

# Влияние отжига на спектры ядерного квадрупольного резонанса селенидов галлия—индия и характеристики структур на их основе

© З.Д. Ковалюк<sup>¶</sup>, О.Н. Сидор, Г.И. Ластивка\*, А.Г. Хандожко\*

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение,  
58001 Черновцы, Украина

\* Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,  
58012 Черновцы, Украина

(Получена 29 февраля 2012 г. Принята к печати 12 марта 2012 г.)

Представлены результаты исследования влияния низкотемпературного отжига (до 250°C) на спектры ядерного квадрупольного резонанса в слоистых монокристаллах GaSe и InSe, а также электрические и фотоэлектрические характеристики структуры *p*-GaSe–*n*-InSe. Показано, что с понижением температуры отжига вплоть до комнатной качество образцов улучшается за счет уменьшения дефектности кристаллов и упорядочения в системе политипов. Определены температурные режимы термообработки, при которых происходит улучшение основных параметров гетероперехода. Обсуждаются механизмы, оказывающие влияние на поведение структуры *p*-GaSe–*n*-InSe при отжиге.

## 1. Введение

Слоистые кристаллы группы A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup>, в частности GaSe и InSe, являются перспективными материалами для фотопреобразователей видимого и ближнего ИК диапазонов [1,2] ввиду их высокой радиационной стойкости [3]. Атомная „гладкость“ сколотой поверхности данных полупроводников позволяет относительно просто формировать гомо- и гетеропереходы прямым оптическим контактом. Структура *p*-GaSe–*n*-InSe, изготовленная по данной технологии, стала первым и впоследствии наиболее изученным гетеропереходом [4]. Основным выводом из проведенных исследований заключается в том, что на основе InSe и GaSe можно реализовать качественные структуры даже при несогласованных параметрах кристаллической решетки. Однако им присущ недостаток — значительное последовательное омическое сопротивление, обусловленное протеканием тока перпендикулярно атомным слоям. Обычное легирование примесями исходных материалов не приводит к ощутимому снижению межслоевого сопротивления. Кроме того, кристаллы GaSe и особенно InSe обладают большим количеством структурных дефектов, например дефектами упаковки и наличием плоских дислокаций [5,6].

Считается, что эффективность гетероперехода определяется прежде всего качеством электрического контакта двух разнородных полупроводниковых материалов и свойствами последних. Другими словами, на границе раздела необходимо свести к минимуму количество структурных дефектов и локальных поверхностных состояний. Цель данной работы — подбор режимов низкотемпературной обработки как исходных слоистых кристаллов, так и структур на их основе, что должно способствовать улучшению их электрических и фотоэлектрических параметров за счет снижения дефектности и последовательного сопротивления объемных материалов.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы InSe и GaSe выращивались вертикальным методом Бриджмена. Специально не легированный InSe (*γ*-политип) обладал электронной проводимостью с концентрацией нескомпенсированных доноров  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью вдоль слоев  $\sim 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при 300 К. GaSe (*ε*-политип) характеризовался подвижностью  $\mu \approx 60 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  и концентрацией дырок  $p \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

Качество образцов контролировалось по спектрам ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) изотопов <sup>69</sup>Ga и <sup>115</sup>In. Для записи резонансных линий использовалась стационарная методика наблюдения с медленным прохождением условий резонанса в частотном диапазоне 19–22 МГц. Для повышения чувствительности метода применялись зееман-модуляция ЯКР с амплитудой импульсного магнитного поля  $\pm 10$  Гс. Наблюдение резонансных сигналов осуществлялось с помощью регенеративного спин-детектора — автодина с последующей синхронной демодуляцией [7]. Чувствительность радиоспектрметра оказалась достаточной для наблюдения резонансных сигналов, а также идентификации политипных модификаций в образцах InSe и GaSe размерами  $5 \times 5 \times 1$  мм.

Гетеропереходы *p*-GaSe–*n*-InSe изготавливались „посадкой на оптический контакт“ [4] тонких ( $\sim 40$ – $60$  мкм) пластинок селенида галлия на толстые ( $\sim 100$ – $200$  мкм) подложки селенида индия. Все операции были проведены исключительно на свежих сколах. Плоскопараллельные пластинки указанных соединений прижимались друг к другу 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 вакуумированных до

<sup>¶</sup> E-mail: chimsp@ukrpost.ua

$10^{-4}$  мм рт. ст. ампулах на протяжении 4 ч при температурах 150, 200 и 250°C.

