

УДК 621.315.562

А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, І.В. Мінтянський, О.І. Янчук
Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України

ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ In_2Se_3 ЛЕГОВАНИХ Cd, I ТА Cu

© Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Янчук О.І., 2002

A.V. Zaslونkin, Z. D. Kovalyuk, I.V. Mintyanski, O.I. Yanchuk

ELECTRICAL PROPERTIES OF LAYERED In_2Se_3 CRYSTALS DOPED WITH Cd, I, AND Cu

© Zaslونkin A.V., Kovalyuk Z.D., Mintyanski I.V., Yanchuk O.I., 2002

У діапазоні 80–400 К досліджено електричні властивості спеціально нелегованих та легованих 0,1 мас. % кадмію, йоду чи міді монокристалів In_2Se_3 гексагональної фази. Значна зміна концентрації вільних електронів зафіксована лише при введенні домішки галогену: від $4,9 \cdot 10^{17}$ (In_2Se_3) до $1,6 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} при 300 К. Отримана температурна залежність рухливості електронів вздовж шарів пояснена їх взаємодією з акустичними фононами і нейтральними домішками. Встановлено, що найбільш істотно при легуванні змінюється провідність впоперек шарів, зокрема, до 10^2 разів для $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Cd}\rangle$.

Electrical properties of layered In_2Se_3 are investigated between 80 and 400 K for intentionally undoped and containing 0.1 wt.% of cadmium, iodine, or copper single crystals of the hexagonal phase. We have found that the essential change of electron density at 300 K from $4,9 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} for undoped In_2Se_3 to $1,6 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} takes place after doping with iodine. The obtained changes of the Hall mobility along the layers with temperature are explained by the interactions of electrons with acoustic phonons and neutral impurities. It is established that the conductivity across the layers is the most essentially affected by doping. In particular, for $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Cd}\rangle$ samples it is increased nearly by two orders of magnitude.

Вступ. Селенід індію In_2Se_3 належить до напівпровідникових матеріалів з шаруватою кристалічною структурою. Він може бути використаний при виготовленні детекторів іонізуючого випромінювання, давачів малих часток та ін. Опубліковані результати досліджень фізичних властивостей кристалів [1–4] значно відрізняються, що пояснюється як значною дефектністю структури матеріалу, так і наявністю різних (α , β і γ) його кристалічних фаз. Електричні параметри In_2Se_3 чутливі як до методу вирощування, так і до подальшої термічної обробки. Зокрема, при $\alpha \rightarrow \beta$ (≈ 200 °C) та $\beta \rightarrow \gamma$ (≈ 650 °C) переходах високопровідний матеріал стає майже ізолятором.

Отримання кристалів з широким спектром властивостей, визначення особливостей дефектоутворення визначають актуальність дослідження легованих зразків. У даній роботі вивчаються електричні властивості спеціально нелегованих та легованих 0,1 мас. % кадмію, йоду чи міді монокристалів In_2Se_3 . Ставилося за мету порівняти вплив лігатур з різних груп періодичної системи елементів, отримати параметри легованих зразків для співставлення їх

з такими для сполук впровадження з I-, Cu-, та Cd-інтеркалянтами, що є предметом окремого дослідження.

Методика досліджень. Монокристали вирощувалися методом Бріджмена зі стехіометричного розплаву при температурному градієнті на фронті кристалізації 15 град/см, швидкості росту 1 мм/год та внутрішньому діаметрі ампул 15 мм. Отримані матеріали мали яскраво виражену шаруватість структури по всій довжині зливка. Проведений рентгенівський аналіз показав, що вони мають структуру гексагональної α -фази з періодами $a = 4,031 \text{ \AA}$ і $c = 19,2 \text{ \AA}$.

