadku szkieł układu Sb-S-I autorzy [160, 161] zaobserwowali występowanie zarówno skośnej jak i prostej przerwy energetycznej. W cienkich warstwach Sb_2S_3 wskazywany jest mechanizm absorpcji w przerwie energetycznej prostej [162] lub współistnienie obu podstawowych mechanizmów absorpcji [163].



Rys. 5-8 Charakterystyki absorpcji w funkcji energii fotonu (punkty) dla światła (a) o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym $\vec{E} \parallel c$ i (b) prostopadłym $\vec{E} \perp c$ do osi c monokryształu SbSI oraz (c) dla amorficznego Sb_2S_3 dla temperatur 78 K (■), 123 K (●), 173 K (▲), 223 K (▼), 273 K (◆), 333 K (◄). Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne.

Na Rys. 5-8 przedstawiono charakterystyki absorpcji w funkcji energii fotonów dla monokryształu SbSI i amorficznego Sb_2S_3 wraz z dopasowanymi zależnościami teoretycznymi. Wynika z niego, że dopasowane charakterystyki dobrze pasują do danych pomiarowych.

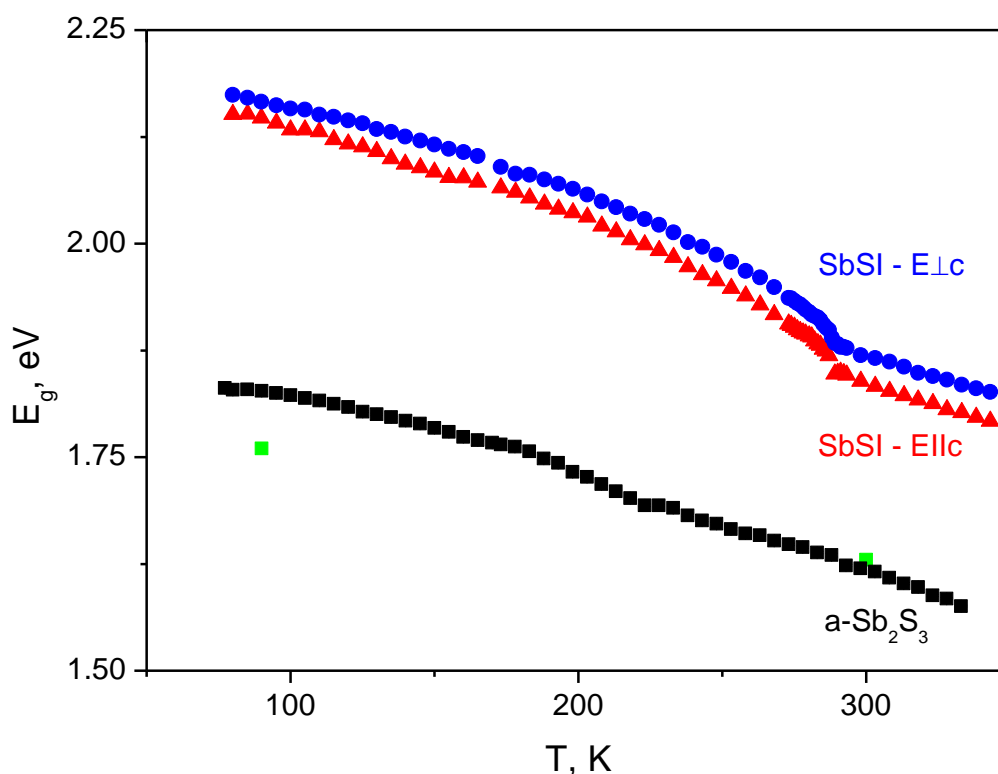
Zmiany udziału poszczególnych mechanizmów absorpcji w absorpcji całkowitej najlepiej zobrazować na charakterystykach temperaturowych stałych współczynników dopasowania mechanizmów absorpcji A_0, A_1, A_U , (Rys. 5-9).



Rys. 5-9 Charakterystyki temperaturowe stałych współczynników dopasowania mechanizmów absorpcji: (a) składowej stałej A_0 , (b) absorpcji w przerwie energetycznej skośnej A_1 , (c) absorpcji Urbacha A_U wyznaczone dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym $\vec{E} \parallel c$ (\blacktriangle) i prostopadłym $\vec{E} \perp c$ (\bullet) do osi c monokryształu $SbSI$ oraz dla amorficznego Sb_2S_3 (\blacksquare).

Na wyznaczonych charakterystykach temperaturowych parametrów A_0 , A_1 , A_U , monokryształu $SbSI$ widoczna jest osobliwość w temperaturze 292 K. Jest ona spowodowana wspomnianym wcześniej rozpraszaniem światła na granicach obszarów ferro i paraelektrycznych. Za występowanie składowej stałej absorpcji (Rys. 5-9 a) niezależnej od energii fotonów odpowiedzialne są defekty lub rozproszenia światła w badanym materiale. Jest ona znacznie większa w przypadku przetopionego materiału niż w przypadku monokryształu $SbSI$. Wszystkie parametry dopasowania w monokryształe $SbSI$ przyjmują większe wartości dla światła

o polaryzacji $\vec{E} \parallel c$ niż dla polaryzacji $\vec{E} \perp c$. Oznacza to, że światło o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym do osi c monokryształu SbSI jest silniej pochłaniane. Ze wzrostem temperatury w monokryształe SbSI wzrasta udział podstawowego mechanizmu absorpcji w całkowitej wartości absorpcji (Rys. 5-9 b). W przetopionym materiale udział absorpcji w przerwie energetycznej maleje i stabilizuje się powyżej temperatury 280 K. Jednocześnie obserwowany jest wówczas znaczny wzrost udziału absorpcji Urbacha w amorficznym Sb_2S_3 (Rys. 5-9 c). Udział absorpcji Urbacha w monokryształe SbSI pozostaje na stałym poziomie. Absorpcja Urbacha zachodzi pomiędzy eksponencjalnymi ogonami pasm energetycznych. Duży udział tego mechanizmu absorpcji jest charakterystyczny dla materiałów amorficznych [164].

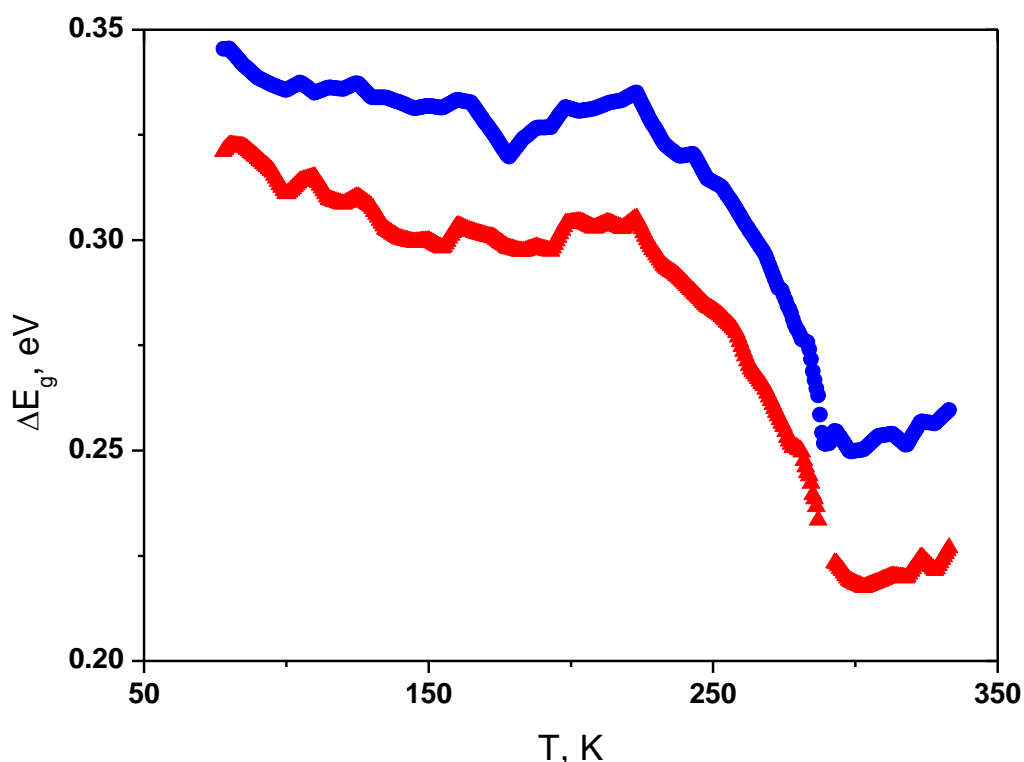


Rys. 5-10 Porównanie zależności temperaturowych wartości przerwy energetycznej skośnej wyznaczonych dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym $\vec{E} \parallel c$ (\blacktriangle) i prostopadłym $\vec{E} \perp c$ (\bullet) do osi c monokryształu SbSI oraz dla amorficznego Sb_2S_3 (\blacksquare) uzyskanego poprzez laserowe stopienie fragmentu monokryształu SbSI. Dwa punkty (\blacksquare) reprezentują dane literaturowe [89] dla amorficznego Sb_2S_3 .

Rysunek 5-10 przedstawia charakterystyki temperaturowe wartości skośnej przerwy energetycznej wyznaczone dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym i prostopadłym do osi c monokryształu SbSI oraz dla amorficznego Sb_2S_3 uzyskanego poprzez laserowe stopienie fragmentu monokryształu SbSI. Widać, że wyniki uzyskane dla przetopionego laserowo materiału są w dobrej zgodności danymi literaturowymi dla amorficznego Sb_2S_3 [89].

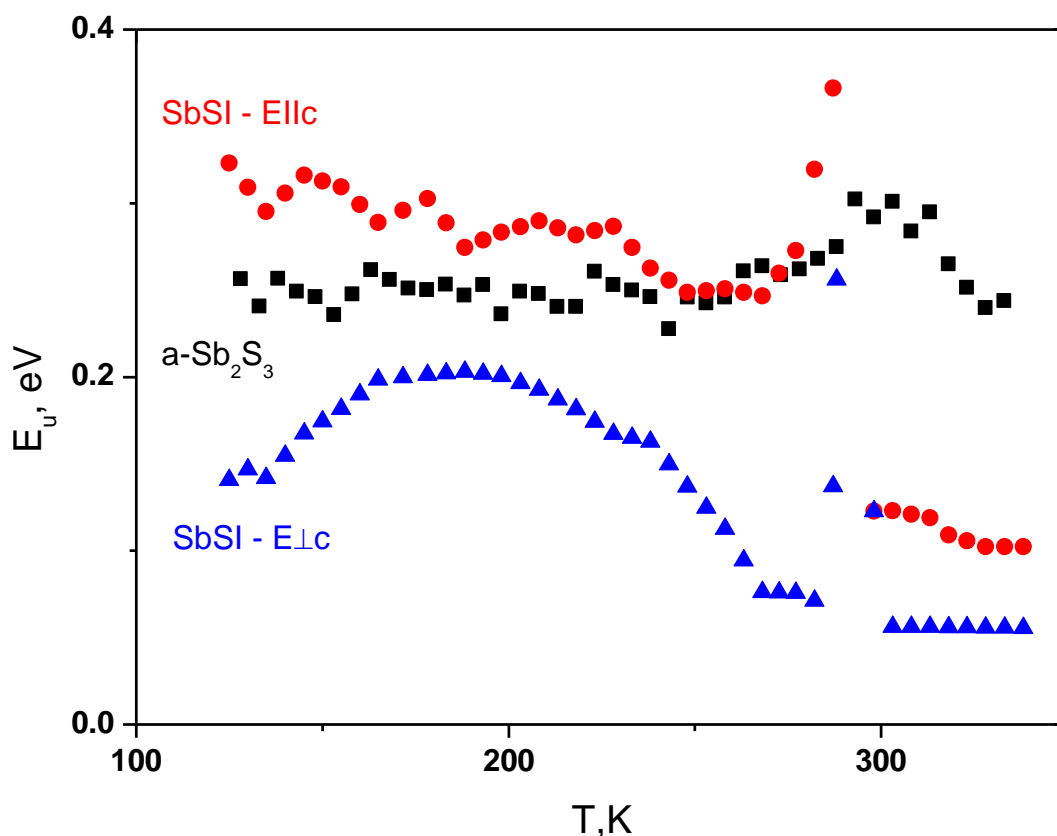
W całym zakresie badanych temperatur, dla światła o polaryzacji $\vec{E} \parallel c$ przerwa energetyczna monokryształu SbSI jest mniejsza o ok. 0,02 - 0,03 eV w porównaniu ze światłem o polaryzacji $\vec{E} \perp c$. W monokryształe SbSI szerokość przerwy energetycznej maleje ze wzrostem temperatury (w ferrofazie nieliniowo, w parafazie liniowo). Na podstawie przedstawionych charakterystyk można wyznaczyć temperaturę przejścia fazowego w monokryształe SbSI. Wynosi ona 292 K. W przypadku amorficznego Sb_2S_3 także widoczna jest nieliniowa zmiana wartości przerwy energetycznej, której wartość maleje ze wzrostem temperatury.

Bardzo ważnym parametrem charakteryzującym heterostruktury jest różnica szerokości przerw energetycznych ich materiałów składowych. Na Rys. 5-11 przedstawiono różnicę szerokości optycznych przerw energetycznych wyznaczonych dla monokryształu SbSI dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym i prostopadłym do osi c monokryształu oraz dla amorficznego Sb_2S_3 dla światła niespolaryzowanego. Występowanie różnicy przerw energetycznych pomiędzy materiałami wchodzącymi w skład wytwarzanych struktur dowodzi istnienia pomiędzy nimi heterozłącza.



Rys. 5-11 Różnica szerokości przerw energetycznych pomiędzy materiałami heterostruktury dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym $\vec{E} \parallel c$ (▲) i prostopadłym $\vec{E} \perp c$ (●) do osi c fragmentu monokryształu SbSI.

Różnica szerokości przerw energetycznych materiałów składowych heterostruktury w temperaturach niższych od ok. 220 K jest prawie stała i w zależności od polaryzacji światła wynosi ok. 0,3 eV dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym do osi c monokryształu SbSI oraz ok. 0,33 eV dla prostopadłej polaryzacji światła. W zakresie temperatur od 220 K do temperatury przejścia fazowego SbSI (292 K) wartość różnicy przerw energetycznych heterostruktury maleje o ok. 0,08 eV. Wynika to z wyraźnie nieliniowego charakteru zmian wartości przerwy energetycznej monokryształu SbSI w tym zakresie temperatur (Rys. 5-10). Przy dalszym wzroście temperatury powyżej 292 K, gdy SbSI jest w fazie paraelektrycznej różnica przerw energetycznych ponownie stabilizuje się i wynosi ok. 0,22 eV dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym do osi c monokryształu SbSI oraz ok. 0,25 eV dla polaryzacji światła prostopadłej do jego osi c.

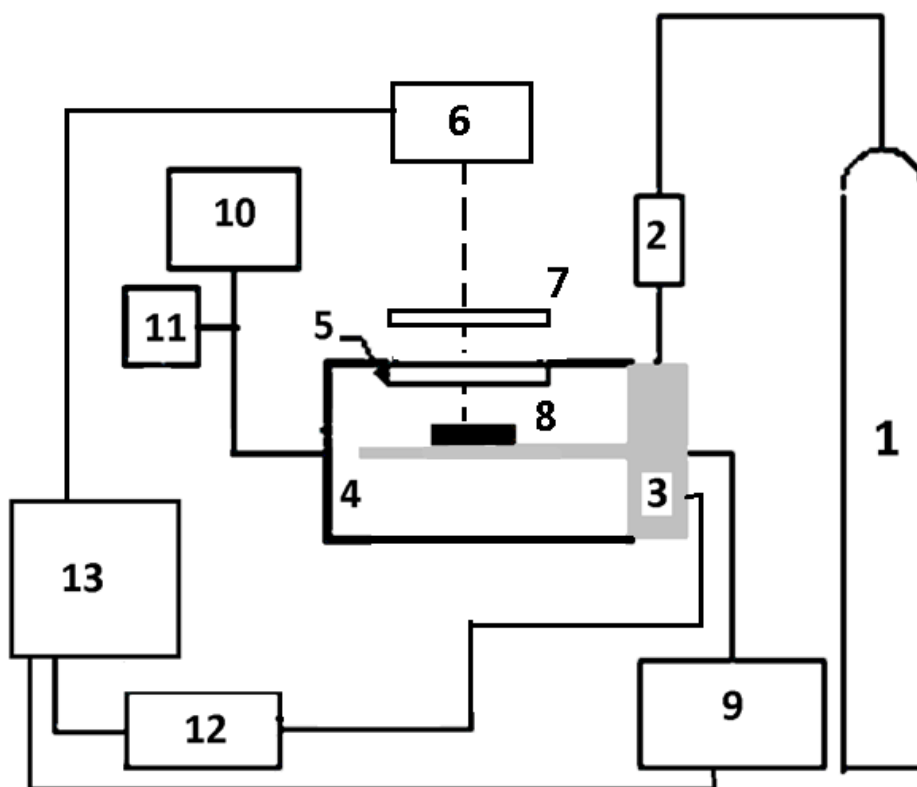


Rys. 5-12 Porównanie zależności temperaturowych wartości energii Urbacha wyznaczone dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym $\vec{E} \parallel c$ (\blacktriangle) i prostopadłym $\vec{E} \perp c$ (\bullet) do osi c monokryształu SbSI oraz dla amorficznego Sb₂S₃ (\blacksquare).

Na Rys. 5-12 przedstawiono wartości energii Urbacha wyznaczone dla światła spolaryzowanego dla monokryształu SbSI oraz dla światła niespolaryzowanego dla amorficznego Sb₂S₃. Na charakterystykach $E_U(T)$ monokrystalicznego SbSI w temperaturze Curie widoczna jest osobliwość spowodowana rozpraszaniem światła na granicach obszarów ferro- i paraelektrycznych. W monokryształe SbSI wartość energii Urbacha jest większa w fazie ferroelektrycznej niż w fazie paraelektrycznej dla obu polaryzacji światła, natomiast w amorficznym Sb₂S₃ jest stała w całym badanym zakresie temperatur. Warto też zwrócić uwagę na fakt, iż pomimo wzrostu udziału absorpcji Urbacha w całkowitej absorpcji amorficznego Sb₂S₃ w temperaturach wyższych niż 280 K (Rys. 5-9 c), wartość energii Urbacha pozostaje stała.

6. Własności elektryczne i fotoelektryczne heterostruktur

Ważnym elementem opisu heterozłączy są ich charakterystyki stałoprądowe. Determinują one możliwość zastosowania danych struktur, jako elementów układów elektronicznych. Fotoprzewodnictwo heterostruktur określa możliwość zastosowania ich jako detektorów światła. Pomiarów elektrycznych i fotoelektrycznych wykonano zarówno na samych materiałach składowych heterozłączy (monokryształy SbSI oraz amorficznym Sb_2S_3 wytworzonym przez przetopienie laserem CO_2 kryształu SbSI), jak i na całej heterostrukturze. Schemat układu do pomiaru parametrów elektrycznych i fotoelektrycznych przedstawiono na Rys. 6-1.



Rys. 6-1 Schemat stanowiska do pomiarów elektrycznych i fotoelektrycznych. 1 – butla z azotem, 2 – filtr gazowy, 3 – mikrochłodziarka, 4 – komora próżniowa, 5 – okienko komory próżniowej, 6 – źródło światła, 7 – neutralny filtr optyczny, 8 – badana próbka, 9 – kontroler temperatury, 10 – pompa próżniowa turbomolekularna, 11 – próżniomierz pojemnościowy, 12 – elektrometr, 13 - komputer PC.

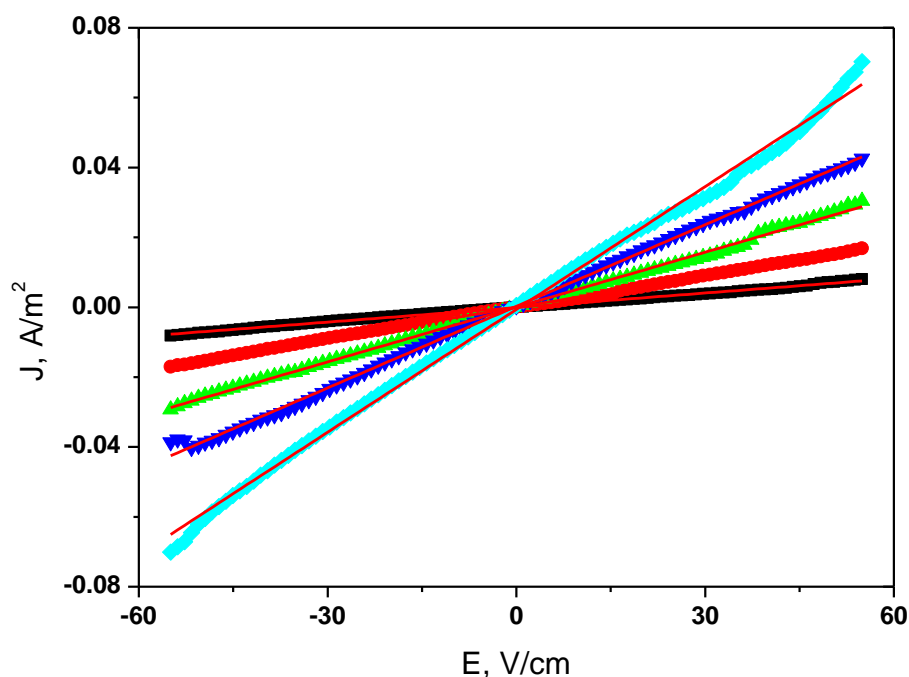
Układ pomiarowy wykorzystywany w badaniach elektrycznych i fotoelektrycznych był podobny do układu używanego w badaniach transmisji i odbicia światła. Badana próbka zamontowana została na mikrochłodziarce R2205 Cryogenic Microminiature Refrigeration II-B System firmy MMR Technologies Inc. Mikrochłodziarka została umieszczona w komorze próżniowej D2209 tego samego producenta. Komora podłączona była do pompy turbomolekularnej TSH 071E firmy Pfeiffer wyposażonej w próżniomierz pojemnościowy. Pomiary prowadzone były w próżni o ciśnieniu $p=10^{-2}$ Pa. Temperatura próbki kontrolowana była za pomocą kontrolera temperatury K-20 firmy MMR Technologies Inc., który komunikował się z komputerem PC poprzez magistralę GPIB (IEEE-488.1). Elektrometr Keithley 6517A używany był jako źródło napięcia i amperomierz. Komunikował się on z komputerem także poprzez magistralę GPIB.

Jako źródło światła w pomiarach charakterystyk prądowo-napięciowych próbek używane było promieniowanie lasera o długości fali $\lambda=652$ nm i natężeniu $I_0=10^{22}$ foton/(m^2s). W przypadku pomiarów widmowych fotoprzewodnictwa dla różnych temperatur i różnych natężeń oświetlenia używano lampy wolframowej ze skomputeryzowanym monochromatorem SPM-2 firmy Carl-Zeiss Jena. Natężenie światła, mierzono za pomocą fotodiody krzemowej firmy Hamamatsu o dużym polu powierzchni światłoczułej. Natężenie światła zmieniano filtrami neutralnymi firmy Oriol.

Program komputerowy działający w środowisku Labview pozwalał na kontrolę długości fali wychodzącej z monochromatora SPM-2 oraz równoczesną rejestrację napięcia, natężenia prądu i temperatury próbki.

6.1. Charakterystyki elektryczne materiałów składowych heterozłączy

W układzie pomiarowym z Rys. 6-1 dokonano pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych monokryształu SbSI oraz jego fragmentu przetopionego laserem CO₂ (tzn. szkła Sb₂S₃) w zakresie temperatur 253 – 333 K. Elektrody z pasty srebrnej naniesiono na końcach monokryształu prostopadle do jego osi c. Uwzględniając wymiary geometryczne próbki wyznaczono natężenie przykładanego zewnętrznego pola elektrycznego oraz gęstość natężenia płynącego prądu elektrycznego. Uzyskane rezultaty przedstawiono na Rys. 6-2 i Rys. 6-3.



Rys. 6-2 Typowe charakterystyki gęstości natężenia prądu elektrycznego w funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego przyłożonego do monokryształu SbSI zarejestrowane w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆). Linie ciągłe przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne.

