Влияние температурного отжига на качество слоистых монокристаллов InSe и характеристики гетеропереходов n-InSe-p-InSe

© В.А. Хандожко⁺, З.Р. Кудринский ^{¶*}, З.Д. Ковалюк^{*}

(Получена 21 марта 2013 г. Принята к печати 20 августа 2013 г.)

Исследовано влияние низкотемпературного отжига исходных монокристаллов InSe n- и p-типа проводимости на фотоэлектрические свойства гетеропереходов n-InSe-p-InSe. Найдено, что максимальное улучшение фотоэлектрических параметров гетеропереходов n-InSe-p-InSe наблюдается при температурах отжига $150-200^{\circ}$ С. Повышение качества монокристаллических образцов после отжига подтверждается мультиплетностью спектров ядерного квадрупольного резонанса, которые отражают упорядочение в системе политипов слоистой структуры InSe. Для отожженных материалов структура n-InSe-p-InSe характеризовалась увеличением интенсивности экситонного пика, ростом напряжения холостого хода с 0.29 до 0.56 В и тока короткого замыкания с 350 до 840 мкА/см².

1. Введение

В современных оптоэлектронных приборах значительную роль играют выпрямляющие структуры с гетеропереходами (ГП). Развитие данного направления электроники требует расширения класса используемых материалов. Как показывают исследования [1-4], слоистые кристаллы группы А^{III}В^{VI}, типичным представителем которых является моноселенид индия (InSe), оказываются перспективными материалами современной оптоэлектроники. Во-первых, слабая ван-дер-ваальсова связь между слоями данных полупроводников позволяет достаточно легко получать пластины этих соединений любой, вплоть до микрометровой, толщины с практически идеальной зеркальной поверхностью. Они не нуждаются в дополнительной обработке и потому с практической точки зрения являются удобными для изготовления ГП. Во-вторых, поверхность этих кристаллов имеет низкую концентрацию дефектов, высокую степень инертности. В-третьих, что самое главное, "атомная" гладкость сколотой поверхности позволяет использовать метод посадки на оптический контакт [5,6], который в сочетании с предыдущими двумя особенностями, приводит к созданию резких ГП.

Фотопреобразователи видимого и ближнего инфракрасного (ИК) диапазонов на основе гетеропереходов n-InSe-p-InSe привлекают внимание исследователей в первую очередь ввиду их высокой радиационной стой-кости [7,8].

Однако известно, что слоистые кристаллы, а особенно InSe, обладают большим количеством структурных дефектов, в том числе дефектов упаковки, и характеризуются наличием плоских дислокаций [9]. Чрезмерное количество этих дефектов негативно влияет на фото-

электрические характеристики ГП и соответственно на приборы, изготовленные на их основе.

Исследования ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) в слоистых соединениях типа $A^{\rm III}B^{\rm VI}$ [10–12] по-казали, что данная область радиоспектроскопии эффективно может быть использована для оценки совершенства кристаллов из группы GaS. Последнее обусловлено чувствительностью квадрупольных моментов атомных ядер галлия и индия к малейшим изменениям их электронного окружения. Это дает возможность бесконтактным способом оперативно контролировать дефектность кристалла по состоянию политипной структуры, которая является характерной для слоистых полупроводников.

В данной статье показана возможность улучшения электрических и фотоэлектрических параметров ГП *n*-InSe-*p*-InSe за счет снижения дефектности и сопротивления объемных материалов путем подбора режимов низкотемпературной обработки в вакууме как исходных кристаллов, так и структур на их основе. Позитивное влияние низкотемпературного отжига на качество кристаллической матрицы подтверждается упорядочением в системе политипов, что наблюдается в спектрах ЯКР.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы селенида индия выращивались методом Бриджмена из нестехиометрического состава компонент ($\ln_{1.03}\mathrm{Se}_{0.97}$). Нелегированные кристаллы имели *п*-тип проводимости с концентрацией электронов $n\approx 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}\,$ и подвижностью основных носителей $\mu_n=800\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{B}\cdot\mathrm{c}$ при комнатной температуре. С целью изменения типа проводимости кристаллы легировались кадмием в количестве 0.1% по массе. Монокристаллы *p*-InSe характеризовались подвижностью основных носителей $\mu_p=100\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{B}\cdot\mathrm{c}\,$ и концентрацией дырок

