

## СТАБІЛІЗУЮЧИЙ ВПЛИВ ГЕРМАНІЮ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОСЕЛЕНІДУ ІНДІЮ

У температурній області 80÷400 К досліджено ефект Холла, електропровідності вздовж і впоперек шарів моноселеніду індію, легованого 0,3 мас.% Ge. Встановлено, що введення легуючої домішки зумовлює появу донорного рівня з енергією активації  $E_C$  - (0,12-0,15) еВ. Виявлено, що відпал у вакуумі при 500°C приводить до стабілізації електричних параметрів зразків селеніду індію незалежно від способу їх охолодження після відпалу. Анізотропія електропровідності таких кристалів – незначна, слабо змінюється з температурою і не виявляється аномальних особливостей залежності  $\sigma_{||C}(T)$ , які характерні для нелегованого моноселеніду індію.

In the temperature range between 80 and 400 K the Hall effect, conductivities along and across the layers are investigated for indium monoselenide doped with 0,3 wt.% Ge. It is established that due to adding the dopant the appearance of a donor level with the activation energy  $E_C$  - (0,12-0,15) eV takes place. It is detected that an vacuum annealing at 500°C leads to the stabilization of the electrical parameters of indium selenide independently of a way of their cooling after thermal treatment. The conductivity anisotropy of these crystals is small, slightly changes with temperature and does not show the peculiarities in the  $\sigma_{||C}(T)$  dependences typical for undoped indium monoselenide.

Як і багато інших нелегованих монокристалів, "чистий" моноселенід індію характеризується нестабільністю електричних характеристик у часі. Така нестабільність зумовлена присутністю атомів надстехіометричного індію, які утворюють відповідні скупчення чи мікрровключення, розташовані у міжшаровому просторі. Термічний відпал у вакуумі або нагрів до високих температур, які використовуються у ході вимірювань електричних характеристик, ведуть до генерації атомів міжвузловинного індію внаслідок руйнування цих мікрровключень [1,2]. Енергія активації цього процесу становить 0,36-0,40 еВ [2]. Оскільки у InSe такі центри діють як мілкі донори з енергією активації 0,012-0,015 еВ, це проявляється у зростанні концентрації вільних носіїв на 2-3 порядки. Виміри оптичного поглинання у далекій інфрачервоній області теж виявили зростання концентрації атомів міжвузловинного індію під впливом термічної обробки [3].

Домішки елементів четвертої групи (Sn, Si, Pb) по різному впливають на електричні властивості InSe. Тоді як олово і кремній утворюють мілкі донорні центри з енергіями активації відповідно 18,8 і 18,1 меВ [3], легування свинцем приводить

до  $p$ -типу провідності. У роботі [4] визначено, що легування свинцем веде до утворення мілкового акцептора  $E_V+0,040$  еВ і запропоновано, що він виникає внаслідок заміщення пари атомів In всередині окремого шару атомом Pb. Водночас із досліджень електричних властивостей, представлених у [5], встановлено, що вони визначаються акцепторним рівнем  $E_V+0,48$  еВ ( $N_A \sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup>) і зроблено допущення, що ці акцепторні рівні пов'язані із дефектами чи дефектними комплексами, утвореними міжшаровими преципітатами атомів Pb. Що стосується поведінки олова і кремнію у ґратці InSe, то вважається, що вони утворюють дефекти заміщення  $\text{Sn}_{\text{In}}$  [3] і  $\text{Si}_{\text{In}}$  [6] донорного типу. Разом з тим у літературі, за винятком роботи [7], відсутні дані про електричні властивості моноселеніду індію, легованого германієм.

У цій роботі представлено дослідження електричних параметрів для легованого германієм моноселеніду індію і їх зміни під впливом термічної обробки у вакуумі. Отримані результати порівнюються з властивостями нелегованого  $n$ -InSe.

### Експеримент

Для досліджень використано монокристали селеніду індію, легованого 0,3 мас.% Ge, які ви-

рощені методом Бріджмена з нестехіометричного розплаву  $\text{In}_{1,05}\text{Se}_{0,95}$ . Температурні залежності коефіцієнта Холла  $R_H$ , електропровідності вздовж шарів  $\sigma_{\perp C}$  і анізотропії електропровідності  $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$  були виміряні в області від 80 до 400 К. Виміри проводилися на зразках прямокутної форми у класичній геометрії контактів. Дослідження виконано також для зразків, відпалених у вакуумі при 500, 550 і 590°C. Охолодження зразків після відпалу до кімнатної температури проводилось протягом 10-12 годин (повільне охолодження), або вони безпосередньо виймалися із нагрітої печі й охолоджувалися до кімнатної температури протягом 3-5 хв (швидке охолодження).

