

# Оперативный контроль полупроводниковых кристаллов InSe и GaSe методом ядерного квадрупольного резонанса

© А.П. Самила<sup>+</sup>, Г.И. Ластивка<sup>+</sup>, В.А. Хандожко\*, З.Д. Ковалюк<sup>□</sup>

<sup>+</sup> Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, 58012 Черновцы, Украина

\* Телерадиокомпания „НБМ“, 04176 Киев, Украина

<sup>□</sup> Черновицкое отделение Института проблем материаловедения Национальной академии наук Украины, 58001 Черновцы, Украина

E-mail: asound@ukr.net

(Получена 28 декабря 2015 г. Принята к печати 1 февраля 2016 г.)

Для определения качества полупроводникового монокристалла слоистой структуры применен метод ядерного квадрупольного резонанса с последовательным сканированием всего объема образца и оценкой совершенства кристалла по наблюдаемым спектрам. Предложенный способ приемлем для слитков InSe, GaSe, GaS, выращенных методом Бриджмена в вакуумированных ампулах, и может применяться неоднократно при последующих технологических процедурах без доступа оператора к материалу. Для обеспечения ограниченной зоны сканирования исследуемого образца и эффективного взаимодействия высокочастотного (ВЧ) поля с кристаллом возбуждение и прием сигнала ядерной спиновой индукции производится приемно-передающей катушкой спектрометра ЯКР седлообразной формы.

## 1. Вступление

Особенностью полупроводниковых соединений InSe и GaSe является сильная анизотропия химической связи, которая приводит фактически к двумерности кристалла с вытекающими отсюда уникальными физическими свойствами [1]. Для выращивания слоистых кристаллов названных соединений из расплава чаще всего используют метод Бриджмена, который наиболее доступен в технологической реализации [2]. Полученные таким образом монокристаллы селенидов являются цилиндрическими слитками диаметром 12–16 мм и длиной до 70–80 мм с конусной частью около 25 мм (рис. 1).

Нелегированные моноселениды отличаются низкой концентрацией носителей ( $\leq 10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) и относительно небольшой подвижностью (для InSe  $n$ -типа  $\mu_n = 800 - 1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ , а для GaSe  $p$ -типа  $\mu_p = 20 - 25 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ) [2]. Низкая электропроводимость, особенно в направлении оптической оси  $c$ , дает возможность эффективно использовать высокочастотную радиоспектроскопию ЯКР и ЯМР для исследования

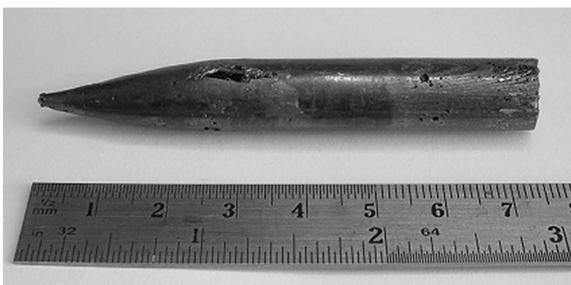


Рис. 1. Монокристаллический слиток InSe, выращенный методом Бриджмена.

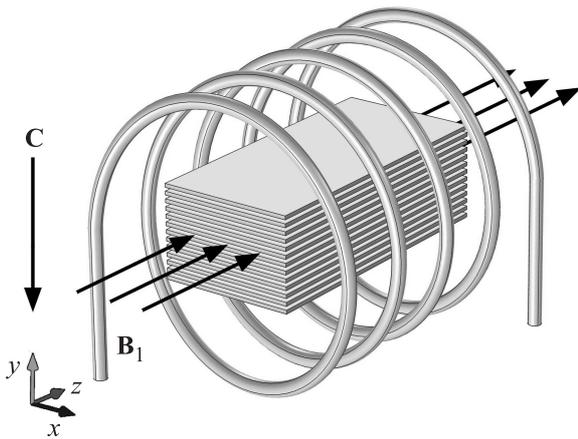
именно монокристаллических образцов, а не порошковых материалов. Возможность изучения объемных недеформированных образцов бесконтактным способом особенно важна для получения сведений о структурном совершенстве кристалла, наличии дефектов и природе химической связи. Отсутствие ощутимого скин-эффекта на частотах до 50 МГц обеспечивает преимущество использования метода ЯКР в образцах больших размеров, в частности, для слитков, полученных по технологии Бриджмена.

