

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОСЕЛЕНІДУ ІНДІЮ, ЛЕГОВАНОГО СЕЛЕНІДОМ ВАНАДІЮ

З.Д. Ковалюк¹, В.Б. Боледзюк¹, В.В. Шевчик¹, О.М. Дубик², В.М. Камінський¹

¹Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
Україна

²Дрогобицький державний педагогічний університет ім. Івана Франка
Україна

Надійшла до редакції 12.11.2012

Досліджено структурні особливості та температурні залежності електроопору, термоелектро-рушійної сили, концентрації носіїв заряду та фотоструму $\text{InSe}<\text{VSe}_7>$. Показано, що при легуванні InSe селенідом ванадію відбувається утворення твердого розчину заміщення із незначними змінами основних параметрів ґратки, а також проявляється немонотонний характер температурних залежностей електричних параметрів у порівнянні із нелегованим InSe .

Ключові слова: моно селенід індію, селенід ванадію, твердий розчин заміщення, електричні властивості.

Исследованы структурные особенности и температурные зависимости электросопротивления, термоэлектродвижущей силы, концентрации носителей заряда и фототока $\text{InSe}<\text{VSe}_7>$. Показано, что при легировании InSe селенидом ванадия происходит образование твердого раствора замещения с незначительными изменениями параметров решетки, а также проявляется немонотонный характер температурных зависимостей электрических параметров в сравнении с нелегированным InSe .

Ключевые слова: моноселенид индия, селенид ванадия, твердый раствор замещения, электрические свойства.

Structural features and temperature dependence electric resistance, thermoelectric power, the concentration of charge carriers and the photocurrent $\text{InSe}<\text{VSe}_7>$ was investigated. It is shown that the doping InSe of vanadium selenide the formation of a substitutional solution, with minor changes in the lattice parameters and observed nonmonotonic temperature dependence of the electrical parameters in comparison with undoped InSe .

Keywords: indium monoselenide, vanadium selenide, substitution solution, electrical properties.

ВСТУП

Моноселенід індію InSe є яскравим представником напівпровідників групи A^3B^6 . Він володіє шаруватою структурою, де кожний шар лежить в площині, яка перпендикулярна до вісі c кристалу і містить в собі групу атомних площин Se-In-In-Se . Між цими атомними площинами діє сильний ковалентний зв'язок, тоді як між окремими шарами InSe діють слабкі сили Ван-дер-Ваальса, які і є причиною сильної анізотропії властивостей напівпровідника вздовж і впоперек шарів, а також їх сколюванням в напрямку площини шарів [1, 2]. Моноселенід індію може використовуватись в якості твердотільних електродів, детекторів випромінювання, а також для виготовлення фотоперетворювачів та інших приладів радіаційностійкої електроніки [3].

Залежно від концентрації, впроваджені домішки можуть локалізуватись як у незаповнених октаедричних позиціях міжшарового простору, так і проникати всередину кристалічних шарів. Цілеспрямоване впровадження в шаруваті напівпровідники $3d$ -перехідних елементів дозволяє створювати структури із почерговими металічними й напівпровідниковими прошарками, товщина яких становить кілька нанометрів і, відповідно, одержувати матеріали, у яких об'єднані властивості як металів, так і напівпровідникові [4]. Легування кристалів домішками перехідних елементів дозволяє, з однієї сторони, вивчати кристали та їх вплив на домішкові іони та, з іншої сторони, досліджувати вплив домішок на властивості напівпровідникового матеріалу.

В даній роботі досліджені властивості кристалів $\text{InSe}\langle\text{VSe}_7\rangle$, а саме кристалічну структуру одержаних легованих кристалів, температурні залежності електричних характеристик, фотоструму.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Монокристали InSe та $\text{InSe}\langle\text{VSe}_7\rangle$ вирощували методом Бріджмена із розплаву нестехіометричного складу. Легування домішкою проводилось шляхом додавання попередньо синтезованого селеніду ванадію (VSe_7) із розрахунку 0.1 мас. % перед синтезом моноселеніду індію. Вирощені кристали InSe та $\text{InSe}\langle\text{VSe}_7\rangle$ володіли n -типом провідності. При кімнатній температурі концентрація вільних електронів n знаходилась в межах $2 \div 4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, а холлівська рухливість вздовж шарів становила $\sim 200 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Методом Вайсенберга встановлено, що монокристали InSe володіють ромбоєдричною структурою γ -політипу (пр. гр. C_{3V}^5), виміряні періоди ґратки $a = 4.003 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 24.9553 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ (в гексагональних осях).