### Результати і їх обговорення

Вирощені монокристали  $\text{InSe}<0,3\text{Ge}>$  володіли  $n$ -типом провідності. При кімнатній температурі (КТ) концентрація вільних електронів  $n$  знаходилась у межах  $(3\div 4)\cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а холлівська рухливість уздовж шарів становила  $700\text{-}850 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . На рис.1 представлені температурні залежності  $n(T)$  для вирощеного монокристала (крива 1), а також для зразків відпалених при 500, 550 і 590°C і повільно охолоджених до КТ (криві 2-4 відповідно). Для порівняння представлена також залежність  $n(T)$  для типового нелегованого зразка  $n\text{-InSe}$  (крива 5). На відміну від нелегованих кристалів  $n\text{-InSe}$ , для яких концентраційна залежність  $n(T)$  визначається мілким донорним центром  $E_C$  - (0,012-0,015) еВ, у випадку легованих зразків вона визначається активацією електронів із більш глибоких донорних центрів і при температурах відпалу до 500°C не залежить від способу охолодження (рис.2). Хоча у досліджуваному діапазоні температур для легованих монокристалів зростання  $n$  перевищує три порядки, в області  $T < 100\text{К}$  залежність  $n(T)$  – більш плавна, що можна пояснити вкладом мілкого донорного рівня. Тому отримані залежності проаналізовані у допущенні, що більш глибокий донорний центр – не компенсований. Із прямолінійної ділянки залежностей  $\lg(nT^{-3/4})=f(10^3/T)$  встановлено, що у відпалених зразках енергія активації цього рівня становить 0,12-0,15 еВ.

Із представлених на рис.3 температурних залежностей електропровідності вздовж  $\sigma_{\perp C}$  і впоперек шарів  $\sigma_{\parallel C}$  випливає, що поведінка кривих різко змінюється внаслідок легування. Для нелегованих кристалів електропровідність уздовж

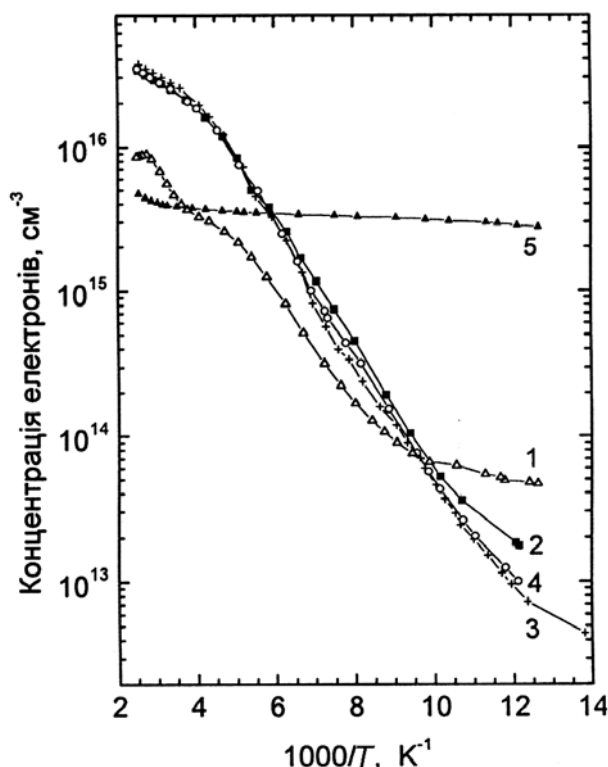


Рис. 1. Температурні залежності концентрації електронів для зразків  $\text{InSe}<0,3\text{Ge}>$ : невідпалений (1) і відпалений при 500 (2), 550 (3), 590°C (4) при повільному охолодженні. Нелегований  $\text{InSe}$  (5).