Зразки для вимірювань отримували сколюванням лезом з вирізаної монокристалічної шайби. Температурні залежності коефіцієнта Холла $R_H(\mathbf{B}||\mathbf{C})$, електропровідностей вздовж ($\sigma_{\perp C}$) та перпендикулярно ($\sigma_{||C}$) до шарів і холлівської рухливості $\mu_{\perp C}$ вивчалися в діапазоні 80–400 К. Експерименти виконувалися на постійному струмі та магнітному полі для кристалів у формі прямокутних паралелепіпедів з типовими розмірами $10 \times 2,3 \times 0,6 \text{ мм}^3$. Індієві контакти напаявалися у класичній конфігурації. Виміри $\sigma_{||C}$ проводились чотиризондовим методом з контактами, розташованими на протилежних сколотих поверхнях: два з них використовувалися як струмові, а два інші – як зондові. Варто відмітити, що електричні властивості сполуки були стабільними при дослідженні в заданому інтервалі температур та відтворюваними в режимі нагрів – охолодження.

Експериментальні результати та їх обговорення. Для всіх досліджуваних кристалів характер температурної залежності компонент електропровідності істотно відрізняється, змінюючись з "металічного" при русі носіїв заряду вздовж шарів на виражений напівпровідниковий – впоперек шарів (рис. 1). З холлівських вимірів (рис. 2) випливає, що як нелеговані зразки, так і з домішками Cd, Cu чи J мають n -типом провідності. Концентрація вільних електронів $n = 1/|eR_H|$ для In_2Se_3 становить $3,7 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 80 К та зростає до $5,0 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 400 К. Вплив легування кадмієм та міддю проявляється у незначному пониженні як електропровідності вздовж шарів, так і концентрації електронів у зоні провідності. На відміну від цього домішка йоду є більш електрично активною: введення її до складу сполуки приводить до істотного зростання $\sigma_{\perp C}$ через збільшення у 4–6 разів концентрації електронів у зоні провідності.

Передбачається, що серед вивчених домішок тільки йод утворює з In_2Se_3 твердий розчин заміщення. Радіус його атома відрізняється від радіуса атома селену не більше ніж на 15 % при незначній різниці електровід'ємностей. Ці фактори й визначають можливість заміщення халькогену у вузлах кристалічної ґратки йодом. Енергія відриву зайвого для утворення валентного зв'язку електрона згідно з водневоподібною моделлю є малою ($\sim 0,01 \text{ eV}$). Тоді отримані закономірності можна пояснити значною іонізацією у дослідженому діапазоні температур, пов'язаних з йодом дрібних донорних рівнів. Типові величини електричних параметрів досліджуваних монокристалів при різних температурах узагальнені в таблиці.

На рис. 3 показано холлівську рухливість електронів вздовж шарів ($\mu_n = R_H \sigma_{\perp C}$) як функцію температури. Для спеціально нелегованих кристалів $\mu_{\perp C}$ понижуються при зростанні температури у всьому досліджуваному діапазоні. При цьому показник степеня α в залежності $\mu_{\perp C} \sim T^{-\alpha}$ є максимальним в області високих температур ($\alpha \approx 0,85$). Відсутність максимуму чи тенденції до загибу $\mu_{\perp C}(T)$ навіть при найнижчих температурах дозволили знехтувати при аналізі розсіюванням електронів на іонізованих домішках. Враховано істотну відмінність досліджуваних кристалів від традиційних матеріалів, в яких вакантні положення є зарядженими. Для In_2Se_3 кожне третє місце в катіонній підґратці є вакантним.

Як наслідок, він містить велику кількість власних стехіометричних вакансій індію, які є електрично неактивними. Тому, як і у роботі [3], отриману зміну рухливості можна якісно пояснити комбінованою взаємодією електронів з тепловими коливаннями ґратки та нейтральними домішками.