Измерения ВАХ и частотной зависимости импеданса осуществлялись 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. Измерение спектров фотоотклика, который определялся отношением фототока к числу падающих фотонов, проводилось при помощи монохроматора МДР-23 с разрешающей способностью 2.6 нм/мм.

### 3. Результаты исследований

#### 3.1. Спектры ЯКР кристаллов GaSe и InSe

Метод ЯКР является весьма чувствительным методом исследования степени дефектности кристаллической матрицы кристаллов GaSe и InSe. Уникальность этого метода заключается в том, что наблюдаемый спектр фактически отображает вблизи резонирующего атома распределение электронной плотности, которая определяет тонкости построения химических связей.

При аксиально-несимметричном окружении ядра частота резонанса для изотопов со спином  $I = 3/2$  ( $^{69}\text{Ga}$ ) будет определяться с учетом параметра асимметрии как

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

где  $eQ$  — квадрупольный момент ядра,  $q_{zz}$  — градиент электрического поля в местоположении ядра,  $\eta$  — параметр асимметрии, который указывает на степень отклонения  $q_{zz}$  от аксиального распределения. В этом случае параметр асимметрии определяется выражением [7]

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

где направление осей выбрано таким образом, что для компонентов градиента электрического поля выполняется соотношение  $q_{xx} < q_{yy} < q_{zz}$ , поэтому  $0 < \eta < 1$ .

В слоистых полупроводниковых кристаллах GaSe и InSe для наблюдения ЯКР изотопов Ga или In реализуются благоприятные условия. Электрическое поле возле металлических узлов в этих соединениях определяется структурным элементом кристаллической решетки вдоль оси  $c$  [8] и является аксиально-симметричным, т. е.  $q_{xx} = q_{yy}$ , и поэтому  $\eta = 0$ . 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  $c$ . При этом наблюдавшийся в GaSe спектр, состоящий из двух дублетов ЯКР, был

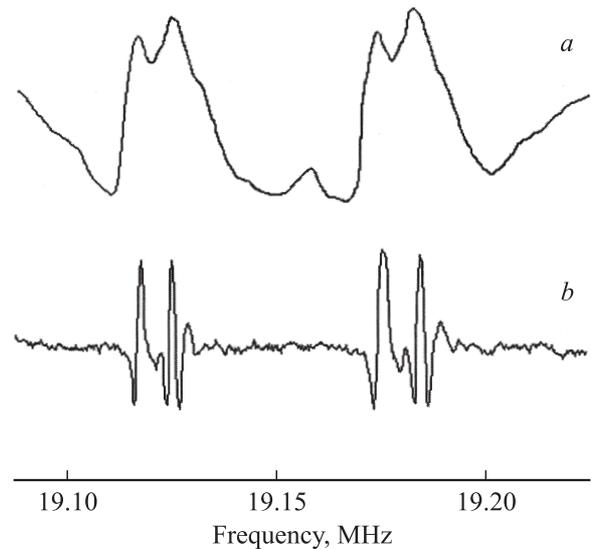
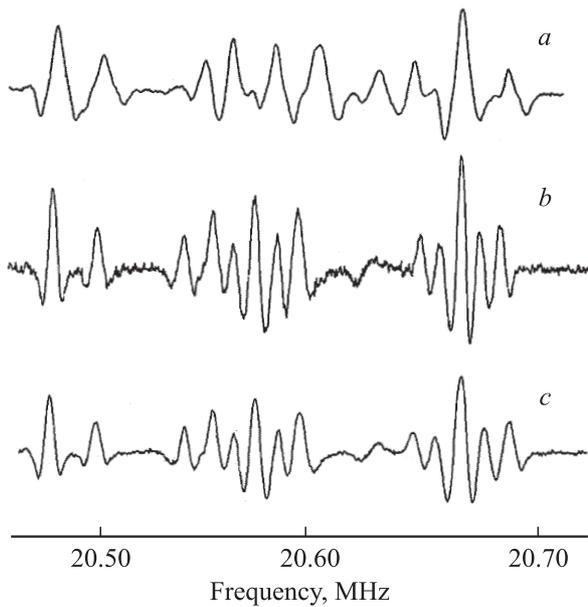


Рис. 1. ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  в кристаллическом образце GaSe при  $T = 290$  К:  $a$  — в свежесинтезированном кристалле,  $b$  — после длительного отжига образца при температуре 150°C.

идентифицирован как присутствие политипов  $\epsilon$  и  $\gamma$  с приблизительно равным содержанием [10].