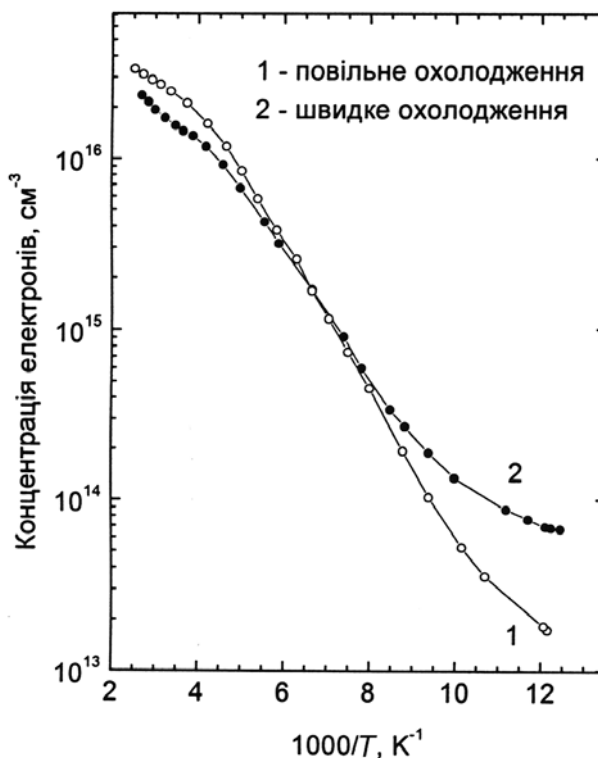


Рис.2. Температурні залежності концентрації електронів для зразків  $\text{InSe}<0,3\text{Ge}>$ , відпалених при 500°C, при повільному (1) і швидкому (2) охолодженні.

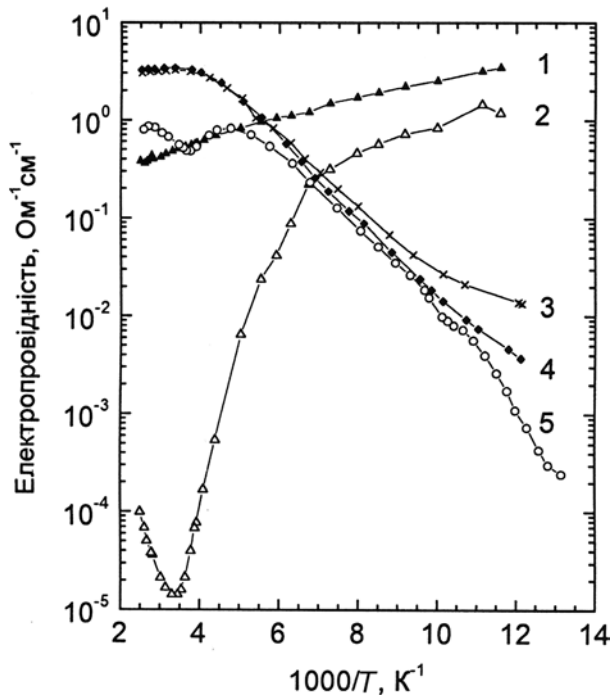


Рис.3. Температурні залежності електропровідності вздовж ( $\sigma_{\perp C}$ ) (1, 3, 4) і впоперек шарів ( $\sigma_{\parallel C}$ ) (2, 5) для нелегованого InSe (1,2) і InSe<0,3Ge>, відпаленого при 500°C (3-5).

шарів  $\sigma_{\perp C}(T)$  (крива 1) слабо понижується з ростом температури, оскільки зменшення рухливості, внаслідок розсіяння на гомополярних оптичних фононах  $A'_{1g}$  ( $\hbar\omega=14,3$  меВ), від майже  $10^4$  при 80 К до  $1000$   $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при КТ переважає зростання концентрації електронів. Що стосується залежності  $\sigma_{\parallel C}(T)$  (крива 2), то її поведінка при  $T < 150$  К близька до  $\sigma_{\perp C}(T)$ , хоча має менші значення. Однак при подальшому зростанні температури  $\sigma_{\parallel C}$  різко зменшується, досягаючи мінімального значення при 290-300 К. Це веде до аномального росту анізотропії електропровідності  $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ , яка при цій температурі для описаного зразка перевищує  $10^4$ . Таке різке зменшення  $\sigma_{\parallel C}$  не пояснюється впливом якогось механізму розсіяння. Однак, є підстави стверджувати, що ця особливість пов'язана із присутністю міжшарових мікрочлукочень чи мікрокластерів надстехіометричного індію, який діє як мілкий донорний центр. На користь цього свідчить те, що залежності  $\sigma_{\parallel C}(T)$ , виміряні при освітленні або в умовах залишкової провідності, мають таку ж температурну зміну, але більші абсолютні значення. У випадку, коли такі скупчення утворені акцепторами, повинно спостерігатися значне збільшення

