

ВПЛИВ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ МАГНІЄМ НА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОСЕЛЕНІДУ ІНДІЮ

Проведено інтеркаляцію моноселеніду індію магнієм із парової фази. Досліджено температурні залежності концентрації вільних електронів, їх холлівської рухливості, провідності в різних кристалографічних напрямках і термоерс. Здійснено порівняння електричних характеристик вихідного, відпаленого у вакуумі та інтеркальованого кристалів. Встановлено, що інтеркаляція найбільш істотно змінює анізотропію електропровідності.

Intercalation of indium monoselenide with magnesium was carried out from vapour phase. Temperature dependences of free electron concentration, carrier mobility, Zeebeck coefficient, and conductivities in the different crystallographic directions are investigated. A comparison between the electrical characteristics of the initial sample and those of the samples intercalated with Mg and annealed in vacuum at the same condition is done. It is established that the intercalation the most essentially affects the conductivity anisotropy.

Вступ

Сполука InSe характеризується значною анізотропією фізичних властивостей через те, що в межах шарів діють переважно ковалентні зв'язки атомів, тоді як взаємодія між шарами є слабкою ван-дер-ваальсовою. З огляду на виражені напівпровідникові властивості InSe є перспективним об'єктом для застосування інтеркаляційної технології. Сьогодні відомо багато сполук впровадження на основі цього халькогеніду, а спектр інтеркальованих домішок містить обширне коло іонів (Li^+ , Na^+ , K^+ , H^+ , Cu^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cl^-), атомів (Te, S, Zn, Cd) і молекул (NaNO_2 , KNO_2 , антрацен, дибензил, гідазин) [1-3]. У даній роботі було отримано Mg-інтеркаляти моноселеніду індію й досліджено їх електричні характеристики в різних кристалографічних напрямках.

Експериментальна частина

Вихідні монокристали вирощували методом Бріджмена з розплаву нестехіометричного складу $\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$. Вони мали структуру γ -політипу (просторова група C_{3v}^5) і електронний тип провідності з концентрацією $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при кімнатній температурі. Інтеркаляцію проводили в попередньо вакуумованих і герметично запаяних кварцових ампулах термічно-експозиційним методом із парової фази металу (температура – 530°C , тривалість – 9 діб). Водночас відносно високий тиск насиченої пари магнію ($\sim 0,3 \text{ мм рт.ст.}$)

забезпечував його ефективне впровадження. Для роздільного визначення впливу інтеркаляції і звичайного відпалу паралельно досліджували й електричні параметри кристалів, термооброблених у вакуумі за аналогічних умов.

Вимірювання електропровідностей вздовж ($\sigma_{\perp C}$) та поперек ($\sigma_{\parallel C}$) шарів, коефіцієнта Холла R_H та термоерс α здійснювалися в діапазоні температур $85 \div 400 \text{ K}$. На установці Холла напрямок магнітної індукції був орієнтований вздовж кристалографічної осі C, а самі експерименти здійснювали при постійних струмі і магнітному полі для стандартної геометрії шести контактів із чистого індію. Зразки для вимірів мали форму прямокутних паралелепіпедів із типовими розмірами $11 \times 2,5 \times 0,75 \text{ мм}^3$ ($\sigma_{\perp C}$, R_H) та $11 \times 4,0 \times 2,0 \text{ мм}^3$ (α).

Для вимірювань $\sigma_{\parallel C}$ використовували чотирьохзондовий метод із контактами, розташованими на протилежних сколотих поверхнях: два з них займали переважну частину площі й використовувались як струмові, а близькі до них інші два – як потенційні. Розміри монокристалічних зразків становили $\sim 5 \times 3 \text{ мм}^2$ (поверхні сколу) і $\sim 0,6 \text{ мм}$ (товщина).