В условиях данного эксперимента для исходных образцов GaSe также наблюдались два идентичных спектра, форма которых зависит от температуры отжига кристаллов и его длительности (рис. 1). Видно, что с отжигом кристалла форма линий становится более четкой и уменьшается число компонент в спектре ЯКР (рис. 1,  $b$ ). Очевидно, что широкие линии спектра отражают сильное разупорядочение в системе политипов и наличие множества дефектов упаковки в свежесинтезированном кристалле GaSe (рис. 1,  $a$ ).

Для изотопов  $^{115}\text{In}$  со спином  $I = 9/2$  в InSe реализуются четыре резонансных перехода, для которых, в случае аксиальной симметрии, частоты переходов  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  относятся как простые целые числа 1:2:3:4 [7]. Исследование спектров ЯКР в InSe проведено для резонансного перехода  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ , что соответствует частоте  $\nu_2 \approx 20.6$  МГц. Для данного перехода в InSe также наблюдаются сложные мультиплетные спектры ЯКР, линии которых расположены в частотном диапазоне 20.4–20.8 МГц. Форма резонансных спектров, подобно случаю в GaSe, зависит от условий термообработки образцов после выращивания кристаллов расплавленным методом. На рис. 2 показано изменение спектров ЯКР образцов InSe в зависимости от условий отжига. Видно, что первоначальный спектр для образца, отожженного при повышенной температуре, является более неупорядоченным и отражает ситуацию в кристаллической решетке, скорее связанную с дефектами упаковки в системе политипов. Это проявляется в уширении линий и их хаотическом расположении (рис. 2,  $a$ ). Эксперимент показал, что наилучшие результаты получаются при пониженных температурах отжига (рис. 2,  $b$ ). В этом случае качество спектров приближает-



**Рис. 2.** Зависимость формы спектров ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$  от температуры и длительности отжига в вакууме: *a* —  $550^\circ\text{C}$ , 4 ч; *b* —  $100^\circ\text{C}$ , 7 сут; *c* — самоотжиг при комнатной температуре, 1 год.

ся к спектрам ЯКР в образцах, выдержанных длительное время при низкой (комнатной) температуре (рис. 2, *c*). В таких образцах наблюдаются четкие мультиплетные группы линий, обусловленные упорядочением в системе политипов. Нужно отметить, что повторный отжиг слоистых кристаллов при повышенных температурах приводит к ухудшению спектральной формы ЯКР. На этом основании можно сделать вывод, что именно низкотемпературный отжиг в слоистом кристалле снижает до минимума уровень различных дефектов, в том числе и структурных. Об этом свидетельствуют характеристики резонансных спектров ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{115}\text{In}$  (ширина и форма линий, мультиплетность), весьма чувствительных к распределению электрического поля в кристаллической решетке [11].

**3.2. Структура GaSe–InSe**

На рис. 3 показана динамика изменения с отжигом темновых ВАХ гетероперехода  $p\text{-GaSe}-n\text{-InSe}$ . Исследованная структура обладала четко выраженными диодными характеристиками, о чем свидетельствует величина коэффициента выпрямления  $K$  (табл. 1). С отжигом происходит рост крутизны и сдвиг прямых ветвей ВАХ влево, что может указывать на уменьшение удельного сопротивления контактирующих полупроводников. Отжиг также увеличивает параметр  $K$ .

Эквивалентной схемой барьерной структуры, которую в данном случае можно применить для анализа импедансных спектров, является параллельный  $R_{sh}C_b$  контур, включенный последовательно с сопротивлением  $R_s$ . Сопротивление  $R_s$  учитывает омический вклад областей,

**Таблица 1.** Измерение электрических параметров структуры  $p\text{-GaSe}-n\text{-InSe}$  в зависимости от температуры отжига

Температура отжига, $^\circ\text{C}$	$K$ (при 0.6 В)	$n$	$J_s$ , $\text{A}/\text{cm}^2$	$R_s$ , $\text{Om} \cdot \text{cm}^2$	$R_{sh}$ , $\text{Om} \cdot \text{cm}^2$
Без отжига	270	2.4	$6.4 \cdot 10^{-8}$	146	$1.1 \cdot 10^6$
150	200	2.1	$6.8 \cdot 10^{-7}$	128	$6.0 \cdot 10^4$
200	290	1.6	$5.2 \cdot 10^{-7}$	120	$3.6 \cdot 10^4$
250	580	1.9	$2.4 \cdot 10^{-7}$	140	$1.4 \cdot 10^5$

