

УДК 621.315.592:539.143.43

Досліджено вплив температури відпалу на спектри ЯКР шаруватих напівпровідникових сполук GaSe і InSe у складі гетерофотодіодів, виготовлених за методом «прямого оптичного контакту». Міра дефектності кристалів оцінювалася за якістю мультиплетних спектрів ЯКР ізотопів ^{69}Ga і ^{115}In , що відображають упорядкованість в системі політипів

Ключові слова: шаруваті напівпровідники, політипи, спектри ЯКР, структурні дефекти, відпал кристалів, гетерофотодіоди

Исследовано влияние температуры отжига на спектры ЯКР слоистых полупроводниковых соединений GaSe и InSe в составе гетерофотодиодов, изготовленных по методу «прямого оптического контакта». Степень дефектности кристаллов оценивалась по качеству мультиплетных спектров ЯКР изотопов ^{69}Ga и ^{115}In , отображающих, по сути, упорядочение в системе политипов

Ключевые слова: слоистые полупроводники, политипы, спектры ЯКР, структурные дефекты, отжиг кристаллов, гетерофотодиоды

The influence of temperature annealing on spectres NQR of layered semi-conductor connections GaSe and InSe as a part of the heterophotodiodes made on a method «direct optical contact» was investigated. The degree of crystal's deficiency was estimated on quality multiplicities spectres NQR of isotopes ^{69}Ga and ^{115}In , displaying, as a matter of fact, the ordering in system polytypes

Keywords: layered crystals, polytypes, NQR spectres, structural defects, annealing crystals, heterophotodiodes

ВЛИЯНИЕ НИЗКО-ТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА СПЕКТРЫ ЯКР И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОФОТОДИОДОВ НА ОСНОВЕ GASE-INSE

Г.И. Ластивка

Ассистент*

Контактный тел.: (03722) 4-55-29

E-mail: lasgal@ukr.net

О.Н. Сидор

Кандидат физико-математических наук, профессор, научный сотрудник**

З.Д. Ковалюк

Доктор физико-математических наук, профессор, руководитель**

**Черновицкое отделение Института проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины ул. И. Вильде, 5, г. Черновцы, Украина, 58001

Контактный тел.: (0372) 52-51-55

E-mail: chimps@ukrpost.ua

А.Г. Хандожко

Доктор физико-математических наук, профессор*

Контактный тел.: (03722) 4-24-36

E-mail: khand@ukrpack.net

*Кафедра радиотехники и информационной безопасности

Черновицкий национальный университет им.

Ю. Федьковича

ул. Коцюбинского, 2, г. Черновцы, Украина, 58012

1. Введение

Слоистые полупроводники группы A^3B^6 , в частности GaSe и InSe, являются перспективными материалами для фотопреобразователей видимого диапазона ввиду их высокой радиационной устойчивости [1-3]. Атомная «гладкость» сколотой поверхности позволяет относительно просто формировать

гетероструктуры прямым оптическим контактом исходных материалов. Анизотипный гетеропереход, составленный из p-GaSe и n-InSe, стал, фактически, первой и наиболее исследованной структурой, изготовленной по данной технологии [4,5]. Основной вывод из проведенных исследований заключается в том, что на основе InSe и GaSe можно реализовать качественные структуры даже при несогласованных

параметрах кристаллической решетки. Одним из недостатков названных гетеропереходов является значительная величина последовательного омического сопротивления, обусловленного протеканием тока перпендикулярно атомным слоям. К сожалению, обычное легирование примесями исходных материалов не приводит к ощутимому снижению межслоевого сопротивления. Естественно нужно ожидать, что снижение последовательного сопротивления фото диода, будет положительно влиять на вольт-амперную характеристику (ВАХ) и фотоэлектрические характеристики прибора. Считается, что эффективность гетероперехода определяется, прежде всего, качеством электрического контакта двух разнородных полупроводниковых материалов. Прежде всего, на границе раздела необходимо свести к минимуму количество структурных дефектов и локальных поверхностных состояний. Очевидно, что на характеристики сформированного барьера будет оказывать значительное влияние свойства объемного материала, прилегающего к границе гетероперехода. Известно, что слоистые кристаллы GaSe и, особенно, InSe обладают большим количеством структурных дефектов, в том числе, дефектами упаковки и наличием плоских дислокаций [6,7]. Подбор режимов термообработки либо исходных полупроводников, либо самих гетероструктур должны способствовать улучшению фотоэлектрических параметров за счет снижения дефектности объемных материалов.

В настоящей работе изложены результаты исследования влияния низкотемпературного отжига (до 250°C) на спектры ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и характеристики гетерофото диодов p-GaSe-n-InSe. Качество монокристаллических образцов GaSe и InSe, использующихся при изготовлении гетеропереходов, после термообработки оценивалось по мультиплетным спектрам ЯКР. Тонкая структура резонансных сигналов представляет собой, в сущности, упорядоченную структуру политипных модификаций в кристаллической решетке исследованных образцов.