електропровідності через їх нейтралізацію нерівноважними електронами. Крім того, як встановлено нами раніше у роботі [1], нагрів до 400 К веде до руйнування міжшарових включень металічного In, що проявляється у зростанні концентрації електронів і зникненні аномальної поведінки  $\sigma_{\parallel C}(T)$  в околі КТ. Введення домішки приводить до різкої зміни у поведінці  $\sigma_{\perp C}$  (криві 3 і 4) і  $\sigma_{\parallel C}$  (крива 5). В області нижче 200 К ці залежності мають майже однакову поведінку і близькі за абсолютним значенням. Це приводить до незначної анізотропії електропровідності ( $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C} \approx 1,5-10$ ) і її слабкої залежності від температури.

Відзначимо, що встановлені закономірності – типові для досліджуваних зразків InSe<0,3Ge>, незалежно від того, яким способом проводилось їх охолодження після відпалу – швидко чи повільно. У випадку ж нелегованих зразків значення електричних параметрів сильно залежать від способу охолодження. Так, для зразків, відпалених при 500°C і швидко охолоджених при до КТ, концентрація електронів  $n$  становить  $\approx 4 \cdot 10^{16}$   $\text{см}^{-3}$  і повільно релаксує з часом, тоді як після повільного охолодження вона на 2-3 порядків менша.

Відомо, що моноселенід індію плавиться інконгруентно і його реальні кристали містять певну кількість надстехіометричного індію, який частково існує у вигляді міжвузловинних атомів, а частково утворює міжшарові преципітати або мікрокластери. Оскільки, як впливає з представлених даних, домішка германію теж веде себе як донор у гратці InSe, то можна зробити допущення, що її присутність обмежує входження надстехіометричного In у структуру InSe при кристалізації або вона утворює з ним стабільні комплекси. Як наслідок, у досліджуваній області температур електричні характеристики InSe<0,3Ge> визначаються не атомами міжвузловинного індію, а більш глибоким донором, що пов'язаний з домішкою Ge, і є стабільним у часі. Виглядає вірогідним, що цей донор – дефект заміщення  $\text{Ge}_{\text{In}}$ .

### Висновок

Введення легуючої домішки Ge зумовлює появу донорного рівня з енергією активації  $E_C$  (-0,12-0,15) еВ. Відпал у вакуумі при 500°C приводить до стабілізації електричних параметрів легуваних кристалів селеніду індію незалежно від способу їх охолодження після відпалу. Ані-

зотропія електропровідності таких кристалів незначна, слабо змінюється з температурою і на залежності  $\sigma_{||C}(T)$  не виявлено аномальних особливостей, зумовлених присутністю надстехіометричного індію. Високі значення електропровідності впоперек шарів в околі КТ ( $\sigma_{||C} \approx 0,5-1,0$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) роблять можливим використання таких кристалів для створення гетеропереходів.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Savitskii P.I., Mintyanskii I.V., Kovalyuk Z.D. Annealing effect on conductivity anisotropy in indium selenide single crystals // Phys. Stat. Solidi. - **155A**, No.2. - P.451-460.
2. Савицький П.І., Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. Термостимулированные изменения состояния дефектов в моноселениде индия // Неорг. Материалы. - 1997.- **33**, №9. - С.1062-1066.
3. Martinez-Pastor J., Segura A., Julien C., Chevy A. Shallow-donor impurities in indium selenide investigated by means of far-infrared Spectroscopy // Phys. Rev. - 1992. - **46B**, No. 8. - P.4607-4616.
4. Segura A. MartinezTomas M.C., Mari B., Casanovas A., and Chevy A. Acceptor Levels in indium selenide. An investigation by means of the Hall effect, deep-level-transient-spectroscopy and photoluminescence // Appl. Phys. - 1987. - **44A**, No. 3.- P.249-260.
5. Micocci G., Tepor A., Rella R., and Siciliano P. Hall effect and impurity level in lead doped indium selenide // J.Appl.Phys. - 1994. - **75**, No. 8. - P.982-986.
6. Riera J., Segura A., Julien C., Chevy A. Transport properties of silicon doped n-indium selenide // Appl. Phys. - 1992. - **54A**, No.3. - P.428-430.
7. Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. Электрические свойства монокристаллов InSe // УФЖ. - 1981. - **26**, №7. - С.1213-1215.