

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАГАРТОВАНОГО НА ПОВІТРІ СЕЛЕНІДУ ІНДІЮ

У діапазоні 80÷410 К досліджуються електрофізичні характеристики загартованих монокристалів InSe і їх анізотропія. Встановлено, що загартування, вирощених методом Бріджмена, зливків приводить до зростання концентрації вільних електронів, електропровідності вздовж шарів та анізотропії електропровідності. Теоретичний аналіз рухливості носіїв заряду показав, що ефективним механізмом їх розсіяння є розсіяння в області просторового заряду.

For quenched single crystals of InSe electrical characteristics and their anisotropy are investigated in the temperature range 80 to 410 K. It is found that quenching ingot grown by the Bridgman method leads to the increase of free electron concentration, conductivity along the layers, and conductivity anisotropy. The theoretical analysis for the mobility of charged carriers has shown that space-charge regions are an effective mechanism of their scattering.

Вступ

Моноселенід індію відноситься до групи шаруватих напівпровідникових кристалів A^3B^6 , в яких тип зв'язку змінюється від ковалентного з незначним вкладом іонної складової між атомами одного шару на ван-дер-ваальсовий – між атомами сусідніх шарів. Значення константи міжшарового зв'язку в InSe практично таке ж як для селеніду галію GaSe [1] і тому слабо розрізняється величина міжшарової взаємодії у кристалах. Основна різниця хімічних зв'язків у них в тому, що сила взаємодії In–In слабша (~ на 50%), ніж Ga–Ga [2], а іонність зв'язків InSe вища [3]. Автори [2] вказують, що спостерігається залежність між іонністю зв'язку і нестабільністю ґратки. Встановлено, що критична величина іонності для шаруватих кристалів A^3B^6 знаходиться між її значеннями в InSe та InS. При цьому селенід індію має іонність всього на 20% меншу, ніж сульфід, а якщо InS кристалізувати у шарувату ґратку типу GaS, то при цьому він має іонність навіть меншу InSe. Такі особливості хімічних зв'язків пояснюють, чому серед шаруватих сполук A^3B^6 найбільш проблематично отримати досконалі монокристали InSe, та визначають особливу актуальність технологічних експериментів для цього матеріалу.

Фундаментальні дослідження властивостей селеніду індію, що широко розвиваються в останні роки, стосуються, в основному, легованих кристалів [4-8]. Тільки в роботах [9,10] вивчається вплив умов термообробки на зміну дефектної підсистеми для нелегованих зразків. Експеримен-

ти по вивченню умов охолодження монокристалічних зливків *n*-InSe після завершення їх росту відсутні. У даній роботі досліджується вплив процесу загартування на електричні властивості монокристалів InSe і їх анізотропію, що у значній мірі визначають придатність зразків для електроніки.

Експеримент

Монокристалічний селенід індію вирощено методом Бріджмена з нестехіометричного розплаву $In_{1,03}Se_{0,97}$ при температурному градієнті на фронті кристалізації 40 град/см і швидкості опускання ампули 1 мм/год. Зазвичай по завершенні росту охолодження кристалу до кімнатної температури відбувається у режимі виключеної печі, а завдяки хорошій теплоізоляції електропечі цей процес займає 10-12 годин. У нашому випадку проводилося "загартування" шаруватого напівпровідника шляхом швидкого виймання ампули з працюючої печі, в результаті чого час охолодження до кімнатної температури скоротився до десятків хвилин.

Зразки для вимірів отримували сколюванням лезом з вирізаної монокристалічної шайби. Температурні залежності коефіцієнта Холла $R_H(B||C)$, електропровідностей вздовж $\sigma_{\perp C}$ і перпендикулярно до шарів $\sigma_{||C}$ та холлівської рухливості $\mu_{\perp C}$ вивчалися у діапазоні температур 80÷410 К. Експерименти виконувалися на постійному струмі і магнітному полі для кристалів у формі прямокутних паралелепіпедів з типовими розмірами

$10 \times 2,3 \times 0,6$ мм³. Індієві контакти напаявалися у класичній конфігурації. Виміри $\sigma_{\parallel C}$ проводилися чотиризондовим методом з контактами, розташованими на протилежних сколотих поверхнях: два з них займали переважну частину площі (~90%) і використовувалися як струмові, а два інших – як зондові. При цьому розміри зразків становили ~ 5×3 мм² (поверхня сколу) і ~0,6 мм (товщина).