⁺ Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, 58012 Черновцы, Украина

^{*} Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины (Черновицкое отделение), 58001 Черновцы, Украина

 $[\]P$ E-mail: kudrynskyi@gmail.com

 $p=10^{14}\,{\rm cm^{-3}}$ при комнатной температуре. Подвижность и концентрацию свободных носителей заряда определяли из холловских измерений.

Качество образцов контролировалось по спектрам ЯКР изотопов 115 In. Для исследования слоистых полупроводников использовался радиоспектрометр ЯКР с возможностью работы в стационарном и импульсном режимах наблюдения спектров. Для резонансноактивных ядер 115 In со спином I=9/2 в электрическом поле кристалла реализуются 4 типа спиновых переходов, которым отвечают средние частоты резонансов 10.25, 20.55, 30.75, 41 МГц. Мультиплетные спектры сложной формы наблюдались на всех четырех типах переходов, однако для текущего контроля использовался инструментально удобный второй спиновый переход $(3/2 \leftrightarrow 5/2)$, для которого спектр ЯКР наблюдается в диапазоне 20.45-20.75 МГц.

Морфология поверхности образцов n-InSe и p-InSe исследовалась при помощи атомно-силового микроскопа (ACM) Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

Гетеропереходы n-InSe-p-InSe изготавливались методом "посадки на оптический контакт" тонких ($\sim 50\,\mathrm{мкм}$) пластинок n-InSe на толстые ($\sim 200\,\mathrm{мкm}$) подложки p-InSe [5,6]. Все операции проводились исключительно на свежих сколах. Контакты изготовливались путем вплавления чистого индия. Площадь структур составляла $\sim 0.25\,\mathrm{cm}^2$. Последовательная термическая обработка осуществлялась в вакуумированных до остаточного давления $10^{-4}\,\mathrm{mm}$ рт. ст. ампулах при температурах 150, 200 и $250^{\circ}\mathrm{C}$ на протяжении $4\,\mathrm{v}$.

Измерения вольт-амперных характеристик (BAX) и частотной зависимости импеданса проводились при комнатной температуре с помощью амплитудно-частотного анализатора Solartron FRA 1255, совмещенного с аналого-цифровым преобразователем Solartron EI 1286. Исследования темнового поперечного импеданса осуществлялись в диапазоне частот $10^{-1}-10^6$ Гц.

Спектры фоточувствительности изготовленных гетеропереходов исследовались при помощи монохроматора МДР-23 с разрешающей способностью 2.6 нм/мм. Все спектры нормировались относительно количества падающих фотонов.

3. Спектры ядерного квадрупольного резонанса кристаллов InSe

Из работы [12] следует, что низкотемпературный отжиг улучшает качество монокристалла *n*-InSe. Это видно из повышения разрешения в спектре ЯКР после процедуры отжига. В результате отжигов наблюдается более четкая форма линий и увеличение их интенсивности, что может свидетельствовать об упорядочении структурных дефектов (политипов). В настоящей работе методом стационарной и импульсной радиоспектроскопии изучены спектры ЯКР отожженных материалов.

Кристаллам InSe свойственна дефектность структуры, и по спектрам ЯКР можно контролировать упорядочение в структуре политипов. Именно наличие таких структурных дефектов, несмотря на аксиальную симметрию градиента электрического поля на ядрах индия, приводит к сложным мультиплетным спектрам.