2. Эксперимент

Монокристаллы InSe и GaSe были выращены вертикальным методом Бриджмена. Специально нелегированный InSe обладал электронной проводимостью с концентрацией нескомпенсированных доноров $10^{14} + 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и подвижностью вдоль слоев $\sim 10^3 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 300 К. Удельное сопротивление нелегированного GaSe (ϵ -политип) составило величину $\sim 10^3 + 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и концентрацию дырок $p \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Качество образцов контролировалось по спектрам ЯКР изотопов ^{69}Ga и ^{115}In . Для записи резонансных линий использовалась стационарная методика наблюдения с медленным прохождением условий резонанса в частотном диапазоне $19 + 22 \text{ МГц}$. Для повышения чувствительности метода применялась зееман-модуляция ЯКР с амплитудой импульсного магнитного поля $\pm 10 \text{ Гс}$. Наблюдение резонансных сигналов осуществлялось с помощью регенеративного спин-детектора – автodiна с последующей синхронной демодуляцией [8]. Чувствительность радиоспектрометра оказалась достаточной для наблюдения резонансных сигналов,

а также идентификации политипных модификаций в пластинках InSe и GaSe, составляющих, собственно, гетероструктуру.

Гетерофото диоды p-GaSe-n-InSe изготавливались “посадкой на оптический контакт” тонких ($\sim 30 + 60 \text{ мкм}$) пластинок селенида галлия на толстые ($\sim 100 + 200 \text{ мкм}$) подложки селенида индия. Все операции были проведены исключительно на свежих сколах. Плоскопараллельные пластинки указанных соединений прижимались одна к другой на протяжении нескольких секунд, после чего оптический контакт обладал достаточной механической прочностью, необходимой для последующей работы с ним. Контакты изготавливались путем сплавления чистого индия. Площадь структур составляла $\sim 0,25 \text{ см}^2$. Последовательная термическая обработка осуществлялась в вакууме на протяжении 4 часов при температурах 150, 200 и 250°C.

Измерения ВАХ и частотной зависимости импеданса осуществлялось при комнатной температуре с помощью амплитудно-частотного анализатора Solartron FRA 1255 совмещенного с аналого-цифровым преобразователем Solartron EI 1286 и компьютерным интерфейсом. Скорость изменения напряжения во время измерений квазистационарных ВАХ составляла $\sim 50 \text{ мВ/с}$. Исследования темнового поперечного импеданса осуществлялись в диапазоне частот $10^{-1} + 10^6 \text{ Гц}$. Измерение спектров фотоотклика проводилось при помощи монохроматора МДР-23 с разрешающей способностью 2,6 нм/мм. Спектральное распределение относительной квантовой эффективности фотопреобразования определялось отношением фототока к числу падающих фотонов.

3. Результаты исследований

3.1. Спектры ЯКР в исходных материалах гетерофото диодов

Метод ЯКР базируется на поглощении энергии радиочастотного поля за счет изменения ориентации квадрупольных моментов ядер в неоднородном кристаллическом поле. Уровни квадрупольной энергии возникают при взаимодействии квадрупольных моментов с градиентом электрического поля с осевой симметрией в направлении z в месте расположения резонирующего ядра.

Для изотопов Ga со спином $I=3/2$ частота резонансных переходов определяется выражением [8]:

$$\nu = \frac{eQq_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где eQ – квадрупольный момент ядра, q_{zz} – градиент электрического поля в месте расположения ядра и η – параметр асимметрии, указывающий степень отклонения q_{zz} от аксиального распределения и определяется выражением:

$$\eta = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right|, \quad (2)$$

где направление осей выбрано таким образом, что $q_{xx} < q_{yy} < q_{zz}$ и $0 < \eta < 1$.

Учитывая аксиально-симметричное расположение пар атомов Ga-Ga в слоистом кристалле GaSe для квадрупольного перехода $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ следует принять, что $\eta = 0$. В этом случае для бездефектного кристалла

и при отсутствии неэквивалентных позиций резонирующих ядер должна наблюдаться одна резонансная линия.

Однако, уже в первых работах по ЯКР в соединениях GaS, GaSe, InSe наблюдались сложные спектры [9]. Последние объяснялись наличием политипов и дефектов упаковки атомных слоев в направлении оптической оси с. При этом, наблюдавшийся спектр, состоящий из двух дублетов ЯКР в GaSe, был идентифицирован как присутствие двух политипов ϵ и γ с приблизительно равным содержанием.

В исходных образцах GaSe для гетерофотодиода мы также наблюдали два идентичных спектра, форма которых зависит от температуры и длительности отжига кристаллов. На рис. 3.1 представлена эволюция спектра ЯКР ^{69}Ga в GaSe зарегистрированная в процессе термообработки образцов. Спектр «а» записан в неотожженном кристалле GaSe, полученном сразу после выращивания слитка методом Бриджмена. График «б» отображает спектр ЯКР в том же образце, но после отжига в вакууме при $T = 400^\circ\text{C}$ на протяжении 4 часов. Наконец, график «в» получен после отжига того же образца при $T=150^\circ\text{C}$ в течение 75 часов.