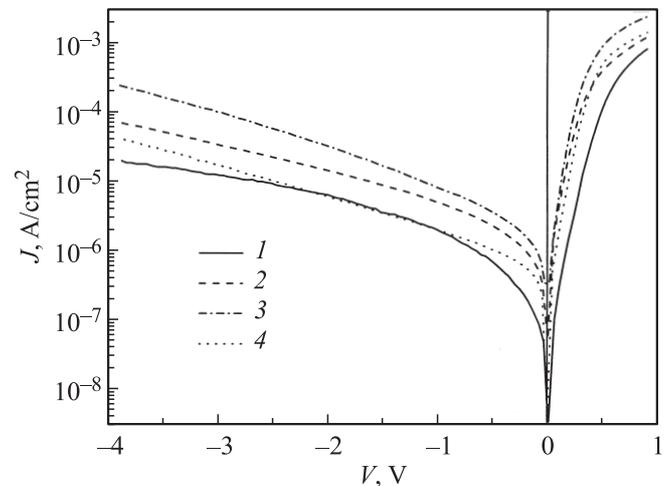
включенных последовательно с ОПЗ;  $C_b$  и  $R_{sh}$  — барьерная емкость и эквивалентное параллельное (шунтирующее) сопротивление структуры соответственно.

В области низких частот  $f < 10^2-10^3$  Гц сопротивление структуры  $R$  не зависит от частоты (рис. 4) и при  $f \rightarrow 0$  стремится к  $R_{sh}$ . В высокочастотной области  $f > 10^5$  Гц параметр  $R$  определялся сопротивлениями подложки и фронтального полупроводника, а его значение при максимальной частоте  $10^6$  Гц использовалось в качестве величины  $R_s$ . Для исследуемого гетероперехода относительно большое последовательное сопротивление  $R_s$  связано с низкими электропроводностями поперек слоев  $\sigma_{||c}$  селенидов индия и галлия [12,13]. Как видно из рис. 4, изменения  $R_s$  и  $R_{sh}$  в результате низкотемпературного отжига являются существенными (см. табл. 1), что указывает на изменение параметров контактирующих полупроводников.

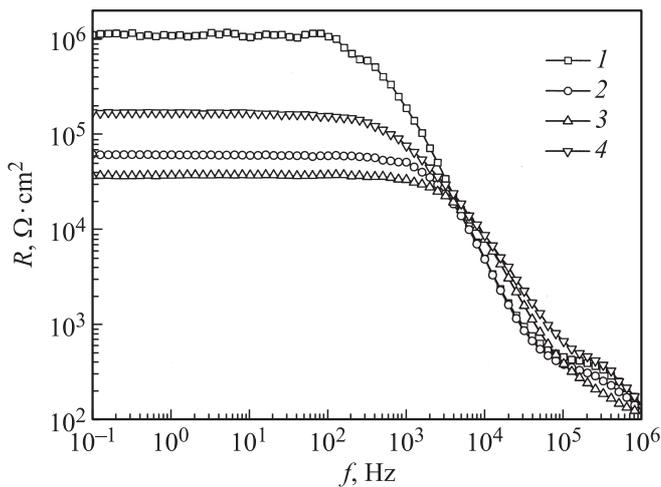
Начальные участки прямых ветвей ВАХ структуры  $p\text{-GaSe}-n\text{-InSe}$  (рис. 5) можно описать известным уравнением [14]:

$$J = J_s [\exp(qV/nkT) - 1], \tag{3}$$

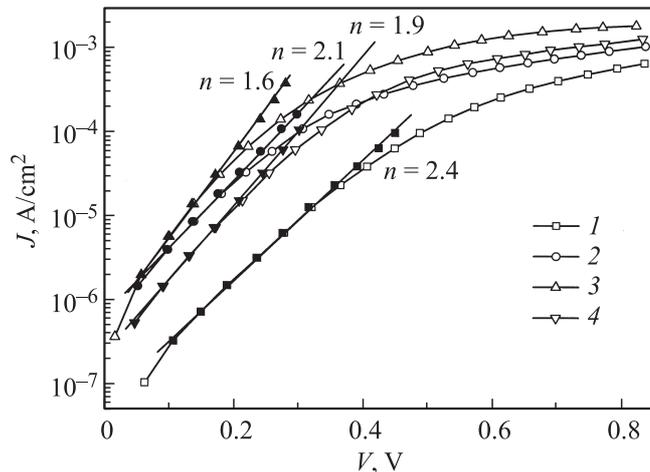
где  $J_s$  — ток насыщения,  $q$  — элементарный заряд,  $n$  — диодный коэффициент,  $k$  — постоянная Больцмана,  $V$  — приложенное смещение,  $T$  — абсолютная температура.



**Рис. 3.** Темновые ВАХ структуры  $p\text{-GaSe}-n\text{-InSe}$  в зависимости от температуры отжига  $T$ ,  $^\circ\text{C}$ : 1 — исходный образец, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250.