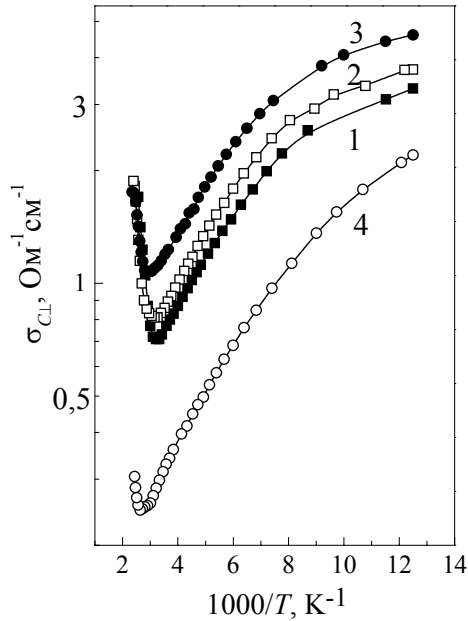


Рис.1. Температурні залежності електропровідності вздовж шарів для незагартованого (4) та загартованих (1, 2, 3) монокристалів InSe.

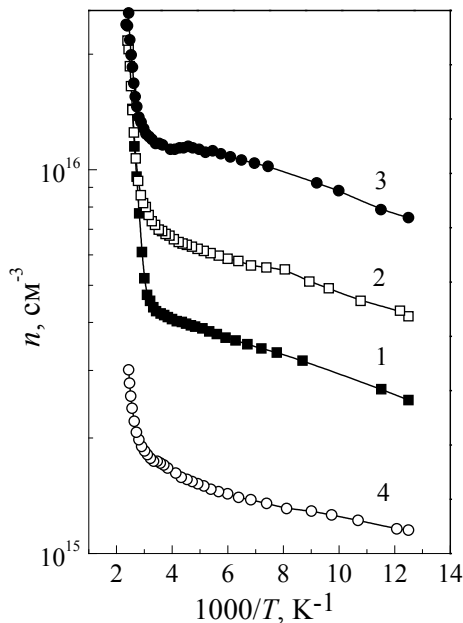


Рис.2. Температурні залежності концентрації вільних електронів для незагартованого (4) та загартованих (1, 2, 3) монокристалів InSe.

Результати вимірів і їх обговорення

На рис.1-4 представлені результати вимірів електропровідностей $\sigma_{\perp C}$ і $\sigma_{\parallel C}$, концентрації вільних електронів, холлівської рухливості носіїв заряду $\mu_{\perp C}$ загартованих зразків з різних частин монокристалу, які перед охолодженням знаходилися при температурах $450 \pm 5\%$ (зразок 1), $505 \pm 5\%$ (2), $555 \pm 5\%$ °C (3). Там же приведені типові дані для незагартованого матеріалу. Незначна зміна концентрації в області низьких температур для кристалів без та після загартування (рис.2) майже не відрізняється. Це вказує на наявність у забороненій зоні InSe мілких донорних рівнів, які іонізовані уже при температурі рідкого азоту і пов'язані з атомами міжвузловинного індію [11,12]. При $T > 300$ К концентрація електронів у зоні провідності істотно зростає за рахунок іонізації глибокого донора ($\Delta E \approx 0,39$ eV). Так як кристали селеніду індію отримували з розплаву нестехіометричного складу, то у процесі вирощування відбувалося їх збагачення надлишковим індієм. Пов'язане з ним зростання числа мілких донорних центрів і пояснює ріст концентрації для зразків з верхньої ділянки монокристалічного зливка. Щодо впливу загартування на залежність $n(T)$, то він в основному полягає у зростанні фонові концентрації вільних електронів.

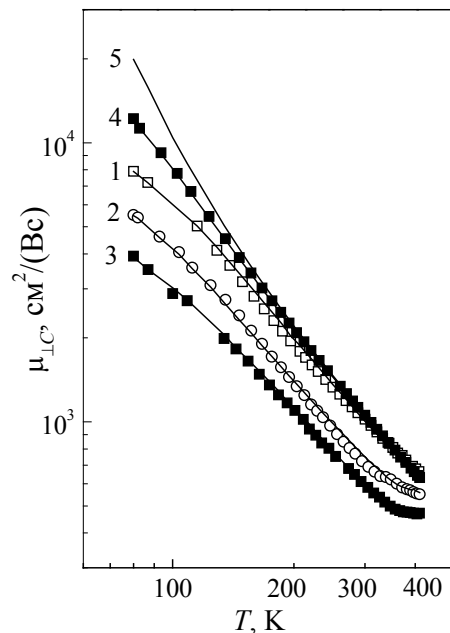


Рис.3. Температурні залежності рухливості електронів вздовж шарів для незагартованого (4) і загартованих (1-3) монокристалів InSe. Символи – експериментальні дані, лінії – розрахункові криві, для яких виходили з μ_{ϕ} (5), $\mu_{\phi+Bx}$ (4), $\mu_{\phi+Bx+OPz}$, (1-3).