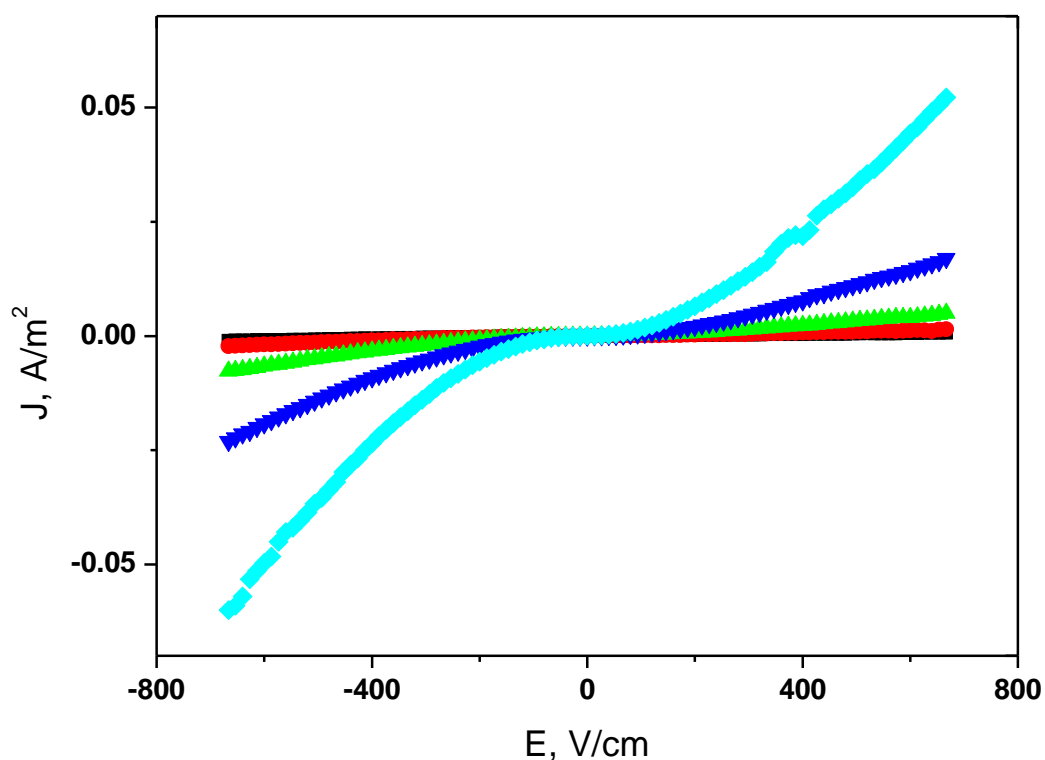
Z Rys. 6-2 wynika, że przewodnictwo w monokryształe SbSI ma omowy charakter. Do wyznaczonych charakterystyk $J(E)$ we wszystkich temperaturach można dopasować zależności liniowe postaci:

$$J = \sigma E \quad (6.1)$$

gdzie: J – gęstość natężenia prądu, E – natężenie zewnętrznego pola elektrycznego, σ – przewodnictwo elektryczne właściwe. Otrzymane podczas dopasowywania wartości przedstawiono w Tab. 6-1:

Tab. 6-1 Wartości przewodności elektrycznej właściwej monokryształu SbSI.

| T, K | $\sigma, 10^{-6} (\Omega\text{m})^{-1}$ | $u(\sigma), 10^{-6} (\Omega\text{m})^{-1}$ |
|------|---|--|
| 253 | 1,3880 | 0,0069 |
| 263 | 1,8133 | 0,0057 |
| 273 | 3,0212 | 0,0074 |
| 283 | 4,289 | 0,017 |
| 293 | 5,233 | 0,020 |
| 303 | 6,441 | 0,036 |
| 313 | 7,789 | 0,026 |
| 323 | 9,801 | 0,052 |
| 333 | 11,722 | 0,063 |



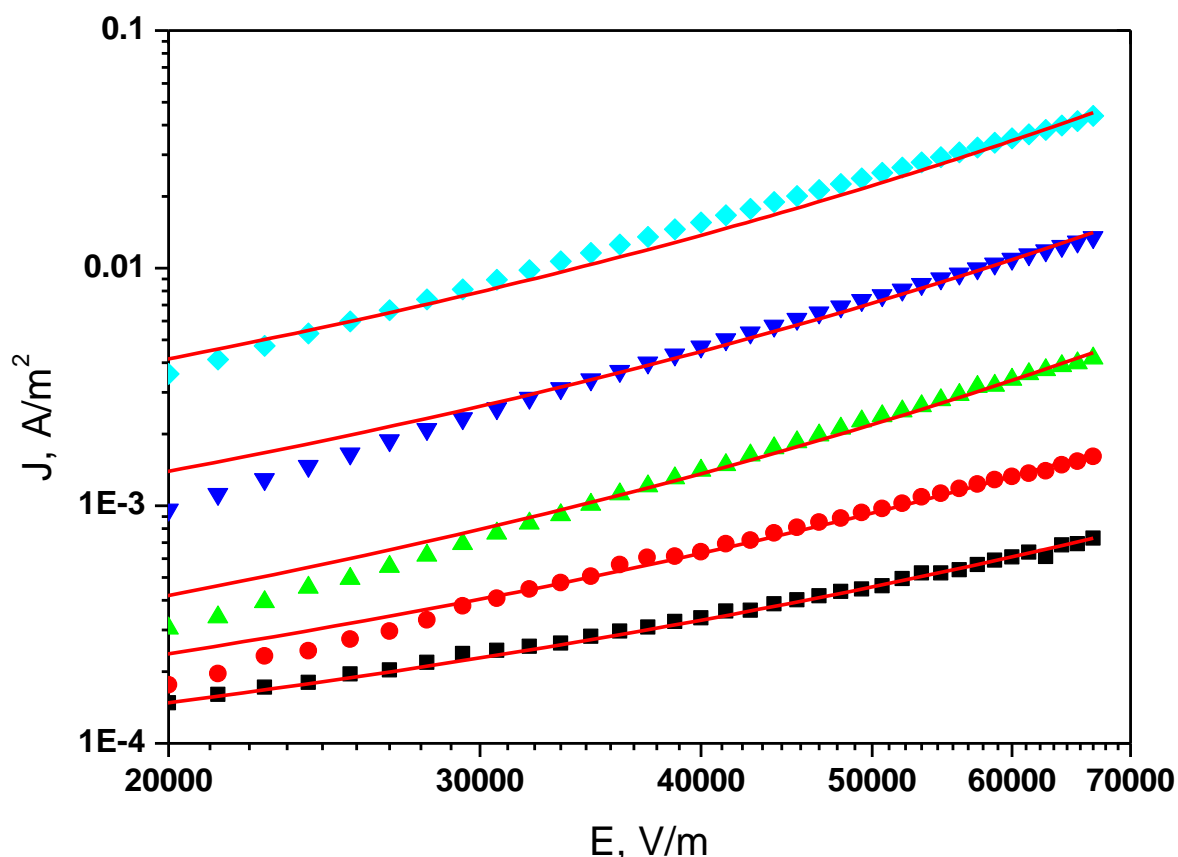
Rys. 6-3 Charakterystyki gęstości natężenia prądu elektrycznego w funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego przetopionego fragmentu heterostruktury (szkła Sb_2S_3) zarejestrowane w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆).

Na Rys. 6-3 przedstawiono charakterystyki gęstości natężenia prądu elektrycznego w funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego przetopionego laserem CO₂ fragmentu heterostruktury. Wyznaczone charakterystyki są symetryczne względem początku układu współrzędnych i jednocześnie są nieliniowe. Literatura wskazuje na występowanie w szklach chalcogenidowych głównie dwóch mechanizmów przewodnictwa - Schottky'ego lub Frenkel-Poole'a [165, 166]. Do otrzymanych charakterystyk podjęto próbę dopasowania metodą najmniejszych kwadratów obu mechanizmów przewodnictwa prądu elektrycznego. Okazało się, że lepsze dopasowanie otrzymywane jest dla mechanizmu przewodnictwa Frenkel-Poole'a [167, 168]:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta E^{1/2} - \Phi}{k_B T}\right) \quad (6.2)$$

gdzie: J – gęstość natężenia prądu elektrycznego, J₀ – czynnik przedeksponencjalny, β – współczynnik Frenkel-Poole'a obniżający wartość natężenia pola elektrycznego, E – natężenie pola elektrycznego, Φ – wysokość bariery Frenkel-Poole'a.

Mechanizm przewodnictwa Frenkel-Poole'a polega na przeniesieniu do pasma przewodnictwa wzbudzonych termicznie nośników ładunku uwięzionych na barierze Frenkel-Poole'a. Przeniesienie to jest realizowane poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego. Wysokość bariery jest równa głębokości studni potencjału pułapki wewnątrz bariery. Współczynnik obniżający wartość natężenia pola jest dwa razy większy w przypadku mechanizmu przewodnictwa Frenkel-Poole'a niż w przypadku mechanizmu Schottky'ego.



Rys. 6-4 Fragment charakterystyk gęstości natężenia prądu elektrycznego w funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego przyłożonego do przetopionego laserem CO₂ fragmentu monokryształu SbSI (szkła Sb₂S₃) zarejestrowane w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆) wraz z dopasowanymi zależnościami teoretycznymi (krzywe ciągłe). Opis w tekście.

Na Rys. 6-4 przedstawiono fragment charakterystyk gęstości natężenia prądu elektrycznego w funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego przyłożonego do amorficznego Sb₂S₃ wraz z dopasowanymi zależnościami teoretycznymi mechanizmu przewodnictwa Frenkel-Poole'a (6.2). W Tab. 6-2 podano wartości parametrów wyznaczonych na podstawie tego dopasowania. Wysokość bariery Frenkel-Poole'a w szkłe Sb₂S₃ w mierzonym zakresie temperatur jest rzędu kilku meV i maleje ze wzrostem temperatury, podczas gdy współczynnik Frenkel-Poole'a obniżający wartość natężenia pola elektrycznego rośnie ze wzrostem temperatury.

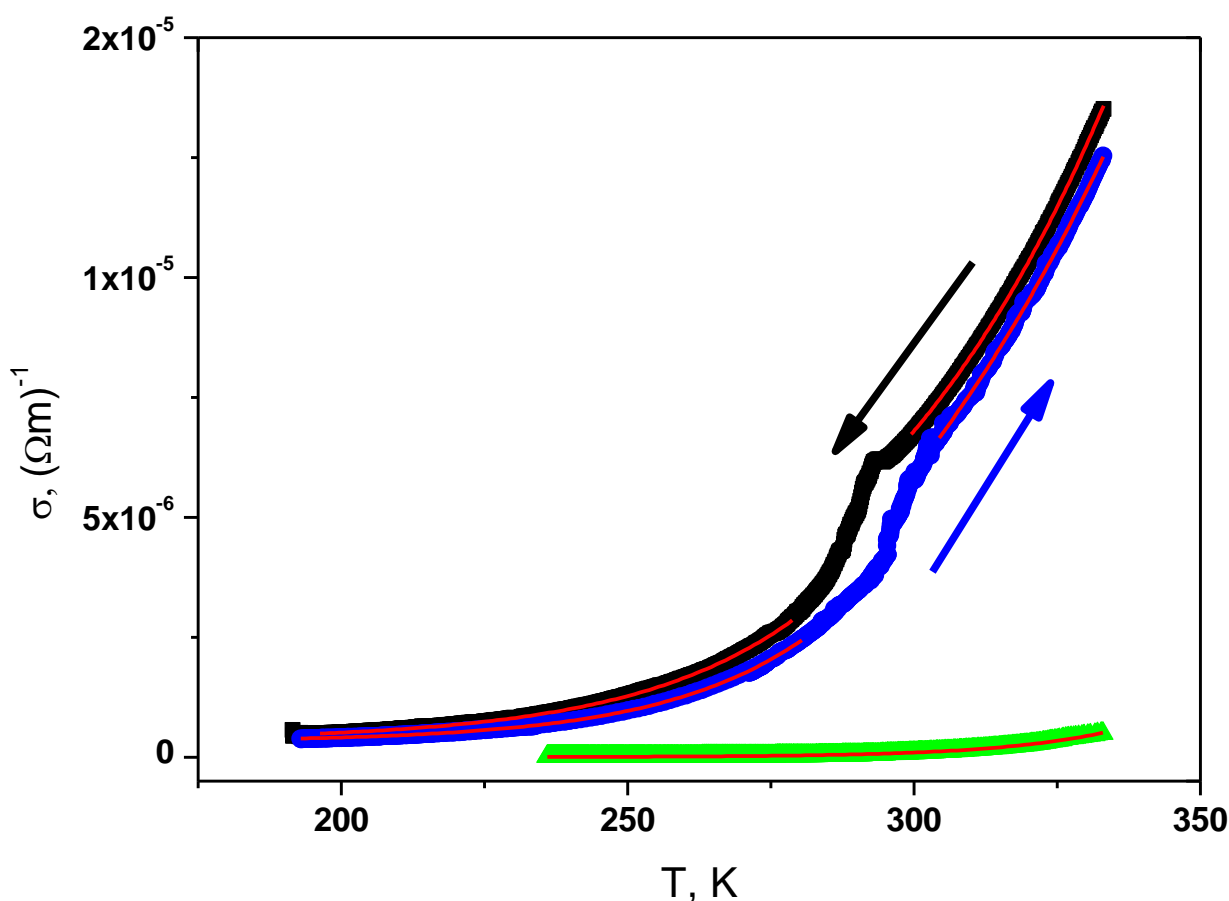
Tab. 6-2 Współczynniki wyznaczone na podstawie dopasowania zależności teoretycznej (6.2) do charakterystyk $J(E)$ szkła Sb_2S_3 przedstawionych na Rys. 6-4.

| T, K | $J_0, 10^{-6} A/m^2$ | Φ, meV | $\beta, 10^{-3} eV\sqrt{m} / \sqrt{V}$ |
|------|----------------------|-------------|--|
| 253 | 0,319 | 8,61 | 0,30 |
| 263 | 0,336 | 7,28 | 0,31 |
| 273 | 0,312 | 7,42 | 0,39 |
| 283 | 0,406 | 6,48 | 0,41 |
| 293 | 0,570 | 5,63 | 0,51 |
| 303 | 0,647 | 4,54 | 0,51 |
| 313 | 0,899 | 1,66 | 0,54 |
| 323 | 1,460 | 1,14 | 0,56 |
| 333 | 3,250 | 0,74 | 0,55 |

W układzie pomiarowym przedstawionym na Rys. 6-1 zmierzono także charakterystyki temperaturowe natężenia prądu płynącego przez próbkę przy stałej wartości napięcia. Pomiar przeprowadzono na monokryształe SbSI i na amorficznej postaci Sb_2S_3 . Następnie uwzględniając wymiary geometryczne próbek wyznaczono przewodnictwo elektryczne właściwe badanych materiałów (Rys. 6-5).

Wartości przewodnictwa elektrycznego właściwego przedstawione dla SbSI na Rys. 6-5 zgadzają się z wartościami wyznaczonymi na podstawie pomiarów charakterystyk $J(E)$ SbSI (Tab. 6-1). Wartości przewodnictwa elektrycznego zmierzone w trakcie grzania i chłodzenia monokryształu SbSI wykazują występowanie efektu temperaturowej histerezy w pobliżu temperatury przejścia fazowego ($T_C=292$ K). Przewodnictwo mierzone w trakcie chłodzenia w tym zakresie temperatur osiąga większe wartości niż w przypadku pomiarów w trakcie grzania. Jest to związane z występowaniem domen w fazie ferroelektrycznej w SbSI, które ekranowane są swobodnymi nośnikami ładunku. W trakcie grzania kryształ przechodzi ze stanu ferroelektrycznego, w którym posiada strukturę domenową do stanu paraelektrycznego bez tej struktury, zatem domeny stopniowo zanikają uwalniając ekranujące je nośniki ładunku. W trakcie chłodzenia w temperaturze Curie

wartość przewodnictwa ulega zmniejszeniu, ponieważ nośniki ładunku są wiązane przez tworzące się dipole. Domeny elektryczne zanikają w wyższej temperaturze przy grzaniu aniżeli tworzą się przy chłodzeniu. Przy przechodzeniu monokryształu SbSI z ferro do paraferazy, w niewielkim zakresie temperatur powyżej temperatury przejścia fazowego obserwowane są współistniejące obszary ferro- i paraelektryczne (Rys. 5-4 str. 59), stąd prąd przewodnictwa w tych temperaturach jest pomniejszony o ładunki ekranujące te obszary. W przypadku amorficznego Sb_2S_3 nie stwierdzono występowania podobnego zjawiska.



Rys. 6-5 Charakterystyki temperaturowe przewodnictwa elektrycznego właściwego monokryształu SbSI zarejestrowane przy jego chłodzeniu (■) i grzaniu (■) oraz dla amorficznej postaci Sb_2S_3 (■). Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne (6.3). Strzałki przedstawiają kierunek zmian temperatury.

Do charakterystyk przewodnictwa elektrycznego właściwego od temperatury można dopasować zależność:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

gdzie: σ_0 – wartość stała, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura, E_a – energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego.

Zależność (6.3) dopasowano metodą najmniejszych kwadratów do wyników doświadczalnych przedstawionych na Rys. 6-5. W przypadku monokrystalicznego SbSI dopasowanie przeprowadzono dla dwóch zakresów temperatury ($T < T_C$ i $T > T_C$). Przy przejściu fazowym występuje skokowa zmiana energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego związana z przebudową sieci krystalicznej SbSI. W amorficznym Sb_2S_3 dopasowano jedną zależność w całym zakresie temperatur. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 6-3.

Tab. 6-3 Wyznaczone wartości energii aktywacji w monokryształe SbSI i amorficznej postaci Sb_2S_3 .

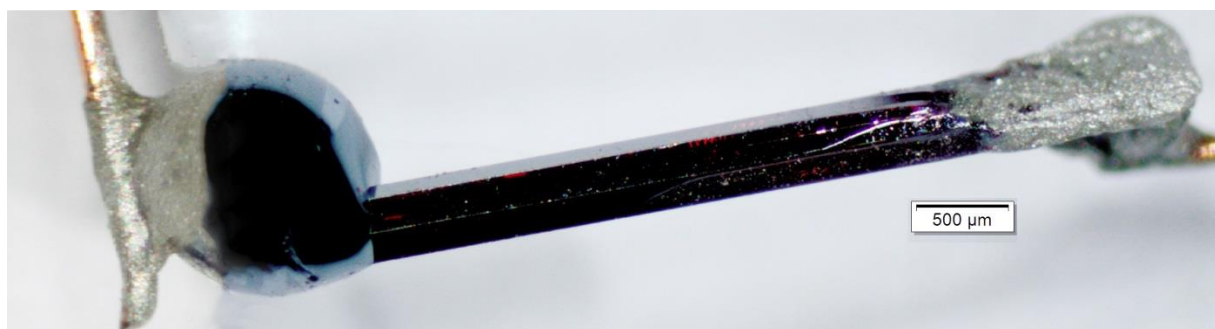
| | | E_a , eV | |
|-----------|-----------|------------|------------|
| | | chłodzenie | grzanie |
| SbSI | $T > T_C$ | 0,1557(16) | 0,1711(52) |
| | $T < T_C$ | 0,2172(22) | 0,2109(43) |
| Sb_2S_3 | | 0,3923(15) | |

Na podstawie badań XPS [169, 170] i obliczeń teoretycznych struktury energetycznej SbSI [171] wiadomo, że monokrystaliczny SbSI jest półprzewodnikiem typu p, a więc wyznaczona energia aktywacji odpowiada przejściu nośników ładunku między górną krawędzią pasma walencyjnego a poziomem akceptorowym. Wakanse jodu oraz jony siarki S^{2-} zastępujące jony jodu I^- w sieci krystalicznej SbSI pełnią rolę akceptorów [170].

Przewodnictwo elektryczne szkieł o składzie chemicznym pomiędzy SbSI i Sb_2S_3 wykazuje półprzewodnikowy charakter [172 - 174]. Z badań XPS kryształów Sb_2S_3 [175] wynika, iż materiał ten podobnie jak SbSI jest typu p lub wykazuje przewodnictwo elektryczne samoistne.

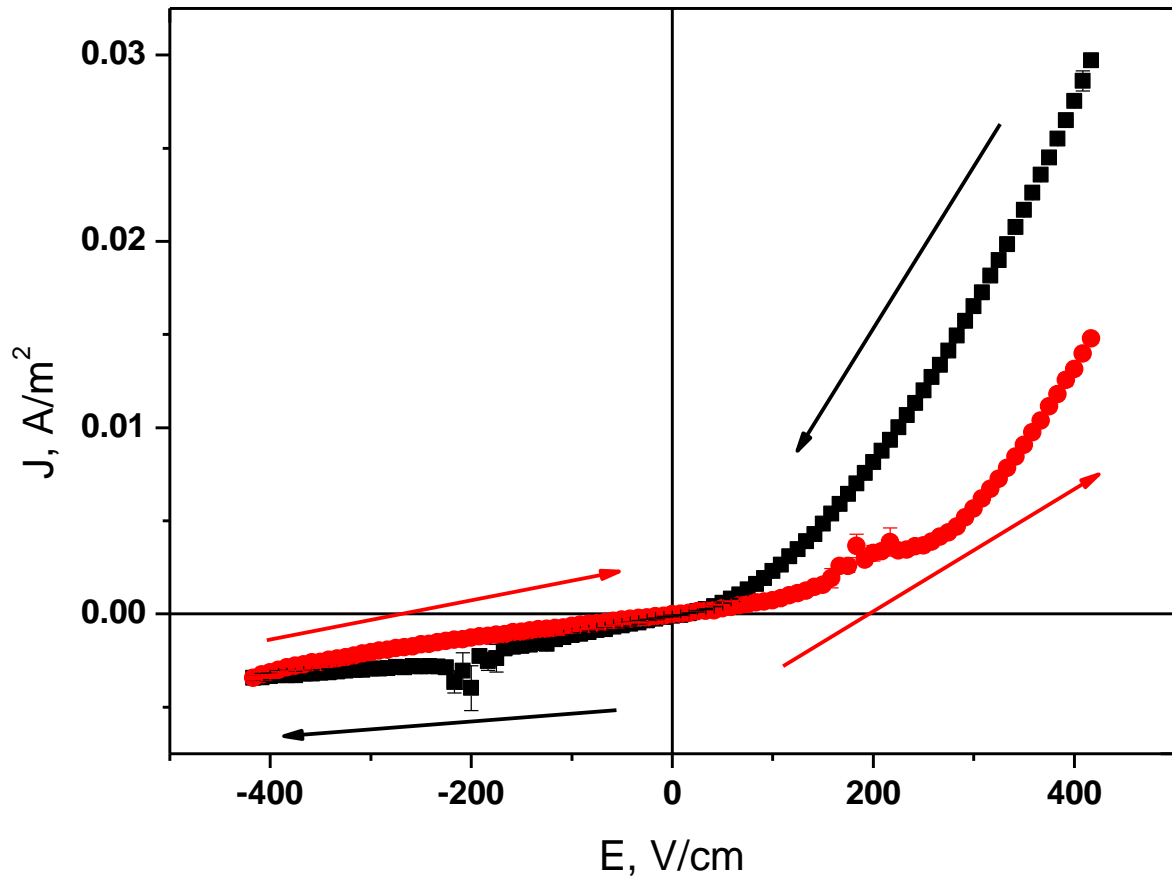
6.2. Charakterystyki elektryczne heterostruktur

W układzie pomiarowym z Rys. 6-1 zbadano też charakterystyki prądowo-napięciowe heterostruktur wykonanych na bazie monokryształu SbSI metodą topienia laserowego. Heterostruktura złożona jest z amorficznej postaci Sb_2S_3 oraz monokryształu SbSI. Przykładową próbkę wraz z naniesionymi elektrodami przedstawiono na Rys. 6-6.



Rys. 6-6 Heterostruktura SbSI/ Sb_2S_3 z naniesionymi kontaktami.

Charakterystyki prądowo-napięciowe heterostruktur zmierzono w zakresie temperatur od 253 K do 333 K. Na ich podstawie wyznaczono charakterystyki gęstości natężenia prądu elektrycznego w funkcji natężenia pola elektrycznego (Rys. 6-7). Długość i pole przekroju poprzecznego próbki wyznaczono na podstawie zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu Carl Zeiss Stemi 2000C.