**Рис. 4.** Частотные зависимости сопротивления структуры *p*-GaSe–*n*-InSe при разных температурах отжига *T*, °C: 1 — исходный образец, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250.



**Рис. 5.** Прямые ветви ВАХ структуры *p*-GaSe–*n*-InSe в зависимости от температуры отжига, *T*, °C: 1 — исходный образец, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250. Сплошные символы отвечают зависимости  $J \propto \exp[q/(V - IR_s)/nkT]$ .

При прямых смещениях свыше 0.2–0.4 В наблюдается отклонение ВАХ от закона (3). Причиной этого являются потери, связанные с падением напряжения на  $R_s$ . Поэтому ВАХ перестраивались в координатах  $J$  от  $V - IR_s$ , что заметно видоизменяет экспериментальные кривые (закрашенные символы на рис. 5): участок, отвечающий зависимости  $J = J_s \{ \exp[q/(V - IR_s)/nkT] - 1 \}$ , становится более протяженным. По его наклону определялся диодный коэффициент  $n = (q/kT)(dV/d \ln J)$ , а линейной экстраполяцией к  $V = 0$  — величина  $J_s$  (см. табл. 1).

Если для исходных образцов преобладает туннельно-рекомбинационный ток ( $n \approx 2.4$ ), то с отжигом значение  $n$  падает и характер протекания тока изменяется на диффузионно-рекомбинационный ( $n \approx 1.6-1.9$ ). Это

значит, что для данного гетероперехода диффузионный ( $n = 1$ ), рекомбинационный ( $n = 2$ ) и туннельный ( $n > 2$ ) механизмы токопрохождения через барьер являются конкурентными. Известно, что более качественным изготовлением *p*–*n*-перехода методом оптического контакта можно существенно уменьшить показатель  $n$ , но в данном эксперименте намеренно исследовалась структура с изначально большим диодным коэффициентом, чтобы проследить динамику изменения большего количества механизмов токопрохождения при низкотемпературном отжиге.

Таким образом, протекание тока испытывает сложный характер изменений, и самым вероятным кажется следующее предположение. В данном случае оптический контакт является „несовершенным“ и содержит области с неоднородностями. В качестве их выступают дефекты отслаивания [13,15], дислокации в объеме InSe и GaSe [5,6], т.е. все каналы, которые шунтируют *p*–*n*-переход и приводят к локальному росту электрического поля и прозрачности барьера [16]. Действие отжига при этом сводится к уменьшению в той или иной степени этих явлений.

Для выяснения механизма влияния температуры отжига на фотоэлектрические характеристики исследовалась спектральная зависимость квантовой эффективности фототока (фотоотклик) структуры *p*-GaSe–*n*-InSe. Она имеет вид полосы, ограниченной с двух сторон, что является характерным для спектров гетеропереходов (рис. 6). Длинноволновый край определяется поглощением света в InSe ( $E_g = 1.24$  эВ), а коротковолновый — в GaSe ( $E_g = 2.0$  эВ). Последний в данном случае играет роль „широкозонного окна“.

В первом приближении форма спектров фотоотклика определяется соотношением  $n_0/p_0$ , т.е. концентрацией свободных электронов и дырок в контактирующих материалах. Видно, что с отжигом происходит перераспределение амплитуд низко- и высокоэнергетического краев в пользу первого за счет ослабления неравенства  $n_0 > p_0$ . Действительно, основная часть объемного заряда локализуется в более высокоомной области [17]. Вследствие этого в ней происходит более эффективное разделение фотоносителей, что в конечном счете и определяет амплитуду соответствующего края в спектре фотоотклика. Вышесказанное дополнительно подтверждается характером изменения сопротивления базовых материалов с отжигом.

Длинноволновая граница спектров фотоотклика характеризуется высоким значением крутизны спектральной характеристики  $S = \Delta(\ln \eta')/\Delta h\nu$ , где  $\eta'$  представляет собой квантовую эффективность структуры [14]. Из проведенных измерений видно, что крутизна преобразования  $S$  только улучшается с отжигом (табл. 2). Для всех образцов в InSe при  $E_{ex} = 1.25$  эВ наблюдается экситонный пик, величина которого с отжигом растет и достигает максимума при температуре 200 °C, что можно связать с упорядочением структуры дефектов. Известно [18], что в несовершенных слоистых кристаллах экситонное поглощение не наблюдается.