## 2. Экспериментальная часть

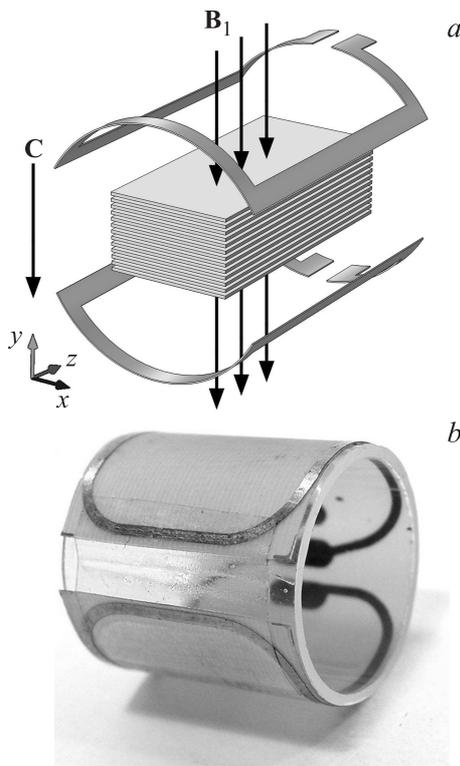
Продолговатая форма цилиндрического слитка и преимущественная ориентация атомных слоев вдоль направления роста кристалла дает возможность использовать ВЧ поле катушки спектрометра для зонного сканирования ЯКР по всей длине выращенного монокристалла.

Для приемной катушки соленоидальной формы ВЧ поле  $\mathbf{V}_1$  направлено вдоль атомных слоев кристалла, а именно в направлении роста кристалла, т.е. оси  $z$  (рис. 2).

В таком случае наблюдается оптимальный прием резонансных сигналов от квадрупольных ядер, независимо от ориентации пакета в плоскости  $xy$  (рис. 2). Поскольку градиент электрического поля (ГЭП) расположен в направлении связи In–In (либо Ga–Ga) [3], то для вектора ВЧ поля при любых углах поворота кристалла вокруг оси катушки сохраняется  $\mathbf{V}_1 \perp c$ . Остаточный сигнал квадрупольных ядер будет обусловлен: во-первых, ориентацией атомных мультислоев относительно плоскости  $xy$ ; а во-вторых, неоднородностью потока  $\mathbf{V}_1$  за счет конечных размеров соленоида. Первое обусловлено



**Рис. 2.** Расположение образца кристаллического слитка в приемно-передающей катушке спектрометра соленоидальной формы и ориентация мультиатомных слоев кристалла относительно ВЧ потока  $B_1$  и оптической оси  $c$ .



**Рис. 3.** Приемная седлообразная катушка спектрометра ЯКР: *a* — расположение кристаллического блока слоистого кристалла относительно осей  $c$  и  $B_1$ ; *b* — рабочий вариант катушки для диапазона частот 30–40 МГц.

в основном дефектами кристалла, а второе — краевыми эффектами из-за неопределенности в форме заполнения катушки образцом. Недостатком приемно-передающей соленоидальной катушки является расширение рабочей зоны вследствие неоднородного поля, которое частично

выходит за края катушки и, очевидно, ощутимо именно для протяженных образцов цилиндрической формы.

От этого недостатка избавлена „седлообразная“ катушка, в которой вектор высокочастотного поля ориентирован нормально к направлению роста кристалла (рис. 3, *a*) [4]. При ориентации атомных плоскостей в направлении роста кристалла поворот цилиндрического слитка вокруг геометрической оси симметрии приводит к двум положениям:  $B_1 \perp c$  — условие максимальной интенсивности сигнала;  $B_1 \parallel c$  — отсутствие сигнала. Наличие естественной ширины резонансной линии, присутствие дефектов в виде нарушений атомной решетки, а также разориентация кристаллических блоков даже при аксиальной симметрии ГЭП, в реальном случае расположения  $B_1 \parallel c$  приводят к наличию ощутимого сигнала ЯКР [3].