Стационарным методом ЯКР ¹¹⁵In наблюдался в объеме выращенного монокристаллического слитка InSe, легированного Cd. В области однородного высокочастотного поля катушки радиоспектрометра располагается цилиндрическая часть выращенного слитка, которая представляет интерес при изготовлении образцов. В этом случае нарушения кристаллической структуры, которые приводят к искажению периодичности электрического поля, должны проявляться в виде уширения резонансных линий, их перекрытия, ослабления относительной интенсивности. На рис. 1 приведен спектр, полученный методом непрерывного прохождения резонансных условий для ЯКР в интервале частот 20.4-20.7 МГц. При этом использовался автодинный спин-детектор с уровнем напряжения на колебательном контуре 400-600 мВ. С целью увеличения соотношения

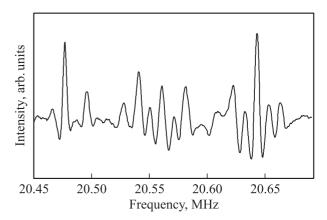


Рис. 1. Спектр ЯКР 115 Іп в монокристалле p-InSe \langle Cd \rangle , полученный непрерывным сканированием частоты с помощью автодинного спин-детектора. Температура измерения 24 $^{\circ}$ C.

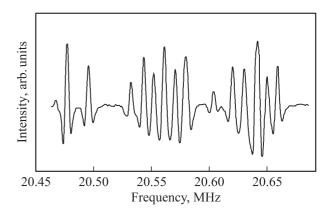


Рис. 2. Спектр ЯКР 115 Іп в том же монокристалле p-InSe \langle Cd \rangle (см. рис. 1), записанный непрерывным сканированием частоты, после двухэтапного низкотемпературного отжига — при 150 и 200 $^{\circ}$ С по 4 ч.

сигнал/шум применялось синхронное детектирование и биполярная модуляция Зеемана с глубиной магнитного поля $\pm 5\, \Gamma c$ [13]. Полное время записи спектра составило 40 мин.

На рис. 2. представлен спектр ЯКР того же монокристалла, полученного после его двухэтапного низкотемпературного отжига в вакууме при температуре 150° C, затем при 200° C, по 4 ч при каждой температуре.

Из анализа приведенных спектров следует, что низкотемпературный отжиг улучшил кристаллическое качество монокристалла $p ext{-}InSe\langle Cd\rangle$. Последнее видно из повышения разрешения в спектрах ЯКР после отжига. В последнем случае наблюдается более четкая форма линий и увеличение их интенсивности, что может свидетельствовать об упорядочении структурных дефектов (политипов) в данном соединении и отсутствии заметных искажений периодичности кристаллического поля InSe за счет дислокаций или разориентации отдельных кристаллических блоков. Последующий отжиг монокристалла показал лишь незначительное улучшение спектра ЯКР.

Проверка качества монокристаллического слитка InSe была осуществлена также на импульсном спектрометре ЯКР с быстрым преобразованием Фурье (БПФ). Сразу после действия на образец высокочастотного импульса мощностью 300 Вт и длительностью 3 мкс на синхронном детекторе фиксировался спад ядерной спиновой индукции. Сигнал обусловлен биениями колебаний частот несущей высокочастотного генератора и собственно частотой резонирующих ядер.

Из-за мультиплетности спектра биения имеют сложную форму (рис. 3) и в результате БПФ с помощью цифрового осциллографа BORDO-421 преобразуются в спектр из первообразных линий ЯКР ¹¹⁵In. На рис. 4 показан такой спектр после последующего отжига образца при действии возбуждающего импульса на частоте 20.8 МГц. Для сопоставления приведен спектр ЯКР для монокристалла, который хранился более 10 лет

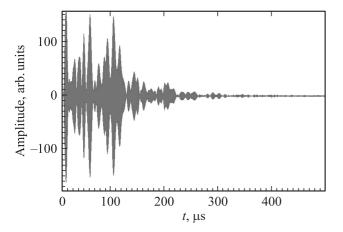


Рис. 3. Сигнал спиновой индукции ядер 115 In в InSe, следующий сразу после действия высокочастотного импульса на образец на частоте 20.8 МГц.