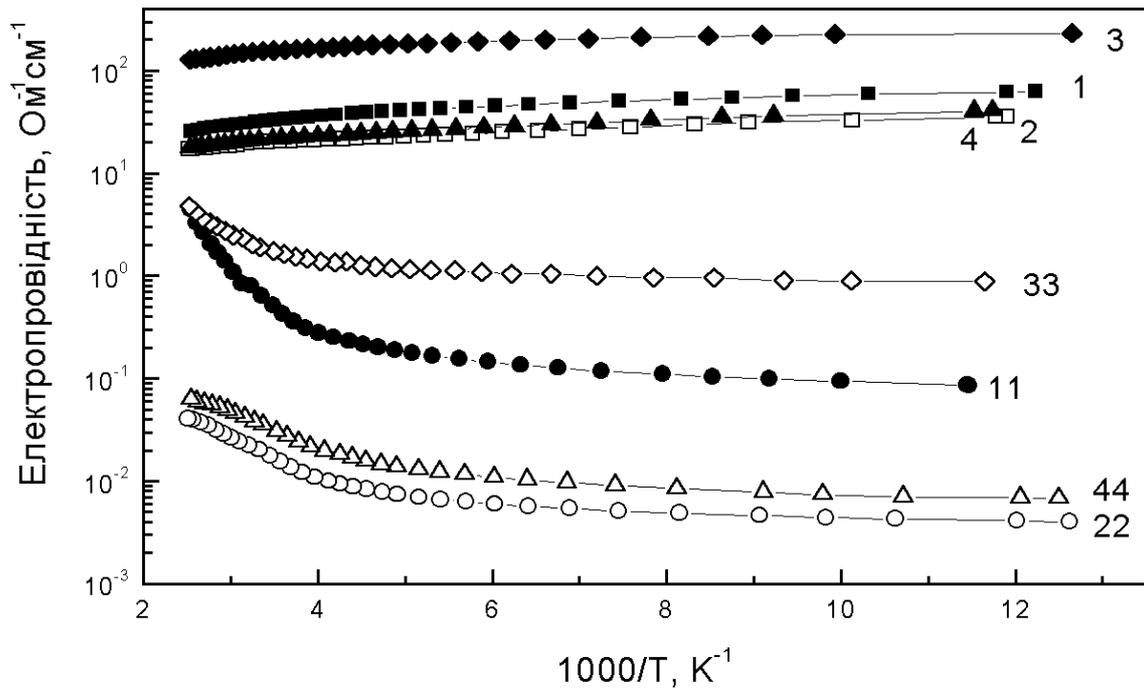


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності вздовж та впоперек шарів для In_2Se_3 (1 і 11, відповідно), $In_2Se_3<Cd>$ (2 і 22), $In_2Se_3<J>$ (3 і 33) та $In_2Se_3<Cu>$ (4 і 44)

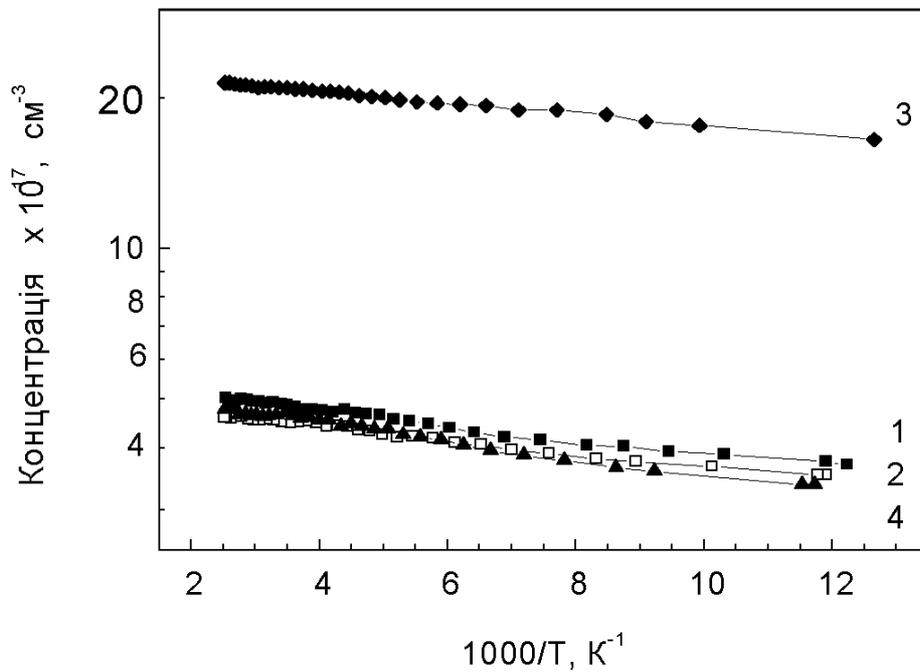


Рис. 2. Температурні залежності концентрації електронів для In_2Se_3 (1), $In_2Se_3<Cd>$ (2), $In_2Se_3<J>$ (3) та $In_2Se_3<Cu>$ (4)