Результати і їх обговорення

На рис. 1, 2 наведені температурні залежності концентрації вільних електронів n , їх холлівської рухливості $\mu_{\perp C} = R_H \sigma_{\perp C}$ і електропровідності вздовж шарів для вихідного, інтеркальованого

та відпаленого у вакуумі InSe. Для всіх зразків величина n змінюється незначно і в провідності беруть участь носії, активовані в зону провідності з мілких донорних рівнів ще до температури рідкого азоту. Тільки при $T \geq 350$ К проявляється глибокий донорний рівень, що приводить до істотно іншого зростання концентрації. Порівняно з простим відпалом вплив Mg-інтеркаляції відчувається в додатковому зростанні n , яке при $T=85$ К, зокрема, складає $\sim 1,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Для всіх кристалів в інтервалі $85 \div 400$ К рухливість електронів вздовж шарів InSe знижується з температурою (рис. 2), що визначається переважною взаємодією носіїв із гомополярними оптичними фононами ($\hbar\omega=14,3$ меВ), поляризованими вздовж нормалі до шарів [4]. Така залежність $\mu_{\perp C}$ і незначне зростання з температурою значень n визначають металічний характер зміни компоненти електропровідності вздовж шарів при $T < 350$ К. Водночас $\sigma_{\perp C}$ максимальна для інтеркальованих монокристалів (рис. 1), що зумовлено вищими значеннями концентрації. Як і очікувалося, виникнення додаткових центрів розсіяння електронів внаслідок впровадження магнію приводить до деякого зменшення значень $\mu_{\perp C}$. Така зміна, однак, не може бути спричинена тільки зростанням концентрації іонізованих домішкових центрів, бо тоді зменшення рухливості мало б статися лише при низьких температурах. Високотемпературне ж падіння $\mu_{\perp C}$ можна пояснити утворенням областей просторового заряду, що ефективно взаємодіють з електронами в моноселеніді індію й при $T > 300$ К [5, 6].

На рис. 3 наведено температурні залежності термоерс, виміряні для різних зразків InSe і його інтеркаляту. Бачимо, що порівняно із вихідним кристалом, впровадження Mg приводить до найбільшого зменшення α у всій температурній області. У припущенні, що механізми розсіяння носіїв заряду постійні, така зміна зумовлена зростанням хімпотенціалу внаслідок інтеркаляції. Це одночасно означає підвищення концентрації вільних носіїв заряду, що і спостерігалось при вимірах ефекту Холла.

Провідність впоперек шарів для різних зразків InSe показана на рис. 4. Можна визначити анізотропію провідності $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$. Відомо, що серед шаруватих напівпровідників A^3B^6 моноселенід індію відрізняється найбільш високими значеннями відношення $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$, яке змінюється

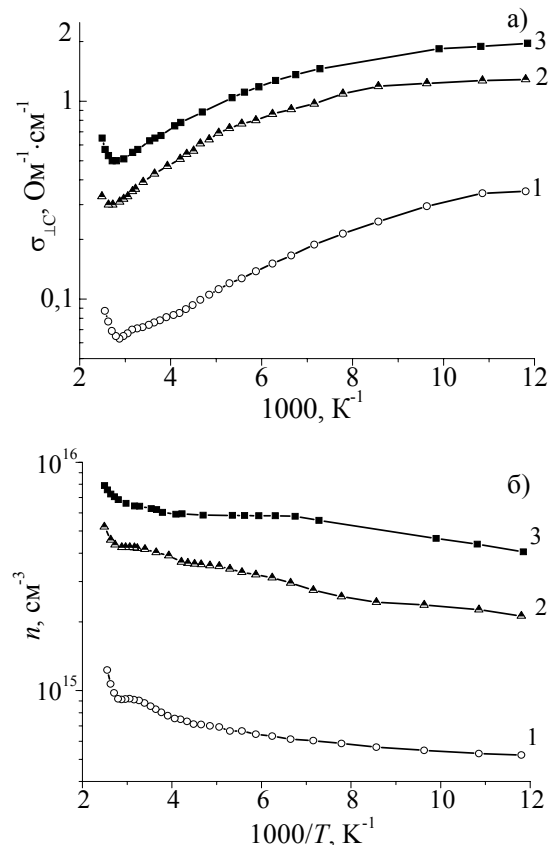


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності вздовж шарів (а) і концентрації вільних електронів (б) для вихідного (1), відпаленого у вакуумі (2) та інтеркальованого магнієм (3) InSe