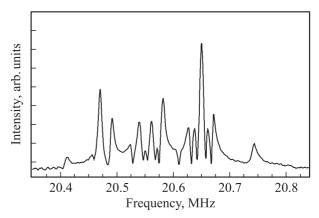


Рис. 4. Спектр ЯКР 115 Іп в монокристаллическом p-InSe \langle Cd \rangle после двухэтапного низкотемпературного отжига — при 150 и 200 $^{\circ}$ С по 4 ч.

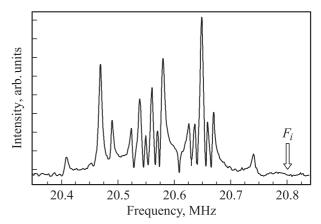


Рис. 5. Спектр ЯКР 115 Іп в нелегированном монокристалле n-InSe после длительного самоотжига при комнатной температуре. Стрелкой отмечена частота приложенного возбуждающего импульса $F_i = 20.8 \, \mathrm{MFu}$.

при комнатной температуре (рис. 5). Состаренный нелегированный монокристалл InSe за счет низкотемпературного самоотжига имеет четкий набор резонансных линий и применяется в качестве контрольного образца при выборе заготовок для гетеропереходов. Как видно, спектр ЯКР, полученный импульсным методом с фурьепреобразованием (рис. 4), представляет собой набор первообразных линий резонансного поглощения, которые отображают неэквивалентные позиции ядер In в элементарной ячейке кристаллической решетки InSe.

Наблюдаемый спектр является характерным для смеси политипов ε -, γ -модификаций InSe [14]. Из сопоставления спектров ЯКР (рис. 4 и 5) следует, что выращенный кристалл после двух этапов низкотемпературного отжига по качеству идентичен контрольному нелегированному образцу. Время для наблюдения спектра ЯКР и реализации БПФ составило всего $\sim 10\,\mathrm{c}$.

Проведенные исследования ЯКР ¹¹⁵In в InSe, легированном Cd, показали эффективность метода ЯКР для бесконтактного контроля качества кристаллической мат-

рицы. Для определения степени совершенства кристаллической решетки с помощью резонанса пригодными являются как стационарный, так и импульсный аппаратные методы. Однако для достижения приблизительно равных отношений сигнал/шум в импульсном методе с БПФ на реализацию эксперимента требуется на один-два порядка меньше времени по сравнению с непрерывным прохождением условий резонанса. Кроме этого, в спектрах ЯКР, полученных импульсным методом, наблюдается неискаженная модуляцией форма линий резонансного поглощения. Относительная интенсивность компонент спектра отвечает содержанию неэквивалентных атомов индия в элементарной ячейке кристаллической решетке InSe. Важной информацией в импульсных экспериментах является возможность определения времен ядерной спиновой релаксации [15]. Для отожженного кристалла InSe время спин-спиновой релаксации для ядер ¹¹⁵In, найденное из последовательности сигналов спинового эха, составило $T_2 = (600 \pm 50)$ мкс.

Экспериментальные исследования ЯКР в InSe подтверждают факт, что низкотемпературный отжиг слоистых полупроводников ряда GaS улучшает кристаллическую структуру этих соединений, приводит к упорядочению дефектов кристаллической решетки (политипов).

4. Гетероструктура n-InSe-p-InSe

На рис. 6 приведены АСМ-изображения поверхности слоистых кристаллов n-InSe и p-InSe. Исследуемая поверхность скола (0001) характеризовалась низкой плотностью поверхностных состояний ($\leq 10^{10}\,\mathrm{cm}^{-2}$), а среднеарифметическое значение шероховатости составляло $\sim 0.053\,\mathrm{hm}$ для n-InSe и $\sim 0.089\,\mathrm{hm}$ для p-InSe. Полученные данные позволяют считать эти поверхности фактически атомарно-гладкими. Такое высокое качество поверхности скола слоистых кристаллов InSe дает возможность исключить проведение каких-либо дополнительных операций перед созданием гетеропереходов. На основе этих поверхностей формировались гетероструктуры n-InSe-p-InSe.