Зразки для вимірів отримували шляхом сколюванням з шайби монокристалічного зливку. Температурні залежності електропровідності вздовж шарів ($\sigma_{\perp c}$), концентрації носіїв заряду, термо-ЕРС вивчали в діапазоні 80 – 400 К. Експерименти проводили при постійному струмі та магнітному полі для кристалів у формі паралелепіпеда розмірами $12 \times 2,5 \times 0,8 \text{ мм}^3$. Індієві контакти виконані згідно методики [5] та розміщені в класичній конфігурації для зразків такої форми.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Контроль кристалічної структури вирощених кристалів $\text{InSe}\langle\text{VSe}_7\rangle$ проводився на установці ДРОН-3 в Cu-K_α -випромінюванні. Для аналізу одержаних рентгенограм використовувалось програмне забезпечення LATTEK-KARTA. Згідно отриманих дифрактограм поверхні сколу легованого селенідом ванадію InSe (рис. 1), наявність ванадію в його структурі підтверджується розширенням дифракційних ліній і, отже, деформацією кристалічної ґратки моноселеніду індію. Також слід зазначити появу крім основних $00l$ відбивань

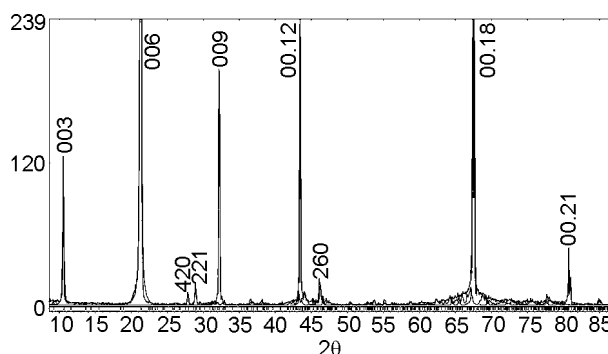


Рис. 1. Дифрактограма моноселеніду індію легованого VSe_7 .

($l = 3, 6, 9, 12$), додаткових піків 420, 221, 260, 00.18, 00.21 00.22 піків. Додаткові піки $\Theta_1 = 13,95^\circ$, $\Theta_2 = 14,5^\circ$, $\Theta_3 = 23,1^\circ$, які відповідають дифракційним лініям 420, 221, 260 є свідченням мікрровключень фази In_4Se_3 . Виміряні параметри елементарної комірки легованих зразків $a = 4.0020 \text{ \AA}$, $c = 24.9543 \text{ \AA}$ трохи менші ніж параметри нелегованого моноселеніду індію. Наявність слабкого ван-дер-ваальсівського зв'язку між шаровими пакетами та сильного іоно-ковалентного всередині останніх припускає можливість локалізації домішки в тетраєдричних та октаєдричних пустотах міжшарового простору кристалу. Атомний радіус ванадію становить $1,35 \text{ \AA}$, і є значно меншим за атомний радіус індію ($r_{\text{In}} = 1.66 \text{ \AA}$). Цей факт, а також подібність значень параметрів кристалічних ґраток InSe та $\text{InSe}\langle\text{VSe}_7\rangle$ дає можливість припустити, що в процесі легування та вирощування легованих кристалів відбувається заміщення атомів індію атомами ванадію всередині шарового простору InSe , а також їх локалізація в октаєдричних пустотах міжшарового простору. В цьому випадку, можливе утворення додаткового донорного рівня в забороненій зоні $\text{InSe}\langle\text{VSe}_7\rangle$.

На рис. 2 представлені результати вимірів електропровідності (а) та концентрації вільних електронів (б) для чистих та легованих селенідом ванадію кристалів InSe . Для чистих монокристалів InSe електропровідність має металевий характер та із пониженням температури дещо зменшується. В роботі [6] показано, що у шаруватих кристалах провідність вздовж шарів обумовлена протяжними станами зони провідності. Вплив легування ванадієм проявляється в пониженні як електропровідності вздовж шарів так і концентрації електронів в