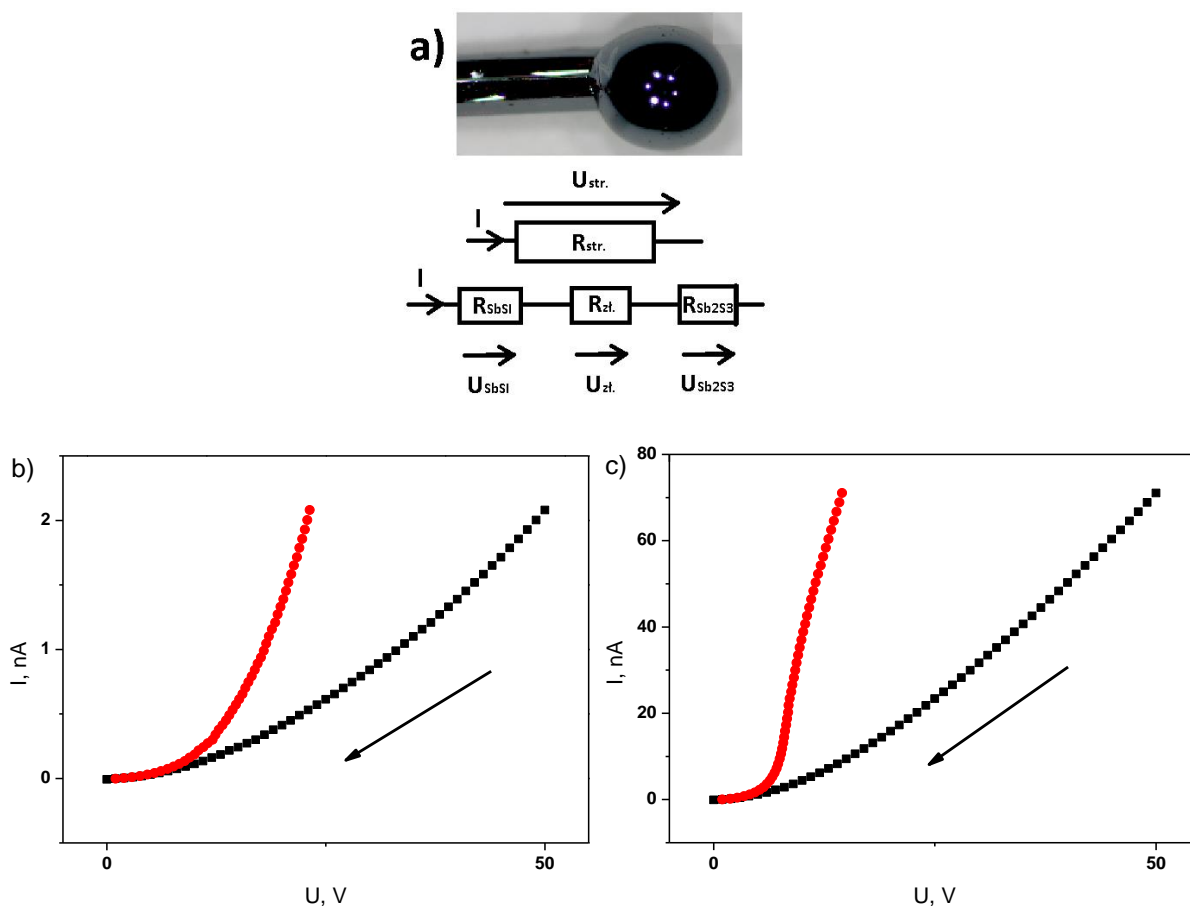


Rys. 6-7 Gęstość natężenia prądu elektrycznego w funkcji natężenia pola przyłożonego do heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ zarejestrowana w temperaturze 253 K. Strzałki wskazują kierunek zmian pola elektrycznego.

Na Rys. 6-7 przedstawiono przykładową charakterystykę gęstości natężenia prądu w funkcji natężenia pola elektrycznego przyłożonego do heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ zarejestrowaną w temperaturze 253 K. Kształt charakterystyki jest typowy dla heterostruktur [166]. Gęstość natężenia prądu elektrycznego zależy od polaryzacji próbki, wskazując wyraźnie kierunek przewodzenia i zaporowy. Gęstość prądu płynącego przez heterostrukturę przy natężeniu pola elektrycznego 400 V/cm, w temperaturze 253 K w kierunku przewodzenia wynosi ok. $3 \cdot 10^{-2}$ A/cm², a w kierunku zaporowym ok. $3,5 \cdot 10^{-3}$ A/cm², natomiast w temperaturze 333 K, w kierunku przewodzenia wynosi ok. 1 A/cm², a w kierunku zaporowym ok. $3 \cdot 10^{-2}$ A/cm². Prąd we wszystkich wytworzonych heterostrukturach SbSI/Sb₂S₃

płynie w kierunku przewodzenia, gdy wyższy potencjał przyłożony jest do części heterostruktury będącej amorficznym Sb_2S_3 . Heterostrukturę, której charakterystyka $J(E)$ w temperaturze 253 K przedstawiona została na Rys. 6-7 wstępnie spolaryzowano przykładając do próbki napięcie o wartości +50 V tak, że do fragmentu amorficznego Sb_2S_3 przyłożono wyższy potencjał. Następnie zmniejszono przyłożone napięcie do 0 V i odwrócono jego kierunek zmieniając napięcie do -50V (czarna krzywa na Rys. 6-7). Przy przeciwnym kierunku zmian polaryzacji próbki zmierzono drugą część charakterystyki (krzywa czerwona na Rys. 6-7). Otrzymane charakterystyki wykazują histerezę. Jest to skutkiem tego, iż monokryształ SbSI w temperaturach poniżej temperatury przejścia fazowego ($T_C \approx 292$ K) jest ferroelektrykiem. W fazie ferroelektrycznej wewnątrz SbSI istnieje wewnętrzne pole elektryczne nakładające się na przyłożone do próbki zewnętrzne pole elektryczne. Skutkiem przepolaryzowania domen są też widoczne osłabienia na charakterystyce gęstości natężenia prądu płynącego przez próbkę przy natężeniu pola elektrycznego ok. +200 V/cm oraz -200 V/cm. Podobne efekty obserwowano na charakterystykach prądowo-napięciowych złączy ferroelektrycznych $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ [176]. Należy zauważyć, że efekty przepolaryzowania heterostruktury $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ występują przy większej wartości natężenia pola elektrycznego niż wartość pola koercji w monokryształe SbSI ($E_K = 100$ V/cm) [53]. Może to świadczyć o nierównomiernym rozkładzie pola elektrycznego w poszczególnych fragmentach próbki.

Aby określić wpływ materiałów składowych na charakterystyki heterostruktur przeprowadzono następującą analizę. Heterostrukturę potraktowano, jako połączenie szeregowo trzech rezystorów (Rys. 6-8 a).



Rys. 6-8 (a) Schemat rozkładu napięć w heterostrukturze oraz porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych w kierunku przewodzenia heterostruktur (■) i heterozłącza (●) w temperaturach (b) 253 K i (c) 333 K. Strzałki wskazują kierunek zmian napięcia. Opis w tekście.

W takim układzie (Rys. 6-8 a) napięcie mierzone na całej strukturze rozkłada się pomiędzy szeregowo połączone ze sobą elementy. Wartość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez wszystkie rezystory jest jednakowa, natomiast wartość napięcia, która odłoży się na poszczególnych elementach zależy od stosunku ich rezystancji. Podczas pomiaru charakterystyk prądowo-napięciowych rejestrowane jest napięcie na całej heterostrukturze U_{str} . Na jego podstawie można wyznaczyć wartość napięcia odkładającego się na złączu jako:

$$U_{zl} = U_{str} - U_{sb2S3} - U_{sbsI} \quad (6.4)$$

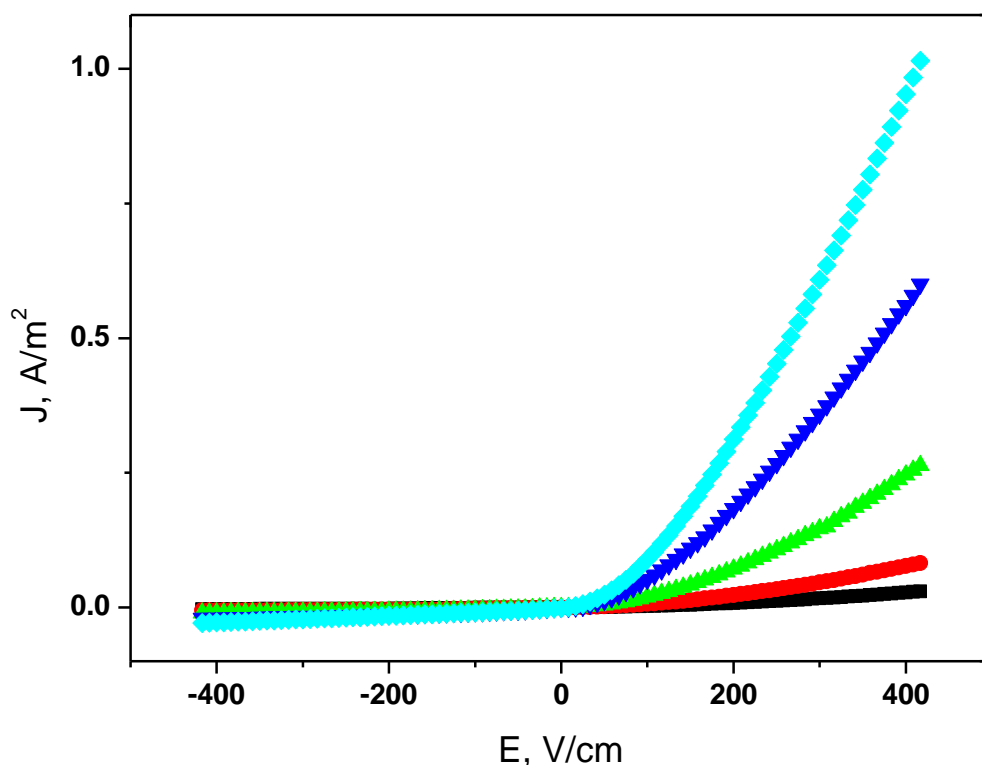
gdzie U_{sb2S3} oraz U_{sbsI} oznaczają napięcie odkładające się odpowiednio na przetopionym i nieprzetopionym laserem CO_2 fragmencie heterostruktur.

W przeprowadzonej analizie założono, że własności elektryczne fragmentów składowych heterostruktury są takie same jak w zmierzonych wcześniej odpowiednio monokryształe SbSI i szkle Sb_2S_3 . Przy takim założeniu, po uwzględnieniu wymiarów geometrycznych i po elementarnych przekształceniach wyznaczono napięcia, jakie przy danym natężeniu prądu płynącego przez heterostrukturę powinny odłożyć się na jej fragmentach. Napięcie odkładające się na heterozłączu przedstawiono na Rys. 6-8 b, c.

Przy małych wartościach napięć rezystancja złącza jest stosunkowo duża. Przy wzroście napięcia w kierunku przewodzenia rezystancja złącza maleje i coraz większa część napięcia odkłada się fragmentach materiałów składowych heterostruktur $SbSI/Sb_2S_3$. Tym samym przy większych napięciach to właśnie zjawiska zachodzące w materiałach składowych heterostruktur determinują kształt charakterystyk $I(U)$. Problem ten nie występuje przy polaryzacji zaporowej, gdy rezystancja heterozłącza jest duża i prawie całe napięcie odkłada się na złączu. Należy wziąć pod uwagę, że przedstawiona metoda pozwala wyznaczyć parametry samego złącza. W przypadku praktycznego zastosowania wytworzonych heterostruktur nie istnieje możliwość wyeliminowania wpływu materiałów wchodzących w ich skład. Wówczas wytworzone struktury należy traktować, jako niepodzielną całość – fragment monokryształu SbSI, fragment amorficznego Sb_2S_3 i występujące między nimi złącze.

W celu wyeliminowania wpływu własności ferroelektrycznych monokryształu SbSI na wyznaczone parametry heterozłączy w dalszej części dysertacji ograniczono się do tych części charakterystyk, w których nie występują efekty związane z przepolaryzowaniem się fragmentu monokryształu SbSI. Na Rys. 6-9 przedstawiono wpływ temperatury na zależność gęstości natężenia prądu elektrycznego od natężenia pola przyłożonego do heterostruktury $SbSI/Sb_2S_3$. Na

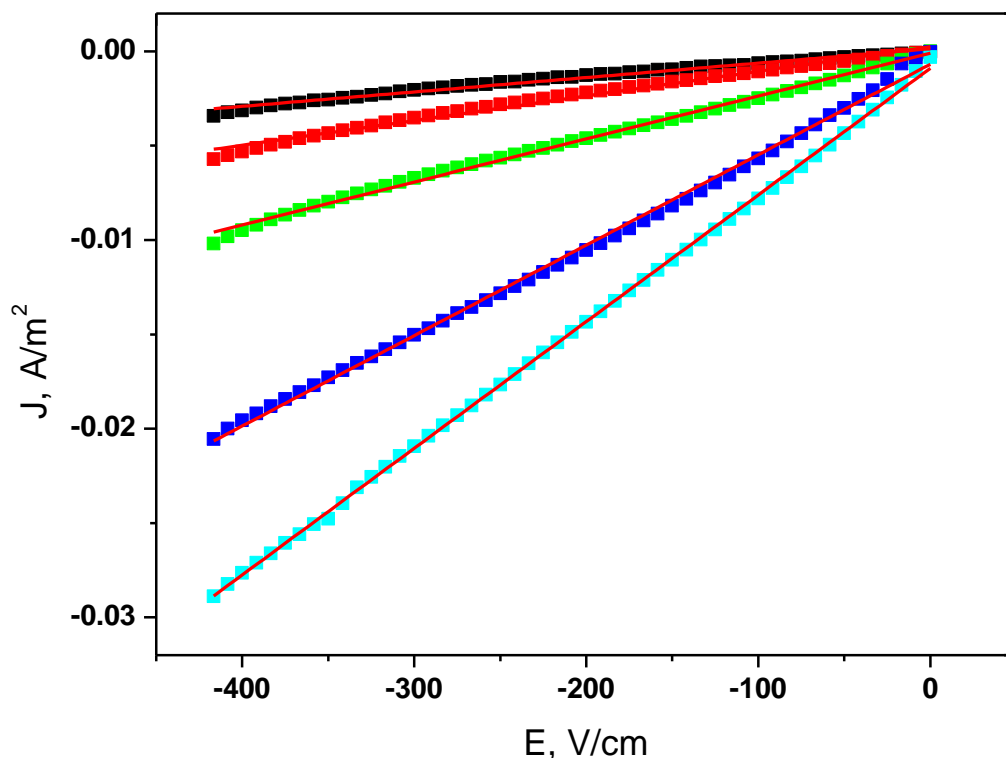
podstawie wyznaczonych charakterystyk prądowo-napięciowych heterostruktur możliwe jest wyznaczenie szeregu ich własności np. określenie typu złącza (izotypowe, anizotypowe) oraz tzw. współczynnika doskonałości złącza.



Rys. 6-9 Wpływ temperatury na zależność gęstości natężenia prądu elektrycznego od natężenia pola elektrycznego przyłożonego do heterostruktur $\text{SbSI/Sb}_2\text{S}_3$. Charakterystyki zostały zarejestrowane w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆).

W heterozłączach liniowych, a taki rodzaj złącza występuje w badanej strukturze, nie występuje ostro zaznaczona granica rozdziału pomiędzy tworzącymi je dwoma półprzewodnikami. Wszystkie istotne parametry heterozłącza są zmiennymi współrzędnej przestrzennej, określającej położenie na prostej prostopadłej do granicy rozdziału półprzewodników. Do opisu heterozłączy liniowych używany jest model transportu nośników, w którym obszar przejściowy heterozłącza liniowego dzieli się na płasko-równoległe warstwy i traktuje, jako szeregowe połączenie wielu skokowych heterozłączy izotypowych [177, 178]. Dodatkowo

w przypadku wytworzonych złączy na ich charakterystyki mają wpływ także własności ferroelektryczne SbSI (Rys. 6-7) oraz fakt, iż drugim materiałem złącza nie jest kryształ, a materiał amorficzny, szkło Sb_2S_3 . Biorąc pod uwagę szereg procesów, które wpływają na własności wytworzonych heterostruktur przy analizie charakterystyk stałoprądowych postanowiono ograniczyć się do podstawowych zależności je opisujących.



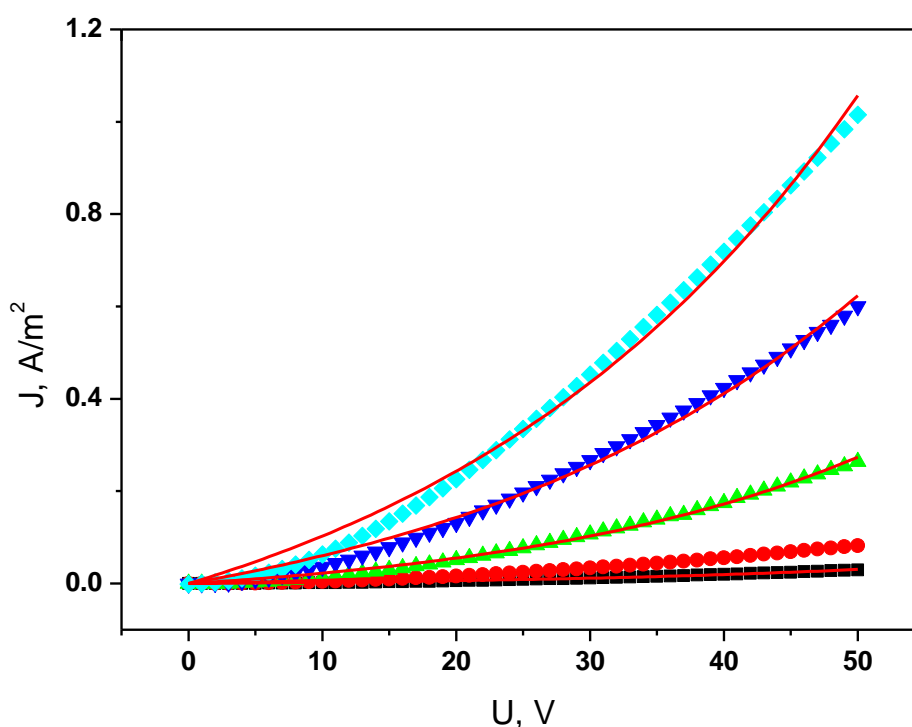
Rys. 6-10 Wpływ temperatury na zależność gęstości natężenia prądu elektrycznego od natężenia pola elektrycznego przyłożonego do heterostruktur $SbSI/Sb_2S_3$ w kierunku zaporowym. Charakterystyki zarejestrowano w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆); Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne (6.5). Opis w tekście.

Na Rys. 6-10 przedstawiono wpływ temperatury na zależność gęstości natężenia prądu elektrycznego od natężenia pola elektrycznego przyłożonego w kierunku zaporowym do heterostruktur $SbSI/Sb_2S_3$. Cechą charakterystyczną wszystkich heterozłączy jest to, że charakterystyki prądowo-napięciowe w kierunku zaporowym są liniowe i nawet przy dużych natężeniach pola nie występuje na nich przebiecie charakterystyczne dla tradycyjnych homozłączy p-n. Podobnie jest

w przypadku heterozłączy $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (Rys. 6-10). Do charakterystyk tych dopasowano metodą najmniejszych kwadratów linie proste opisane zależnością:

$$J = \sigma_z E \quad (6.5)$$

gdzie: J - gęstość natężenia prądu elektrycznego, σ_z - wartość przewodnictwa elektrycznego heterostruktur w kierunku zaporowym, E - natężenie pola elektrycznego. Wartości parametrów wyznaczonych tą metodą podano w Tab. 6-4 na str. 89.



Rys. 6-11 Wpływ temperatury na zależność gęstości natężenia prądu elektrycznego w funkcji napięcia przyłożonego do heterostruktur $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ w kierunku przewodzenia. Charakterystyki zarejestrowano w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆). Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne (6.6). Opis w tekście.

Na Rys. 6-11 przedstawiono wpływ temperatury na zależność gęstości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez heterostrukturę $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ w kierunku przewodzenia w funkcji przyłożonego do niej napięcia.

Typową zależnością opisującą gęstość natężenia prądu elektrycznego płynącego przez heterozłącze w kierunku przewodzenia jest [2, 166, 179, 180]:

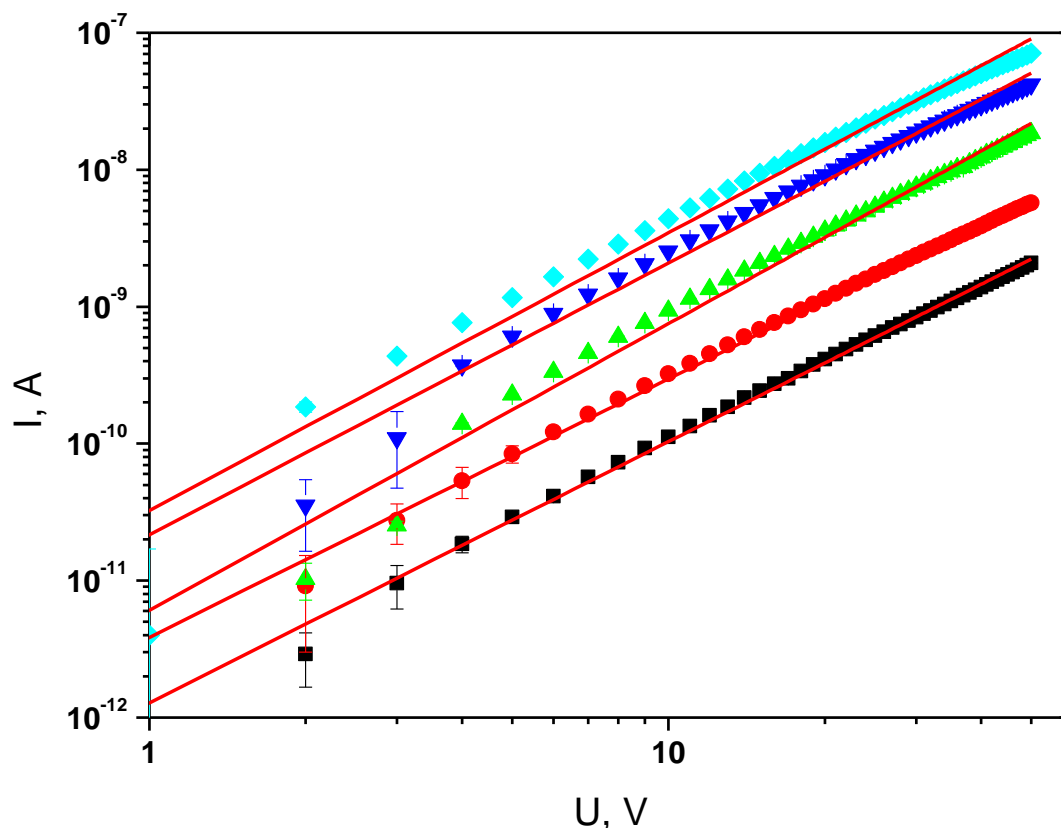
$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{\eta k_B T}\right) - 1 \right] \quad (6.6)$$

gdzie: J_0 – współczynnik proporcjonalności (nie będący prądem nasycenia), e – ładunek elementarny, U – przyłożone napięcie, k_B - stała Boltzmann, T – temperatura, η – tzw. współczynnik doskonałości złącza.

Zależność (6.6) dopasowano metodą najmniejszych kwadratów do wyników przedstawionych na Rys. 6-11. Wartości parametrów wyznaczonych tą metodą dla heterozłącza $\text{SbSI/Sb}_2\text{S}_3$ podano w Tab. 6-4. Modele fizyczne opisujące transport ładunku w heterozłączach oparte są głównie o model dyfuzyjny Andersona, w którym prąd płynący przez złącze określony jest tylko przez dyfuzję nośników, pomijając procesy generacji i rekombinacji nośników [166]. Z powodu szeregu zjawisk współwystępujących w heterozłączach żaden z zaproponowanych dotychczas modeli transportu ładunku przez heterozłącze nie opisuje w sposób zadowalający wszystkich związanych z tym zjawisk fizycznych [2]. Model Andersona zakłada, że przez złącze płynie jedynie prąd dyfuzyjny. Przez rzeczywiste heterozłącze przepływa też prąd emisyjny Schottky'ego. Współczynnik η określa odchylenie zmierzonej charakterystyki od przebiegu przewidywanego przez model Andersona i opisuje stosunek prądu emisyjnego do dyfuzyjnego płynącego przez złącze [2]. O przebiegu charakterystyk prądowo-napięciowych heterozłącza decyduje stosunek tych dwóch prądów. W przypadku „idealnego” heterozłącza ($\eta=1$) i wówczas wzór (6.6) może być użyty do opisu całej charakterystyki $J(U)$.

W przypadku heterozłącza $\text{SbSI/Sb}_2\text{S}_3$ wartość dopasowanego współczynnika η_{zi} dowodzi, że bardzo ważną rolę w złączu odgrywa prąd emisyjny Schottky'ego. Zjawisko to nasila się przy dużych wartościach natężenia zewnętrznego pola

elektrycznego w związku ze wstrzykiwaniem w obszar złącza nośników z objętości półprzewodników tworzących heterostrukturę. W wyższych temperaturach wartość współczynnika η_{zi} maleje, co jest związane ze wzrostem ilości nośników generowanych termicznie w obszarze złącza.



Rys. 6-12 Wpływ temperatury na charakterystyki prądowo-napięciowe heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ w kierunku przewodzenia. Charakterystyki zarejestrowano w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆); Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne (6.7). Opis w tekście.

Na Rys. 6-12 przedstawiono wpływ temperatury na charakterystyki prądowo-napięciowe heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ w kierunku przewodzenia. Na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych heterozłączy materiałów krystalicznych i amorficznych możliwe jest także określenie rodzaju złącza ze względu na typ przewodnictwa materiałów wchodzących w jego skład. W tym celu do charakterystyk $I(U)$ dopasowuje się zależność potęgową [181]:

$$I = kU^z \quad (6.7)$$

gdzie k jest współczynnikiem proporcjonalności, natomiast wartość wykładnika z określa typ złącza. Gdy z wynosi ok. 2 to badane heterozłącze jest izotypowe (n-n, p-p), natomiast gdy $z > 2$ to heterostruktura jest anizotypowa (n-p) [181]. Do wyników przedstawionych na Rys. 6-12 metodą najmniejszych kwadratów przeprowadzono dopasowanie wzoru (6.7). W Tab. 6-4 przedstawiono wartości wyznaczonych parametrów k oraz z .