**Таблица 2.** Изменение фотоэлектрических параметров структуры  $p\text{-GaSe}-n\text{-InSe}$  в зависимости от температуры отжига

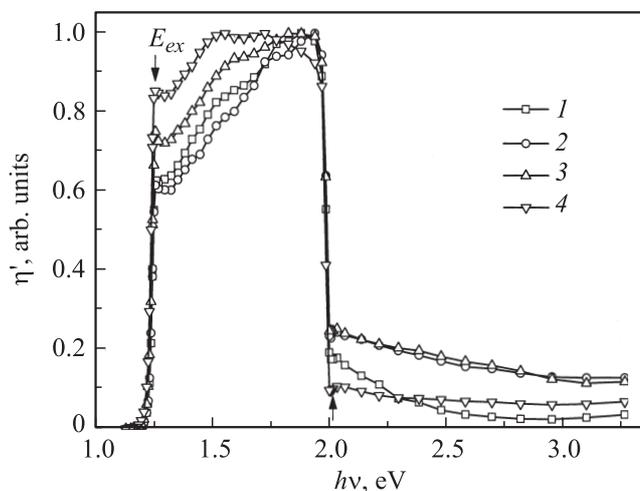
Температура отжига, °C	$V_{oc}$ , В	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$S_I$ ( $\lambda = 0.98$ мкм), мА/Вт	$S_V$ ( $\lambda = 0.98$ мкм), В/Вт	$\delta_{1/2}$ , эВ	$\lambda_{max}$ , мкм	$\Delta\lambda$ , мкм	$S_e$ , эВ <sup>-1</sup>
Без отжига	630	5.2	130	$7.8 \cdot 10^3$	0.744	1.88	0.55–1.01	45
150	610	7.2	140	$6.6 \cdot 10^3$	0.746	1.94	0.38–1.01	50
200	500	7.5	155	$5.9 \cdot 10^3$	0.751	1.82	0.38–1.01	60
250	490	6.3	180	$5.7 \cdot 10^3$	0.746	1.72	0.62–1.02	60

Примечание.  $\lambda_{max}$  — длина волны максимума спектральной чувствительности,  $\delta_{1/2}$  — ширина спектральной характеристики на ее полувысоте.

С коротковолновой стороны резкое возрастание величины фототока при  $h\nu < 2.0$  эВ связано с экситонным поглощением света в GaSe. Следует отметить, что в исследуемой структуре была зафиксирована тонкая структура спектра: при энергии фотонов, которая отвечает поглощению экситона в GaSe, появляется минимум (показано стрелкой на рис. 6).

Низкотемпературный 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). Однако при максимальной температуре отжига  $\Delta\lambda$  становится наименьшей.

Исходная структура  $p\text{-GaSe}-n\text{-InSe}$  характеризовалась высокими значениями фотоэлектрических параметров:  $V_{oc} = 0.63$  В и  $J_{sc} = 5.2$  мА/см<sup>2</sup>. С отжигом их изменения имеют свои особенности (см. табл. 2). Наблюдается позитивная тенденция по росту тока короткого замыкания  $J_{sc}$ . Например, для температуры отжига 200°C рост  $J_{sc}$  составил 42%. Последующий отжиг при максимальной температуре привел к падению данной величины на 14%, хотя в сравнении с начальным значением все равно можно говорить о росте  $J_{sc}$  на 23%. Напряжение холостого хода  $V_{oc}$  при этом снижалось



**Рис. 6.** Спектральная зависимость фотоотклика структуры  $p\text{-GaSe}-n\text{-InSe}$  при разных температурах отжига,  $T$ , °C: 1 — исходный образец, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250.

на 22%. Соответственно увеличивалась монохроматическая ампер-ваттная  $S_I$  и уменьшалась вольт-ваттная чувствительность  $S_V$  (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). Для гетероперехода  $p\text{-GaSe}-n\text{-InSe}$  максимальный рост  $\Delta S_I$  достиг почти 40%, а падение величины  $S_V$  — 27%.

#### 4. Обсуждение результатов

Шигетоми и др. [19] изучали поведение электрических характеристик монокристаллов  $n\text{-InSe}$ , отожженных при температурах 350–450°C на протяжении 3 ч. Был отмечен рост концентрации носителей с увеличением температуры отжига. Авторы работ [20,21] показали, что как для нелегированных, так и легированных кристаллов селенида индия отжиг в вакууме при 300°C приводит к возрастанию интенсивности полосы поглощения, обусловленной  $In_i$  центрами. Как установлено позже [22], концентрация таких центров увеличивается с ростом температуры отжига от 550 до 590°C. В публикации [23], посвященной высокотемпературному отжигу (600–800°C в течение 1 ч) кристаллов GaSe, зафиксировано образование акцепторного уровня с энергией 0.45 эВ, который авторы связывали с дислокациями либо дефектами упаковки. Кроме того, с помощью рентгеновских исследований показано увеличение плотности атомов Se в межслоевом пространстве и возрастание вакансий халькогенида с отжигом. Влияние отжига на низкотемпературные спектры люминесценции в GaSe изучалось в работе [24]. Было установлено, что наиболее интенсивные спектры наблюдаются после отжига в инертной атмосфере Ar при температуре 600°C (в течение 150 ч), что связывалось со снижением числа собственных дефектов в сравнении с неотожженными образцами.