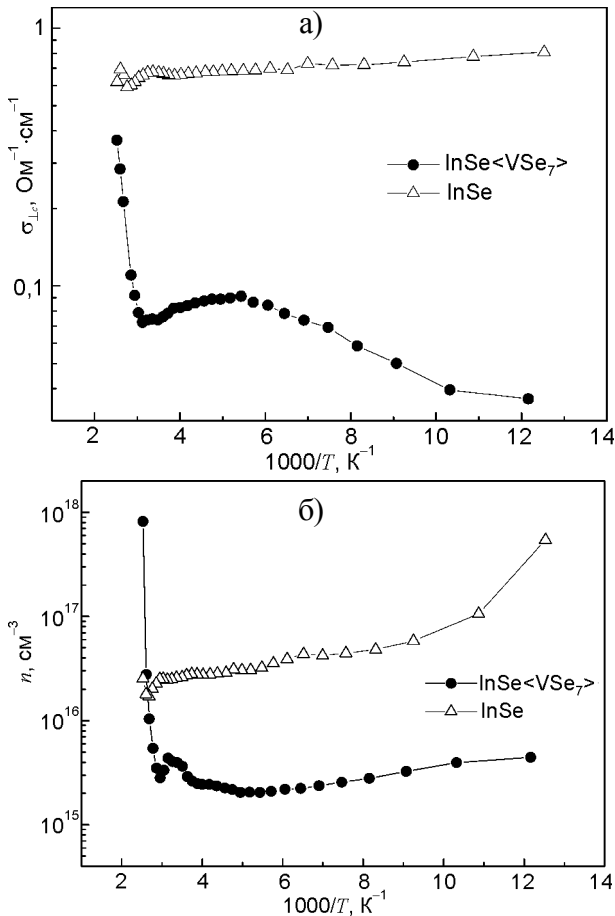


Рис. 2. Температурні залежності електропровідності вздовж шарів та концентрації вільних електронів для монокристалів InSe та InSe<VSe₇>.

зоні провідності. Температурна залежність електропровідності для InSe<VSe₇> носить немонотонний характер, а її характер змінюється із металевого на напівпровідниковий. Зменшення величини провідності в легованих селенідом ванадію монокристалах InSe (в порівнянні із нелегованими зразками) у всьому температурному діапазоні, може бути пов'язане з утворенням в InSe<VSe₇> додаткових потенціальних бар'єрів для руху носіїв заряду в площині шарів внаслідок неоднорідності розподілу домішки в легованих кристалах, а також зменшенням рухливості носіїв заряду внаслідок розсіювання носіїв заряду на просторових неоднорідностях кристалічної ґратки, які виникають в результаті утворення твердого розчину заміщення.

Незначна зміна концентрації вільних носіїв заряду в області низьких температур для кристалів InSe та InSe<VSe₇> практично не відрізняється, що вказує на наявність в забороненій зоні досліджуваних зразків мілких донорних

рівнів, які іонізовані при температурі рідкого азоту та відповідають атомам міжвузлового індію [7, 8]. При підвищенні температури ($T > 300$ K) концентрація електронів у зоні провідності InSe істотно зростає за рахунок іонізації глибокого донора [9]. Для легованих кристалів ситуація з $n(T)$ дещо інша. Для InSe<VSe₇> $n(T)$ носить немонотонний стрибкоподібний характер в інтервалі температур 250 – 350 K (рис. 2б). Зростання концентрації носіїв заряду при $T \approx 250$ K ймовірно пов'язане з іонізацією донорних рівнів, утворених атомами ванадію, локалізованими всередині шарового простору InSe.

Дослідження температурних залежностей електроопору (рис. 3а) та термоелектрорушійної сили (рис. 3б) кристалів InSe, легованого селенідом ванадію, показали їх подібність до відповідних залежностей для невідроджених феромагнітних напівпровідників з невисокою концентрацією донорів [10], для яких характерний максимум електроопору при темпера-