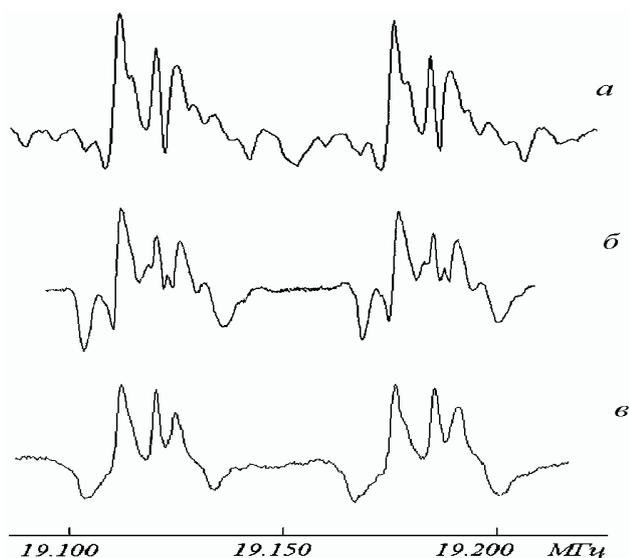


Рис. 3.1. Изменение формы спектра ЯКР ^{69}Ga в GaSe в процессе термообработки. Приводятся вторые производные линий поглощения. По ординате у отложено интенсивность спектров в относительных единицах. Температура записи спектра 293К

Из приведенных записей видно, что с отжигом кристалла форма линий становится более четкой и уменьшается число компонент в спектре ЯКР. Очевидно, что сложный спектр «а» отражает сильное разупорядочение в системе политипов и наличие множества дефектов упаковки в только что выращенном кристалле GaSe. Для сравнения приводим спектр ЯКР, записанный в образце, который хранился длительное время (≈ 10 лет) при комнатной температуре. В результате такого самоотжига получен четкий спектр из двух дублетов (рис. 3.2), которые согласно работе [9,10], следует приписать политипам ϵ - и γ -модификаций.

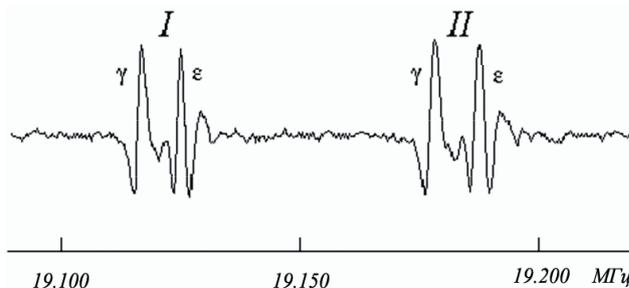


Рис. 3.2. Форма спектра ЯКР в монокристаллическом образце GaSe после длительного хранения при комнатной температуре. Положение резонансных линий отвечает политипам ϵ и γ согласно работе [9]. Группы линий I и II соответствуют двум неэквивалентным позициям атомов Ga. $T=293\text{K}$

Для изотопов ^{115}In со спином $I=9/2$ в InSe реализуется четыре резонансных перехода, для которых в случае аксиальной симметрии выполняется соотношение частот $\nu_1:\nu_2:\nu_3:\nu_4$ [8].

Исследование спектров ЯКР в InSe проведено для резонансного перехода $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, соответствующее частоте $\nu_2 \approx 20,6$ МГц. В действительности, в InSe наблюдаются сложные мультиплетные спектры ЯКР, линии которых разбросаны в частотном диапазоне $20,4 \div 20,8$ МГц.

Форма резонансных спектров подобно случаю в GaSe, зависит от условий термообработки образцов после выращивания кристаллов расплавным методом.

На рис. 3.3 приведена динамика спектров ЯКР в зависимости от температуры отжига образцов InSe, предназначенных для изготовления гетерофотодиода на основе p-GaSe–n-InSe.

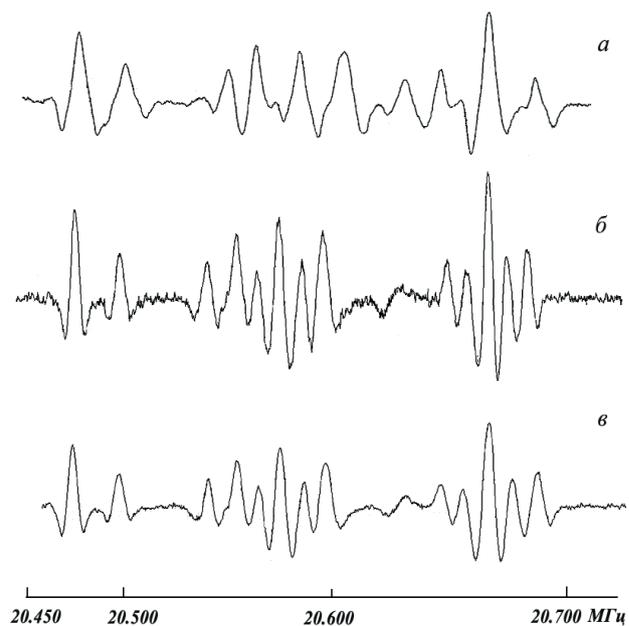


Рис. 3.3. Зависимость формы спектров ЯКР ^{115}In в InSe от температуры и длительности отжига в вакууме: а – 550°C , 4 часа; б – 100°C , 7 суток; в – последовательный отжиг по схеме – 400°C , 7 часов; 300°C , 1 час; 200°C , 1 час; 100°C , 1 час