Отсутствие прямых публикаций об отжиге селенидов индия и галлия и тем более структур на их основе в исследованном в данной работе температурном интервале не дает возможность сравнить полученные результаты с литературными. Особенно это касается спектров ЯКР в подвергнутых отжигу кристаллах InSe и GaSe. 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 указывают корреляция качества резонансных спектров  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{115}\text{In}$  и позитивное изменение характеристик структуры в результате низкотемпературного отжига.

Известно, что в отличие от GaSe получение структурно совершенных монокристаллов InSe является достаточно проблематичной задачей, поэтому для получения более однородных кристаллов их выращивают из нестехиометрического расплава. Особенностью слоистого соединения InSe является наличие большого числа структурных дефектов с малой энергией активации. В работе [25] были изучены экситонные спектры люминесценции в  $\gamma$ -InSe, содержащем дефекты упаковки. Авторами установлено, что дополнительные линии в спектре фотолюминесценции обязаны дефектам упаковки типа двойникования. Последние могут рассматриваться как области кристалла, содержащие смесь политипов  $\gamma$ - и  $\varepsilon$ -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, что 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. 1, 2). 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. 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 тот факт, что повышение температуры отжига слоистых кристаллов 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 к установлению нового термодинамического равновесного состояния и, как правило, упрощению политипной структуры.

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

$p$ -GaSe– $n$ -InSe не является единственной причиной улучшения его характеристик при низкотемпературном отжиге. За счет особенности строения слоистых кристаллов, а именно анизотропии химической связи — молекулярной вдоль оси  $c$  и ковалентной в направлении, перпендикулярном оси  $c$ , их можно считать пространственно неоднородными полупроводниками, которые состоят из низкоомной матрицы (области, где локализованы межузельные атомы) с высокоомными включениями (вакансии металла и халькогена). В этом случае образец можно представить как систему из последовательно соединенных проводников с различным сопротивлением. В результате низкотемпературного термического отжига в InSe происходит генерация значительного количества атомов межузельного индия  $\text{In}_i$ , которые действуют как мелкие доноры. Их источником является сверхстехиометрический индий, сосредоточенный в межслоевых плоскостях, откуда он диффундирует при нагревании [26]. Это способствует понижению удельного сопротивления полупроводника в направлении, перпендикулярном к слоям.

Следовательно, возрастание фототока связано с уменьшением последовательного сопротивления гетероперехода (табл. 1) по причине изменения параметров контактирующих материалов. Снижение фотоэдс можно было бы объяснить увеличением количества дефектов на гетерогранице после термического отжига. Однако при этом фотоотклик должен падать [14], что в данном случае не наблюдается. Вероятной причиной является изменение концентраций  $n_0$  и  $p_0$ , которые, как известно [14,17], определяют высоту потенциального барьера, что в конечном счете приводит к понижению напряжения холостого хода.

## 5. Заключение

На основе спектров ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  и  $^{115}\text{In}$  в подвергнутых отжигу селенидах галлия и индия можно утверждать, что с понижением температуры отжига вплоть до комнатной качество образцов улучшается за счет уменьшения дефектности кристаллов и упорядочения в системе политипов. Напротив, для неотожженных образцов, полученных со свежеразращенных слитков, наблюдается явное разупорядочение линий спектров. Для гетероперехода  $p$ -GaSe– $n$ -InSe, изготовленного методом посадки на оптический контакт, влияние низкотемпературного отжига сводится к следующему. Характер протекания тока изменяется с туннельно-рекомбинационного на диффузионно-рекомбинационный. Происходит перераспределение амплитуд низко- и высокоэнергетического краев спектра фотоотклика в пользу первого. Наблюдается позитивная тенденция по росту тока короткого замыкания на  $\sim 40\%$  при падении напряжения холостого хода на  $\sim 20\%$ . Оптимальными температурами отжига длительностью 4 ч, при которых наблюдается улучшение основных параметров структуры  $p$ -GaSe– $n$ -InSe, следует считать  $150$ – $200^\circ\text{C}$ .