Tab. 6-4 Parametry dopasowanych zależności teoretycznych do charakterystyk stałoprądowych heterostruktury SbSI/Sb₂S₃. σ_z – wartość przewodnictwa elektrycznego heterostruktur w kierunku zaporowym ze wzoru (6.5), J_0 – współczynnik proporcjonalności ze wzoru (6.6), η_{zl} – tzw. współczynnik doskonałości heterozłącza wg. wzoru (6.6), k – współczynnik proporcjonalności ze wzoru (6.7), z – wykładnik potęgowy ze wzoru (6.7). Opis w tekście.

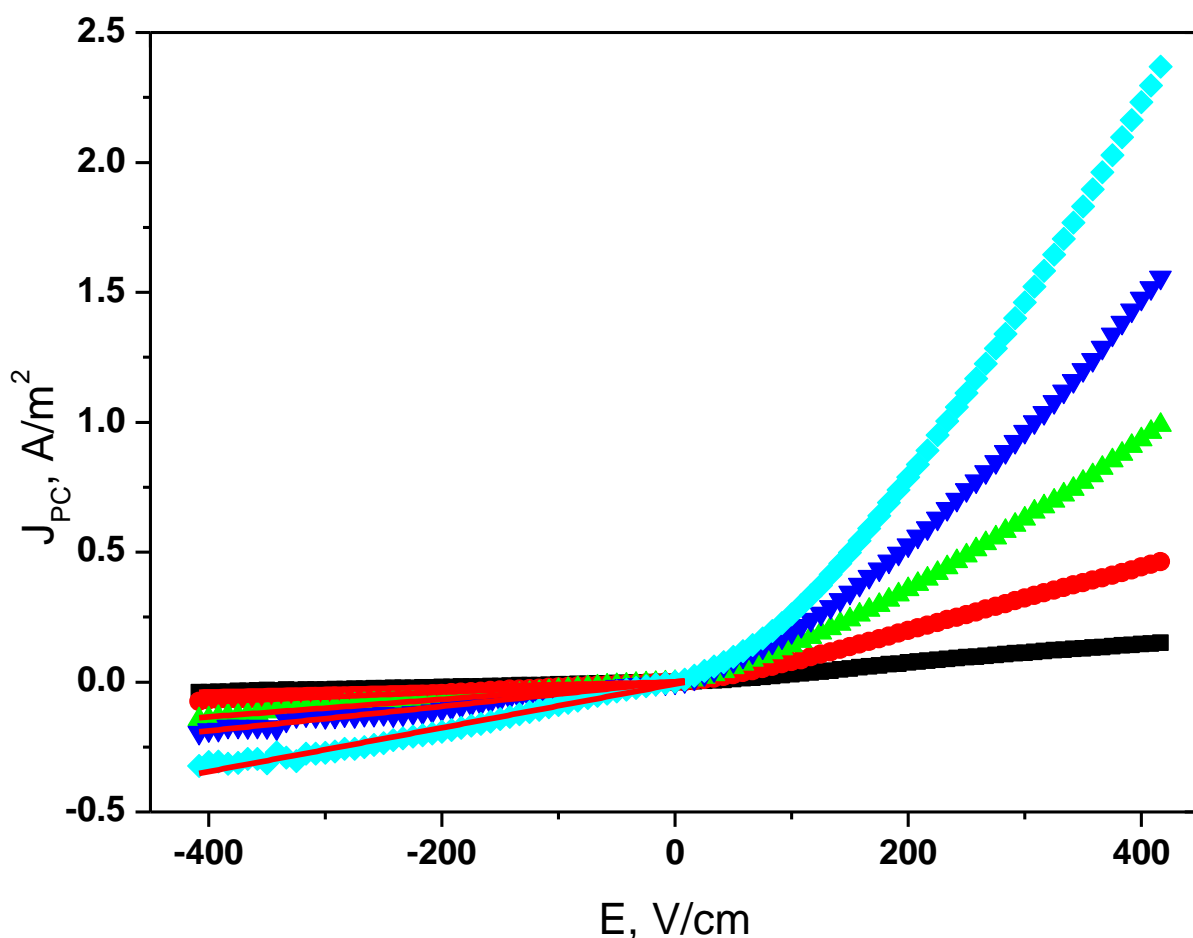
| T, K | $\sigma_z, 10^{-6} (\Omega m)^{-1}$ | $k, 10^{-12} \Omega^{-1}$ | z | $J_0, A/m^2$ | η_{zl} |
|------|-------------------------------------|---------------------------|---------|--------------|-------------|
| 253 | 0,076(2) | 1,28(2) | 1,90(8) | 0,00573(3) | 195(19) |
| 263 | 0,110(5) | 3,10(4) | 1,81(3) | 0,01193(3) | 198(34) |
| 273 | 0,130(6) | 3,85(4) | 1,88(7) | 0,01635(6) | 200(64) |
| 283 | 0,169(7) | 4,54(7) | 1,97(3) | 0,02916(4) | 205(43) |
| 293 | 0,228(6) | 6,09(5) | 2,09(7) | 0,04878(5) | 96(44) |
| 303 | 0,323(4) | 16,9(3) | 1,93(3) | 0,09363(6) | 125(58) |
| 313 | 0,479(4) | 21,6(6) | 1,98(5) | 0,16316(4) | 110(42) |
| 323 | 0,668(5) | 32,6(6) | 2,02(4) | 0,26999(7) | 117(33) |
| 333 | 0,67(1) | 46,4(3) | 1,88(7) | 0,27953(6) | 55(39) |

Wartość współczynnika k rośnie ze wzrostem temperatury. Wyznaczona we wszystkich temperaturach wartość wykładnika $z \approx 2$ oznacza, że wytworzone złącze jest złączem izotypowym. Potwierdza to określony wcześniej akceptorowy typ przewodnictwa monokryształów SbSI [169 - 171] oraz Sb₂S₃ [175].

Powyższe dopasowania przeprowadzono także dla heterostruktur wytworzonych w powietrzu bez atmosfery ochronnej azotu. Nie stwierdzono jednak znaczących różnic w wartościach wyznaczonych parametrów.

6.3. Własności fotoelektryczne heterostruktur

W układzie pomiarowym z Rys. 6-1 przeprowadzono również pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych oświetlonej heterostruktury SbSI/Sb₂S₃. Na Rys. 6-13 przedstawiono wpływ temperatury na zależności gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa od natężenia pola elektrycznego przyłożonego do heterostruktury.



Rys. 6-13 Gęstość natężenia prądu fotoprzewodnictwa w funkcji natężenia pola elektrycznego przyłożonego do heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆). Linie proste przy polaryzacji w kierunku zaporowym przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne (6.8) ($\lambda=652$ nm, $I_0=10^{22}$ foton/(m²s)).

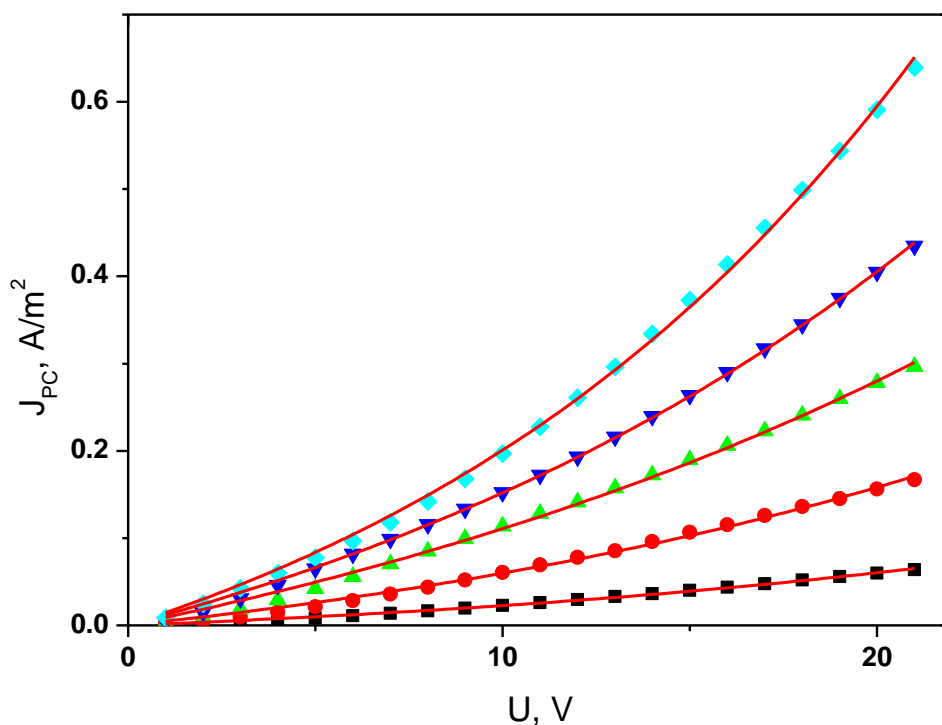
Z Rys. 6-13 wynika, że charakterystyki gęstości prądu fotoprzewodnictwa, mają podobny kształt do wyznaczonych wcześniej charakterystyk gęstości natężenia prądu ciemnego w heterostrukturze (Rys. 6-9). W przypadku badanych heterostruktur SbSI/Sb₂S₃ ten sam mechanizm przewodnictwa można dopasować zarówno do charakterystyk nieoświetlonych próbek jak i do ich charakterystyk fotoprzewodnictwa. Do charakterystyk gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa w kierunku zaporowym metodą najmniejszych kwadratów dopasowano zależność:

$$J_{PC} = \sigma_{PCZ} E \quad (6.8)$$

gdzie: E – natężenie zewnętrznego pola elektrycznego i σ_{PCZ} – fotoprzewodnictwo heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ w kierunku zaporowym. Wartości σ_{PCZ} wyznaczone na podstawie przeprowadzonego dopasowania podano w Tab. 6-5.

Tab. 6-5 Parametry zależności teoretycznych dopasowanych do charakterystyk fotoprzewodnictwa heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ przedstawionych na Rys. 6-13 i Rys. 6-14, σ_{PCZ} – fotoprzewodnictwo heterostruktur w kierunku zaporowym we wzorze (6.8), η_{PC} – współczynnik doskonałości heterozłącza dla prądu fotoprzewodnictwa we wzorze (6.9), J_{PC0} – współczynnik proporcjonalności we wzorze (6.9).

| T, K | $\sigma_{PC}, 10^{-6} (\Omega m)^{-1}$ | $J_{PC0}, A/m^2$ | η_{PC} |
|------|--|------------------|-------------|
| 253 | 0,95(2) | 0,034(4) | 384(23) |
| 263 | 1,23(3) | 0,064(7) | 418(21) |
| 273 | 1,85(4) | 0,092(3) | 423(64) |
| 283 | 2,62(3) | 0,175(7) | 378(26) |
| 293 | 3,38(5) | 0,209(8) | 478(65) |
| 303 | 4,00(7) | 0,208(8) | 437(75) |
| 313 | 4,72(3) | 0,210(7) | 373(45) |
| 323 | 4,89(2) | 0,227(5) | 337(76) |
| 333 | 8,43(4) | 0,244(5) | 331(62) |



Rys. 6-14 Fragment charakterystyk gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa od napięcia w kierunku przewodzenia przyłożonego do heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆). Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności teoretyczne (6.9) ($\lambda=652$ nm, $I_0=10^{22}$ foton/(m²s)).

Na Rys. 6-14 przedstawiono zależności gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa od napięcia przyłożonego w kierunku przewodzenia do heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ w różnych temperaturach. Do charakterystyk tych metodą najmniejszych kwadratów dopasowano zależność [166]:

$$J_{PC} = J_{PC0} \left[\exp\left(\frac{eU}{\eta_{PC}k_B T}\right) - 1 \right] \quad (6.9)$$

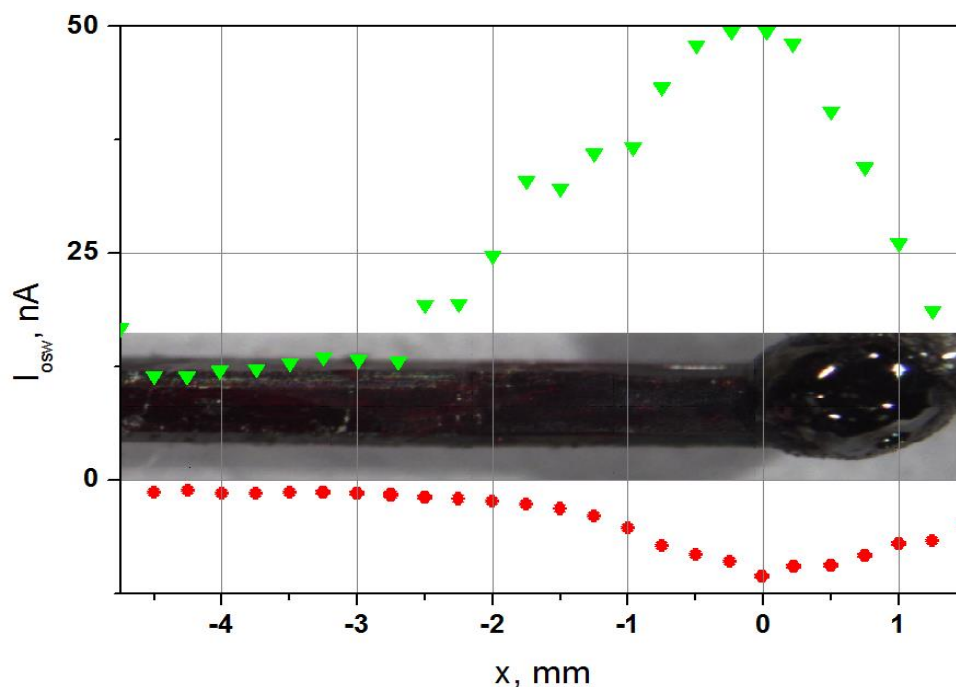
gdzie: J_{PC0} – współczynnik proporcjonalności, e – ładunek elementarny, U – przyłożone napięcie, k_B - stała Boltzmanna, T – temperatura, η_{PC} – współczynnik doskonałości złącza dla nośników generowanych światłem. Wartości J_{PC0} oraz η_{PC} wyznaczone na podstawie przeprowadzonego dopasowania podano w Tab. 6-5.

Porównując wyznaczone wartości parametrów fotoprzewodnictwa (Tab. 6-5) z przedstawionymi wcześniej parametrami dla prądu ciemnego (Tab. 6-4) można

zauważyć, że przewodnictwo elektryczne heterostruktur w kierunku zaporowym jest ok. 10 krotnie mniejsze niż ich fotoprzewodnictwo dla przypadku $\lambda=652$ nm, $I_0=10^{22}$ foton/(m²s). Z wyznaczonej wartości η_{PC} wynika, że w przypadku fotoprzewodnictwa, jeszcze większą rolę odgrywa prąd emisyjny Schottky'ego niż przy przewodzeniu nośników prądu ciemnego, przy czym wartość η_{PC} praktycznie nie zależy od temperatury.

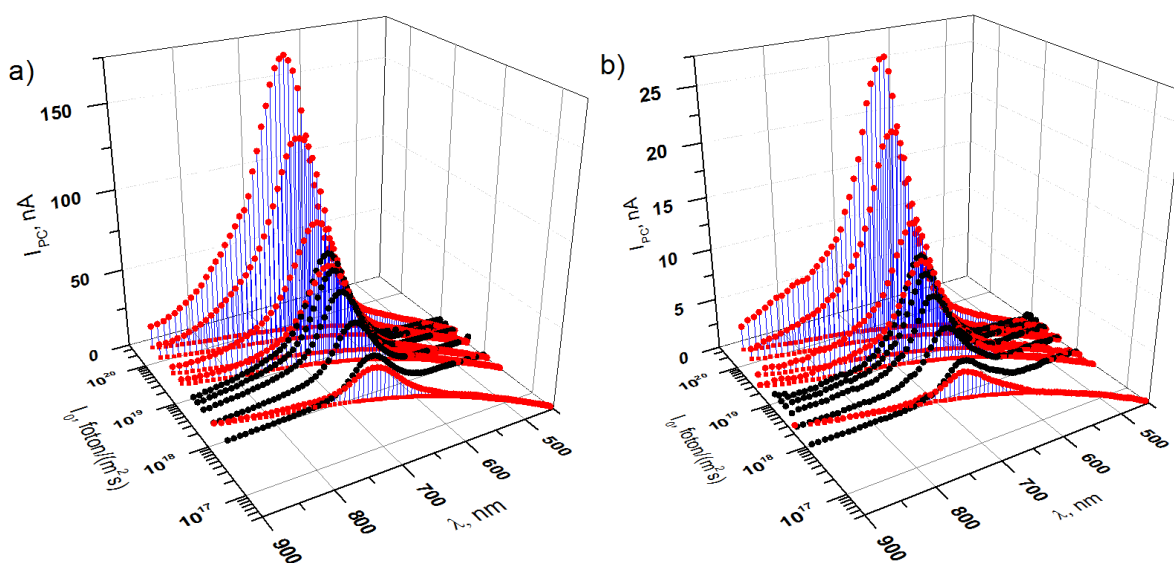
Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych przeprowadzono także na oświetlonych materiałach składowych heterostruktur. Stwierdzono, że fotoprzewodnictwo zarówno monokryształu SbSI jak i amorficznego Sb₂S₃ ma charakter omowy, oraz że w przypadku $\lambda=652$ nm, $I_0=10^{22}$ foton/(m²s) monokryształ SbSI charakteryzuje się ok. 100-krotnie większym fotoprzewodnictwem niż amorficzny Sb₂S₃.

W wytworzonej heterostrukturze SbSI/Sb₂S₃ zmierzono także przestrzenny rozkład fotoprzewodnictwa (Rys. 6-15).



Rys. 6-15 Natężenie prądu płynącego przez oświetloną strukturę w funkcji odległości wiązki laserowej od heterozłącza ($T=303$ K, $E=100$ V/cm, $\lambda=652$ nm, $I_0=10^{22}$ foton/(m²s). Pomiarów dokonano przy polaryzacji złącza w kierunku zaporowym (●) i przewodzenia (▼). Opis w tekście).

Heterostrukturę oświetlono wiązką lasera półprzewodnikowego skupioną za pomocą soczewki tak, że jej średnica była mniejsza niż 1 mm. Laser zamontowany był na stoliku umożliwiającym jego precyzyjny przesuw. Podczas skanowania heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ wiązką laserową mierzono natężenie płynącego przez nią prądu. Natężenie prądu płynącego przez oświetloną próbkę przy obu polaryzacjach przedstawiono na Rys. 6-15. Na rysunku tym umieszczono również zdjęcie heterostruktury, wzdłuż której przesuwano oświetloną strefę przy pomiarach natężenia prądu elektrycznego. Elektrody wykonane pastą srebrną naniesiono „od dołu” próbki, aby uniknąć ewentualnej generacji nośników w ich obszarze. Największą wartość natężenia prądu płynącego przez próbkę zarejestrowano, gdy wiązka laserowa padała na obszar złącza. Łagodniejsze nachylenie charakterystyki od strony monokryształu SbSI niż od strony amorficznego Sb₂S₃ może świadczyć o tym, że długość drogi dyfuzji w monokryształe SbSI jest większa niż w szkle Sb₂S₃.



Rys. 6-16 Charakterystyki natężenia prądu fotoprzewodnictwa heterostruktur SbSI/Sb₂S₃ zmierzone przy polaryzacji (a) w kierunku przewodzenia i (b) w kierunku zaporowym w funkcji długości fali i natężenia oświetlenia zarejestrowane w temperaturze 303 K. Punkty (●) przedstawiają wyniki doświadczalne, punkty (■) pokazują zależność natężenia oświetlenia od długości fali, a punkty (●) przedstawiają natężenia prądu fotoprzewodnictwa unormowanego dla różnych wartości natężenia oświetlenia. Opis w tekście.

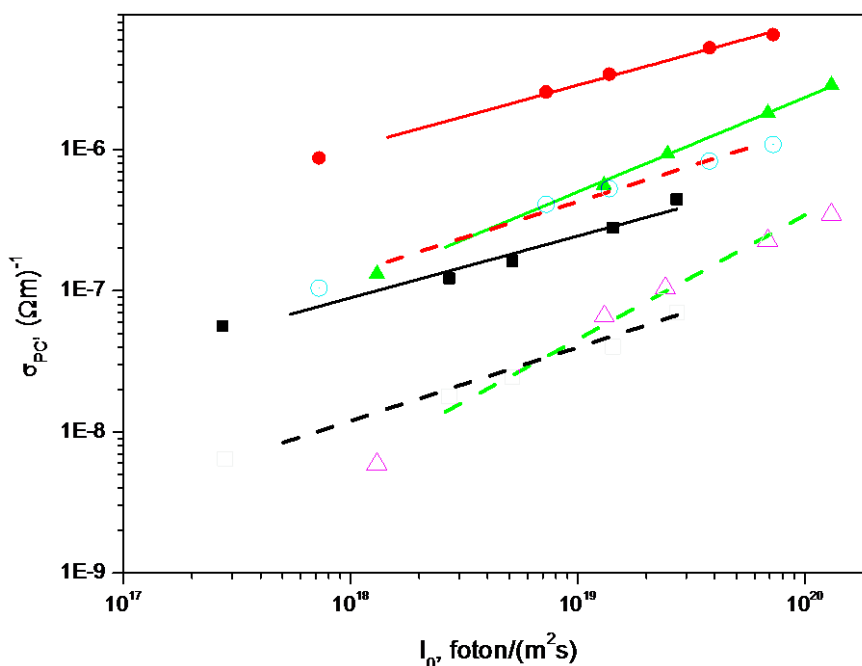
Pomiary charakterystyk widmowych fotoprzewodnictwa monokryształu SbSI, amorficznego Sb_2S_3 i heterostruktur dla różnych temperatur i natężeń oświetlenia $I_{PC}(\lambda, T, I_0)$ przeprowadzone zostały na stanowisku przedstawionym na Rys. 6-1 przy zastosowaniu skomputeryzowanego monochromatora SPM-2. Na Rys. 6-16 przedstawiono zarejestrowane charakterystyki natężenia prądu fotoprzewodnictwa heterostruktury spolaryzowanej w kierunku przewodzenia i zaporowym. Światło wychodzące ze szczeliny monochromatora skupiane było na wąskim obszarze złącza, aby mierzone charakterystyki dawały jak najlepsze informacje o zjawiskach zachodzących w obszarze złącza. Punkty zrzutowane na płaszczyznę (λ, I_0) przedstawiają charakterystyki natężenia oświetlenia w funkcji długości fali przy zastosowaniu kolejnych filtrów neutralnych. Badania przeprowadzone zostały w zakresie temperatur 253 K – 333 K. Podobne pomiary wykonane zostały na monokrystalicznym SbSI dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym do osi c kryształu oraz w kierunku do niej prostopadłym, a także na amorficznym Sb_2S_3 dla światła niespolaryzowanego. Fotoprzewodnictwo we wszystkich próbkach wykazywało nieliniowy wzrost ze wzrostem natężenia oświetlenia dla wszystkich długości fal i wszystkich temperatur.