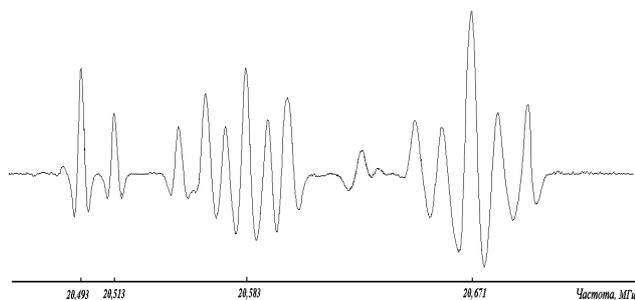


Рис. 3.4. Спектр ЯКР ^{115}In в монокристаллическом образце InSe после длительного хранения при комнатной температуре (≈ 5 лет)

Как видим, первоначальный спектр ЯКР является более неупорядоченный и отражает ситуацию в кристаллической решетке, скорее связанную с дефектами упаковки в системе политипов. Это проявляется в уширении линий и их хаотическом расположении (график «а»). Эксперимент показал, что наилучшие результаты получаются при пониженных температурах отжига (графики «б» и «в»). В этом случае качество спектров приближается к спектрам ЯКР в образцах, выдержанных длительное время при низкой (комнатной) температуре ($18\pm 22^\circ\text{C}$). В таких образцах наблюдается четкие мультиплетные группы линий, обусловленные упорядочением в системе политипов. Особо отметим, повторный отжиг слоистых кристаллов при повышенных температурах приводит к ухудшению спектральной формы ЯКР. На этом основании можно сделать вывод, именно низкотемпературный отжиг в слоистом кристалле снижает до минимума уровень различных дефектов, в том числе и структурных. Об этом свидетельствуют характеристики резонансных спектров ЯКР ^{69}Ga и ^{115}In (ширина и форма линий, мультиплетность), весьма чувствительных к распределению электрического поля в кристаллической решетке [11].

3.2. Фотоэлектрические свойства

На рис. 3.5 приведены темновые ВАХ гетерофотодиода p-GaSe-n-InSe в прямом и обратном направлениях в зависимости от температуры отжига.

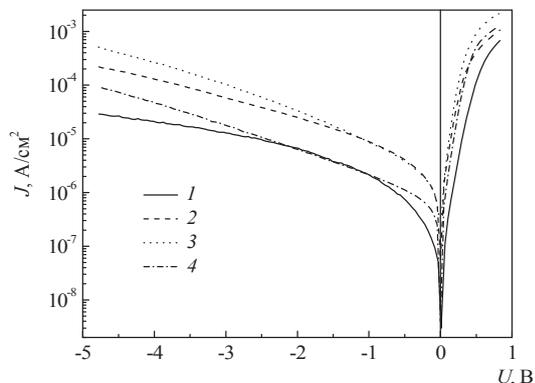


Рис. 3.5. Темновые ВАХ гетерофотодиода p-GaSe-n-InSe в прямом и обратном направлениях при различных температурах отжига $T, ^\circ\text{C}$: 1 – исходный образец, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250

Прямые ветки ВАХ отвечают подключению положительного полюса внешнего источника тока к электроду со стороны селенида галлия. Исследованные гетеропереходы обладали четко выраженными диодными характеристиками, о чем также свидетельствуют величины коэффициента выпрямления $K_{\text{вып}}$ (табл. 1). Сдвиг прямых веток ВАХ влево и рост крутизны с отжигом может свидетельствовать об уменьшении удельного сопротивления контактирующих полупроводников.

Таблица 1

Изменение электрических параметров структуры p-GaSe-n-InSe в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	$K_{\text{вып}}$ (при 0,6 В)	n	$J_{\text{нас}}$, A/cm^2	$R_{\text{п}}$, Ом	$R_{\text{ш}}$, Ом
без отжига	270	2,4	$6,4 \cdot 10^{-8}$	380	$1,1 \cdot 10^6$
150	120	2,1	$6,8 \cdot 10^{-7}$	300	$6,0 \cdot 10^4$
200	290	1,6	$5,2 \cdot 10^{-7}$	220	$3,6 \cdot 10^4$
250	580	1,9	$2,4 \cdot 10^{-7}$	520	$1,4 \cdot 10^5$

здесь n – диодный коэффициент; $J_{\text{нас}}$ – ток насыщения в прямом включении; $R_{\text{п}}$ и $R_{\text{ш}}$ – последовательное и шунтирующее сопротивления структуры.