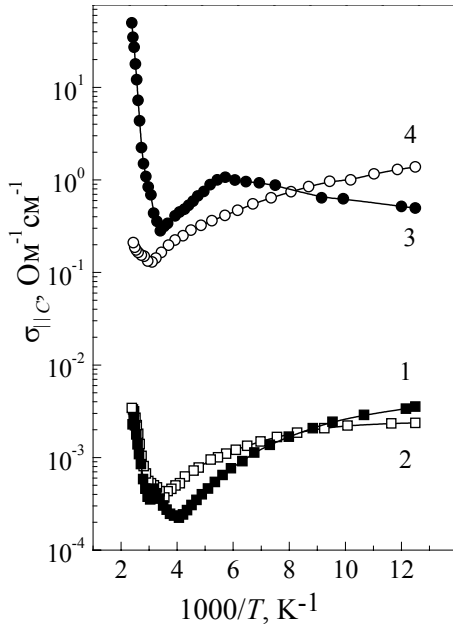


Рис.4. Температурні залежності електропровідності впоперек шарів для незагартованого (4) та загартованих (1, 2, 3) монокристалів InSe.

Від 80 К і до кімнатної температури зміна $\sigma_{\perp C}$ (рис.1) для всіх зразків має металічний характер, що визначається пониженням рухливості $\mu_{\perp C}$ при нагріванні та незначною зміною концентрації n . В області $T > 300$ К зростання концентрації є більш різким, ніж падіння $\mu_{\perp C}$, і залежність $\sigma_{\perp C}(T)$ стає типово напівпровідниковою. При цьому абсолютне значення провідності для загартованих зразків є істотно вищим. Загартування кристалів приводить також до істотного пониження холлівської рухливості електронів вздовж шарів (рис.3) і появи високотемпературних особливостей її зміни. Як і для незагартованих зразків, тенденція до утворення низькотемпературного максимуму $\mu_{\perp C}(T)$ не спостерігається, тобто переходу до переважного розсіяння зарядженими домішками немає навіть в області температур рідкого азоту.

Внесок різних механізмів розсіяння у результуючу рухливість, що знаходилася по правилу

$$\text{Матісена } \mu = \left[\sum_i \mu_i^{-1} \right]^{-1}, \text{ визначався як результат}$$

теоретичного розрахунку окремих компонент μ_i . Температурні залежності фонної вітки аналізувалися на основі тривимірної моделі для короткодіючої взаємодії електронів з гомополярними оптичними фононами, поляризованими вздовж кристалографічної вісі C [13,14]. Згідно моделі, запропонованої Шмідом і Фівазом [13], обернений час життя, пов'язаний із емісією та поглинанням фонона, відповідно може бути записаний так:

$$\tau_+^{-1} = 2g^2 \omega (n_{\text{ф}} + 1) \left[(\varepsilon / \hbar \omega) - 1 \right]^{1/2}, \quad (1)$$

$$\tau_-^{-1} = 2g^2 \omega n_{\text{ф}} \left[(\varepsilon / \hbar \omega) + 1 \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Тут g^2 – постійна електрон-фононного зв'язку, що пропорційна деформаційному потенціалу; ε – енергія носіїв, $\hbar \omega$ – енергія фононів, $n_{\text{ф}}$ – числа заповнення фононів.

З урахуванням (1) і (2), дрейфова рухливість у тривимірному наближенні

$$\mu_{\perp C} = \frac{4e}{3\sqrt{\pi} m^*} \int_0^{\infty} \tau(U) U^{3/2} \exp(-U) dU, \quad (3)$$

де $U = \varepsilon / kT$, $\tau^{-1} = \tau_+^{-1} + \tau_-^{-1}$ і $m^* = (m_{\perp C}^2 m_{\parallel C})^{1/3}$ – ефективна маса електронів, що для InSe дорівнює $0,112 m_0$ [11]. Як і для більшості експериментальних робіт обчислення проводилися для низькоенергетичної фонної моди $\hbar \omega = 14,3$ меВ, що деформує тільки зв'язок In–In. Отримана при $g^2 = 0,051$ фонна рухливість носіїв в InSe приведена на рис.3.