Електричні параметри селеніду індію, нелегованого і легованого домішками Cd, J, Cu

№	Матеріал	$\mu_{\perp c}, \text{cm}^2/\text{Vs}$			n, cm^{-3}			$\sigma_{\perp c}, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$		
		80 K	300 K	400 K	80 K	300 K	400 K	80 K	300 K	400 K
1	In_2Se_3	955	405	324	$3,7 \cdot 10^{17}$	$4,9 \cdot 10^{17}$	$5,0 \cdot 10^{17}$	56,8	31,9	26,1
2	$\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{Cu}>$	752	282	232	$3,4 \cdot 10^{17}$	$4,7 \cdot 10^{17}$	$4,8 \cdot 10^{17}$	40,7	21,0	17,7
3	$\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{Cd}>$	626	273	226	$3,5 \cdot 10^{17}$	$4,5 \cdot 10^{17}$	$4,7 \cdot 10^{17}$	35,3	19,7	17,1
4	$\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{J}>$	878	428	308	$1,6 \cdot 10^{18}$	$2,24 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{18}$	232,7	153,4	128,0

№	Матеріал	$\sigma_{\parallel c}, \text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$			$A(\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c})$		
		80 K	300 K	400 K	80 K	300 K	400 K
1	In_2Se_3	$8,6 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	4,4	660	50	5,9
2	$\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{Cu}>$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	6073	599	283
3	$\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{Cd}>$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$4,05 \cdot 10^{-2}$	8580	975	420
4	$\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{J}>$	$8,8 \cdot 10^{-1}$	1,9	4,7	258	81	27

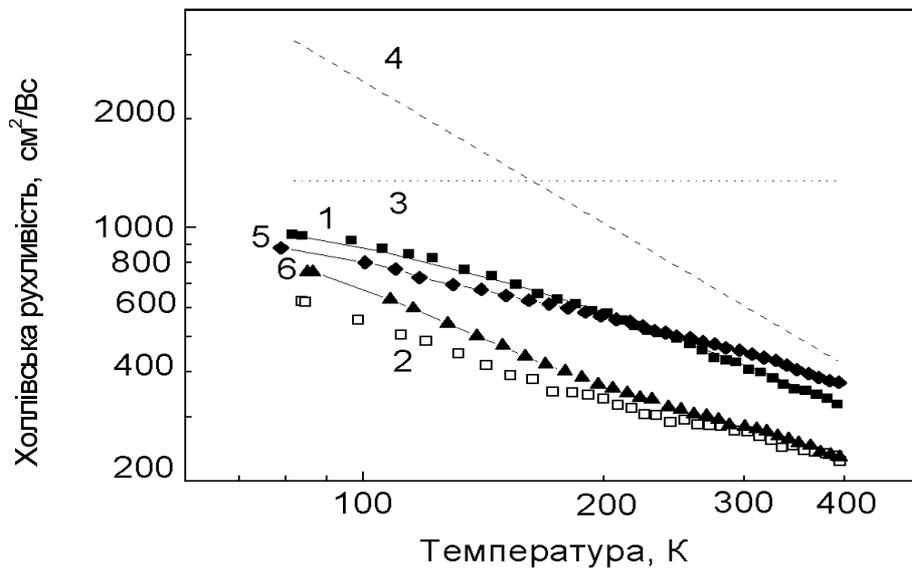


Рис. 3. Температурні залежності рухливості вздовж шарів для In_2Se_3 (1), $\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{Cd}>$ (2), $\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{J}>$ (5) та $\text{In}_2\text{Se}_3 <\text{Cu}>$ (6).