Из приведенных характеристик гетерофотодиода видно, что изменения $R_{\text{п}}$ и $R_{\text{ш}}$ в результате отжига исходных образцов являются наиболее существенными. Одной из причин такого поведения сопротивления может быть уменьшение концентрации дефектов и их упорядочение в объеме InSe и GaSe , а также в прилегающих областях к границе перехода. Для более детального изучения процессов, которые происходят при отжиге в кристаллах была исследована частотная зависимость импеданса $Z^* = Z' - jZ''$, где Z' и Z'' действительная и мнимая части соответственно. С этой целью для образцов InSe и GaSe были построены диаграммы Найквиста, вид которых (рис. 3.6, а, б) отвечает эквивалентной схеме с параллельным соединением R и C (сопротивления и емкости соответственно). В диапазоне частот $10^{-1} \div 10^4$ Гц зависимость $Z^*(\omega)$ соответствует значениям объемного сопротивления, а в диапазоне $10^5 \div 10^6$ Гц приближается к значению импеданса геометрической емкости образцов [12]. Отжиг слоистых кристаллов в зависимости от температуры процесса привел к существенному уменьшению сопротивления вдоль оси z .

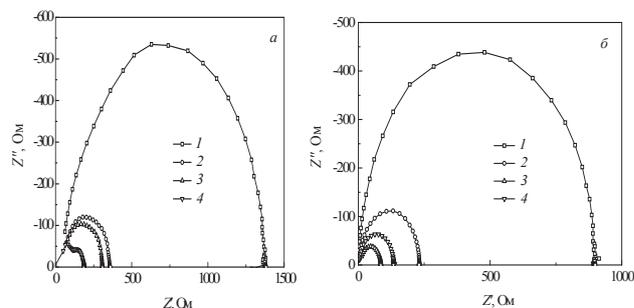


Рис. 3.6. Диаграммы Найквиста для монокристаллов InSe (а) и GaSe (б) измеренные вдоль кристаллографической оси с при разных температурах отжига $T, ^\circ\text{C}$: 1 – исходный образец, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250

Таким образом, для InSe изменение Z_0'/Z'' составило почти 7 раз при $T = 250^\circ\text{C}$. Для данной температуры импедансный спектр $Z''=f(Z')$ уже является суперпозицией двух релаксационных процессов, которые имеют место в селениде индия (рис. 3.6, а, кривая 4) и характеризуются разными временами релаксации $\tau=RC$. Для GaSe максимальное изменение активного сопротивления (на порядок) наблюдалось при $T=200^\circ\text{C}$ (рис. 3.7).

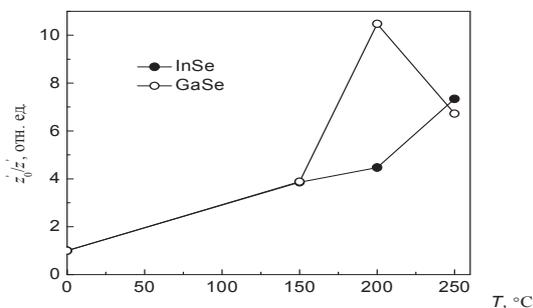


Рис. 3.7. Относительное изменение сопротивления вдоль кристаллографической оси с монокристаллов InSe и GaSe в зависимости от температуры отжига

Для выяснения механизма влияния температуры отжига на фотоэлектрические характеристики исследовалась спектральная зависимость квантовой эффективности фототока гетерофотодиода.

Спектральные зависимости фотоотклика p-GaSe–n-InSe имеют вид полосы, ограниченной с двух сторон, что является характерным для спектров гетеропереходов (рис. 3.8). Длинноволновой край определялся поглощением света в InSe ($E_g=1,24$ эВ), а коротковолновой – в GaSe ($E_g=2,0$ эВ). Последний в данном случае играет роль “широкозонного окна”. Малая толщина селенида галлия в сравнении с небольшим коэффициентом поглощения при $h\nu < 2,0$ эВ делает его практически прозрачным в этой области энергий.

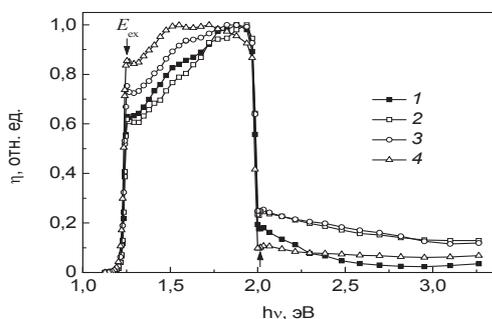


Рис. 3.8. Спектральная зависимость квантовой эффективности фототока гетерофотодиода p-GaSe–n-InSe при различных температурах отжига T, °C: 1 – 0, 2 – 150, 3 – 200, 4 – 250

В первом приближении форма спектров фотоотклика определяется соотношением n_0/p_0 , а именно концентрацией свободных электронов и дырок в базовых материалах. Видно, что с отжигом происходит перераспределение амплитуд низко- и высокоэнергетического краев в пользу первого за счет ослабления неравенства $n_0 > p_0$ [13]. Этот результат не является неожиданностью, поскольку подтверждается характером изменения сопротивления базовых материалов с отжигом (рис. 3.7).