Uwzględniając wymiary próbek, na podstawie charakterystyk $I_{PC}(\lambda, T, I_0)$ dla każdej temperatury i dla każdej długości fali wyznaczono zależności σ_{PC} od natężenia oświetlenia. Do zależności tych dopasowano metodą najmniejszych kwadratów w programie „PC_base.exe” [182] półempiryczną zależność:

$$\sigma_{pc}(\lambda, T) = a(\lambda, T) I_0^{\gamma(\lambda, T)} \quad (6.10)$$

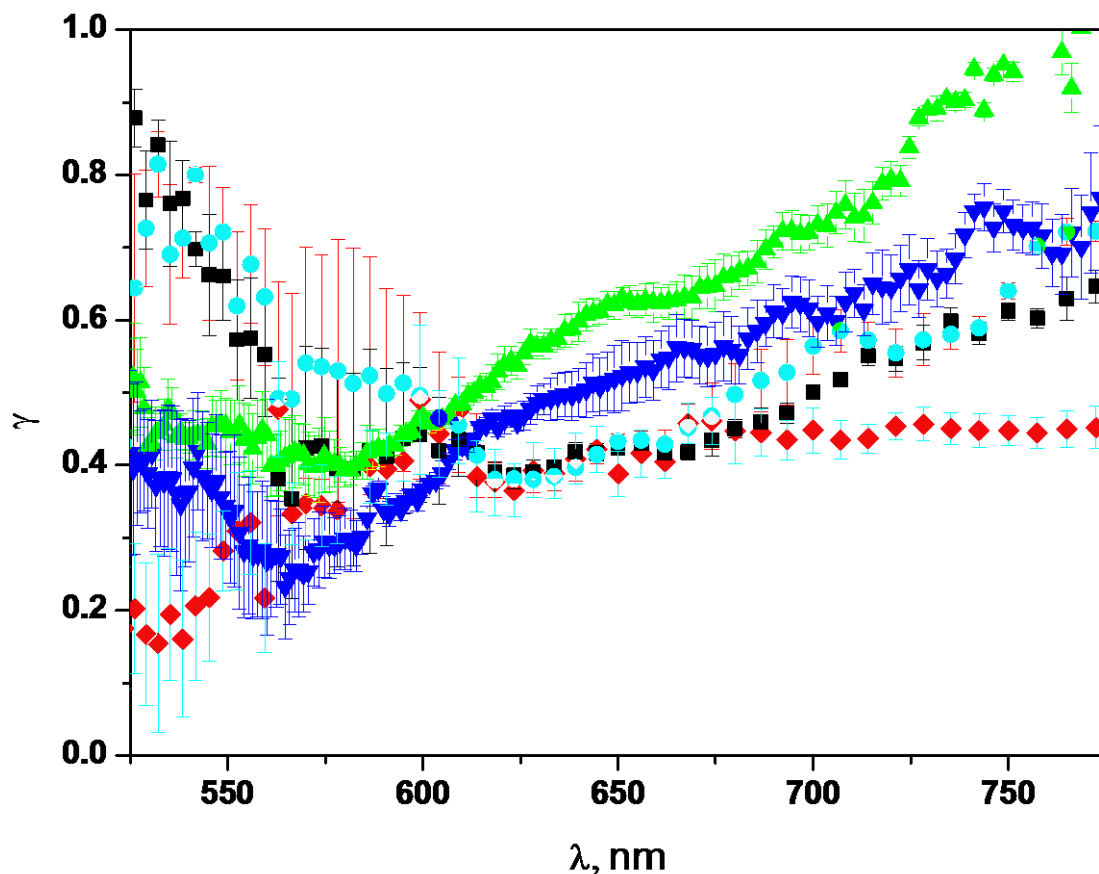
gdzie: $a(\lambda, T)$ – współczynnik liniowy, I_0 – natężenie oświetlenia, $\gamma(\lambda, T)$ - współczynnik potęgowy nieliniowej fotogeneracji nośników, którego wartość zależy od długości fali i temperatury próbki.

Przykłady dopasowania zależności (6.10) do wyników badań dla heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ przedstawiono na Rys. 6-17. Analogicznie postąpiono w przypadku badań monokryształu SbSI i amorficznego Sb₂S₃.



Rys. 6-17 Zależność fotoprzewodnictwa od natężenia oświetlenia dla kilku długości fal (550 nm (■); 650 nm (●); 750 nm (▲)) w heterostrukturze SbSI/Sb₂S₃ spolaryzowanej w kierunku przewodzenia (pełne symbole) i zaporowym (puste symbole) w temperaturze 303 K. Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane metodą najmniejszych kwadratów zależności (6.10). Wartości wyznaczonych parametrów potęgowych γ przedstawiono na Rys. 6-18.

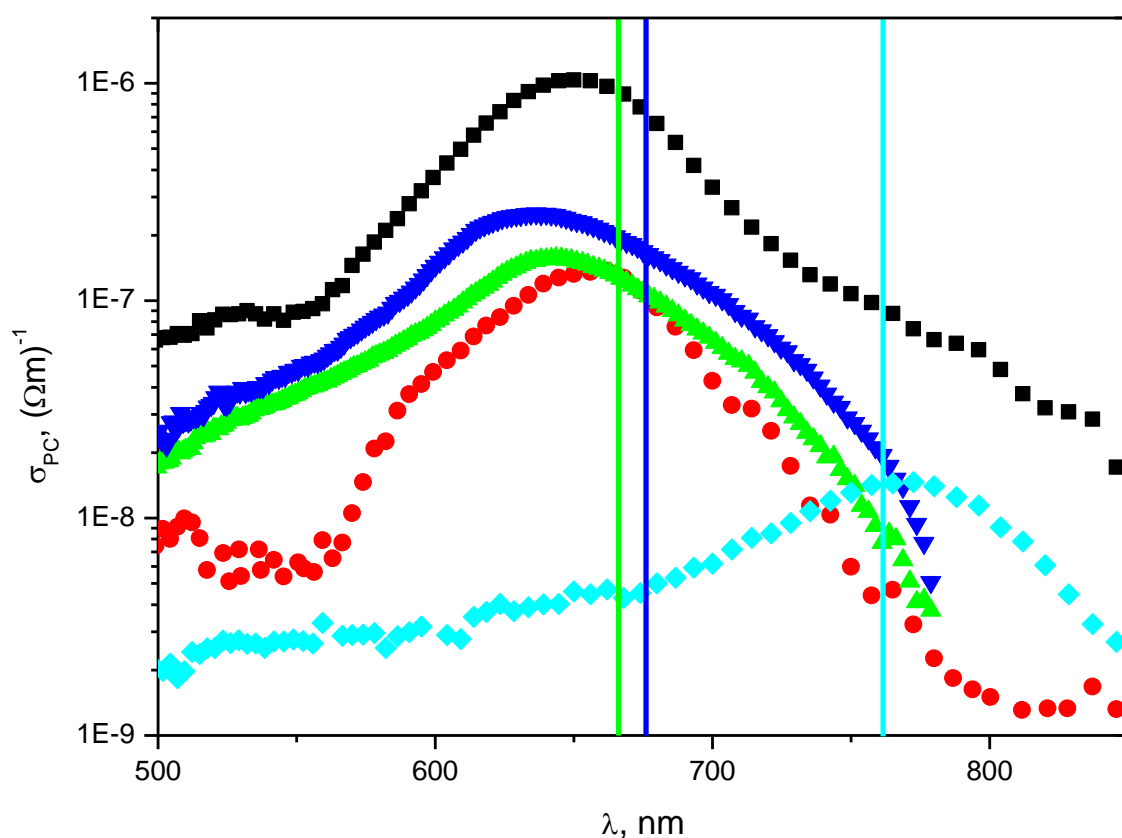
Przykłady wyznaczonych w wyniku dopasowania wartości współczynników potęgowych nieliniowej fotogeneracji nośników ładunku elektrycznego γ w monokryształe SbSI dla światła spolaryzowanego liniowo oraz dla amorficznego Sb₂S₃ i heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ spolaryzowanej w kierunku przewodzenia i w kierunku zaporowym przedstawiono na Rys. 6-18.



Rys. 6-18 Charakterystyki widmowe współczynnika potężowego nieliniowej fotogeneracji nośników w temperaturze 303 K uzyskane dla heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ spolaryzowanej w kierunku przewodzenia (■) i zaporowym (●), monokryształu SbSI dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym $\vec{E} \parallel c$ (▼) i prostopadłym $\vec{E} \perp c$ (▲) do osi c monokryształu oraz dla amorficznego Sb₂S₃(♦).

Dla długości fal dłuższych niż 615 nm współczynnik γ rośnie we wszystkich materiałach i w przypadku heterostruktur SbSI/Sb₂S₃ jego wartość mieści się między wartościami uzyskanymi dla monokryształu SbSI i amorficznego Sb₂S₃. Przy długościach fal mniejszych niż 615 nm wartość współczynnika γ jest większa w heterostrukturze niż w monokryształe SbSI i amorficznym Sb₂S₃. Korzystając z wyznaczonych wartości $\gamma(\lambda, T)$ oraz $a(\lambda, T)$ wyznaczono wartości $I_{PC}(\lambda, T, I_0 = const.)$ unormowane dla stałych wartości natężenia oświetlenia. Przykładowe wyniki takiego unormowania pokazano na Rys. 6-16, natomiast na

Rys. 6-19 przedstawiono wartości σ_{PC} obliczone na podstawie unormowanych wartości $I_{PC}(\lambda, T, I_0 = const.)$. Na rysunku tym przedstawiono charakterystyki widmowe fotoprzewodnictwa przy stałej wartości natężenia oświetlenia i stałej temperaturze uzyskane na monokryształe SbSI dla światła spolaryzowanego liniowo oraz dla amorficznego Sb_2S_3 , a także dla heterostruktury $SbSI/Sb_2S_3$ spolaryzowanej w kierunku przewodzenia i zaporowym.

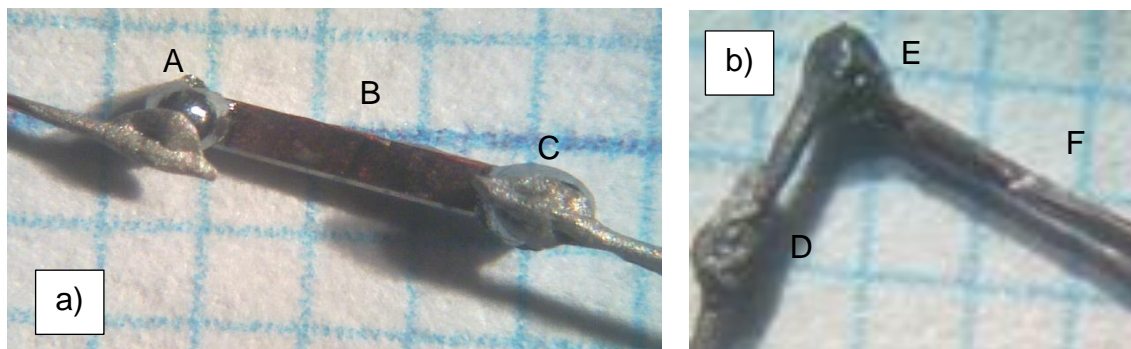


Rys. 6-19 Charakterystyki widmowe fotoprzewodnictwa unormowanego dla natężenia oświetlenia $I_0=10^{18}$ foton/(m²s) uzyskane dla heterostruktury $SbSI/Sb_2S_3$ spolaryzowanej w kierunku przewodzenia (■) i zaporowym (●), monokryształu SbSI (dla światła o wektorze natężenia pola elektrycznego równoległym $\vec{E} \parallel c$ (▼) i prostopadłym $\vec{E} \perp c$ (▲) do osi c monokryształu) oraz dla amorficznego Sb_2S_3 (◆). Linie proste odpowiadają wartościom optycznej przerwy energetycznej w monokryształe SbSI dla światła o polaryzacji $\vec{E} \parallel c$ (—) i $\vec{E} \perp c$ (—) oraz dla amorficznego Sb_2S_3 (—) (T=303 K).

Podstawowa różnica pomiędzy monokryształem SbSI a amorficznym Sb_2S_3 polega na tym, że maksymalna wartość natężenia prądu fotoprzewodnictwa występuje dla fotonów o różnej energii. Przy tym dla SbSI przypada ona dla fotonów o energii większej od wartości przerwy energetycznej tego kryształu. Natomiast w przypadku amorficznego Sb_2S_3 maksymalna wartość natężenia prądu fotoprzewodnictwa przypada dla fotonów o energii mniejszej od wartości przerwy energetycznej w tym materiale. W monokryształe SbSI maksimum fotoprzewodnictwa występuje więc dla bipolarnej generacji nośników ładunku, a w amorficznym Sb_2S_3 maksimum fotoprzewodnictwa występuje dla monopolarnej generacji nośników ładunku. Maksymalna wartość prądu fotoprzewodnictwa heterostruktur SbSI/ Sb_2S_3 przypada dla fotonów o energiach pomiędzy energiami fotonów odpowiadających maksymalnym wartościom prądu fotoprzewodnictwa materiałów wchodzących w skład heterostruktur. Położenie maksimum fotoprzewodnictwa ze wzrostem temperatury przesuwa się w stronę fal dłuższych podobnie jak krawędź absorpcji. W zbadanym zakresie temperatur przesunięcie to wyraźniejsze jest w przypadku monokryształu SbSI niż w przypadku amorficznego Sb_2S_3 i heterostruktury. Zjawisko to powiązane jest z zależnością temperaturową zmiany szerokości przerwy energetycznej (Rys. 5-10).

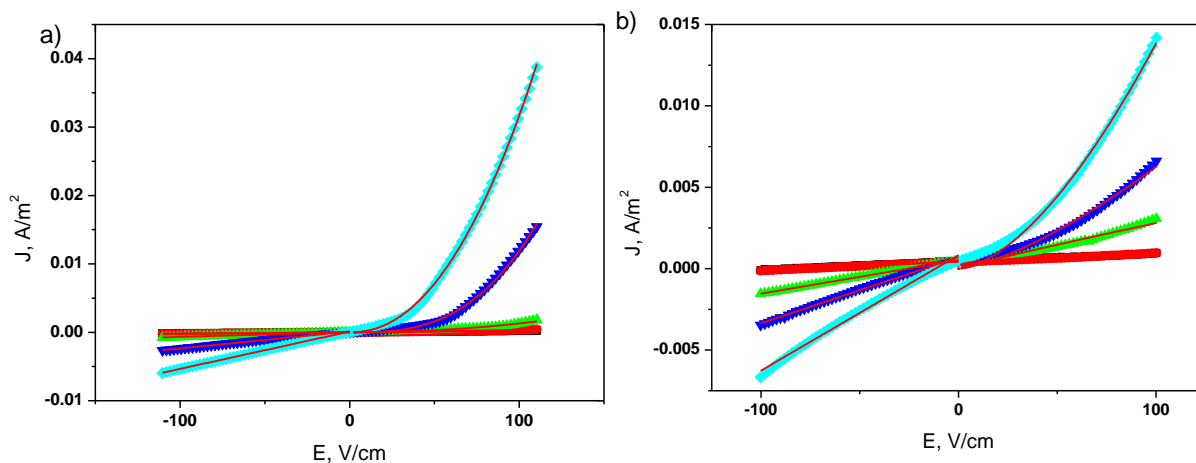
Na podstawie kształtu charakterystyk widmowych fotoprzewodnictwa można określić jeszcze jedną własność badanego materiału. Im większe nachylenie ma charakterystyka $\sigma_{PC}(\lambda)$ dla krótkich fal, tym większa jest prędkość rekombinacji powierzchniowej [183]. Wytworzone heterostruktury charakteryzują się więc dużą prędkością rekombinacji powierzchniowej. W przypadku monokryształu SbSI i amorficznego Sb_2S_3 szybkość rekombinacji powierzchniowej jest mniejsza niż w heterozłączeniu.

7. Własności podwójnych heterostruktur



Rys. 7-1 Zdjęcie podwójnych heterostruktur a) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ oraz b) $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$. Długości poszczególnych fragmentów próbek wynoszą: A – 0,85 mm; B - 2,64 mm; C – 1,04 mm; D – 1,20 mm; E – 0,85 mm; F – 2,94 mm.

Na Rys. 7-1 przedstawiono zdjęcia podwójnych heterostruktur $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ oraz $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$ otrzymanych przez laserową obróbkę odpowiednio dwóch końców monokryształu SbSI (Rys. 7-1 a) oraz środkowej części monokryształu SbSI (Rys. 7-1 b). Przy pomiarze charakterystyk wytworzonych podwójnych heterostruktur używano technik pomiarowych znanych z badania tradycyjnych tranzystorów [184]. Do ich opisu zastosowano nomenklaturę obowiązująca w przypadku tranzystorów bipolarnych [184]. Środkowy fragment każdej z heterostruktur traktowany jest jako baza, a skrajne jako emiter i kolektor. Przyjęta metodyka pomiarów, jest stosowana przy pomiarach fototranzystorów bipolarnych w przypadku, gdy tak jak tutaj brak jest elektrody na bazie tranzystora. Podczas pomiarów jedno ze złączy (baza-kolektor) oświetlono promieniowaniem laserowym i mierzono natężenie prądu płynącego przez heterostrukture w różnych temperaturach. W przypadku braku oświetlenia przez złącze płynie zerowy prąd ciemny I_{c0} . Na Rys. 7-2 przedstawiono charakterystyki gęstości natężenia prądu ciemnego, jako funkcje natężenia zewnętrznego pola elektrycznego przyłożonego do podwójnych heterostruktur $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ oraz $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$ w różnych temperaturach.



Rys. 7-2 Gęstości natężenia prądu elektrycznego płynącego przez podwójne heterostrukтуры, jako funkcje natężenia zewnętrznego pola elektrycznego (a) $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ oraz (b) $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$ w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆). Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności empiryczne. Opis w tekście.

Należy zauważyć, że wytworzone podwójne heterostrukтуры różnią się budową od tradycyjnych tranzystorów heterozłączowych lub homozłączowych tranzystorów unipolarnych i bipolarnych. W konwencjonalnych tranzystorach odległości między złączami wynoszą co najwyżej kilka mikrometrów. W wytwarzanych strukturach odległości pomiędzy złączami są większe (Rys. 7-1). Powoduje to, że otrzymane charakterystyki różnią się od charakterystyk tranzystorów znanych z literatury. Na własności wytworzonych heterostruktur wpływa również wiele zjawisk wynikających z własności ferroelektrycznych SbSI, amorficznego Sb_2S_3 oraz liniowego charakteru złącza. Autor dysertacji nie znalazł żadnej pozycji literaturowej opisującej własności tego typu podwójnych heterostruktur. W związku z tym do zmierzonych charakterystyk dopasowano jedynie zależności empiryczne.

Przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku zaporowym charakterystyki $J(E)$ podwójnych heterostruktur $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ oraz $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$ są liniowe (Rys. 7-2). W związku z tym do tej części charakterystyk $J(E)$ metodą najmniejszych kwadratów dopasowano zależność:

$$J = \sigma_{z2} E \quad (7.1)$$

gdzie: J – gęstość natężenia prądu płynącego przez podwójne heterostruktury, σ_{z2} - wartość przewodnictwa elektrycznego podwójnych heterostruktur przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku zaporowym, E – natężenie zewnętrznego pola elektrycznego. Wartości σ_{z2} uzyskane w wyniku dopasowania przedstawiono w Tab. 7-1.

Przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku przewodzenia charakterystyki J(E) podwójnych heterostruktur $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ oraz $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$ aproksymowano metodą najmniejszych kwadratów zależnością:

$$J = A_1 \cdot E^{B_1} \quad (7.2)$$

gdzie: J – gęstość natężenia prądu płynącego przez podwójne heterostruktury, E – natężenie zewnętrznego pola elektrycznego, A_1 , B_1 – stałe współczynniki. Wartości tych współczynników uzyskane w wyniku dopasowania przedstawiono w Tab. 7-1.

Tab. 7-1 Współczynniki zależności empirycznych (7.1) oraz (7.2) dopasowanych do charakterystyk gęstości natężenia prądu elektrycznego w funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego płynącego przez podwójne heterostruktury $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ (Rys. 7-2 a) oraz $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$ (Rys. 7-2 b). σ_{z2} - wartość przewodnictwa elektrycznego podwójnych heterostruktur przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku zaporowym we wzorze (7.1), A_1 , B_1 –współczynniki we wzorze (7.2).

| T, K | $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ | | | $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$ | | |
|------|--|------------|---|--|-----------|---|
| | polaryzacja złącza C-B w kierunku przewodzenia | | polaryzacja złącza C-B w kierunku zaporowym | polaryzacja złącza C-B w kierunku przewodzenia | | polaryzacja złącza C-B w kierunku zaporowym |
| | $A_1, 10^{-9}(\Omega m)^{-1}$ | B_1 | $\sigma_{z2}, 10^{-6}(\Omega m)^{-1}$ | $A_1, 10^{-6}(\Omega m)^{-1}$ | B_1 | $\sigma_{z2}, 10^{-6}(\Omega m)^{-1}$ |
| 253 | 4,74(37) | 1,1559(86) | 0,01383(23) | 66,2(62) | 0,279(15) | 0,05308(69) |
| 273 | 4,209(25) | 1,23(21) | 0,02670(18) | 42,1(70) | 0,328(20) | 0,05423(21) |
| 293 | 0,0084(82) | 2,04(11) | 0,07001(18) | 0,52(19) | 0,932(41) | 0,2069(11) |
| 313 | 0,0303(12) | 2,111(40) | 0,2474(16) | 0,0134(53) | 1,417(44) | 0,4054(37) |
| 333 | 0,0759(94) | 2,155(14) | 0,54548(82) | 0,00392(92) | 1,636(26) | 0,7093(77) |

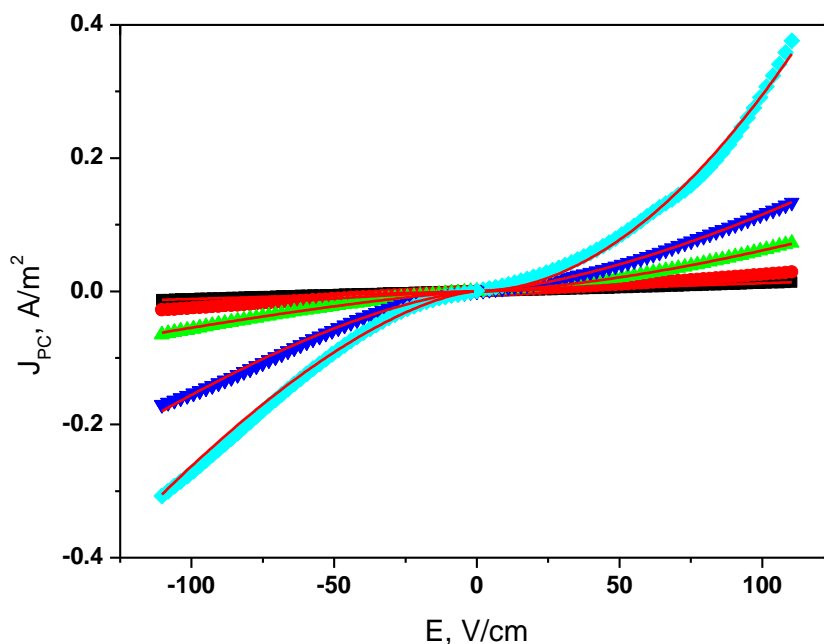
Charakterystyki $J(E)$ heterostruktur $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$ są bardziej symetryczne względem początku układu współrzędnych niż charakterystyki $J(E)$ heterostruktury $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ (Rys. 7-2). Wartości σ_{z2} rosną ze wzrostem temperatury w obu typach podwójnych heterostruktur. Z dopasowanej wartości σ_{z2} (Tab. 7-1) wynika, że przewodnictwo elektryczne przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku zaporowym jest mniejsze w heterostrukturze $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ niż w przypadku heterostruktury $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$. Wartości parametru A_1 rosną ze wzrostem temperatury w obu typach podwójnych heterostruktur. W podwójnej heterostrukturze $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ wartość tego parametru ulega wyraźnej zmianie pomiędzy temperaturą 273 K a 293 K. Zmiana ta może wynikać z przejścia fazowego w $SbSI$ ($T_C=292$ K). Wartości parametru B_1 rosną ze wzrostem temperatury. Z Rys. 7-2 oraz wartości parametru B_1 (Tab. 7-1) wynika, że w kierunku przewodzenia bardziej nieliniowa zależność charakterystyk $J(E)$ występuje w przypadku heterostruktury $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$. W podwójnej heterostrukturze, w której występują dwa fragmenty amorficznego Sb_2S_3 większy wpływ na jej charakterystyki $J(E)$ mają nieliniowe charakterystyki $J(E)$ amorficznych fragmentów Sb_2S_3 (Rys. 6-4).

W heterostrukturze $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ odległość między złączami jest rzędu kilku mm, podczas gdy w heterostrukturze $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$ są one położone znacznie bliżej siebie (Rys. 7-1). Taka budowa heterostruktury $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$ jest zbliżona do budowy tradycyjnych tranzystorów i w tym przypadku nośniki przechodzące przez spolaryzowane w kierunku przewodzenia złącze emiter-baza mają do pokonania mniejszą odległość, aby dotrzeć do złącza baza-kolektor niż w heterostrukturze $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$.

Badania parametrów statycznych podwójnych heterostruktur $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ oraz $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$, przeprowadzono także z wyprowadzonymi

wszystkimi trzema elektrodami. Badania te przeprowadzono w układzie wspólnej bazy, emitera i kolektora podobnie do badań charakterystyk tranzystorów bipolarnych [184]. Wówczas kolejno każdy z trzech fragmentów heterostruktury ($\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ oraz $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$) traktowano jako wspólną elektrodę i w układzie czwórnik badano charakterystyki jednego ze złączy przy stałej polaryzacji drugiego złącza. Część uzyskanych tak charakterystyk można znaleźć w [185]. Lepszymi parametrami elektronicznymi charakteryzują się podwójne heterostruktury $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$. Na przykład współczynnik wzmocnienia prądowego w układzie wspólnej bazy ma wartość porównywalną ze stosowanymi komercyjnie tranzystorami. Pozostałe parametry szczególnie wyznaczone parametry wzmocnień, które determinują zastosowania tranzystorów w układach elektronicznych nie mają konkurencyjnych wartości. Jest to skutkiem dużej wartości rezystancji materiałów, z których zostały one wykonane.