Вплив заряджених домішок враховувався формулою Брукса-Херрінга

$$\mu_{\text{БХ}} = \frac{3,28 \cdot 10^5 (m_0 / m^*)^{1/2} \varepsilon^2 T^{3/2}}{N_i \left[\ln(b+1) - \frac{b}{1+b} \right]} \quad (4)$$

$$\text{при } b = 1,29 \cdot 10^{14} (m^* / m_0) \varepsilon T^2 / n^*. \quad (5)$$

Густина ефективного екранування n^* визначається як

$$n^* = n \left[(n + N_a)(N_d - N_a - n) / N_d \right]. \quad (6)$$

Тут ε – діелектрична постійна (для InSe $\varepsilon = 10,6$). Концентрація іонів для моделі частково компенсованого рівня $N_i = n + 2N_a$.

Комбінація двох приведених механізмів розсіяння

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{\text{ф}}} + \frac{1}{\mu_{\text{БХ}}} \text{ добре відтворює темпе-}$$

ратурну залежність рухливості $\mu_{\perp C}$ для незагартованого зразка (рис.3), однак є недостатньою для опису $\mu_{\perp C}(T)$ загартованих кристалів. Якщо визначити концентрацію заряджених домішок із збіжності теоретичної і експериментальної рухливостей при 80 К, де взаємодія з іонами – найбільша, то з підвищенням температури спостерігається істотна розбіжність між ними (криві 1, 2 на рис.5). Коли ж підігнати високотемпературну ділянку $\mu_{\perp C}(T)$, то розраховані значення рухливості при азотних температурах – дуже низькі.

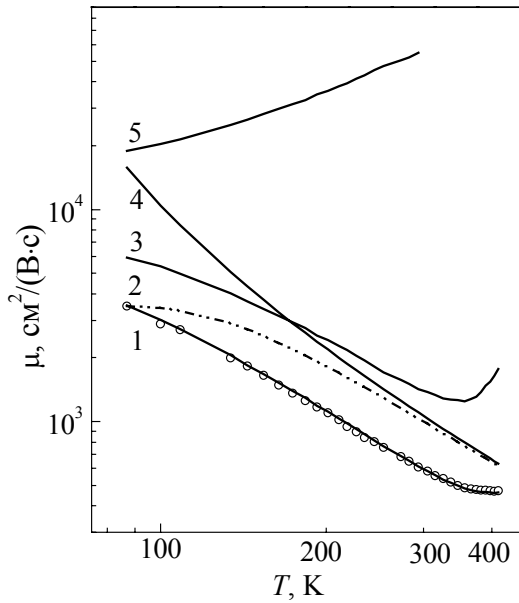


Рис.5 Рухливість електронів, розрахована при комбінованому розсіянні на гомополярних оптичних фонах, іонізованих домішках і областях просторового заряду (1), а також при комбінованому розсіянні на оптичних фонах та іонах (2). Парціальний вклад до кривої 1: гомополярні оптичні фонони (4), іонізовані домішки (5), області просторового заряду (3). Кругечками представлена холлівська рухливість для зразка 3 на рис.3.

Наведені обставини, а також зафіксована немонотонна зміна для $\mu_{\perp C}(T)$ загартованих зразків при $T > 300$ К приводить до необхідності врахування додаткового механізму розсіяння електронів, що відіграє значну роль у високо температурному діапазоні. Для InSe таким може бути розсіяння на областях просторового заряду (ОПЗ). В роботі [15] описана модель, що передбачає рівномірний розподіл по об'єму *n*-InSe мілких донорів, компенсуючі ж акцептори частково розподілені рівномірно (і розсіюють як іонізовані домішки), а частина з них зібрана у скупчення. Отже, низькоомна матриця містить хаотично розподілені скупчення акцепторів, оточені ОПЗ. Коли радіус ОПЗ менший довжини вільного пробігу електрона, вони діють як розсіюючі центри. Допускаючи, що вільні носії не можуть проникати