Крапки – експеримент. Лінії – розраховані залежності:

1 – сумарна рухливість; 3 – розсіювання на нейтральних домішках;

4 – розсіювання на акустичних фононах

Числові підрахунки рухливості проведені нами на основі співвідношення

$$\frac{1}{\mu_{\perp c}} = \frac{1}{\mu_{\text{TM}}} + \frac{1}{\mu_n}, \quad (1)$$

де $\mu_{\text{ф}}$ та μ_n – рухливості електронів, пов'язані з розсіюванням на фононах та нейтральних домішках, відповідно. При цьому $\mu_{\text{ф}}$ знаходилося з найкращого збігання розрахованої та експериментальної залежностей, а μ_n визначалося за формулою Ергінсоє

$$\mu_n = \frac{m^* e^3}{20\epsilon \hbar^3 N}, \quad (2)$$

де N – концентрація нейтральних домішок, $m^* = 0,24m_0$ та $\epsilon = 9,5$ [3]. Результати аналізу комбінованої рухливості для In_2Se_3 подані на рис. 3 суцільною лінією, а парціальні вклади

фононої та домішкової гілок – пунктирними. Знайдено, що концентрація нейтральних домішок $N \approx 2,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а рухливість, пов'язана з розсіюванням на фононах, змінюється з температурою по закону $\mu_{\text{ф}} \sim T^{-1,3}$.

Відомо, що для неvirодженого електронного газу при розсіюванні на акустичних фононах $\alpha = 3/2$, а при сильному virодженні $\alpha = 1$. Враховуючи високу концентрацію вільних електронів, що при $T = 80 \text{ К}$ незначно нижча ефективної густини станів у зоні провідності In_2Se_3 ($N_{\text{c}} \approx 4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), отриману залежність $\mu_{\text{ф}}(T)$ можна вважати зумовленою взаємодією з акустичними фононами.

Рухливість є одним з параметрів напівпровідникових матеріалів, які найбільш чутливі до їх чистоти та структурної досконалості. Порівняно з літературними даними [1–4], досліджувані монокристали характеризуються порівняно високими значеннями рухливості електронів вздовж шарів, а отже, і кращою якістю. Як впливає з рис. 3, легування In_2Se_3 домішками Cd та Cu приводить до більш значного пониження $\mu_{\perp\text{C}}$ у всій температурній області, ніж при легуванні йодом.

Спостережувані для багатьох шаруватих кристалів високі значення анізотропії електропровідності ($\sigma_{\perp\text{C}}/\sigma_{\parallel\text{C}} = 10^2\text{--}10^5$) не є відображенням двовимірного характеру основних енергетичних зон (анізотропії ефективних мас), а визначаються присутністю неконтрольованих або легуючих домішок в їх міжшарових ван-дер-ваальсових просторах. Вони формують додаткові енергетичні бар'єри для руху носіїв впоперек шарів, внаслідок чого мають місце різні механізми електропровідності вздовж кристалографічної осі C, включаючи стрибкові різного типу, аномальні значення величини $\sigma_{\perp\text{C}}/\sigma_{\parallel\text{C}}$ та її істотне зростання при пониженні температури. Для нелегованого селеніду індію анізотропія електропровідності змінюється від 660 при $T = 80 \text{ К}$ до 5,9 при 400 К. В літературі подані значення компонент провідності тільки при кімнатній температурі ($\sigma_{\perp\text{C}} \sim 20 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $\sigma_{\parallel\text{C}} \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [1, 2]). Зафіксована нами при тій самій температурі величина $\sigma_{\perp\text{C}}/\sigma_{\parallel\text{C}}$ є значно нижчою і свідчить про меншу кількість міжшарових дефектів. Оцінка енергетичного бар'єра між шарами, проведена в низькотемпературній області на основі співвідношення $\sigma_{\perp\text{C}}/\sigma_{\parallel\text{C}} \sim \exp(\Delta E_{\text{б}}/kT)$, дає величину $\Delta E_{\text{б}} \approx 10 \text{ меВ}$.