W badaniach typowych fototranzystorów oświetlone złącze baza-kolektor jest zwykle spolaryzowane w kierunku zaporowym. Wówczas promieniowanie elektromagnetyczne powoduje generację nośników nierównowagowych, które dodają się do prądu płynącego przez to złącze w kierunku zaporowym. W przypadku badanych podwójnych heterostruktur nie ograniczono się do jednego kierunku polaryzacji, ale dokonano pomiarów przy obu polaryzacjach złącza. Do oświetlenia próbek używano lasera półprzewodnikowego emitującego wiązkę o długości fali $\lambda=652$ nm i natężeniu $I_0=10^{22}$ foton/(m^2s). Na Rys. 7-3 przedstawiono charakterystyki gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego przez oświetloną podwójną heterostrukturę $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ jako funkcję natężenia pola elektrycznego.



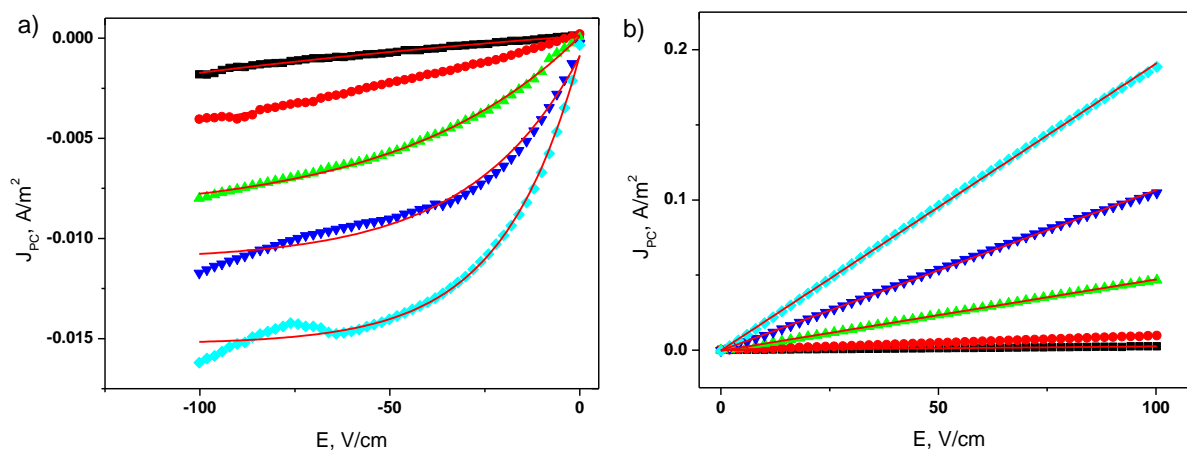
Rys. 7-3 Gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa, jako funkcje natężenia pola elektrycznego podwójnej heterostruktury $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆); ($I_0=10^{22}$ foton/(m^2s), $\lambda=652$ nm). Krzywe ciągle przedstawiają dopasowane zależności empiryczne. Opis w tekście.

W przypadku heterostruktury $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ zarówno przy polaryzacji oświetlonego złącza baza-kolektor w kierunku przewodzenia jak i zaporowym najmniejszą sumę kwadratów odchyłek uzyskano dla dopasowania funkcji potęgowej:

$$J_{PC} = A_2 \cdot E^{B_2} \quad (7.3)$$

gdzie: J_{PC} – gęstość natężenia prądu fotoprzewodnictwa, E – natężenie zewnętrznego pola elektrycznego, A_2 , B_2 – stałe współczynniki. Wartości współczynników przeprowadzonych dopasowań przedstawiono w Tab. 7-2 na str. 107.

Na Rys. 7-4 przedstawiono charakterystyki gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa płynącego przez oświetloną podwójną heterostrukturę $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$ jako funkcję natężenia pola elektrycznego.



Rys. 7-4 Gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa, jako funkcje natężenia pola elektrycznego podwójnej heterostruktury SbSI/Sb₂S₃/SbSI (a) w kierunku przewodzenia, (b) w kierunku zaporowym w temperaturach 253 K (■); 273 K (●); 293 K (▲); 313 K (▼); 333 K (◆) ($I_0=10^{22}$ foton/(m²s), $\lambda=652$ nm). Krzywe ciągłe przedstawiają dopasowane zależności empiryczne. Opis w tekście.

Przy polaryzacji heterostruktury SbSI/Sb₂S₃/SbSI w kierunku zaporowym (Rys. 7-4 a) najmniejszą sumę kwadratów odchyłeń uzyskano dopasowując do charakterystyk $J_{PC}(E)$ zależność empiryczną:

$$J_{PC} = J_{PC02} + A_3 \cdot \exp\left(\frac{-E}{B_3}\right) \quad (7.4)$$

gdzie: J_{PC} – gęstość natężenia prądu fotoprzewodnictwa, J_{PC02} – gęstość natężenia prądu fotoprzewodnictwa w stanie nasycenia, E – natężenie zewnętrznego pola elektrycznego, A_3 , B_3 – stałe współczynniki.

W przypadku heterostruktury SbSI/Sb₂S₃/SbSI przy polaryzacji oświetlonego złącza baza-kolektor w kierunku przewodzenia (Rys. 7-4 b) charakterystyki $J_{PC}(E)$ są liniowe w związku z czym dopasowano do nich zależność:

$$J_{PC} = \sigma_{PC2} E \quad (7.5)$$

gdzie: J_{PC} – gęstość natężenia prądu fotoprzewodnictwa, σ_{PC2} – wartość fotoprzewodnictwa elektrycznego podwójnych heterostruktur SbSI/Sb₂S₃/SbSI przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku przewodzenia, E – natężenie zewnętrznego pola elektrycznego. Wartości współczynników uzyskane w wyniku przeprowadzonych dopasowań przedstawiono w Tab. 7-2.

Tab. 7-2 Wartości współczynników zależności empirycznych (7.3), (7.4) i (7.5) dopasowanych metodą najmniejszych kwadratów do charakterystyk gęstości natężenia prądu fotoprzewodnictwa, jako funkcji natężenia zewnętrznego pola elektrycznego płynącego przez podwójne heterostrukтуры $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ oraz $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$. Opis współczynników w tekście.

| T, K | $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ | | | | $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$ | | | |
|------|--|------------|---|-----------|--|---|---------------------|-----------------|
| | polaryzacja złącza C-B w kierunku przewodzenia | | polaryzacja złącza C-B w kierunku zaporowym | | polaryzacja złącza C-B w kierunku przewodzenia | polaryzacja złącza C-B w kierunku zaporowym | | |
| | $A_2, 10^{-9}(\Omega m)^{-1}$ | B_2 | $A_2, 10^{-9}(\Omega m)^{-1}$ | B_2 | $\sigma_{PC2}, 10^{-6}(\Omega m)^{-1}$ | $J_{PC02}, 10^{-3}A/m^2$ | $A_3, 10^{-3}A/m^2$ | $B_3, 10^3 V/m$ |
| 253 | 255,9(41) | 1,1687(18) | 433(24) | 1,106(13) | 0,2464(25) | -4,80(25) | 4,31(25) | -23,3(32) |
| 273 | 228(17) | 1,2607(80) | 430(71) | 1,205(42) | 0,9574(19) | -11,95(87) | 12,46(85) | -22,7(26) |
| 293 | 104,4(48) | 1,513(14) | 377(64) | 1,276(20) | 4,7473(79) | -13,02(95) | 13,55(80) | -6,52(21) |
| 313 | 37,5(68) | 1,5507(72) | 217(43) | 1,478(63) | 10,672(32) | -16,25(16) | 15,43(21) | -4,93(34) |
| 333 | 5,5(19) | 1,931(36) | 189(55) | 1,520(43) | 19,092(43) | -22,84(27) | 21,79(20) | -3,58(14) |

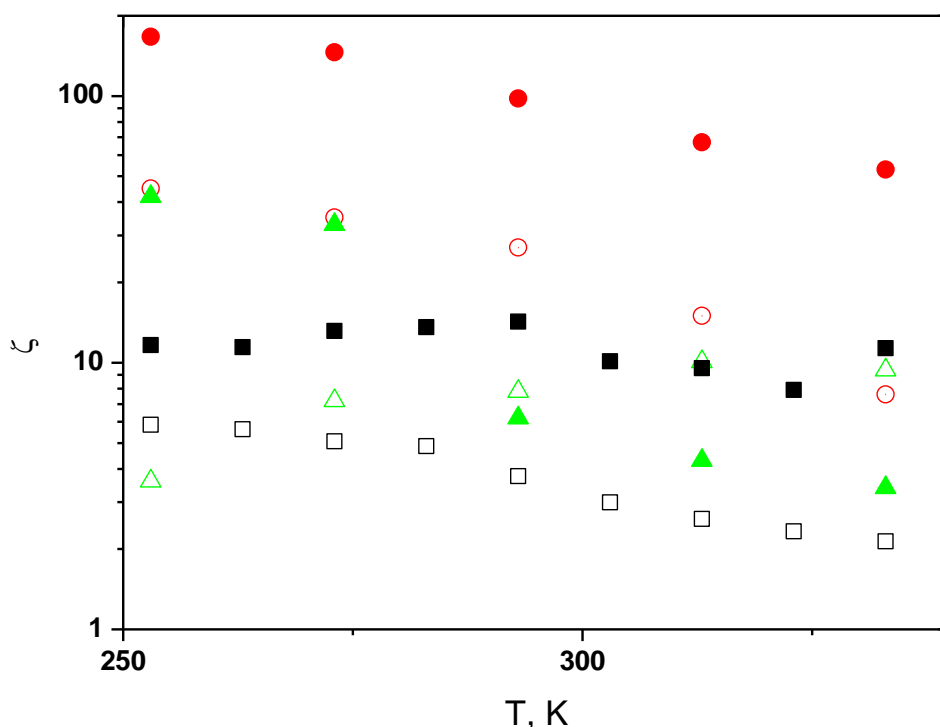
W tym miejscu należy zaznaczyć, że przy przyjętej metodzie pomiarowej to części charakterystyk przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku zaporowym podwójnych heterostruktur $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ (Rys. 7-3) oraz $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$ (Rys. 7-4 a) odpowiadają znanym z literatury charakterystykom $I_C(U_{CE})$ fototranzystorów. W przypadku podwójnej heterostrukтуры $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ charakterystyki oświetlonych struktur są prawie symetryczne względem początku układu współrzędnych. Dla tej heterostrukтуры przy obu polaryzacjach wartości współczynnika A_2 maleją ze wzrostem temperatury, a wartości współczynnika B_2 rosną ze wzrostem temperatury. Charakterystyki prądowo-napięciowe oświetlonej heterostrukтуры $SbSI/Sb_2S_3/SbSI$, o budowie zbliżonej do tradycyjnych tranzystorów są podobne do znanych charakterystyk $I_C(U_{CE})$ fototranzystorów. Mają one eksponencjalny kształt przy polaryzacji zaporowej złącza baza-kolektor. Współczynniki J_{PC02} oraz A_3 mają porównywalne wartości ale przeciwne znaki. Wartość J_{PC02} ze wzrostem temperatury maleje a wartość współczynnika A_3 rośnie ze wzrostem temperatury. Również wartość współczynnika B_3 rośnie ze wzrostem temperatury. Wartość fotoprzewodnictwa elektrycznego podwójnych heterostruktur

SbSI/Sb₂S₃/SbSI przy polaryzacji złącza baza-kolektor w kierunku przewodzenia (σ_{PC2}) rośnie ze wzrostem temperatury.

Na podstawie zmierzonych charakterystyk $J_{PC}(E)$ i $J(E)$ wyznaczono stosunek natężeń prądu fotoprzewodnictwa i prądu płynącego przez nieoświetloną strukturę dla $I_0=10^{22}$ foton/(m²s)), $\lambda=652$ nm, oraz $E=\pm 100$ V/cm:

$$\zeta(T) = \frac{J_{PC}(T)}{J(T)} \quad (7.6)$$

gdzie $J(T)$, $J_{PC}(T)$ są gęstościami natężenia odpowiednio prądu ciemnego i prądu fotoprzewodnictwa płynącego przez próbki. Na Rys. 7-5 przedstawiono zależność $\zeta(T)$ wyznaczoną dla różnie spolaryzowanych pojedynczych heterostruktur SbSI/Sb₂S₃ oraz podwójnych heterostruktur SbSI/Sb₂S₃/SbSI i Sb₂S₃/SbSI/Sb₂S₃.



Rys. 7-5 Porównanie wartości ζ pojedynczej heterostruktury SbSI/Sb₂S₃ (■); podwójnej heterostruktury Sb₂S₃/SbSI/Sb₂S₃ (●); podwójnej heterostruktury SbSI/Sb₂S₃/SbSI (▲); gdy oświetlone złącze spolaryzowane było w kierunku przewodzenia (puste symbole) i w kierunku zaporowym (pełne symbole). ($I_0=10^{22}$ foton/(m²s)), $\lambda=652$ nm, $E=100$ V/cm).

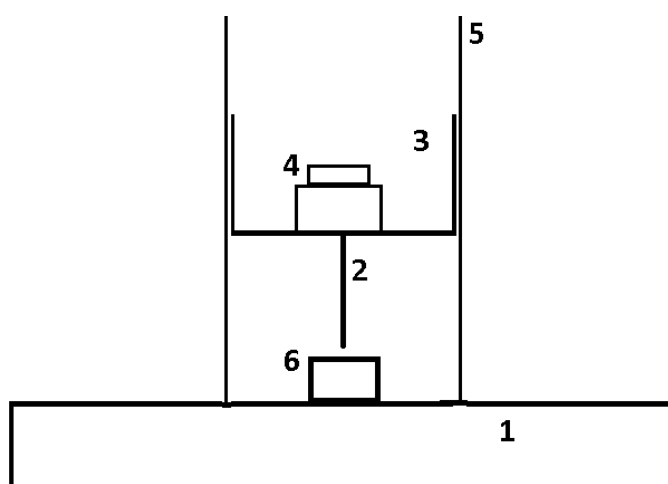
Z Rys. 7-5 wynika, że wszystkie wytworzone heterostruktury charakteryzują się większym stosunkiem prądu fotoprzewodnictwa do prądu ciemnego przy polaryzacji oświetlonego złącza w kierunku zaporowym. Pomimo, że natężenie prądu fotoprzewodnictwa jest większe przy polaryzacji złącza w kierunku przewodzenia, to wartość ζ jest większa przy polaryzacji w kierunku zaporowym. Okazuje się także, że pomimo, iż to heterostruktura SbSI/Sb₂S₃/SbSI ma budowę zbliżoną do tradycyjnego fototranzystora, to właśnie heterostruktura Sb₂S₃/SbSI/Sb₂S₃ charakteryzuje się największą czułością na oświetlenie ze wszystkich przebadanych struktur. Wartości współczynnika ζ dla pojedynczej heterostruktury i podwójnej heterostruktury SbSI/Sb₂S₃/SbSI mają zbliżone wartości. W przypadku heterostruktury SbSI/Sb₂S₃/SbSI wartość ζ nieznacznie wzrasta ze wzrostem temperatury w przeciwieństwie do pozostałych zbadanych fotoelementów.

Warto zwrócić uwagę na jeszcze jedną różnicę wytworzonych heterostruktur w porównaniu z komercyjnymi fotodiodami i fototranzystorami. Tradycyjne fotoelementy mają znacznie mniejszą rezystancję.

8. Własności mechaniczne wytworzonych heterostruktur

Dzięki swoim własnościom SbSI jest odpowiednim materiałem do budowy elementów piezoelektrycznych używanych w różnego typu przetwornikach elektromechanicznych [66, 186 - 189]. Wartość diagonalnej składowej tensora piezoelektrycznego SbSI wynosi $d_{33}=1\cdot 10^{-9}$ C/N [186]. Wartość diagonalnej składowej tensora sprzężenia elektromechanicznego tego materiału wynosi $k_{33}=0,90$ [190]. Niestety zastosowania SbSI są ograniczone przez jego małą odporność mechaniczną. Z powodu swojej budowy wstęgowej (Rys. 1-3 na str. 13) kryształy SbSI łatwo się rozszczepiają.

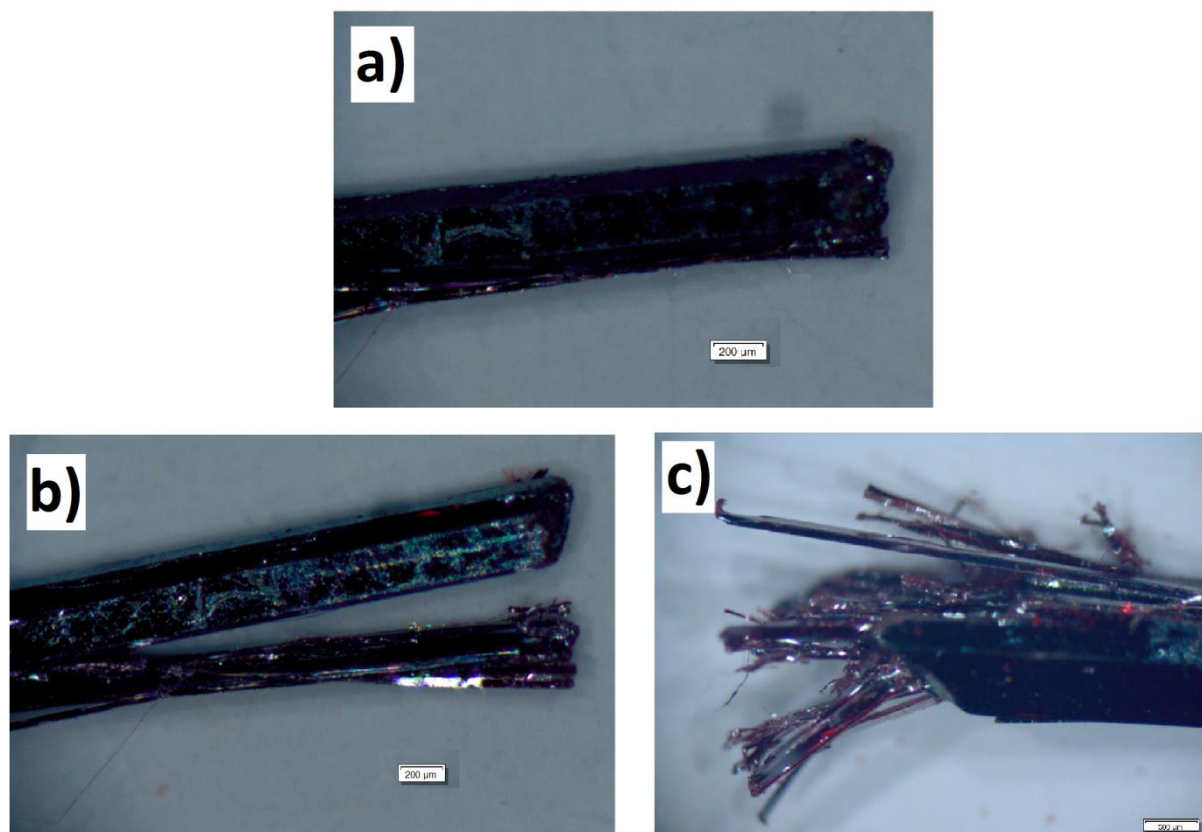
W celu zbadania własności mechanicznych wytworzonych heterostruktur zbudowano układ pomiarowy przedstawiony na Rys. 8-1



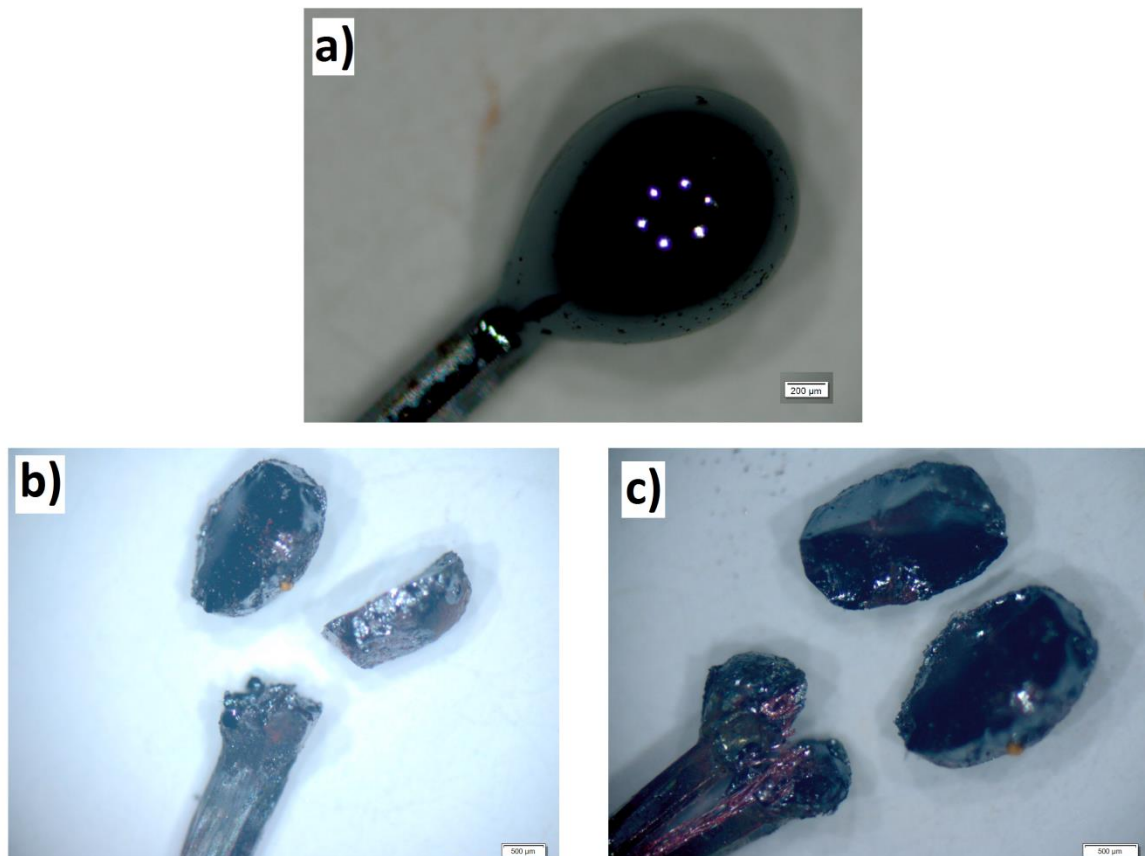
Rys. 8-1 Stanowisko do badania łupliwości próbek. 1 – metalowa podstawa, 2 – metalowe ostrze, 3 – szalka na odważniki, 4 – odważniki, 5 – przewodnica, 6 – próbka.

Badana próbka mocowana była na podstawie metalowej tak, aby oś c kryształu SbSI była prostopadła lub równoległa do metalowej podstawy. Cienkie ostrze o powierzchni ok. $0,01\text{ mm}^2$ obciążane było odważnikami o masach od 5 do 500 g. przewodnica zapobiegała przemieszczaniu się metalowego ostrza względem próbek. Stopniowo zwiększano obciążenie i notowano minimalną wartość obciążenia, przy której próbka ulegała uszkodzeniu. Badania przeprowadzono

na 30 monokryształach SbSI (15 próbek obciążano wzdłuż i 15 prostopadle do osi c), oraz 30 heterostrukturach $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ (15 próbek obciążano wzdłuż i 15 prostopadle do osi c fragmentu monokryształu SbSI). W przypadku, gdy siła działała prostopadle do osi c monokryształu SbSI dochodziło do uszkodzenia i fragmentacji jedynie końca monokryształu SbSI (Rys. 8-2 c). W przypadku, gdy siła działała wzdłuż osi c monokryształu SbSI (Rys. 8-2 b) próbka była rozszczepiona na dwie części wzdłuż całej swojej długości. Podobne zależności obserwowano w przypadku heterostruktury $Sb_2S_3/SbSI/Sb_2S_3$ (Rys. 8-3). Do pęknięcia końcówki ze szkła Sb_2S_3 dochodziło jednak przy większych obciążeniach. W przypadku obciążania niezabezpieczonego przetopieniem monokryształu SbSI zauważono wyraźną anizotropię wartości obciążenia, które doprowadzało do zniszczenia próbki. W przypadku heterostruktury nie zauważono takiej anizotropii.



Rys. 8-2 Zdjęcia monokryształu SbSI (a) przed obciążaniem oraz po obciążeniu doprowadzającym do uszkodzenia próbki, gdy siła była przyłożona (b) wzdłuż osi c monokryształu SbSI i (c) prostopadle do niej.



Rys. 8-3 Zdjęcia końcówek heterostruktur $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (a) przed obciążaniem oraz po obciążeniu doprowadzającym do uszkodzenia próbki, gdy siła była przyłożona (b) wzdłuż osi c fragmentu monokryształu SbSI tworzącego heterostrukturę i (c) prostopadle do niej.

Na podstawie zmierzonych mas odważników wyznaczono wartość twardości badanych próbek [191]:

$$H = \frac{m \cdot g}{S} \quad (8.1)$$

gdzie: m – masa obciążenia, $g=9,81 \text{ m/s}^2$ przyspieszenie ziemskie, $S=0,01 \text{ mm}^2$ powierzchnia styku ostrza i próbki. W Tab. 8-1 przedstawiono wartości twardości, przy których dochodziło do zniszczenia próbek. Wartości te w przypadku monokryształu SbSI i amorficznego Sb_2S_3 są porównywalne z danymi literaturowymi [148, 192].