у такі області (їх концентрація $N_{\text{ОПЗ}}$, а ефективний переріз A), Вайсберг отримав такий вираз для рухливості [16]:

$$\mu_{\text{ОПЗ}} = \frac{e}{(2m^*kT)^{1/2} N_{\text{ОПЗ}} \cdot A} \quad (7)$$

Приймаючи, що $A \sim r^2$, де радіус екранування

Дебая $r_D = \left(\frac{ekT}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2}$, отримаємо вираз для $\mu_{\text{ОПЗ}}$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{ОПЗ}} &= \frac{4e^3k^{3/2}}{\epsilon(2m^*)^{1/2}} \frac{1}{N_{\text{ОПЗ}}} nT^{-3/2} \equiv \\ &\equiv \frac{B}{N_{\text{ОПЗ}}} nT^{-3/2} \end{aligned} \quad (8)$$

З урахуванням приведених механізмів розсіяння загальна рухливість може бути записана так:

$$\mu^{-1} = \mu_{\phi}^{-1} + \mu_{\text{BX}}^{-1} + \mu_{\text{ОПЗ}}^{-1} \quad (9)$$

Параметри g^2 , N_d , N_a і $N_{\text{ОПЗ}}$ у цьому рівнянні були визначені як результат підгонки розрахованої кривої до експериментальних значень. При цьому враховувалося, що при температурах вище кімнатної вкладом іонного розсіяння можна знехтувати. Із високотемпературної збіжності $\mu_{\text{експ}}$ та $\mu_{\phi+\text{ОПЗ}}$ отримана величина $N_{\text{ОПЗ}}$, що дозволило побудувати залежність $\mu_{\text{ОПЗ}}(T)$. Значення N_i , N_d і N_a визначалися для $T=80$ К на основі формули (9), тобто з урахуванням рухливості Брукса-Херрінга. Значення підгоночних параметрів для всіх кристалів наведені у таблиці 1. Варто відмітити, що для загартованих зразків фактичне значення N_a є вищим, бо таблиця містить тільки число окремих іонів домішок і не враховує явно кількість зібраних у скупчення акцепторів. Парціальні вклади окремих механізмів, що забезпечують найкраще збігання експерименту і розрахунку, представлені на рис.5 для одного із зразків. Отримані результати показують, що особливості для $\mu(T)$ загартованих кристалів при $T > 300$ К визначаються взаємодією електронів з областями просторового заряду: різке зростання концентрації носіїв заряду приводить до підвищення $\mu_{\text{ОПЗ}}$ з температурою.

Таблиця 1. Підгоночні параметри зразків InSe при 293 К.

Зразок	N_i, cm^{-3}	N_a, cm^{-3}	N_d, cm^{-3}	N_a/N_d	$N_{\text{ОПЗ}} \cdot A, \text{cm}^{-1}$	$N_{\text{ОПЗ}}, \text{cm}^{-3}$
1	$1,16 \cdot 10^{16}$	$4,48 \cdot 10^{15}$	$9,48 \cdot 10^{15}$	0,472	$1,84 \cdot 10^4$	$1,70 \cdot 10^{14}$
2	$7,29 \cdot 10^{15}$	$1,50 \cdot 10^{15}$	$9,30 \cdot 10^{15}$	0,161	$2,10 \cdot 10^5$	$3,22 \cdot 10^{15}$
3	$1,12 \cdot 10^{16}$	$1,67 \cdot 10^{15}$	$9,53 \cdot 10^{15}$	0,175	$3,96 \cdot 10^5$	$9,93 \cdot 10^{15}$
4	$5,12 \cdot 10^{15}$	$1,69 \cdot 10^{15}$	$3,44 \cdot 10^{15}$	0,491	—	—

Аналіз літературних даних показує, що анізотропія електропровідності $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ для InSe змінюється від одиниць до 10^5 [17]. При цьому велика анізотропія не є наслідком двовірності електронного спектра, а визначається числом і типом міжшарових дефектів. Тому високі значення $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ ($\sim 10^3$) для загартованих зразків 1 і 2 (рис.4) свідчать про значну дефектність ван-дер-ваальсових проміжків. Тільки для зразка 3 з верхньої частини монокристалічного зливка, що мала найвищу температуру перед загартуванням, анізотропія є малою (при $T > 300$ $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C} < 1$). Це, ймовірно, має місце внаслідок індієвих закороток (провідних "містків") між сусідніми шарами, що приводять до зростання компоненти провідності $\sigma_{\parallel C}$.