Длинноволновая граница спектров фотоотклика характеризуется высоким значением крутизны спектральной характеристики $S = \Delta(\ln \eta') / \Delta h\nu$, где η' представляет собой квантовую эффективность гетерофотодиода [14]. Из проведенных измерений видно, что крутизна преобразования S только улучшается с отжигом и ее максимум составляет 60 эВ^{-1} (табл. 2). Для всех образцов InSe при $h\nu = 1,25$ эВ наблюдается незначительный экситонный максимум, который связывается с упорядочением структурных дефектов в кристаллах [15].

С коротковолновой стороны резкое возрастание величины фототока при $h\nu < 2,0$ эВ связано с экситонным поглощением света в GaSe. Следует отметить, что в гетерофотодиode p-GaSe–n-InSe была зафиксирована тонкая структура спектра: при энергии фотонов, которая отвечает поглощению экситона в GaSe, появляется минимум (показано стрелкой на рис. 3.8).

Никотемпературный отжиг приводит к увеличению квантовой эффективности фототока в области энергий фотонов $h\nu > 2,0$ эВ, что, фактически, означает расширение области спектральной чувствительности $\Delta\lambda$ в коротковолновую часть спектра (табл. 2). Хотя, при максимальной температуре отжига $\Delta\lambda$ становится наименьшей.

Таблица 2

Изменение фотоэлектрических параметров структуры p-GaSe–n-InSe в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, °C	Фотоэлектрические параметры							
	$U_{\text{ххх}}$, В	$J_{\text{кз}}$, мА/см ²	S_{Γ} ($\lambda=0,98$ мкм), мА/Вт	S_U ($\lambda=0,98$ мкм), В/Вт	$\delta_{1/2}$, эВ	$\lambda_{\text{макс}}$, мкм	$\Delta\lambda$, мкм	S, эВ ⁻¹
без отжига	630	5,2	130	$7,8 \cdot 10^3$	0,744	1,88	0,55–1,01	45
150	610	7,1	140	$6,6 \cdot 10^3$	0,746	1,94	0,38–1,01	50
200	500	7,4	155	$5,1 \cdot 10^3$	0,751	1,82	0,38–1,01	60
250	490	6,4	180	$5,0 \cdot 10^3$	0,746	1,72	0,62–1,02	60

здесь: $\lambda_{\text{макс}}$ – длина волны максимума спектральной чувствительности; $\Delta\lambda$ – область спектральной чувствительности; $\delta_{1/2}$ – ширина спектральной характеристики на ее полувысоте.

4. Обсуждение результатов

Отсутствие публикаций об отжиге селенидов индия и галлия в исследованном нами температурном интервале не дает возможность провести детальное сравнение полученных результатов с литературными данными. Особенно, это касается спектров ЯКР в моноселенидах индия и галлия, исследованных в процессе отжига исходных материалов для гетерофотодиодов. Несмотря на то, что метод ЯКР дает информацию о состоянии локального кристаллического поля преимущественно в объеме образца, а не вблизи границы перехода, тем не менее, по данным спектра можно прогнозировать состояние дефектов и вблизи области гетероперехода. На последнее

указывает корреляция качества резонансных спектров ^{69}Ga , ^{115}In и позитивное изменение характеристик гетероструктуры в результате низкотемпературного отжига.

Влияние высокотемпературного отжига на спектры люминисценции в GaSe изучалось в работе Гнатенко Ю.П. и др. [16]. Было установлено, что наиболее интенсивные спектры наблюдаются после отжига при температурах $300 \div 600^\circ\text{C}$ (в течение 150 часов), что связывается кристаллическим совершенством образцов, за счет снижения числа собственных дефектов в сравнении с неотожженными.

Известно, что в отличие от GaSe, получение структурно совершенных монокристаллов InSe является достаточно проблематичной задачей, поэтому для получения более однородных кристаллов преимущественно их выращивают из нестехиометрического расплава. Особенностью слоистого соединения InSe является наличие большого числа структурных дефектов с малой энергией активации. В работе [17] были изучены экситонные спектры люминисценции в γ -InSe, содержащем дефекты упаковки. Авторами установлено, что дополнительные линии в спектре фотолюминисценции обязаны дефектам упаковки типа двойникования. Последние могут рассматриваться как области кристалла, содержащие смесь политипов γ - и ϵ -модификаций. Важным результатом данной работы является доказательство существенного влияния внутренних напряжений и деформаций в кристалле на экситонные спектры. Это приводит к заключению, что ЯКР, ввиду локальности метода, может быть более эффективным способом контроля напряжений в кристалле по сравнению с экситонной спектроскопией. Особо заметим, для реализации достаточного разрешения спектров в последнем случае необходимы низкие температуры, в то время как в спектрах ЯКР тонкое разрешение спектров для политипных соединений GaSe и InSe реализуется при комнатных температурах (рис. 3.1-3.4). Высокое разрешение в спектрах ЯКР достигается за счет относительно больших квадрупольных взаимодействий ядер с локальными полями в кристаллической решетке. Даже незначительное отклонение во взаимодействии становится различимым на частотной шкале в несколько сот килогерц при дипольной ширине линии порядка 1 кГц.