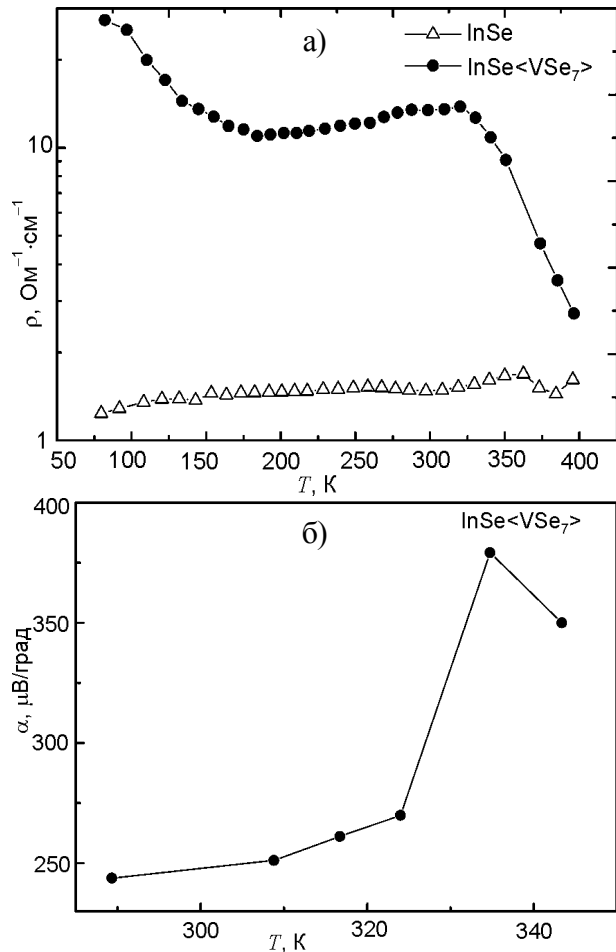


Рис. 3. Температурні залежності електроопору (3а) та термоелектрорушійної сили (3б) для InSe та легованого зразка InSe<VSe₇>.

турі Кюрі T_K . На відміну від зразків InSe, залежність $\rho(T)$ для InSe<VSe₇> при низьких температурах проходить через мінімум, а потім через максимум в T_K , і тільки вже потім починається звичний експоненціальний спад опору з температурою. Відмінністю досліджуваних зразків InSe<VSe₇> від феромагнітних напівпровідників є значення T_K , яке в нашому випадку відповідає діапазону кімнатних температур. Спостережувані аномалії в поведінці $\rho(T)$ в легованих селенідом ванадію монокристалах InSe можна пояснити існуванням локалізованих індивідуальних та колективізованих домішкових атомів V в міжшаровому просторі та на дефектах.

Немонотонна залежність носіїв заряду є наслідком того, що при $T < T_K$ дно зони провідності зміщується вгору швидше ніж локальний рівень. При температурах $T > T_K$ локальний рівень знову наближається до дна зони провідності, а концентрація носіїв заряду зменшується з ростом температури. Піки в температурних залежностях питомого електроопору та термо-ЕРС в районі 330 – 340 К обумовлені збільшенням відстані між донорним рівнем і дном зони провідності внаслідок різного характеру їх температурних залежностей (енергія активації домішки зменшується з ростом T).

На рис. 4 представлена температурна залежність величини фотоструму.

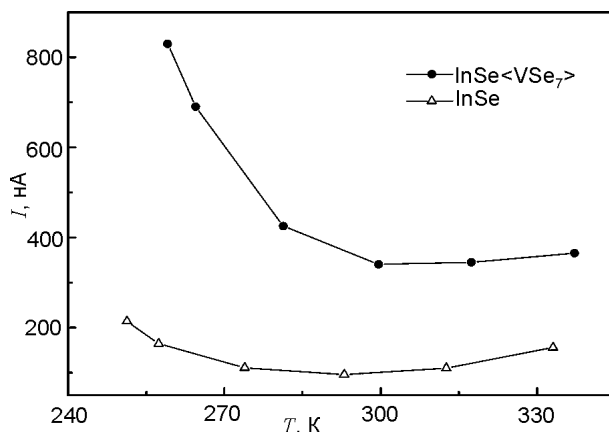


Рис. 4. Температурні залежності фотоструму кристалів InSe та легованих зразків InSe<VSe₇>.

З рис. 4 видно, що з ростом температури величина фотоструму починає зменшуватись і в інтервалі температур 330 – 340 К спостерігається мінімальне значення його величини. Причиною даного явища є захоплення носіїв

дефектами. Рівноважні носії в цьому випадку захоплюються іонізованими донорами, а фотоелектрони – неіонізованими. Останні в свою чергу стають пастками для електронів, оскільки в околі донорної домішки утворюються мікрообласті з підвищеним ступенем магнітного порядку. Захоплення фотоелектронів неіонізованого донорами поблизу T_K неможливе із-за нехтовно малого їх числа при цій температурі.

ВИСНОВКИ

З рентгенівських досліджень встановлено, що при легуванні монокристалів InSe селенідом ванадію відбувається утворення твердого розчину заміщення InSe<VSe₇> з мікрровключеннями фази In₄Se₃.

Зменшення величини провідності зразків InSe<VSe₇> в порівнянні з чистим InSe у всьому температурному діапазоні пов'язане з утворенням додаткових потенціальних бар'єрів для руху носіїв заряду в площині шарів InSe<VSe₇> внаслідок неоднорідності розподілу домішки в легованих кристалах. Немонотонний стрибкоподібний характер температурної залежності концентрації носіїв заряду обумовлений іонізацією донорних рівнів, утворених атомами ванадію, локалізованими всередині шарового простору InSe.