Исследование ориентационной зависимости спектров ЯКР позволяет определить наличие кристаллических блоков, либо установить неоднородность кристаллической структуры уже в самом свежесвыращенном слитке. По результату такого анализа можно принять решение: либо проведение последующей технологической процедуры, либо выбор области слитка с целью подготовки компактных образцов для последующих исследований.

Анализ и оптимальные размеры седлообразных катушек для ЯМР (ЯКР) рассмотрены в [5]. В данной работе приводится оценка отношения сигнал/шум ( $S/N$ ) для приемно-передающей катушки такого типа по формуле Хоулта:

$$S/N \approx \frac{B_1 V \sqrt{QB_0}^{3/2}}{\sqrt{\Delta\omega}},$$

где  $B_1$  — индукция ВЧ магнитного поля, генерированного приемной катушкой;  $V$  — возбужденный объем образца;  $Q$  — добротность РЧ системы;  $B_0$  — индукция поляризирующего магнитного поля;  $\Delta\omega$  — полоса принимаемых частот.

Очевидно, что для повышения отношения сигнал/шум при всех прочих условиях, кроме увеличения объема вещества  $V$  и ВЧ потока  $B_1$ , необходимо улучшать добротность приемной катушки. Использование образцов в виде цилиндрических слитков слоистого материала приемлемо для наблюдения ЯКР, поскольку объем катушки максимально заполняется и коэффициент заполнения  $\eta \approx 0.8–0.9$ . При наличии контейнера (стеклянной ампулы) коэффициент  $\eta$  может составлять 0.6–0.7. Повышение добротности радиочастотной системы осуществляется понижением собственной емкости катушки, которая выполнена из гибкого фольгированного текстолита (рис. 3, *b*). С целью согласования выходного сопротивления колебательного контура с входным сопротивлением передатчика сделан отвод от середины катушки.

Сопоставление результатов, полученных на соленоидальной и седлообразной катушках, показало, что именно последняя дает возможность исследовать ориентационную зависимость кристалла в различных зонах выращенного слитка по интенсивности резонансного спектра ЯКР.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Для проведения эксперимента использовался импульсный спектрометр ЯКР с выходной мощностью зондирующего импульса  $P_i = 300$  Вт [6].

С помощью седлообразных катушек последовательно наблюдались спектры ЯКР  $^{115}\text{In}$  для спинового перехода  $3/2 \leftrightarrow 5/2$  в зонах монокристаллического слитка InSe проводимости  $n$ -типа. Результаты исследований показывают, что спектры ЯКР являются сложными из-за политипии кристаллов моноселенида индия, а для высших спиновых переходов представляют собой мультиплеты. Более детально спектры ЯКР в данных материалах были изучены в работах [7,8].

Исследованный кристалл располагался в вакуумной ампуле диаметром 18 мм, изготовленной из кварцевого стекла. Спектры регистрировались при перемещении ампулы с выращенным слитком (рис. 4) относительно приемно-передающей катушки с выбранным шагом. Максимальная интенсивность резонансного сигнала наблюдается при ориентации кристалла  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{c}$ . Ослабление интенсивности сигнала к минимальным значениям осуществляется при повороте кристалла вокруг оси симметрии ампулы на угол  $90^\circ$ , что подтверждает тот факт, что в данном монокристаллическом слитке монокристаллические слои In–Se–Se–In расположены вдоль направления роста кристалла.

Сравнение спектров, зарегистрированных в разных зонах слитка, дает возможность сделать вывод об однородности кристаллической структуры данного соединения. Мультиплетные спектры ЯКР изотопов индия и галлия в InSe и GaSe, характерные качественным кристаллам, хорошо разрешимы в доступном радиодиапазоне 10–45 МГц [7–9]. Форма мультиплета резонансных линий очень чувствительна к искажениям периодичности кристалла, наличию деформации или присутствию примеси. Дефекты кристаллической структуры могут быть вызваны, например, нарушением технологических режимов подготовки исходных материалов, в частности нестабильностью температуры выращивания кристалла или неправильным температурным режимом его отжига. Процедуру проверки спектров ЯКР особенно полезно проводить для кристаллов, которые прошли термообработку. Критерием качества кристалла, в первом приближении, является ширина линий и разрешение резонансного спектра. Подобие формы спектров с разных зон слитка, как по интенсивности, так и по конфигурации мультиплета, позволяет сделать вывод об однородности и совершенстве исследуемой области монокристалла.