Явное разупорядочение линий наблюдается для неотожженного образца полученного после выращивания слитка из расплава. Форма спектров резко улучшается при низких температурах отжига, включая самоотжиг при комнатных температурах. Число компонент в спектре сокращается, уменьшается ширина линий, обнаруживаются закономерности в их расположении. Этим подтверждается факт, что повышение температуры отжига слоистого кристалла сопровождается термическим разупорядочением в системе политипов и появлением дополнительных дефектов. Однако отжиг при низких температурах или длительное хранение ранее отожженных образцов при комнатной температуре приводит установлению нового термодинамического равновесного состояния и, как правило, к упрощению политипной структуры [18]. Спектры ЯКР в образцах GaSe и InSe после длительного хранения при комнатной температуре показаны на рис. 3.2 и 3.4.

Надо полагать, что упорядочение политипной структуры и сокращение числа структурных дефектов в объеме исходных материалов для гетерофотодиода

не является единственной причиной улучшения его характеристик при низкотемпературном отжиге.

Например, С. Шигетоми и др. [19] изучали поведение электрических характеристик монокристаллов p-InSe для значительно высших температур отжига $350 \div 450^\circ\text{C}$. Время отжига составляло 3 часа и был отмечен рост концентрации носителей n с увеличением температуры отжига. Авторы работ [20,21] показали, что отжиг в вакууме (300°C) как нелегированных так и легированных кристаллов, приводит к возрастанию интенсивности полосы поглощения, обусловленной In_i центрами, которые действуют как мелкие доноры. Источниками же последних являются атомы сверхстехиометрического индия сосредоточенного в межслоевых плоскостях, откуда они диффундируют при нагревании [22]. В результате этого избыточный индий проявляет себя в объеме кристалла в качестве междуузельных атомов либо сосредотачиваются вблизи разного рода дефектов [23].

В другой работе [24], посвященной высокотемпературному отжигу ($600 \div 800^\circ\text{C}$ в течении одного часа) кристаллов GaSe, зафиксировано образование акцепторного уровня с энергией 0,45 эВ, которые авторы связывали с дислокациями либо дефектами упаковки. Более того, результаты рентгеновских исследований указывали на увеличение плотности атомов Se в межслоевом пространстве и возрастания вакансий халькогена с отжигом.

За счет особенности строения слоистых кристаллов, а именно анизотропии химической связи – молекулярной вдоль оси c и ковалентной в направлении перпендикулярном оси c , их можно рассматривать пространственно-неоднородными полупроводниками, которые состоят с низкоомной матрицы (области, где локализованы междуузельные атомы) с высокоомными включениями (вакансии металла и халькогена). Все это способствуют образованию на границе указанных областей потенциальных барьеров рекомбинационного и дрейфового характера, что в свою очередь приводит к уменьшению длины диффузии носителей заряда. В этом случае образец можно представить как систему с последовательно соединенных проводников с различным сопротивлением.

Таким образом, обосновываясь на этих результатах, можно предположить, что в результате низкотемпературного термического отжига в селениде индия происходит значительное увеличение концентрации донорных центров In_i , что способствует понижению удельного сопротивления полупроводника. Возрастание фототока прямо связано с уменьшением последовательного сопротивления гетероперехода, а именно непосредственно с изменением параметров контактирующих полупроводников (табл. 1), а улучшение основных параметров гетероструктур наблюдается при температурах отжига исходных материалов $150 \div 200^\circ\text{C}$.

Выводы

1. Впервые исследовано влияние отжига на спектры ЯКР ^{69}Ga и ^{115}In в слоистых монокристаллах GaSe и InSe и показано, что с понижением температуры отжига вплоть до комнатной качество образцов улучшается за счет уменьшения дефектности кристалла и упоря-

дочения в системе политипов. Отжиг образцов сопровождается уменьшением объемного сопротивления.

2. Изучено влияние низкотемпературного отжига на электрические и фотоэлектрические свойства анизотипного гетероконтакта р-GaSe-n-InSe, изготовленного методом посадки на оптический контакт. Определены температурные режимы термообработки при которых происходит улучшение основных параметров гетерофотодиода: $150 \pm 200^\circ\text{C}$.

3. Отжиг фотодиодов р-GaSe-n-InSe приводит к сдвигу прямых веток ВАХ влево и возрастанию крутизны, что свидетельствует об уменьшении удельного сопротивления контактирующих полупроводников. В результате исследований частотных зависимостей импеданса кристаллов селенидов индия и галлия, показано, что отжиг приводит к существенному уменьшению импеданса вдоль оси с.

4. Спектральные зависимости фотоотклика р-GaSe-n-InSe имеют вид полосы, ограниченной с двух сторон, что является характерным для спектров гетеропереходов. С отжигом происходит перераспределение амплитуд низко- и высокоэнергетических краев спектров фотоотклика в пользу первого. Этот результат подтверждается характером изменения сопротивления базовых материалов.