Для исследования отбирались гетеропереходы со среднестатистическими значениями напряжения холостого хода V_{oc} и тока короткого замыкания J_{sc} . Исследуемые гетероструктуры n-InSe-p-InSe обладали четко выраженными диодными характеристиками, о чем свидетельствует величина коэффициента выпрямления исходных образцов, которая при комнатной температуре и смещении 0.6 В достигала значения K=120. На рис. 7 показана динамика изменения темновых BAX J(V) гетероперехода n-InSe-p-InSe c отжигом.

Прямые ветви ВАХ отвечают подключению положительного полюса внешнего источника тока к электроду со стороны p-InSe. В результате отжига происходит рост крутизны и сдвиг прямых ветвей ВАХ влево, что может указывать на уменьшение удельного сопротивления контактирующих полупроводников.

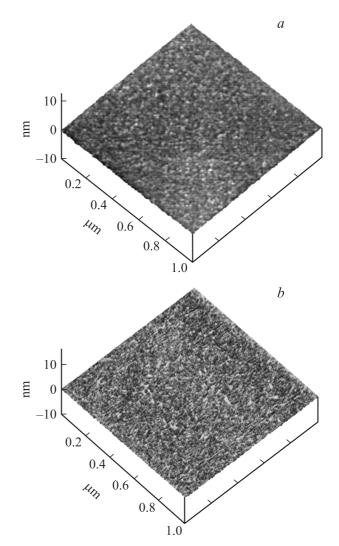


Рис. 6. Трехмерные изображения поверхности скола (0001) n-InSe (a) и p-InSe (b), полученные с помощью атомносилового микроскопа.

С отжигом также наблюдается увеличение коэффициента выпрямления гетеропереходов n-InSe-p-InSe (табл. 1).

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. На рис. 8 и 9 представлены диаграммы Найквиста образ-

Таблица 1. Зависимость коэффициента выпрямления гетеропереходов n-InSe-p-InSe от температуры и времени отжига

Температура отжига, °С	Время отжига, ч	К (при 0.6 В)	
Без отжи	120		
150	4	340	
200	4	950	

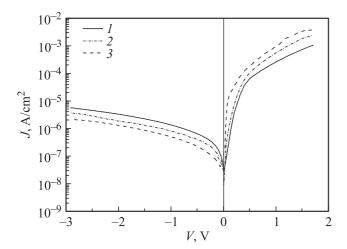


Рис. 7. Темновые BAX J(V) структуры n-InSe-p-InSe: исходный образец (I) и образцы после отжига при температурах 150 (2), 200°C (3).

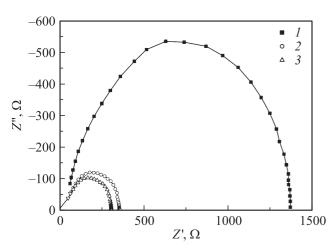


Рис. 8. Диаграмма Найквиста для монокристалла n-InSe, измеренная вдоль кристаллографической оси \mathbf{c} : исходный образец (1) и образцы после отжига при температурах 150 (2), $200^{\circ}\mathrm{C}$ (3).

цов монокристаллов *n*-InSe и *p*-InSe соответственно, которые подвергались низкотемпературным отжигам. Как видно из диаграмм, в обоих случаях отжиги приводили к существенному уменьшению сопротивления вдоль кристаллографической оси **c**. Максимальное изменение активного сопротивления образцов селенида индия обоих типов наблюдалось при температуре отжига 200°C.