Tab. 8-1 Porównanie wyznaczonych twardości monokryształów SbSI i heterostruktur Sb₂S₃/SbSI/Sb₂S₃ z danymi literaturowymi.

| Twardość | Monokryształ SbSI | | Heterostruktura Sb ₂ S ₃ /SbSI/Sb ₂ S ₃ | |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|---|--|
| | obciążenie wzdłuż osi c | obciążenie prostopadle do osi c | obciążenie wzdłuż fragmentu osi c SbSI | obciążenie prostopadle do fragmentu osi c SbSI |
| H, kG/mm ² | 22,6(33) | 59,6(89) | 257(55) | 232(43) |
| H, kG/mm ² | 20,8 [192] | 41,8 [192] | 80-300 [148] | |

Wyznaczona odporność mechaniczna monokryształu SbSI jest ok. 2,5 razy większa, gdy naprężenia działają na monokryształ prostopadle do jego osi c, niż wzdłuż osi c. Taka anizotropia wartości jest przedstawiana w literaturze [63, 192].

Wartość twardości szkieł chalcogenidowych jest większa niż monokryształów SbSI i w zależności od składu zmienia się w zakresie (80-300 kG/mm²) [148, 193]. Wyznaczone wartości H dla końcówek heterostruktur wytworzonych ze szkła Sb₂S₃ są porównywalne z podawanymi w literaturze [148].

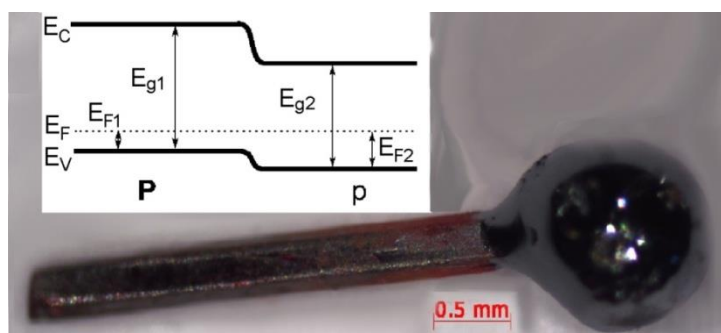
Zastosowanie obróbki laserowej końców monokryształów SbSI zwiększa ich odporność mechaniczną i zwiększa możliwości zastosowania tego materiału w urządzeniach elektronicznych. Poprzez zatopienie końców próbek następuje znaczne zwiększenie odporności mechanicznej próbek (ponad 10-cio krotne wzdłuż osi c monokryształu SbSI i ok. 5-cio krotne na kierunku prostopadłym do osi c).

9. Podsumowanie i najważniejsze wnioski

W niniejszej pracy wykazano słuszność postawionej hipotezy: ***”Działanie promieniowania laserowego dużej mocy na część kryształu związku półprzewodnikowego spowoduje jego stopienie, dekompozycję chemiczną, a po zaprzestaniu działania wiązki laserowej stopiona część kryształu ulegnie zestaleniu i powstanie heterozłącze”.***

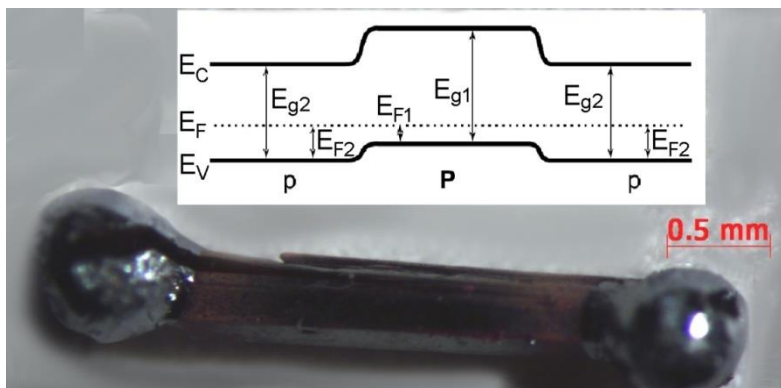
Zrealizowano zakres badań założony w pracy i w ich wyniku:

- Po raz pierwszy wykorzystano wiązkę promieniowania laserowego do wytworzenia heterostruktur dwóch materiałów. Opracowano technologię wytwarzania laserowego heterostruktur na bazie monokryształów SbSI. Technika ta została przez autora zastrzeżona zgłoszeniem patentowym [194].
- Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że fragment monokryształu SbSI, w wyniku działania na niego promieniowania elektromagnetycznego o długości fali 10,6 μm emitowanego przez laser molekularny CO₂, ulega stopieniu i dekompozycji chemicznej. Pozostały po napromieniowaniu i zestalony materiał jest szkłem chalcogenidowym o składzie zbliżonym do Sb₂S₃.
- Po raz pierwszy wytworzono pojedyncze heterostrukтуры złożone z monokryształu SbSI i jego materiału izostrukturnego w postaci amorficznego Sb₂S₃ (Rys. 9-1).

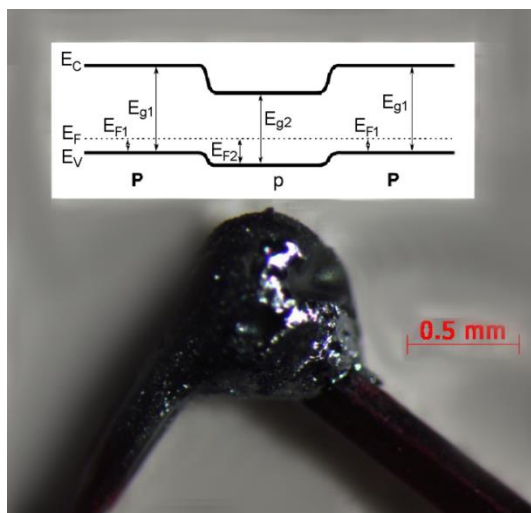


Rys. 9-1 Struktura energetyczna pojedynczej heterostrukтуры SbSI/Sb₂S₃ w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze 303 K ($E_{g1}=1,85$ eV; $E_{F1}=0,21$ eV; $E_{g2}=1,63$ eV; $E_{F2}=0,39$ eV). Indeksy 1 i 2 odnoszą się odpowiednio do SbSI i Sb₂S₃.

- Po raz pierwszy wytworzono i zbadano własności podwójnych heterostruktur $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (Rys. 9-2) i $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$ (Rys. 9-3) oraz wskazano na możliwość wytwarzania struktur wielozłączowych przy zastosowaniu zaproponowanej, laserowej techniki wytwarzania heterozłączy.



Rys. 9-2 Struktura energetyczna podwójnej heterostruktur $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze 303 K ($E_{g1}=1,85$ eV; $E_{F1}=0,21$ eV; $E_{g2}=1,63$ eV; $E_{F2}=0,39$ eV). Indeksy 1 i 2 odnoszą się odpowiednio do SbSI i Sb_2S_3 .



Rys. 9-3 Struktura energetyczna podwójnej heterostruktur $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SbSI}$ w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze 303 K ($E_{g1}=1,85$ eV; $E_{F1}=0,21$ eV; $E_{g2}=1,63$ eV; $E_{F2}=0,39$ eV). Indeksy 1 i 2 odnoszą się odpowiednio do SbSI i Sb_2S_3 .

- Określono wpływ mocy promieniowania emitowanego przez laser molekularny CO_2 na szybkość odparowania materiału z monokryształu SbSI (Rys. 3-15).

- Określono wpływ energii ekspozycyjnej promieniowania emitowanego przez laser molekularny CO_2 na gęstość materiału pozostałego z monokryształu SbSI (Rys. 3-16).
- Określono mechanizm przewodnictwa Frenkel-Poole'a w amorficznym Sb_2S_3 powstałym w wyniku działania wiązki lasera CO_2 na monokryształ SbSI .
- Wyznaczono mechanizmy absorpcji światła widzialnego (suma absorpcji podstawowej w skośnej przerwie energetycznej i absorpcji Urbacha) w szkle chalcogenidowym o składzie zbliżonym do Sb_2S_3 .
- Wyznaczono zależność temperaturową przerwy energetycznej w szkle chalcogenidowym o składzie zbliżonym do Sb_2S_3 (Rys. 5-10).
- Wyznaczono zależność temperaturową różnicy przerw energetycznych heterozłącza złożonego z monokryształu SbSI oraz szkła chalcogenidowego o składzie zbliżonym do Sb_2S_3 (Rys. 5-11).
- Na podstawie pomiarów liniowych rozkładów pierwiastków w heterostrukturze (Rys. 4-5) oraz rozkładu przestrzennego światła przechodzącego przez nią (Rys. 4-7) stwierdzono, iż heterozłącza wytwarzane przy zastosowaniu zaproponowanej techniki laserowej są złączami liniowymi.
- Wyznaczono charakterystyki prądowo-napięciowe pojedynczych heterostruktur i heterozłączy $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ (Rys. 6-9) oraz aproksymowano je zależnościami półempirycznymi.
- Stwierdzono, że polaryzacja w kierunku przewodzenia prądu elektrycznego w wytworzonych heterostrukturach $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ występuje, gdy potencjał dodatni przyłożony zostaje do części składającej się z amorficznego Sb_2S_3 .
- Stwierdzono, że wytworzone heterozłącza $\text{SbSI}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ są typu II o izotypowym typie przewodnictwa P-p (Rys. 9-1).

- Wyznaczono charakterystyki widmowe fotoprzewodnictwa pojedynczych heterostruktur SbSI/Sb₂S₃ dla różnych temperatur i natężeń oświetlenia (Rys. 6-16 i Rys. 6-19).
- Wyznaczono charakterystyki widmowe i temperaturowe współczynnika potęgowego nieliniowej fotogeneracji nośników w wytwarzanych heterostrukturach SbSI/Sb₂S₃ (Rys. 6-18).
- Stwierdzono, że podwójna heterostruktura SbSI/Sb₂S₃/SbSI ma większą czułość na oświetlenie aniżeli pojedyncza heterostruktura SbSI/Sb₂S₃ i podwójna heterostruktura Sb₂S₃/SbSI/Sb₂S₃ (Rys. 7-5).
- Stwierdzono, że laserowe stopienie końców monokryształów SbSI zwiększa pięciokrotnie ich odporność mechaniczną, co powinno zostać wykorzystane w urządzeniach wykorzystujących SbSI jako elementy piezoelektryczne.

Elementem nowości zastosowanym w niniejszej dysertacji było wykorzystanie sonochemicznie wytworzonych nanodrutów SbSI jako półproduktu do hodowli monokryształów z fazy gazowej.

Niektóre z wyników uzyskanych w czasie realizacji niniejszej dysertacji zostały opublikowane w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym [185, 195 - 197] oraz były przedstawione na międzynarodowych konferencjach naukowych [198 - 203].

Opracowana w niniejszej pracy metoda wykorzystania promieniowania laserowego do wytworzenia heterostruktur może być przydatna do wykonywania struktur elektronicznych i optoelektronicznych z materiałów innych niż SbSI.

Zbudowane stanowisko technologiczne wykorzystujące laser molekularny CO₂ może być w przyszłości użyte do prac nad wytwarzaniem heterostruktur w innych materiałach półprzewodnikowych złożonych z więcej niż jednego pierwiastka.

Bibliografia

- [1] B. L. Sharma, R. K. Purohit, "Semiconductor heterojunctions", Pergamon Press, Oxford 1974.
- [2] M. A. Herman, „Heterozłącza półprzewodnikowe fizyka technologia zastosowania”, PWN, Warszawa 1987.
- [3] J. D. Cressler, Ed. "Silicon heterostructure devices", CRC Press, New York 2008.
- [4] C. K. Maiti, G. A. Armstrong, "Applications of silicon–germanium heterostructure devices", Institute of Physics Publishing, Bristol 2001.
- [5] P. Roblin, H. Rohdin, "High-speed heterostructure devices - from device concepts to circuit modelling", Cambridge University Press, New York 2002.
- [6] C. Lamberti Ed. "Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures", Elsevier, Budapest 2008.
- [7] R. A. Kiehl, T. C. Sollner, "High speed heterostructure devices – semiconductors and semimetals", Academic Press, New York 1966.
- [8] W. G. van Sark, L. Korte, F. Roca, "Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells", Springer-Verlag, Berlin 2012.
- [9] D. Yan, H. Wang, B. Du "Introduction to organic semiconductor heterojunctions", John Wiley & Sons, Singapore 2010.
- [10] A. G. Milnes, "Heterojunctions and metal semiconductor junctions", Academic Press, New York 1972.
- [11] S. B. Ogale Ed. "Thin films and heterostructures for oxide electronics", Springer, New York 2005.
- [12] C. Trallero-Giner, R. Perez-Alvarez, F. Garcia-Moliner, "Long wave polar modes in semiconductor heterostructures", Pergamon Press, Oxford 1998.
- [13] A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, Y. Yano, Fabrication of transparent p–n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 2851-2853.
- [14] Y. I. Alivov, E. V. Kalinina, A. E. Cherenkov, D. C. Look, B. M. Ataev, A. K. Omaev, M. V. Chukichev, D. M. Bagnall, Fabrication and characterization of n-ZnO/p-AlGaIn heterojunction light-emitting diodes on 6H-SiC substrates, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 4719-4721.
- [15] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. C. Iotti, F. Rossi, Terahertz semiconductor-heterostructure laser, Nature 417 (2002) 156-159.
- [16] K. Kobayashi, S. Kawata, A. Gomyo, I. Hino, T. Suzuki, Room-temperature CW operation of AlGaInP double-heterostructure visible lasers, Electron. Lett. 21 (1985) 931–932.
- [17] C. H. Henry, P. M. Petroff, R. A. Logan, F. R. Merritt, Catastrophic damage of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ double-heterostructure laser material, J. Appl. Phys. 50 (1979) 3721-3732.

-
- [18] K. Szendrei, D. Jarzab, Z. Chen, A. Facchetti, M. A. Loi, Ambipolar all-polymer bulk heterojunction field-effect transistors, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1317–1321.
- [19] K. Y. Cheng, H. Xu, M. E. Stuenkel, E. W. Iverson, C. C. Liao, Base charge accumulation and push-out effects on nonlinearity of Type-I InP/InGaAs/InP and Type-I/II AlInP/GaAsSb/InP double heterojunction bipolar transistors, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 113703 1-8.
- [20] R. Granzner, E. Tschumak, M. Kittler, K. Tonisch, W. Jatal, J. Pezoldt, D. As, F. Schwier, Vertical design of cubic GaN-based high electron mobility transistors, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 114501 1-8.
- [21] L. Esaki, R. Tsu, Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors, *IBM J. Res. Dev.* 14 (1970) 61-65.
- [22] J. V. Li, R. S. Crandall, D. L. Young, M. R. Page, E. Iwaniczko, Q. Wang, Capacitance study of inversion at the amorphous-crystalline interface of n-type silicon heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 114502 1-5.
- [23] J. Kwon, W. Lee, J. Kim, S. Noh, C. Lee J. Hong, Solution processable donor materials based on thiophene and triphenylamine for bulk heterojunction solar cells, *New J. Chem.* 34 (2010) 744–749.
- [24] H. Y. Shiu, C. M. Tsai, S. Y. Chen, T. R. Yew, Solution-processed all-oxide nanostructures for heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17646–17650.
- [25] D. M. Dobkin, M. K. Zuraw, “Principles of chemical vapor deposition”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2003.
- [26] D. W. Hess, “Chemical vapor deposition of dielectric and metal films”, ASM International, Chicago 1988.
- [27] P. Frigeri, L. Seravalli, G. Trevisi, S. Franchi, “Comprehensive semiconductor science and technology”, Elsevier, Amsterdam 2011.
- [28] R. C. Jaeger, “Introduction to microelectronic fabrication 2nd ed.”, Prentice Hall, Upper Saddle River 2002.
- [29] J. F. Scott, Applications of modern ferroelectrics, *Science* 315 (2007) 954-959.
- [30] F. Ye, X.M. Cai, X.M. Wang, E.Q. Xie, The growth and field electron emission of InGaN nanowires, *J. Cryst. Growth* 304 (2007) 333-337.
- [31] E. C. Heeres, E. P. Bakkers, A. L. Roest, M. Kaiser, T. H. Oosterkamp, N. de Jonge, Electron emission from Individual indium arsenide semiconductor nanowires, *Nano Lett.* 7 (2007) 536-540.
- [32] B. Konieczna, M. Cicha, K. Biedrzycki, Pyroelectric electron and X-ray generator – a review, VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Book of Abstracts, Lvov 2006.
- [33] A. T. Kozakov, V. P. Sakhnenko, I. V. Novikov, Electron emission from charged surfaces of ferroelectrics-electrets Part 1. Properties of the electron emission, *J. Electron Spectrosc.* 142 (2005) 59-66.
- [34] A. S. Sidorkin, V. A. Sidorkin, Kinetics of electron emission from ferroelectrics, *Ferroelectrics* 302 (2004) 3-9.
- [35] Y. L. Spirin, V. S. Dubinin, Rechargeable battery, Patent US 6943526 B2 (2005).

-
- [36] Z. Ye, "Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: synthesis, properties and applications", Woodhead Publishing and Maney Publishing, Boca Raton 2008.
- [37] S. B. Lang, H. L. W. Chan, "Frontiers of ferroelectricity: a special issue of the journal of materials science", Springer, New York 2007.
- [38] J. Hańderek, "Wstęp do fizyki ferroelektryków", Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1971.
- [39] K. Uchino, "Ferroelectric devices", Marcel Dekker, New York 2000.
- [40] I. Coondoo, Ed. "Ferroelectrics", InTech, Rijeka 2010.
- [41] K. M. Rabe, C. H. Ahn, J. Triscone, Eds. "Physics of ferroelectrics: a modern perspective" Springer, New York 2007.
- [42] M. Lallart Ed. "Ferroelectrics – applications" InTech, Rijeka 2011.
- [43] M. Lallart Ed. "Ferroelectrics - characterization and modeling" InTech, Rijeka 2011.
- [44] Praca Zbiorowa, Draft 16 of a working document for a proposed standard: IEEE standard definitions of terms associated with ferroelectric and related materials, IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control 50 (2003) 1613-1646.
- [45] M. M. Henry, S. Garot, Examen d'un produit résultant de l'action réciproque du sulfure d'antimoine et de l'iode, Journal de Pharmacie 10 (1824) 511–524.
- [46] R. Schneider, Ueber wismuth- und antimonjodosulfuret, Poggendorff's Annal. 110 (1860) 147–152.
- [47] L. Ouvrard, Sur les iodosulfures d'arsenic et d'antimoine, C. R. Acad. Sci. Paris 117 (1893) 107–109.
- [48] L. Ouvrard, Combinaisons des sulfures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine, Annales de Chimie et de Physique 7 (1894) 212–251.
- [49] F. François, Sur la preparation de l'iodosulfure d'antimoine par voie humide, C.R. Acad. Sci., Paris 198 (1934), 1994–1996.
- [50] E. Dönges, Über chalkogenohalogenide des dreiwertigen antimons und wismuts, Z. Anorg. Allg. Chem. 263 (1950) 112–132.
- [51] E. Mooser, W. B. Person, The crystal structure and properties of the group VB to VIIB elements and the compounds formed between them, J. Phys. Chem. Solids 7 (1958) 65-77.
- [52] R. Nitsche, W. J. Merz, Photoconduction in ternary V–VI–VII compounds, J. Phys. Chem. Solid 13 (1960) 154–155.
- [53] E. Fatuzzo, G. Harbeke, W. J. Merz, R. Nitsche, H. Roetschi, W. Ruppel, Ferroelectricity in SbSI, Phys. Rev. 127 (1962) 2036–2037.
- [54] A. Audzijonis, G. Gaigalas, L. Žigas, A. Pauliukas, R. Žaltauskas, A. Čerškus, J. Narušis, Theoretical investigation of the electronic structure of a ferroelectric SbSI cluster at a phase transition, Cent. Eur. J. Phys. 3 (2005) 382-394.

-
- [55] A. Audzijonis, R. Žaltauskas, L. Žigas, I. V. Vinokurova, O. V. Farberovich, A. Pauliukas, A. Kvedaravicius, Variation of the energy gap of the SbSI crystals at ferroelectric phase transition, *Physica B* 371 (2006) 68–73.
- [56] M. Nowak, P. Szperlich, Ł. Bober, J. Szala, G. Moskal and D. Stróż, Sonochemical preparation of SbSI gel, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 709–716.
- [57] M. Nowak, „Photoferroelectric nanowires”; chapter in: „Nanowires science and technology”, N. Lupu Ed., InTech, Rijeka 2010.
- [58] V. V. Betsa, Y. V. Popik, Influence of the electron state of the surface on polarization switching processes in ferroelectric semiconductor SbSI, *Fizika Tverdogo Tela* 19 (1977) 278-280.
- [59] A. Starczewska, M. Nowak, P. Szperlich, B. Toroń, K. Mistewicz, D. Stróż, J. Szala, Influence of humidity on impedance of SbSI gel, *Sensor Actuat. A-Phys.* 183 (2012) 34-42.
- [60] M. Nowak, K. Mistewicz, A. Nowrot, P. Szperlich, M. Jesionek, A. Starczewska, Transient characteristics and negative photoconductivity of SbSI humidity sensor, *Sensor Actuat. A-Phys.* 210 (2014) 32-40.
- [61] M. Nowak, A. Nowrot, P. Szperlich, M. Jesionek, M. Kępińska, A. Starczewska, K. Mistewicz, D. Stróż, J. Szala, T. Rzychoń, E. Talik, R. Wrzalik, Fabrication and characterization of SbSI gel for humidity sensors, *Sensor Actuat. A-Phys.* 210 (2014) 119-130.
- [62] V. M. Fridkin, “Ferroelectric semiconductors”, Consultants Bureau, New York 1980.
- [63] A. Kidawa, Praca doktorska, Technologia otrzymywania i własności SbSI, Gliwice 2004.
- [64] V. M. Fridkin, “Photoferroelectrics”, Springer-Verlag, New York 1979.
- [65] E. I. Gerzanich, V. M. Fridkin, “Segnetoelektriki tipa $A_5B_6C_7$ ”, Nauka, Moskwa 1982.
- [66] E. I. Gerzanich, V. A. Lyakhovitskaya, V. M. Fridkin, B. A. Popovkin, ed. E. Kaldis, “Current topics in materials science 10”, North-Holland, Amsterdam 1982.
- [67] E. Sawaguchi, Ed. K. H. Hellwege, A. M. Hellwege, “Landolt-Börnstein III/16b”, Springer-Verlag, Berlin 1982.
- [68] H. Dittrich, N. Karl, S. Kück, W. Schock, O. Madelung Ed., “Landolt-Börnstein Condensed Matter III/41E”, Springer-Verlag, Berlin 2000.
- [69] T. Mori, H. Tamura, Preparation of ferroelectric SbSI single crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* 19 (1964) 1247-1247.
- [70] T. Mori, H. Tamura, E. Sawaguchi, Specific heat measurement of ferroelectric SbSI, *J. Phys. Soc. Jpn.* 20 (1965) 281-281.
- [71] R. Nitsche, H. Roetschi, P. Wild, New ferroelectric V-VI-VII compounds of the SbSI type, *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964) 210-211.
- [72] Y. Masuda, K. Sakata, S. Hasegawa, G. Ohara, M. Wada, Growth and some electrical properties of orientated fibriform crystal of SbSI, *Jpn. J. Appl. Phys.* 8 (1969) 692-699.