5. Для гетерофотодиода р-GaSe-n-InSe получены высокие значения фотоэлектрических параметров насыщения: $U_{\text{xx}} = 0,63 \text{ В}$ и $J_{\text{кз}} = 5,2 \text{ мА/см}^2$. С отжигом наблюдается позитивная тенденция по возрастанию тока короткого замыкания $J_{\text{кз}}$. Для температуры отжига 200°C рост $J_{\text{кз}}$ составил 42%. Напряжение холостого хода U_{xx} при этом снижалось на 21%. Увеличились монохроматическая ампер-ватная S_I и уменьшалась вольт-ватная чувствительности S_U .

Литература

- Segura A., Guesdon J.P., Besson J.M., Chevy A. Photocurrentivity and photovoltaic effect in indium selenide // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol.54, No.2. – P.876-888.
- Кязым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. Детекторы оптического излучения на основе слоистых кристаллов GaSe и InSe //ЖТФ. – 2007. – Т.77, №12. – С.80-82.
- Ковалюк З.Д., Политанская О.А., Литовченко П.Г., Ластовецкий В.Ф., Литовченко О.П., Дубовой В.К., Поливцев Л.А. Влияние нейтронного облучения на фотоэлектрические параметры структур р-n-InSe // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т.33, №18. – С.14-22.
- А.с. 631014 СССР, МКИЗ Н 01L 21/46. Способ изготовления р-n и гетеропереходов / Бакуменко В.Л., Чишко В.Ф. (СССР). – №2367947; Заявлено 02.06.1976; Опубл. 15.05.1982, Бюл. № 18.
- Бакуменко В.Л., Ковалюк З.Д., Курбатов Л.Н., Тагаев В.Г., Чишко В.Ф. Исследование гетеропереходов InSe-GaSe, приготовленных посадкой на оптический контакт. I. Электрические характеристики неосвещенных переходов // ФТП. – 1980. – Т.14, №6. – С.1115-1119.
- Blasi C., Manno D., Mongelli S. The stacking of polytypes in InSe crystals // Phys. stat. sol. (a). – 1985. – Vol.90, No.1. – K5-K6.
- Z.S. Basinski, D.B. Dove, and E. Mooser. Relationship between structures and dislocation in GaS and GaSe. Helv. Phys. Acta. 34 (1961) 373-378.
- Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах.-М.: Наука, 1973.-263 с.
- Bastow T.J., Cambell I.D., Whitfield H.J. A 69Ga, 115In NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe //Sol. St. Com. V. 39, 307–311 (1981).
- О.Г. Хандожко, Г.І. Ластівка, З.Д. Ковалюк. ЯМР і ЯКР в інтеркальованій сполуці GaSe:Li// Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. м. Одеса. Вип. 4. 2008р. С. 41-47.
- Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы.-М.: Высшая школа, 1989.- 288 с.
- А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетьяга, О.С. Литвин Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)-(слоистый полупроводник) Ni/p-GaSe Физика и техника полупроводников, 2010, том 44, вып. 2, 180-193.
- Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы: Пер. с англ. – М.: Советское радио, 1979. – 230 с.
- Зи С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х кн. Кн. 1. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
- V. Abay, H.S. Guder, H. Efeoglu, Y.K. Yogurtcu J. Phys. D: Appl. Phys., 1999, 32, No 22, P. 2942. V.Gurbulak. Solid State Communication. 1999, 109, P. 665.
- Мозоль П.Е., Скубенко Н.А., Скубенко П.А., Гнатенко Ю.П., Сальков Е.А., Ковалюк З.Д. Влияние лазерного облучения на низкотемпературные спектры фотопроводимости и фотолюминесценции селенида галлия // ФТП. – 1988. – Т.22, №9. – С.1595-1600.
- Ю. П. Гнатенко, Ю.І. Жирко Механізми температурного росту інтегральної інтенсивності екситонної смуги поглинання шаруватих кристалів InSe. УФЖ. –1999. Т.44, №1. – С.487-492.
- Бродин М.С., Блонский И.Б. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. Киев: Наукова думка, 256 (1986).
- S.SHIGETO MI, T.IKARI, Y.KOGA, and S.SHIGETO MI. Annealing Behavior of Electrical Properties of n-InSe Single Crystals // phys. stat. sol. (a) 86, K69-K71 (1984)
- Martinez-Pastor J., Segura A., Julien C., Chevy A. Investigation of shallow donor impurities in indium selenide by means of far infrared spectroscopy // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol.46, No.8. – P.4607-4616.
- Martinez-Pastor J., Segura A., Chevy A. High temperature behavior of impurities and dimensionality of the charge transport in not purposely doped and tin doped indium selenide // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol.74, No.5. – P.3231-3237.
- Houdy P, Maurice J.L., Besson J.M., Lava J.Y., Chevy A., Gorochov. Two-dimensional defects in InSe // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol.61, No.12. – P.5267-5271.
- Kuroda N., Nishina Y. Interrelationship between bond ionicity and lattice instability of III-VI layer compounds // J. Phys. Soc. Jap. - 1981. - 50, № 9. - P. 2969-2977.
- S. Shigetomi, T. Ikari, and N. Nishimura Annealing Behavior of Layered Semiconductor p-GaSe Single Crystal phys. stat. sol. (a) 185, No. 2, 341 -348 (2001).