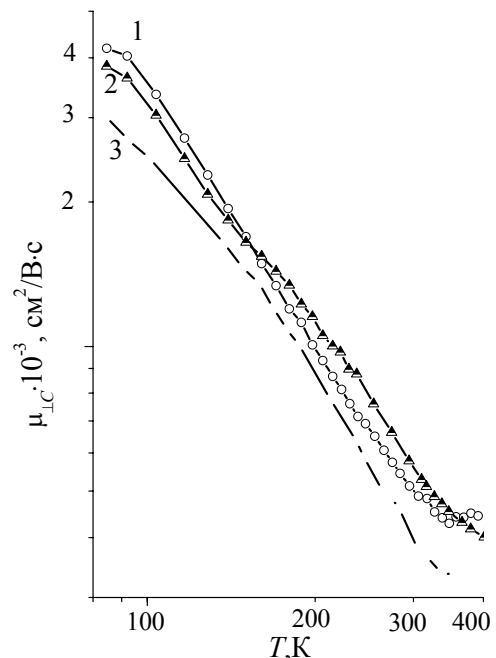


Рис. 2. Температурні залежності холлівської рухливості електронів вздовж шарів для вихідного (1), відпаленого у вакуумі (2) та інтеркальованого магнієм (3) InSe

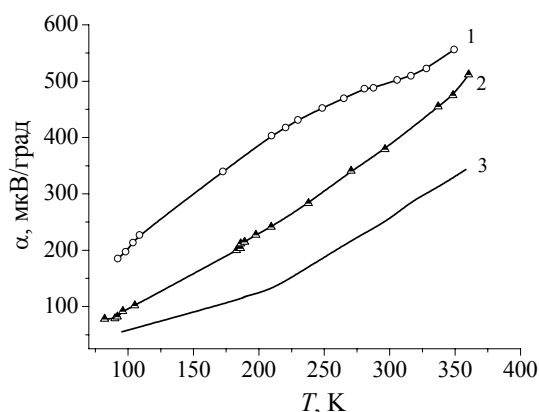


Рис. 3. Температурна залежність термоерс для вихідного (1), відпаленого у вакуумі (2) та інтеркальованого магнієм (3) InSe

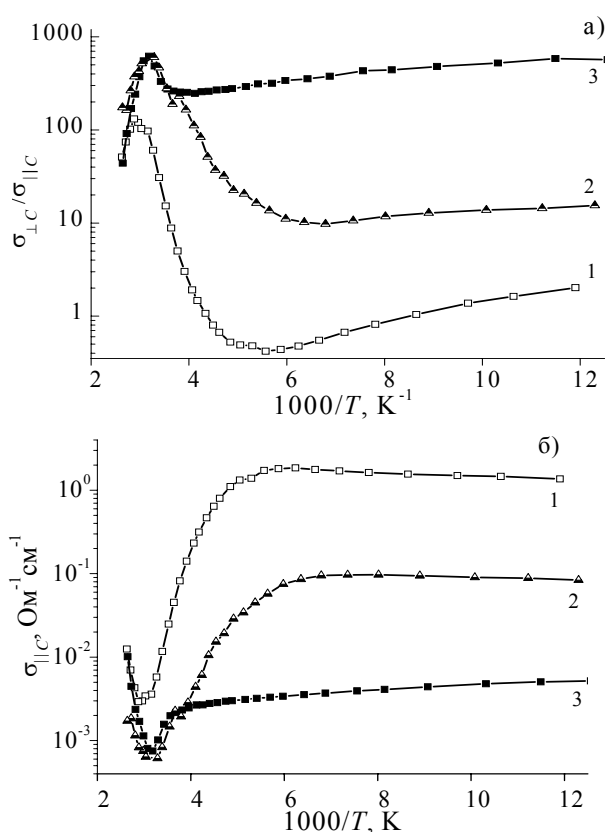


Рис. 4. Температурні залежності анізотропії електропровідності (а) і електропровідності поперек шарів (б) для вихідного (1), відпаленого у вакуумі (2) та інтеркальованого магнієм (3) InSe

від декількох одиниць до 10^5 [7]. Це, можливо, пов'язано з проблематичністю отримання досконалих монокристалічних зразків через складність діаграми стану системи In-Se [8] і критично високої величини іонності хімічних зв'язків у матеріалі [9; 10]. Але висока анізотропія не є наслідком двовимірності зонної структури, бо теоретичні розрахунки і більшість експериментальних даних вказують на тривимірний характер