-
- [73] Y. Sasaki, Photoconductivity of ferroelectric photoconductor SbSI, *Jpn J. Appl. Phys.* 3 (1964) 558-559.
- [74] B. Molnar, R. Johannes, W. Haas, Properties of single-crystal SbSI *Bull. Amer. Phys. Soc.* 10 (1965) 109-109.
- [75] K. Ishikawa, Y. Shikata, K. Toyoda, Dielectric properties of $Sb_{1-x}Bi_xSI$ crystals, *Phys. Status Solidi A* 25 (1974) 187-189.
- [76] A. Kikuchi, Y. Oka, E. Sawaguchi, Crystal structure determination of SbSI *J. Phys. Soc. Jpn.* 23 (1967) 337-354.
- [77] Z. Dziuba, Crystallization of SbSI crystal from the vapour phase, *J. Cryst. Growth* 35 (1976) 340-342.
- [78] L. A. Zadorozhnaya, V. A. Lyachovitskaya, E. I. Givargizov, L. M. Belyaev, Vapour growth of SbSI on a seed, *J. Cryst. Growth* 41 (1977) 61-66.
- [79] V. A. Aleshin, B. A. Popovkin, A. V. Novoselova, Mass transfer in chemical transport of antimony sulphoiodide, *Proc.6ICCG v.I, Moscow* (1980) 203-203.
- [80] K. Nassau, J. W. Shiever, M. Kowalchik, The growth of large SbSI crystals: control of needle morphology, *J. Cryst. Growth* 7 (1970) 237-245.
- [81] A. S. Bhalla, K. E. Spear, L. E. Cross, Crystal growth of antimony sulphur iodide, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 423-429.
- [82] Ch. Wang, K. Tang, Q. Yang, B. Hai, G. Shen, Ch. An, W. Yu, Y. Qian, Synthesis of novel SbSI nanorods by hydrothermal method, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 339-341.
- [83] P. Szperlich, Praca doktorska, Otrzymywanie oraz własności etanolozelu SbSI, Gliwice (2006).
- [84] M. Nowak, P. Szperlich, Sposób otrzymywania związku półprzewodnikowego składającego się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz VII układu okresowego i postać fizyczna tego związku zwłaszcza jodosiarczku antymonu SbSI, Patent PL 209058 (2011).
- [85] A. Starczewska, R. Wrzalik, M. Nowak, P. Szperlich, M. Jesionek, G. Moskal, T.Rzychoń, J. Szala, D. Stróż, P. Maślanka, Influence of the solvent on ultrasonically produced SbSI nanowires, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 537–545.
- [86] M. Nowak, B. Kauch, P. Szperlich, M. Jesionek, M. Kępińska, Ł. Bober, J. Szala, G. Moskal, T. Rzychoń, D. Stróż, Sonochemical preparation of SbSeI gel, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 546–551.
- [87] JCPDS – International Centre for Diffraction Data. Antimony sulfide iodide. PCPDFWIN v.2.1, Card file No.74-0149, 2000.
- [88] J. Grigas, A. Karpus, Dielectric properties of Sb_2S_3 crystals, *Fiz. Tverdogo Tela* 9 (1967) 2882-2887.
- [89] N. H. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaia, E. V. Skundova, L. E. Shelimova, "Semiconducting compounds their preparation and properties", Nauka, Moscow 1967.

-
- [90] I. D. Turyanitsa, T. N. Mel'nichenko, P. P. Shtets, V. M. Rubish, Glass formation, structure and properties of alloys in the Sb-S-I, *Izvestiya Akademii Nauk Sssr, Neorganicheskie Materialy* 22 (1986) 2047-2051.
- [91] M. V. Dobosh, V. P. Pinzenik, I. D. Turyanitsa, Determination of the parameters of nonisothermal crystallization of glasses in the Sb-S-I system, *Fizika i Khimiya Stekla* 5 (1979) 117-119.
- [92] V. A. Shtets, P. P. Shtets, V. V. Rubish, V. I. Malesh, V. M. Rubish, D. C. Semak, Peculiarities of preparation and properties of glassy antimony chalcogenides, *J. Optoelectron. Adv. M.* 4 (2002) 159-162.
- [93] S. R. Lukic, D. M. Petrovic, F. Skuban, L. Šidanin, The morphologies of fractured surfaces and fracture toughness in some As-Se-Sb-S-I glasses, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7917-7920.
- [94] B. Roy, B. R. Chakraborty, R. Bhattacharya, A. K. Dutta, Electrical and magnetic properties of antimony sulphide (Sb_2S_3) crystals and the mechanism of carrier transport in it, *Solid State Commun.* 25 (1978) 937-940.
- [95] J. H. Zhang, Z. Chen, Z. L. Wang, N. B. Ming, Sonochemical method for the synthesis of antimony sulfide microcrystallites with controllable morphology, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 1804-1808.
- [96] I. K. El Zawawi, A. Abdel-Moez, F. S. Terra, M. Mounir, Substrate temperature effect on the optical and electrical properties of antimony trisulfide thin films, *Thin Solid Films* 324 (1998) 300–304.
- [97] C. Ghosh, B. P. Varma, Optical properties of amorphous and crystalline Sb_2S_3 thin films, *Thin Solid Films* 60 (1979) 61–65.
- [98] J. George, M. K. Radhakrishnan, Electrical conduction in coevaporated antimony trisulphide films, *Solid State Commun.* 33 (1980) 987–989.
- [99] E. Montrimas, A. Pazera, Charge carrier transport and space charge in thin films of antimony trisulphide, *Thin Solid Films* 34 (1976) 65–68.
- [100] M. J. Chockalingam, K. N. Rao, N. Rangarajan, C. V. Suryanarayana, Studies on sintered photoconductive layers of antimony trisulphide, *J. Phys. D Appl. Phys.* 3 (1970) 1641-1644.
- [101] J. Grigas, J. Meshkauska, A. Orliukas, Dielectric properties of Sb_2S_3 at microwave frequencies *Phys. Status Solidi A* 37 (1976) 39–41.
- [102] N. C. Abrikosov, "Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds", Plenum Press, New York 1969.
- [103] R. Frerichs, New optical glasses with good transparency in the infrared, *J. Opt. Soc. Am.* 43 (1953) 1153–1157.
- [104] P. Gupta, A. Stone, N. Woodward, V. Dierolf, H. Jain, Laser fabrication of semiconducting ferroelectric single crystal SbSI features on chalcogenide glass, *Opt. Mater. Express* 1 (2011) 652-657.
- [105] Minnesota Mining and Manufacturing Company, Glass compositions containing antimony, sulphur and iodine, Patent U.K. 1117002 (1968).

-
- [106] V. S. Gerasimenko, V. P. Zakharov, I. M. Migolinets, M. Y. Sichka, I. F. Kopinets, Effect of structural factor changes on glass formation in the Sb-S-I system, *Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal* 20 (1975) 1859-1862.
- [107] I. M. Migolinets, V. S. Gerasimenko, I. D. Turyanitsa, I. F. Kopinets, Glass forming in the Cu-Sb-S-I system, *Fizika i Khimiya Stekla* 5 (1979) 52-55.
- [108] E. I. Gerzanich, I. F. Kopinets, I. M. Migolinets, I. D. Turyanitsa, Effect of hydrostatic pressure on the optical absorption edge in glasses of the system Ge-Sb-S-I, *Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal* 20 (1975) 273-275.
- [109] I. D. Turyanitsa, I. M. Migolinets, B. M. Koperles, I. F. Kopinets, Glasses in the systems Sn-Sb-S-I and Pb-Sb-S-I. *Izvestiya Akademii Nauk Sssr, Neorganicheskie Materialy* 10 (1974) 1436-1438.
- [110] I. D. Turyanitsa, I. M. Migolinets, B. M. Koperljios, I. F. Kopinets, Investigation of the glass-forming region of the Ge-Sb-S-I system, *J. Non-Cryst. Solids* 11 (1972) 173-176.
- [111] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin, S.-W. Cheong, Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃, *Science* 324 (2009) 63-66.
- [112] R. Ramesh, S. Aggarwal, O. Auciello, Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories, *Mater. Sci. Eng. R: Reports* 32 (2001) 191-236.
- [113] S. Fujisaki, H. Ishiwara, Y. Fujisaki, Low-voltage operation of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer capacitors and metal-ferroelectric-insulator-semiconductor diodes, *App. Phys. Lett.* 90 (2007) 162902 1-3.
- [114] A. van der Ziel, Mode for the SbSI-SnO₂ heterostructure switch, *Jpn. J. Appl. Phys.* 10 (1971) 1648-1649.
- [115] Y. Hamakawa, M. Yoshida, Switching and memory effect in SbSI-SnO₂ heterostructure thin film, *Proceedings of the international conference on the physics and chemistry of semiconductor heterojunctions and layer structures. Akadamaiai Kiado. Part I* (1971) 165-178.
- [116] S. R. Surthi, S. Kotru, R. K. Pandey, Characterization of integrated heterostructures of SbSI-La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3455-3460.
- [117] D. Bria, N. Ouchani, B. Djafari-Rouhani, A. Nougouai, Polarization shift of transmitted and reflected optical waves in biaxial dielectric heterostructure NaNO₂/SbSI, *ICMNT 06 – International Conference on micro and nano technologies, Book of abstracts* (2006) 172-173.
- [118] D. Kieven, A. Grimm, I. Lauermann, T. Rissom, R. Klenk, Band alignment at Sb₂S₃/Cu(In,Ga)Se₂ heterojunctions and electronic characteristics of solar cell devices based on them, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 262101 1-2.
- [119] K. F. Abd-El-Rahman, A. A. A. Darwish, Fabrication and electrical characterization of p-Sb₂S₃/n-Si heterojunctions for solar cells application, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 1265–1268.
- [120] O. Savadogo, K. C. Mandal, Low-cost technique for preparing n-Sb₂S₃/p-Si heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 228-230.

-
- [121] O. Savadogo, K. C. Mandal, Fabrication of low-cost n-Sb₂S₃/p-Ge heterojunction solar cells, *J. Phys. D Appl. Phys.* 27 (1994) 1070-1075.
- [122] M. Sun, G. Chen, Y. Zhang, Q. Wei, Z. Ma, B. Du, Efficient degradation of azo dyes over Sb₂S₃/TiO₂ heterojunction under visible light irradiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2897–2903.
- [123] L. Choong-Sun, I. Sang Hyuk, K. Hi-jung, C. Jeong Ah, L. Yong Hui, S. Sang, Enhancing the device performance of Sb₂S₃-sensitized heterojunction solar cells by embedding Au nanoparticles in the hole-conducting polymer layer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3622-3626.
- [124] T. Fukumoto, T. Moehl, Y. Niwa, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, L. Etgar, Effect of interfacial engineering in solid-state nanostructured Sb₂S₃ heterojunction solar cells, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 29-33.
- [125] T. G. Lupeiko, S. S. Lopatin, Old and new problems in piezoelectric materials research and materials with high hydrostatic sensitivity, *Inorg. Mater+* 40 Suppl. 1 (2004) 19-32.
- [126] V. A. Aleshin, B. A. Popovknn, A. V. Novoselova, Physico-chemical analysis of inorganic systems, *Zhurn. Neorgan. Himii* 23 (1978) 3089-3094.
- [127] I. Cho, B. K. Min, S. W. Joo, Y. Sohn, One-dimensional single crystalline antimony sulfur iodide, SbSI, *Mater. Lett.* 86 (2012) 132-135.
- [128] Y. I. Nissim, A. Lietoila, R. B. Gold, J. F. Gibbons, Temperature distributions produced in semiconductors by a scanning elliptical or circular CW laser beam, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 274-279.
- [129] L. Yong-Feng, Laser-induced temperature rise in anisotropic substrates *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 4893-4900.
- [130] C Hu, T. N Baker, A semi-empirical model to predict the melt depth developed in overlapping laser tracks on a Ti–6Al–4V alloy, *J. Mater. Process. Tech.* 94 (1999) 116–122.
- [131] M. Lax, Temperature rise induced by a laser beam II. The nonlinear case, *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978) 786-788.
- [132] J. E. Moody, R. H. Hendel, Temperature profiles induced by a scanning CW laser beam, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 4364-4371.
- [133] A. Grabowski, “Oddziaływanie wiązki laserowej z kompozytami silumin – cząstki SiC”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- [134] J. Petzelt, Far infrared reflectivity of SbSI, *Phys. Status Solidi A* 36 (1969) 321-333.
- [135] F. Sugawara, T. Nakamura, Far-infrared reflectivity spectra of SbSI, *J. Phys. Soc. Jpn.* 28 (1970) 221-222
- [136] R. Blinc, M. Mali, A. Novak, Far infrared spectra of ferroelectric SbSI, *Solid State Commun.* 6 (1968) 327-330.
- [137] J. Petzelt, V. Dvorak, Changes of infrared and Raman spectra induced by structural phase transitions. II. Examples, *J. Phys. C Solid State* 9 (1976) 1587-1601.

-
- [138] A. Koutsoudakis, J. Louizis, A. Bartzokas, D. Siapkias, Far infrared reflectivity spectra of $A_vB_{vi}C_{vii}$ compounds, *Ferroelectrics* 12 (1976) 131-133.
- [139] A. Bartsokas, D. Siapkias, Anharmonic effects in the far infrared reflectivity spectra of the SbSI-SbSBr system, *Ferroelectrics* 25 (1980) 561-564.
- [140] V. Riede, Reflection Studies of SbSI in infrared spectral range, *Phys. Lett.* 29A (1969) 715-716.
- [141] V. M. Fridkin, A. I. Rodin, Anomalous photovoltaic effect in ferroelectric SbSI and cubic piezoelectric ZnS, *Phys. Status Solidi A* 61 (1980) 123-126.
- [142] H. G. Häfele, H. Wachernig, C. Irslinger, R. Grisar, R. Nitsche, Optical second-harmonic generation in SbSI, *Phys. Stat. Sol.* 42 (1970) 531-541.
- [143] J. I. Pankove, „Zjawiska optyczne w półprzewodnikach”, WNT, Warszawa 1974.
- [144] Praca zbiorowa, “Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej”, WNT, Warszawa 1980.
- [145] V. M. Glazov, Temperature dependence of antimony chalcogenides density in solid and liquid states, *Zh. Neorgan. Mater.* 5 (1969) 1181-1183.
- [146] P.P. Shtets, Preparation, structure and photoelectric properties of Sb-S type glasses, *Izvestiya Akademii Nauk Sssr, Neorganicheskie Materialy* 25 (1989) 933-937.
- [147] V. V. Khiminets, D. V. Chepur, I. D. Turyanitsa, Vitrification and volt-ampere characteristics of glasses of the systems As(Bi)-Sb-S-I, *Izvestiya Akademii Nauk Sssr Neorganicheskie Materialy* 11 (1975) 1315-1317.
- [148] J. F. Kopinets, D. V. Chepur, I. M. Migolinet, I. D. Turyanitsa, Chalcogenide glasses and perspectives of their applications in optoelectronics and microelectronics, *Poluprovodnikovaya Tekhnika i Mikroelektronika* 18 (1974) 11-22.
- [149] V. Havrankova, Y. Horak, darstellung und photoelektrische eigenschaften von antimony(III)-chalkogenid-jodinen, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 31 (1966) 1256-1262.
- [150] H. Neels, W. Schmitz, H. Hottmann, R. Rossner, W. Topp, On the crystallization process of SbSI with special reference to the oscillation method, *Kristall und Technik* 6 (1971) 225-243.
- [151] I. Watanabe, S. Noguchi, T. Shimizu, Study on local structure in amorphous Sb-S films by Raman scattering, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 35-40.
- [152] I. D. Turyanitsa, L. K. Vodop'yanov, V. M. Rubish, L. Y. Kengerlinskii M. V. Dobosh, Raman spectra and dielectric properties of glasses of the Sb-S-I system, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* 44 (1986) 798-802.
- [153] V. P. Zakharov, V. S. Gerasimenko, “Structural features of semiconductors in the amorphous state”, *Izdatel'stvo Naukova Dumka, Kiev* 1976.
- [154] L. Chen, W. Zhu, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Preparation of rod-like Sb_2S_3 dendrites processed in conventional hydrothermal, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1258–1261.

-
- [155] B. H. Juárez, S. Rubio, J. Sánchez-Dehesa, C. López, Antimony Trisulfide Inverted Opals: Growth, Characterization, and Photonic Properties, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1486-1490.
- [156] A. V. Gomonnai, I. M. Voynarovych, A. M. Solomon, Y. M. Azhniuk, A. A. Kikineshi, V. P. Pinzenik, M. Kis-Varga, L. Daroczy, V. V. Lopushansky, X-ray diffraction and Raman scattering in SbSI nanocrystals, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1767–1772.
- [157] M. Nowak, P. Szperlich, A. Kidawa, M. Kępińska, P. Gorczycki, B. Kauch, Optical and photoelectrical properties of SbSI, *SPIE Proc.* 5136, (2002), 172-177.
- [158] M. Nowak – Program komputerowy Absorption.exe, Politechnika Śląska, Katowice 2003.
- [159] P. Szperlich, Praca dyplomowa, Badanie własności optycznych SbSI Gliwice 2002.
- [160] M. P. Lisitsa, I. D. Turyanitsa, I. V. Fekeshgazi, Non-linear light absorption spectroscopy in Sb-S-I crystals and glasses, *Phys. Status Solidi B*, 146 (1988) 723-726.
- [161] M. P. Lisitsa, I. D. Turyanitsa, I. V. Fekeshgazi Non-linear light absorption in Sb-S-I glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 97-98 (1987) 1159-1162.
- [162] F. I. Ezema, A. B. C. Ekwealor, P. U. Asogwa, P. E. Ugwuoke, C. Chigbo, R. U. Osuji, Optical properties and structural characterizations of Sb₂S₃ thin films deposited by chemical bath deposition technique, *Turk. J. Phys.* 31 (2007) 205 – 210.
- [163] A. M. Salem, M. S. Selim, Structure and optical properties of chemically deposited Sb₂S₃ thin films, *Phys. D Appl. Phys.* 34 (2001) 12–17.
- [164] E. S. Yousef, A. El-Adawy, N. E. Koshkany, E. R. Shaban, Optical and acoustic properties of TeO₂/WO₃ glasses with small amount of additive ZrO₂, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1649-1655.
- [165] A. Abdel-All, A. Elshafie, M. M. Elhawary, DC electric-field effect in bulk and thin-film Ge₅As₃₈Te₅₇ chalcogenide glass, *Vacuum* 59 (2000) 845–853.
- [166] S. M. Sze, K. N. Kwok, “Physics of semiconductor devices, 3rd edition”, Wiley, New Jersey 2007.
- [167] J. Frenkel, On the theory of electric breakdown of dielectrics and electronic semiconductors, *Tech. Phys. USSR* 5 (1938) 685-685.
- [168] J. Frenkel, On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors, *Phys. Rev.* 54 (1938) 647–648.
- [169] I. Ikemoto, X-ray photoelectron spectroscopic studies of SbSI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 2519-2520.
- [170] M. Nowak, E. Talik, P. Szperlich, D. Stróż, XPS analysis of sonochemically prepared SbSI ethanogel, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7689–7694.
- [171] K. Nako, M. Balkanski, Electronic band structures of SbSI in the para- and ferroelectric phases, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5759-5780.
- [172] V. M. Rubish, AC conductivity and dielectric properties of chalcogenide glasses, *Journal of Physical Studies* 6 (2002) 188-192.

-
- [173] V. M. Rubish, I. D. Turyanitsa, P. P. Shtets, Conductivity mechanism in glasses of the Sb-S-I system, *Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal* 29 (1984) 1532-1535.
- [174] I. D. Turyanitsa, B. M. Koperles, Vitrification region in the system Sb-S-I, *Izvestiya Akademii Nauk Sssr, Neorganicheskie Materialy* 9 (1973) 851-852.
- [175] J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, X-ray photoelectron spectroscopy of Sb_2S_3 crystals, *Phase Transit.* 75 (2002) 323-337.
- [176] Y. Watanabe, Electrical transport through $Pb(Zr,Ti)O_3$ p-n and p-p heterostructures modulated by bound charges at a ferroelectric surface: Ferroelectric p-n diode", *Phys. Rev. B* 59 (1999) 11257-11266.
- [177] T. Gora, F. E. Williams, Theory of electronic states and transport in grade mixed semiconductors, *Phys. Rev.* 177 (1969) 1179-1182.
- [178] L. J. van Ruyven, F. E. Williams, Electronic transport in graded band gap semiconductors, *Am. J. Phys.* 35 (1967) 705-709.
- [179] H. Yang, H. M. Luo, H. Wang, I. O. Usov, N. A. Suvorova, M. Jain, D. M. Feldmann, P. C. Dowden, R. F. DePaula, Q. X. Jia, Rectifying current-voltage characteristics of $BiFeO_3/Nb$ -doped $SrTiO_3$ heterojunction, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 102113 1-3.
- [180] K. E. Avdjian, I-V and C-V characteristics of nGaAs-nInSb heterojunctions obtained by pulsed laser deposition technique, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 692 (2002) 491-494.
- [181] T. Dam, L. Stourac, Current-voltage characteristics of amorphous As_2Te_3 monocrystalline GaAs heterojunctions, *Czech. J. Phys. B* 27 (1977) 1409-1412.
- [182] M. Nowak – Program komputerowy PC_base.exe, Politechnika Śląska, Katowice 2003.
- [183] S. Sikorski, J. Świdorski, "Fotolektryczne kryteria oceny materiałów półprzewodnikowych", PWN, Warszawa 1968.
- [184] W. Rosiński, "Zasady działania tranzystorów", WNT, Warszawa 1977.
- [185] B. Toroń, M. Nowak, A. Grabowski, M. Kępińska, Electrical properties of SbSI/ Sb_2S_3 single and double heterostructures, *Acta Phys. Pol. A* 124 (2013) 830-832.
- [186] A. A. Grekov, S. P. Danilova, P. L. Zaks, V. V. Kulieva, L. A. Rubanov, L. N. Syrkin, N. P. Chekhunova, A. M. Elgard, *Akusticheskii Zhurnal* 19 (1973) 622-623.
- [187] Y. S. Nakonechnyi, I. D. Turyanitsa, Dielectric properties of SbSI under the action of uniaxial mechanical stresses, *Fizika Tverdogo Tela*, 16 (1974) 2365-2368.
- [188] G. K. Arakelyan, V. A. Lyakhovitskaya, V. D. Spitsina, V. M. Fremd, Use of materials based on antimony sulfoiodide in piezoelectric seismometers, *Seismicheskie Pribory: Instrumental'Naye Sredstva Seismicheskikh Nablyudenii* 13 (1980) 63-67.
- [189] M. Nowak, P. Mroczek, P. Duka, A. Kidawa, P. Szperlich, A. Grabowski, J. Szala, G. Moskal, Using of textured polycrystalline SbSI in actuators, *Sensor. Actuat. A-Phys.* 150 (2009) 251–256.

-
- [190] K. Hamano, T. Nakamura, Y. Ishibashi, T. Ooyane, Piezoelectric property of SbSI single crystal, *J. Phys. Soc. Jpn* 20 (1965) 1886-1887.
- [191] J. F. Shackelford, W. Alexander, "Material science and engineering handbook", CRC Press, Boca Raton 2001.
- [192] L. M. Belyaev, V. A. Lyachovitskaya, G. B. Netesov, W. M. Mohosoev, S. M. Aleikina, Synthesis and crystallization of antimony sulfoiodide, *Izvestiya Akademii Nauk Sssr, Neorganicheskie Materialy* 1 (1965) 2178-2181.
- [193] I. O. Güth, S. R. Lukic, The influence of iron on the optical energy gap in glasses of Sb-S-I type, *J. Optoelectron. Adv. M.* 3 (2001) 903-908.
- [194] M. Nowak, B. Toroń, Sposób otrzymywania heterozłączy wytwarzanych w kryształach półprzewodnikowych składających się z atomów należących do grupy V, VI oraz VII układu okresowego oraz wytworzone heterozłącza, Zgłoszenie patentowe P.405549 (2013).
- [195] B. Toroń, M. Nowak, A. Grabowski, M. Kępińska, J. Szala, T. Rzychoń, Optical properties of SbSI heterostructures, *Proc. of SPIE* 8497 (2012) 84971K1-8.
- [196] B. Toroń, M. Nowak, M. Kępińska, A. Grabowski, J. Szala, P. Szperlich, I. Malka, T. Rzychoń, A new heterostructures fabrication technique and properties of produced SbSI/Sb₂S₃ heterostructures, *Opt. Laser Eng.* 55 (2014) 232-236.
- [197] P. Szperlich, B. Toroń, M. Nowak, M. Jesionek, M. Kępińska, W. Bogdanowicz, Growth of large SbSI crystals, *Material Science Poland* – w druku.
- [198] B. Toroń, M. Nowak, A. Grabowski, M. Kępińska, "Optoelectronic properties of SbSI/Sb₂S₃ heterostructures" - konferencja "Opto Meeting for Young Researchers & 7th International SPIE Students Chapter Meeting Gliwice 2012"; Gliwice, Polska 17-20 Maj 2012 r.
- [199] B. Toroń, M. Nowak, A. Grabowski, M. Kępińska, J. Szala, T. Rzychoń, "Optical properties of SbSI heterostructures" - konferencja "Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications VI - SPIE Optical Engineering + Applications"; San Diego, USA, 12-16 Sierpień 2012 r.
- [200] B. Toroń, M. Nowak, A. Grabowski, M. Kępińska "Electrical properties of SbSI/Sb₂S₃ single and double heterostructures" – konferencja "42nd Jaszowiec International School and Conference on the Physics of Semiconductors"; Wisła, Polska 22-25 Czerwiec 2013 r.
- [201] B. Toroń, M. Nowak, M. Kępińska, A. Grabowski, "Laser fabrication of heterostructures based on SbSI and their basic properties" - konferencja "Opto Meeting for Young Researchers & 8th International SPIE Students Chapter Meeting"; Toruń, Polska, 3-6 Lipiec 2013 r.
- [202] B. Toroń, M. Nowak, M. Kępińska, A. Grabowski, "Properties of SbSI/Sb₂S₃ heterostructures fabricated by CO₂ laser irradiation" - konferencja "IONS-14"; Toruń, Polska, 3-6 Lipiec 2013 r.
- [203] P. Szperlich, B. Toroń, M. Nowak, M. Jesionek, M. Kępińska, W. Bogdanowicz, "Growth of large SbSI crystals" - konferencja „XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials”; Częstochowa, Polska 12-15 Czerwiec 2013 r.