## Список литературы

- [1] A. Segura, J.P. Guesdon, J.M. Besson, A. Chevy. *J. Appl. Phys.*, **54**, 876 (1983).
- [2] А.Г. Кязым-заде, А.А. Агаева, В.М. Салманов, А.Г. Мохтари. *ЖТФ*, **77**, 80 (2007).
- [3] З.Д. Ковалюк, О.А. Политанская, П.Г. Литовченко, В.Ф. Ластовецкий, О.П. Литовченко, В.К. Дубовой, Л.А. Полищев. *Письма ЖТФ*, **33**, 14 (2007).
- [4] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чиншко. *ФТП*, **12**, 374 (1978).
- [5] C. Blasi, D. Manno, S. Mongelli. *Phys. Status Solidi A*, **90**, K5 (1985).
- [6] Z.S. Basinski, D.B. Dove, E. Mooser. *Helv. Phys. Acta*, **34**, 373 (1961).
- [7] В.С. Гречишкин. *Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах* (М., Наука, 1973).
- [8] M. Balkanski, R.F. Wallis. *Semiconductor physics and applications* (Oxford University Press, N.Y., 2000) p. 9.
- [9] T.J. Bastow, I.D. Cambell, H.J. Whitfeld. *Sol. St. Commun.*, **39**, 307 (1981).
- [10] О.Г. Хандожко, Г.И. Ластовка, З.Д. Ковалюк. *Сенсор. эл. микросист. технол.*, (4), 40 (2008).
- [11] Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. *Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы* (М., Высш. шк., 1989).
- [12] П.И. Савицкий, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. *Неорг. матер.*, **32**, 405 (1996).
- [13] V. Augelli, C. Manfredotti, R. Murri, A. Rizzo, L. Vasanelli. *Nuovo Cimento B*, **47**, 113 (1978).
- [14] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 2.
- [15] A. Bosacchi, B. Bosacchi, S. Franchi. *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 1086 (1976).
- [16] М.Э. Райх, Э.М. Рузин. *ФТП*, **19**, 1217 (1985).
- [17] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979).
- [18] V. Abay, H.S. Güder, H. Efeoglu, Y.K. Yogurtçu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**, 2942 (1999).
- [19] S. Shigetomi, T. Ikari, Y. Koga, S. Shigetomi. *Phys. Status Solidi A*, **86**, K69 (1984).
- [20] J. Martinez-Pastor, A. Segura, C. Julien, A. Chevy. *Phys. Rev. B*, **46**, 4607 (1992).
- [21] J. Martinez-Pastor, A. Segura, A. Chevy. *J. Appl. Phys.*, **74**, 3231 (1993).
- [22] P.I. Savitskii, I.V. Mintyanskii, Z.D. Kovalyuk. *Phys. Status Solidi A*, **155**, 451 (1996).
- [23] S. Shigetomi, T. Ikari, N. Nishmura. *Phys. Status Solidi A*, **185**, 341 (2001).
- [24] П.Е. Мозоль, Н.А. Скубенко, П.А. Скубенко, Ю.П. Гнатенко, Е.А. Сальков, З.Д. Ковалюк. *ФТП*, **22**, 1595 (1988).
- [25] Ю.П. Гнатенко, Ю.И. Жирко. *УФЖ*, **44**, 487 (1999).
- [26] P. Houdy, J.L. Maurice, J.M. Besson, J.Y. Laval, A. Chevy, O. Gorochov. *J. Appl. Phys.*, **61**, 5267 (1987).

Редактор Л.В. Беляков

## Influence of annealing on Nuclear Quadrupole Resonance spectra of gallium and indium selenides and characteristics of based on them structures

Z.D. Kovalyuk, O.N. Sydor, G.I. Lastivka\*, A.G. Khandozhko\*

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Chernivtsi Department, National Academy of Sciences of Ukraine, 58001 Chernivtsi, Ukraine

\* Fed'kovitch Chernivtsi National University, 58012 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** Results of researches of the influence of a low-temperature annealing (up to 250°C) on nuclear quadrupole resonance spectra of layered GaSe and InSe single crystals as well as electrical and photoelectric characteristics of *p*-GaSe–*n*-InSe structures are presented. It is shown that the quality of the samples becomes improved with decreasing annealing temperature, and even at their keeping at room temperature, because of a decrease of crystals' imperfection and ordering in the system of polytypes. We have established the temperature conditions of thermal treatment at which there is an improvement of the principal parametres of heterojunctions. The mechanisms affecting the *p*-GaSe–*n*-InSe structures at annealing are discussed.