зон, які формують край фундаментального поглинання InSe. Причина ж полягає в тому, що наявність слабкого ван-дер-ваальсового зв'язку між сусідніми шарами зумовлює високу можливість утворення в матеріалах з такою кристалічною будовою специфічних дефектів упаковки. Такі порушення послідовності чергування шарів є місцями стоку неконтрольованих і сторонніх домішок, що приводить до формування енергетичних бар'єрів між ними і пояснює аномально високу анізотропію електропровідності для монокристалів. Як впливає з отриманих результатів, при відпалі та інтеркаляції магнієм тенденції зміни поперечної і поздовжньої компонент провідності є протилежними. Величина $\sigma_{\parallel C}$ для Mg-інтеркаляту є найнижчою і істотніше відрізняється від такої для вихідного кристала (при 85 К у 120 разів), ніж поздовжня складова. Як наслідок, саме після інтеркаляції зафіксовано максимальні значення параметра $\sigma_{\perp C} / \sigma_{\parallel C}$ для InSe (рис. 4), який при 85 К складає ≈ 570 .

Зазвичай відношення головних компонент тензора електропровідності InSe значно зростає при зниженні температури. У даних же експериментах для інтеркальованого зразка зафіксовано незначне зниження анізотропії з температурою і її високі значення навіть при 300 К (≈ 330). Щоб це пояснити, треба мати на увазі, що реальний шаруватий кристал містить різні дефекти, які спричиняють утворення потенціальних бар'єрів для руху носіїв заряду впоперек шарів. Маючи різні ширину та енергетичну висоту, вони визначають різний механізм струмоперенесення – термічну активацію або тунелювання. Тобто той факт, що вертикальна провідність в інтеркаляті при високих температурах не наближається до значень, характерних для зонної провідності з ізотропним електрон-фононним розсіянням, може бути пов'язаний з тунельним механізмом струмоперенесення вздовж осі C. Це дозволяє припустити, що впровадження інтеркалянта відбувається не тільки в окта- і тетраедричні порожнини ван-дер-ваальсової щілини. Вони, ймовірно, розміщуються й на дефектах упаковки між шарами, утворюючи потенціальні бар'єри малої товщини і значної висоти.

Висновки

У діапазоні 85÷400 К досліджені електричні властивості вихідного, відпаленого у вакуумі та інтеркальованого магнієм InSe.

Показано, що впровадження Mg збільшує концентрацію вільних носіїв заряду, електропровід-

ність вздовж шарів і зменшує компоненту рухливості $\mu_{\perp C}$.

З досліджених параметрів найбільш істотно змінюється після інтеркаляції електропровідність перпендикулярно до шарів. Наслідком зменшення $\sigma_{\parallel C}$ є високі значення анізотропії електропровідності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ковалюк З.Д., Савицький П.И., Товстюк К.Д. Электрические свойства монокристаллов InSe при интеркаляции теллура // Изв. АН СССР. – Неорганические материалы. – 1982. – **18**, №2. – С. 209-210.
2. Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. Электрические свойства интеркалированного молекулами антрацена // УФЖ. – 1982. – **27**, №4. – С.616-617.
3. Ковалюк З.Д., Лукьянюк В.К. Физико-химические свойства селенидов индия и галлия, интеркалированные натрием // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – **23**, №10. – С. 1626-1631.
4. Fivaz R., Mooser E. Electron-phonon interaction in semiconducting layer structures // Phys. Rev. A. – 1964. – **136**, No.3. – P. 833-836.
5. Savitskii P.I., Kovalyuk Z.D, and Mintyanski I.V. Space-charge region scattering in indium monoselenide // Phys. Status Solidi A. – 2000. – **180**, No.1. – P. 523-531.
6. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Минтянський І.В. Електричні властивості загартованого на повітрі селеніду індію // Науковий вісник ЧНУ. Вип. 157: Фізика.Електроніка. – Чернівці: ЧНУ, 2003. – С. 53-57.
7. Savitskii P.I., Mintyanski I.V. and Kovalyuk Z.D. Annealing effect on conductivity anisotropy in Indium Selenide single crystals // Phys. Status Solidi A. – 1996. – **155**, No.2. – P. 451-460.
8. Imai K., Suzuki K., Haga T., Hasegawa Y., Abe Y. Phase diagram of In-Se system and crystal growth of indium monoselenide // Cryst. Growth. – 1981. – **54**, No.3. – P. 501-506.
9. 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.
10. Nishina Y., Kuroda N. Lattice instability of III-VIB layer compounds // Physica. – 1980. – **BC99**, No.1-4. – P. 357-360.