В зразках InSe<VSe₇>, на відміну від чистого InSe, температурна залежність питомого електроопору характеризується мінімумом при низьких температурах та максимумом при T_K з подальшим експоненціальним зменшенням опору. Припускається, що наявність даних аномалій викликана існуванням локалізованих індивідуальних та колективізованих домішкових атомів V в міжшаровому просторі та на дефектах монокристалів InSe.

Немонотонність температурної залежності фотоструму InSe<VSe₇> пояснюється малою кількістю неіонізованих донорних центрів при T_K , що є пастками для генерованих світлом фотоелектронів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Товстюк К.Д. Полупроводниковое материаловедение. – К.: Наукова думка, 1984. – 264 с.
2. Медведева З.С. Халькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы. – М.: Наука, 1968. – 216 с.

3. Ковалюк З.Д., Политанская О.А., Литовченко П.Г., Ластовецкий В.Ф., Литовченко О.П., Дубовой В.К., Поливец Л.А. Влияние нейтронного облучения на фотоэлектрические параметры структур *p-n-InSe*//Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, Вып. 18. – С. 14-22.
4. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и *3d*-переходных металлов. Хрестоматия/Под ред. В.О. Васьковского. – Екатеринбург, 2007. – 266 с.
5. Демчина Л., Ковалюк З., Минтянский И. Изготовление омических контактов к слоистым монокристаллам типа A^3V^6 //Приборы и техника эксперимента. – 1980. – № 2. – С. 219.
6. Бельский Г.Л., Абдуллаев Н.А., Зверев В.Н., Штейншрайбер В.Я. Природа анизотропии проводимости и особенности локализации электронов в слоистом селениде индия// Письма в ЖЭТФ. – 1988. – Т. 47, Вып. 10. – С. 498-500.
7. Segura A., Pomer F., Cantarero A., et al. Electron scattering mechanism in *n*-type indium selenide //Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29, №10. – P. 5708-5717.
8. Segura A., Wunstel 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. – Vol. 31, № 2. – P. 139-145.
9. Zaslونkin A.V., Kovalyuk Z.D., Mintyanskii I.V., and Savitskii P.I. Electrical properties of fast cooled InSe single crystals//Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2008. – Vol. 11, № 1. – P. 54-58.
10. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
2. Medvedeva Z.S. Halkogenidy elementov III-B podgruppy periodicheskoy sistemy. – М.: Nauka, 1968. – 216 s.
3. Kovalyuk Z.D., Politanskaya O.A., Litovchenko P.G., Lastoveckij V.F., Litovchenko O.P., Dubovoj V.K., Polivcev L.A. Vliyanie nejtronnogo oblucheniya na fotoelektricheskie parametry struktur *p-n-InSe*//Pis'ma v ZhTF. – 2007. – Т. 33, Vyp. 18. – S. 14-22.
4. Magnetizm nanosistem na osnove redkozemelnyh i *3d*-perehodnyh metallov. Hrestomatiya/Pod red. V.O. Vaskovskogo. – Ekaterinburg, 2007. – 266 s.
5. Demchina L.A., Kovalyuk Z.D., Mintyanskij I.V. Izgotovlenie omicheskikh kontaktov k sloistym monokristallam tipa A^3V^6 //Pribory i tehnika eksperimenta. – 1980. – № 2. – С. 219.
6. Belenkij G.L., Abdullaev N.A., Zverev V.N., Shtejnshrajber V.Ya. Priroda anizotropii provodimosti i osobennosti lokalizacii elektronov v sloistom selenide indiya//Pisma v ZhETF. – 1988. – Т. 47, Vyp. 10. – S. 498-500.
7. Segura A., Pomer F., Cantarero A., et al. Electron scattering mechanism in *n*-type indium selenide//Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29, №10. – P. 5708-5717.
8. Segura A., Wunstel 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. – Vol. 31, № 2. – P. 139-145.
9. Zaslонkin A.V., Kovalyuk Z.D., Mintyanskii I.V., and Savitskii P.I. Electrical properties of fast cooled InSe single crystals//Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2008. – Vol. 11, № 1. – P. 54-58.
10. Nagaev E.L. Fizika magnitnih poluprovodnikov. – М.: Nauka, 1979. – 432 s.

LITERATURA

1. Tovstyuk K.D. Poluprovodnikovoe materialovedenie. – К.: Naukova dumka, 1984. – 264 s.