Для выяснения механизма влияния температуры отжига на фотоэлектрические характеристики исследовалась спектральная зависимость квантовой эффективности фототока η (фотоотклика) структуры n-InSe-p-InSe (рис. 10). Видно, что с отжигом происходит увеличение амплитуды низкоэнергетического края, что означает улучшение спектральной характеристики фотоотклика исследуемой структуры. Следует также отметить, что для всех образцов InSe при энергии $E_{\rm ex}=1.25$ эВ наблюдается экситонный пик и он проявляется более от-

четливо с отжигом, что можно связать с упорядочением структуры дефектов. Известно [16], что в несовершенных слоистых кристаллах экситонное поглощение не наблюдается.

Исходная структура n-InSe-p-InSe характеризовалась следующими средними значениями фотоэлектрических параметров: $V_{oc}=0.29~\mathrm{B}$ и $J_{sc}=350~\mathrm{mkA/cm^2}$. С отжигом их изменения имеют свои особенности (см. табл. 2).

Наблюдается позитивная тенденция к росту как тока короткого замыкания J_{sc} , так и напряжения холостого хода V_{oc} . Максимальное улучшение фотоэлектрических параметров наблюдалось после отжига при температуре 200°С. Например, рост V_{oc} составил 93%, а J_{sc} — 140%. Также увеличивались монохроматическая

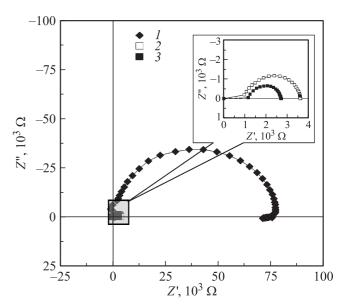


Рис. 9. Диаграмма Найквиста для монокристалла p-InSe \langle Cd \rangle , измеренная вдоль кристаллографической оси \mathbf{c} : исходный образец (1) и образцы после отжига при температурах 150 (2), 200°C (3).

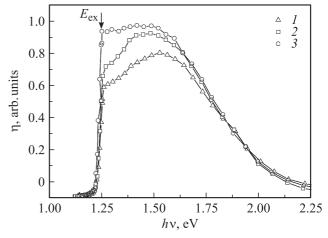


Рис. 10. Спектральная зависимость фотоотклика структуры n-InSe-p-InSe: исходный образец (1) и образцы после отжига при температурах 150 (2), 200°C (3).

Таблица 2. Изменение фотоэлектрических параметров структуры n-InSe-p-InSe в зависимости от температуры и времени отжига

Температура отжига, °С	Время отжига, ч	V_{oc} , B	J_{sc} , mkA/cm ²	S_I , мА/Вт	S_V , 10^3B/BT
Без оти	кига	0.29	350	120	10.8
150	4	0.51	610	190	13.2
200	4	0.56	840	227	13.4
250	4	0.48	510	135	6.8

ампер-ваттная, S_I , и вольт-ваттная, S_V , чувствительности (табл. 2), которые вычислялись как отношение фототока (фотонапряжения) к мощности монохроматического потока излучения на длине волны $\lambda=0.98$ мкм, вызвавшего появление этого фототока (фотонапряжения). Максимальный рост S_I достиг 89%, а $S_V=24\%$. Последующий отжиг при температуре 250°C приводил к падению V_{oc} на $\sim 14\%$ и J_{sc} на $\sim 39\%$, хотя в сравнении с начальными значениями все равно можно говорить о росте V_{oc} на $\sim 65\%$ и J_{sc} на $\sim 46\%$.

Возрастание тока короткого замыкания J_{sc} связывается с уменьшением сопротивления материалов n-InSe и p-InSe при отжиге, а напряжения холостого хода V_{oc} — с изменением концентрации дефектов в прилегающих областях гетероперехода.