Висновки

Результати роботи показують, що загартування вирошених методом Бріджмена монокристалів InSe приводить до істотного зростання концентрації вільних електронів, збільшення електропровідності і пониження рухливості вздовж шарів. Взаємодію з областями просторового заряду, що раніше для InSe розглядалася тільки в [15], потрібно враховувати як один з ефективних механізмів розсіяння електронів у кристалах з низькими значеннями рухливості. Зафіксована можливість технологічної зміни анізотропії електропровідності може бути використана, зокрема, при розробці фотоприймачів поляризованого випромінювання через регулювання величини фотоплекроїзму шаруватих кристалів.

Робота виконана при підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень (проект 04.07/424).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Алиева Л.Н., Беленький Г.Л., Решина И.И., Салаев Э.Ю., Штейнцрайбер В.Я. Комбинационное рассеяние света и межслоевое взаимодействие в кристаллах InSe // ФТТ. - 1979. - **21**, №1. - С.155-160.
2. Kuroda N, Nishina Y. Interrelationship between bond ionicity and lattice instability of III-VI layer compounds // J. Phys. Soc. Jap. - 1981. - **50**, No.9. - P.2969-2977.
3. Nakanishi A., Matsubara T. Note on ionicity of layered compounds GaS, GaSe and InSe // J. Phys. Soc. Jap. - 1982. - **50**, No.5. - P.1339-1340.
4. Shigetomi S., Ikari T. Impurity levels in layered semiconductors n-InSe doped with Ge // Phys. Stat. Sol. B. - 2003. - **236**, No.1. - P.135-142.
5. Errandonea D., Segura A., Manjon F.J., Chevy A. Transport measurements in InSe under high pressure and high temperature: shallow-to-deep donor transformation of Sn related donor impurities // Semicond. Sci. and Technol. - 2003. - **18**, No.4. - P.241-246.
6. Pellicer-Porres J., Ferrer-Roca C., Segura A., Jacquamet L., Chevy A. Investigation of the local structure of As-related acceptor centers in InSe by means of fluorescence-detected XAS // Semicond. Sci. and Technol. - 2002. - **17**, No.9. - P.1023-1027.
7. Ulrich C., Olgun D., Cantarero A., Goni A., Syassen K., Chevy A. Effect of pressure on direct optical transitions of γ -InSe // Phys. Stat. Sol. B. - 2000. - **221**, No.2. - P.777-787.
8. Homs A.A., Mari B. Photoluminescence of undoped and neutron-transmutation-doped InSe. // J. Appl. Phys. - 2000. - **88**, No.8. - P.4654-4659.
9. Martinez-Pastor J., Segura A., Chevy A. High-temperature behavior of impurities and dimensionality of the charge transport in unintentionally and tin-doped indium selenide. // J. Appl. Phys. - 1993. - **74**, No.5. - P.3231-3237.
10. Савицкий П.И., Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. Термостимулированные изменения состояния дефектов в моноселениде индия. // Неорган. материалы. - 1997. - **33**, №9. - С.1062-1066.
11. Segura A., Pomer F., Cantarero A., et al. Electron scattering mechanism in n-type indium selenide // Phys. Rev. B. - 1984. - **29**, No.10. - P.5708-5717.
12. Segura A., Winstel K., Chevy A. Investigation of impurity levels in n-type indium selenide by means of Hall effect and deep level transient spectroscopy // Appl. Phys. A. - 1983. - **31**, No.2. - P.139-145.
13. Fivaz R. C., Schmid Ph. Transport properties of layered semiconductors / Optical and Electrical Properties / Ed. P.A. Lee. - Dordrecht: D. Reidel Publ. Co, 1976. - P.343-384.
14. Schmid Ph. Electron-lattice interaction in layered semiconductors // Nuovo Cim. - 1974. - **21b**, No.2. - P.258-272.
15. Savitskii P.I., Kovalyuk Z.D., Mintyanskii I.V. Space-charge region scattering in indium monoselenide // Phys. Stat. Sol. - 2000. - **180A**, No.2. - P.523-531.
16. Weisberg L.R. Anomalous mobility effects in some semiconductors and insulators // Appl. Phys. - 1962. - **33**, No.5. - P.1817-1821.
17. Савицкий П.И., Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. Анизотропия электропроводности в моноселениде индия // Неорган. материалы. - 1996. - **32**, №4. - С.405-409.