Із досліджених параметрів найбільш значної зміни при легуванні зазнає провідність впоперек шарів. Введення домішки Cd приводить до 20–100-кратного, а Cu – 10–70-кратного пониження $\sigma_{\parallel\text{C}}$ (див. таблицю). Це, ймовірно, свідчить про локалізацію цих домішок у міжшарових проміжках кристала, утворення ними скупчень дефектів, що обмежують рухливість електронів перпендикулярно до шарів. При легуванні йодом, навпаки, відповідна компонента провідності зростає, зокрема, більше ніж на порядок при азотних температурах. Як наслідок, спостерігається зростання анізотропії електропровідності $\sigma_{\perp\text{C}}/\sigma_{\parallel\text{C}}$ для In_2Se_3 з домішками Cd та Cu, що більш істотне при високих температурах і становить значення 45–70 при 400 К. Для $\text{In}_2\text{Se}_3 < 0,1 \% \text{ J} >$ в діапазоні 80–400 К анізотропія змінюється лише на порядок, що приблизно вдвічі нижче ніж для нелегованого матеріалу.

Висновки. Порівняно з літературними даними досліджені нелеговані монокристали In_2Se_3 володіють високими значеннями рухливості електронів вздовж шарів та низькою анізотропією електропровідності. Серед вивчених лігатур тільки введення йоду приводить

до утворення мілких донорних рівнів в забороненій зоні матеріалу та значного зростання концентрації вільних носіїв. Легування Cu та Cd приводить до істотного пониження, а йодом – до зростання електропровідності впоперек шарів.

1. Micocci G., Tepore A., Rella R., Siciliano P. // *Phys. Stat. Sol.* – 1991. – **126A**. – P. 437–442.
2. De Blasi C., Drigo A.V., Micocci G., Tepore A. // *J. Cryst. Growth*. – 1989. – **94**. – P. 455–458.
3. Julien C., Eddrief M., Balkanski M., Hatrikraniotis E., Kambas K. // *Phys. Stat. Sol.* – 1985. – **88A**. – P. 687–695.
4. Julien C., Balkanski M. // *Mater. Sci. Eng.* – 1996. – **B38**, № 1. – P. 1–8.

УДК 621.315.592

Д.М. Заячук, В.І. Кемпник*, Є.О. Полигач, Є.І. Слинко**, О.Г. Хандожко***
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра напівпровідникової електроніки,
 *НВО "Карат",
 **Чернівецьке відділення ІПМ НАН України
 ***Чернівецький Національний Університет,
 кафедра радіотехніки

ОСОБЛИВОСТІ ЕПР АКТИВНОСТІ ДОМІШКИ ГАДОЛІНІЮ В КРИСТАЛАХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТЕЛУРИДІВ СВИНЦЮ І ОЛОВА

© Заячук Д.М., Кемпник В.І., Полигач Є.О., Слинко Є.І., Хандожко О.Г., 2002

D.M. Zayachuk, V.I. Kempnyk, Ye.O. Polyhach, E.I. Slynko, O.G. Khandozhko
**PARTICULARITIES OF EPR ACTIVITY OF GADOLINIUM IMPURITY IN
 LEAD AND TIN TELLURIDES SOLID SOLUTION CRYSTALS**

© Zayachuk D.M., Kempnyk V.I., Polyhach Ye.O., Slynko E.I., Khandozhko O.G., 2002

Проведено експериментальні дослідження спектрів ЕПР кристалічних і порошкоподібних зразків $p\text{-Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Gd}_y\text{Te}$ ($x = 0,2$, $y = 0,01$). Вперше показано, що розтирання зразків досліджуваних матеріалів у порошок, а також їх низькотемпературний відпал переводить іони домішки Gd з ЕПР неактивного стану Gd^{2+} у ЕПР активний стан Gd^{3+} , в той час як високотемпературний відпал гасить сигнал ЕПР іонів Gd. Одержані експериментальні результати інтерпретуються на основі моделі, згідно з якою зарядовий стан Gd^{3+} домішки гадолінію в телуридах свинцю і олова є складовою частиною комплексу "домішка заміщення Gd – вакансія Te"

EPR experimental study of both crystalline and powder $p\text{-Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_y\text{Gd}_y\text{Te}$ samples ($x = 0,2$, $y = 0,01$) has been carried out. First it was shown, that grinding investigated materials into powder as well as their low-temperature annealing turns Gd impurity ions from EPR non-active Gd^{2+} state to EPR Gd^{3+} one, whereas high-temperature