5. Заключение

Исследовано влияние низкотемпературного отжига на электрические и фотоэлектрические характеристики гетеропереходов n-InSe-p-InSe. Установлено, что оптимальными температурно-временными режимами отжига, которые приводят к максимальному улучшению параметров гетеропереходов, являются 150-200°C на протяжении 4 ч. Экспериментальные исследования ЯКР в InSe подтверждают факт, что низкотемпературный отжиг слоистых полупроводников ряда GaS улучшает кристаллическую структуру этих соединений, приводит к упорядочению дефектов кристаллической решетки (политипов). С отжигом наблюдается позитивная тенденция — рост тока короткого замыкания ~140% и напряжения холостого хода ~93%. Также происходит увеличение амплитуды низкоэнергетического края спектра фотоотклика.

Список литературы

- [1] В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк. ФТП, **38**, 417 (2004).
- [2] В.Н. Катеринчук, З.Р. Кудринский. ФТП, **47**, 320 (2013).
- [3] V.N. Katerinchuk, M.Z. Kovalyuk. Phys. Status Solidi A, 133, K45 (1992).
- [4] З.Д. Ковалюк, В.Н. Катеринчук, О.А. Политанская, Н.Д. Раранский. ФТП, **40**, 940 (2006).
- [5] В.Л. Бакуменко, В.Ф. Чишко. ФТП, 11, 2000 (1977).

- [6] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чишко. ФТП, 14, 1573 (1980).
- [7] З.Д. Ковалюк, В.Н. Катеринчук, О.А. Политанская, О.Н. Сидор, В.В. Хомяк. Письма ЖТФ, **31** (9), 1 (2005).
- [8] З.Д. Ковалюк, О.А. Политанская, П.Г. Литовченко, В.Ф. Ластовецкий, О.П. Литовченко, В.К. Дубовой, Л.А. Поливцев. Письма ЖТФ, **33** (18), 14 (2007).
- [9] C. Blasi, D. Manno, S. Mongelli. Phys. Status Solidi A, 90 (1), K5 (1985).
- [10] T.J. Bastow, I.D. Campbell, H.J. Whitfield. Sol. St. Commun., 39, 307 (1981).
- [11] T.J. Bastow, H.J. Whitfield. J. Mag. Reson., 20, 1 (1975).
- [12] З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, Г.И. Ластивка, А.Г. Хандожко. ФТП, 46, 1168 (2012).
- [13] А.П. Самила, А.Г. Хандожко, В.А. Хандожко. ВЕЖПТ (Харьков), **1** (8), 40 (2011).
- [14] J.C.J.M. Terhell. Progr. Cryst. Growth Charact. Polytype Struct., 7, 55 (1983).
- [15] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах (М., Наука, 1973).
- [16] B. Abay, H.S. Guder, H. Efeoglu, Y.K. Yogurtcu. J. Phys. D: Appl. Phys., 32 (22), 2942 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of low-temperature annealing on the quality of InSe layer single crystals and characteristics of n-InSe-p-InSe heterojunctions

V.A. Khandozhko⁺, Z.R. Kudrynskyi*, Z.D. Kovalyuk*

- Fedkovich Chernivtsi National University,
 58012 Chernivtsi, Ukraine
- * Frantsevich Institute of Materials Science Problems, National Academy of Sciences of Ukraine (Chernivtsi Branch), 58001 Chernivtsi, Ukraine

Abstract We report on the influence of low-temperature annealing on initial InSe single crystals of *n* and *p* types and photoelectric properties of *n*-InSe–*p*-InSe heterojunctions. It was found that maximal improvement of photoelectric characteristics of *n*-InSe–*p*-InSe heterojunctions occurs at the annealing temperatures of 150–200°C. The improvement of quality of single crystal samples after annealing is justified by multiplicity of nuclear quadrupole resonance spectra, which reflect ordering in the system of polytypes of InSe layer structure. For the annealed materials the *n*-InSe–*p*-InSe structure was characterized by increases in intensity of exciton peak, open-circuit voltage from 0.29 to 0.56 V and short-circuit current from 350 to 840 μ A/cm².