Результаты более детального исследования монокристаллического слитка InSe с помощью седлообразной катушки представлены в виде спектрограммы на рис. 5, где последовательно наблюдались спектры ЯКР в разных зонах объема образца. Спектры регистрировались вдоль слитка в направлении выращивания кристалла с выбранным шагом в 1 см.

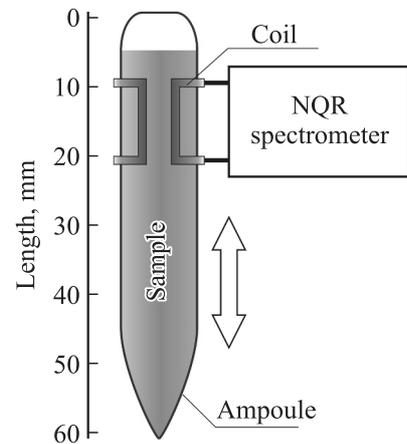
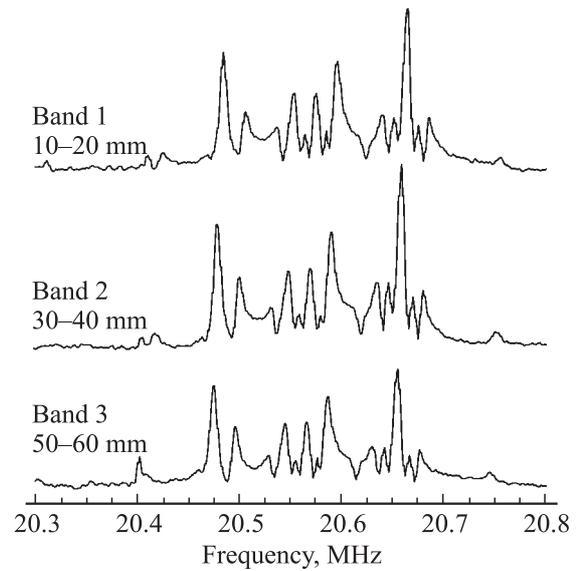


Рис. 4. Регистрация спектров ЯКР в режиме сканирования по монокристаллическому слитку InSe в направлении роста кристалла из расплава.

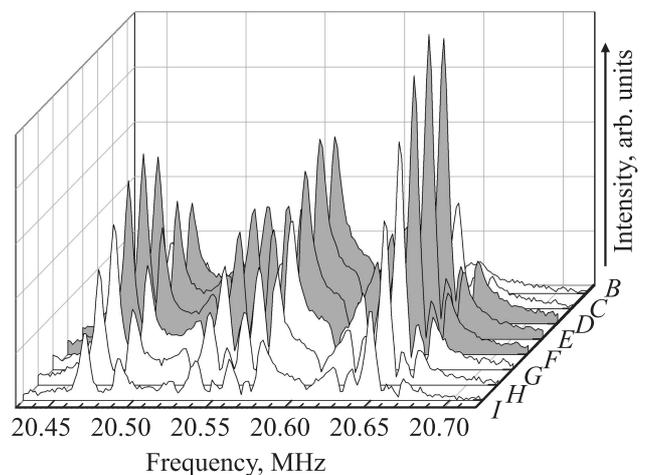


Рис. 5. Спектрограмма ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe, полученная перемещением катушки вдоль слитка по направлению роста кристалла.

Полученная спектрограмма (рис. 5) использовалась для отбора образцов при формировании гетероструктуры методом прямого оптического контакта [10]. Из сопоставления спектров видно, что резонансные линии в зонах  $D-F$  полностью идентичны, что указывает на структурное упорядочение и однородность исследуемого кристалла.

Исходные пластинки размерами  $0.25 \text{ мм}^2$  с этой области слитка отжигались в вакууме при температурах 200 и  $150^\circ\text{C}$  последовательно на протяжении 4 ч. Полученные таким образом гетероструктуры  $n\text{-InSe}-p\text{-InSe}$  имели четко выраженные диодные характеристики и удовлетворительные фотоэлектрические параметры [11].

Заметное снижение интенсивности ЯКР спектра в зонах  $G-I$  обусловлено уменьшением объема образца в ВЧ поле катушки вследствие конусности самого слитка. Резкое уменьшение интенсивности сигнала в зонах  $B$  и  $C$  связано с выделением неконтролируемой примеси в торцевой части слитка.

#### 4. Заключение

Низкая проводимость моноселенидов индия и галлия позволяет проводить исследования ЯКР в больших объемах полупроводникового кристалла. Наличие в атомных ядрах больших квадрупольных моментов и сильной анизотропии химической связи этих соединений дает возможность эффективно контролировать качество монокристаллического слитка, полученного непосредственно после выращивания методом Бриджмена.

Наилучшие результаты при исследовании объемных материалов методом ЯКР получаются с применением приемно-передающей катушки седлообразного типа. Кроме того, можно проводить контроль выращенного монокристалла, не вынимая его из вакуумированного контейнера цилиндрической формы.

#### Список литературы

- [1] А.Г. Кязым-заде, А.А. Агаева, В.М. Салманов, А.Г. Мохтари. *ЖТФ*, **77** (12), 80 (2007).
- [2] J.C.J.M. Terhell. *Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Struct.*, **7**, 55 (1983).
- [3] Z.D. Kovalyuk, F.G. Khandozhko, G.I. Lastivka, A.P. Samila. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.*, **2**, 164 (2011).
- [4] A. Samila. *Progr. Electromagnetics Research Lett.*, **56**, 67 (2015).
- [5] [http://open.ifmo.ru/images/b/b6/144261\\_book.pdf](http://open.ifmo.ru/images/b/b6/144261_book.pdf)
- [6] А.Г. Хандожко, В.А. Хандожко, А.П. Самила. *Вост.-Европ. журн. передовых технологий*, **6** (12), 21 (2013).
- [7] T.J. Bastow, I.D. Cambell, H.J. Whitfeld. *Sol. St. Commun.*, **39**, 307 (1981).
- [8] T.J. Bastow, I.D. Campbell, S.N. Snuart. *J. Molecul Struct.*, **111**, 71 (1983).
- [9] Г.И. Ластивка, А.Г. Хандожко, Е.И. Слынько. *Сб. докл. междунар. науч. конф. ФТТ-2009 Актуальные проблемы физики твердого тела* (Минск, 2009) т. 2, с. 107.

[10] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Г. Тагаев, В.Ф. Чишко. *ФТП*, **14** (6), 1115 (1980).

[11] В.А. Хандожко, З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк. *Вост.-Европ. журн. передовых технологий*, **1** (5), 33 (2013).

Редактор Г.А. Оганесян

#### Operative control of semiconductor crystals InSe and GaSe by NQR

A. Samila<sup>+</sup>, G. Lastivka<sup>+</sup>, V. Khandozhko\*, Z.D. Kovalyuk<sup>□</sup>

<sup>+</sup> Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 58012 Chernivtsi, Ukraine

\* Broadcasting company „NBM“, 04176 Kiev, Ukraine

<sup>□</sup> Chernivtsi Department of the Institute of Materials Science National Academy of Sciences of Ukraine, 58001 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** The quality of a single crystal semiconductor layered structure was determined by the method of nuclear quadrupole resonance (NQR) with sequential scanning the entire volume of the sample and by estimation of the quality of the crystal on the observed spectra NQR. The proposed method is suitable for ingots InSe, GaSe, GaS, grown by Bridgman in evacuated vials, and can be used repeatedly in subsequent processing procedures, without the operator's access to the material. The field excitation and reception of the nuclear spin induction is a receiving and transmitting coil of a NQR spectrometer, the saddle-like shape with the purpose to provide limited scanning area of the test sample and the effective interaction of high-frequency (HF) with the crystal.