

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов, І.Г. Ткачук, В.В. Нетяга

Електричні властивості кристалів InSe<Cd>

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення,
вул. І. Вільде 5, м. Чернівці, 58001, Україна, e-mail chimsp@ukrpost.ua*

Проведено виміри електропровідності вздовж (в змінному електричному полі) і перпендикулярно (в постійному електричному полі) кристалографічної осі *C* кристалів селеніду індію легованого кадмієм. Розраховані параметри стрибкової провідності в InSe<Cd>.

Ключові слова: шаруватий кристал, селенід індію, електропровідність.

Стаття постуила до редакції 17.04.2018; прийнята до друку 15.06.2018.

Вступ

Шаруватий напівпровідник InSe може використовуватися як ефективний матеріал для виготовлення різноманітних гетероструктур [1-3]. Перевагою гетероструктур на основі InSe є стійкість до радіаційного випромінювання [4], що розширює область їх практичного використання. Легування кристалів InSe кадмієм змінює *n*-тип провідності на *p*, що дозволяє змінювати зональні параметри гетеропереходів.

Наявність слабого ван-дер-ваальсового зв'язку між шарами і сильного іонно-ковалентного у шарах в InSe визначає особливості фізичних властивостей кристалів. Зокрема, існуючі структурні дефекти суттєво впливають на електричні властивості. Дефекти упаковки, дислокаційні сітки, розміщені в площині (0001), створюють додаткові енергетичні бар'єри E_{δ} для руху носіїв заряду вздовж осі *C*, що обумовлює великі значення анізотропії електропровідності. Через існування вакансій і дислокацій виникають локалізовані стани поблизу рівня Фермі [5, 6]. Велика густина станів у забороненій зоні визначає електронні процеси в InSe, зокрема, механізм стрибкової провідності, досліджений раніше у кристалах InSe<Mn> на постійному струмі [7].

У даній роботі представлено результати дослідження електропровідності кристалів *p*-InSe в постійному і змінному електричних полях, вздовж та перпендикулярно кристалографічної осі *C*.

I. Методика експерименту

Монокристали InSe<Cd> вирощували у кварцових ампулах методом Бріджмена із розплаву нестехіометричного складу $\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97} < 0,1 \text{ мас.} \% \text{ Cd}$. Для технології використовували вихідні компоненти In-000, Se- ОСЧ 22-6, Cd-0000. Легування кадмієм забезпечувало дірковий тип провідності матеріалу. Контроль кристалічної структури кристалів проводили рентгенографічним методом на установці ДРОН-2.0 (CuK_{α} -випромінювання).

Зразки для досліджень електричних властивостей вирізали у формі паралелепіпеду. Омичні контакти наносились з високочистого In. Електропровідність на постійному струмі досліджено у діапазоні температур 80 - 275 К уздовж ($\sigma_{\perp C}$) шарів кристалу. Для вимірювання $\sigma_{\perp C}$ використовувалась стандартна геометрія шести контактів.

Частотні залежності електропровідності вивчали на спектрометрі "Solartron 1255 FRA" в діапазоні $0,1 \cdot 10^6$ Гц і амплітуді збуджуючого сигналу 5 мВ. Дослідження проведено при кімнатній температурі.

II. Отримані результати та їх обговорення

Вирощені кристали InSe < 0,1 мас. % Cd> мали *p*-тип провідності, концентрація вільних носіїв *p* складала $\approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$, холлівська рухливість $\mu \approx 50 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при кімнатній температурі, а розрахована

концентрація домішкових атомів $\sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Із рентгенографічних досліджень встановлено, що $\text{InSe}<\text{Cd}>$ має монокристалічну структуру. На рис. 1 наведена дифрактограма монокристала p - $\text{InSe}<\text{Cd}>$, знята від поверхні сколу (0001). Додаткових піків, що відповідають мікротвіченням іншої фази на рентгенограмі не зафіксовано. Виміряні параметри елементарної комірки $a = 4,004$, $c = 24,960 \text{ \AA}$ перевищують розміри комірки InSe ($a = 4,003 \pm 0,001$, $c = 24,9553 \pm 0,0006 \text{ \AA}$), що обумовлено деформацією кристалічної решітки $\text{InSe}<\text{Cd}>$.

Стрибковий механізм електропровідності вздовж осі C ($\sigma_{\parallel C}$) досліджували раніше в кристалах InSe , $\text{InSe}<\text{Mn}>$ при $T < 160 \text{ K}$ [7, 8], а також у тонких плівках $\text{InSe}<\text{Cd}>$ [9]. У даній роботі на рис. 2, а приведена температурна залежність електропровідності поперек кристалографічної осі C ($\sigma_{\perp C}$) кристалу $\text{InSe}<\text{Cd}>$. Хід кривої $\sigma_{\perp C}(T)$ має напівпровідниковий характер. Можна припустити, що ріст електропровідності в низькотемпературній області (80 - 160 K) обумовлений стрибковим механізмом провідності, як у кристалах $\text{InSe}<\text{Sn}>$ [6], а у високотемпературній ($> 200 \text{ K}$) – активацією акцепторних рівнів.

Температурна залежність електропровідності $\sigma_{\perp C}$ кристалів $\text{InSe}<\text{Cd}>$ при $T < 160 \text{ K}$ в координатах Мотта $\ln(\sigma_{\perp C}) - T^{-1/4}$ (рис. 2б) має лінійний характер, що підтверджує стрибковий механізм провідності. Розраховані за теорією стрибкової електропровідності, параметри [10] склали:

густина станів поблизу рівня Фермі $N(E_F) = 2,8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, середня довжина стрибка $R(115 \text{ K}) = 140 \text{ \AA}$, ширина полоси рівнів біля E_F $W(115 \text{ K}) = 13 \text{ меВ}$. Для розрахунку використовувались наступні параметри: радіус локалізації $a_0 \approx 50 \text{ \AA}$, $\beta = 21$ [8].

Для моделі компенсованого напівпровідника $\text{InSe}<\text{Cd}>$ [9] температурна залежність концентрації дірок $p \sim T^{3/2} \cdot \exp(-E_a/kT)$. Відомо, що в InSe рухливість при високих температурах визначається розсіюванням на оптичних фонах ($\mu \sim T^{-3/2}$). Використовуючи співвідношення $\sigma = ep\mu$ знаходимо $\sigma \sim \exp(-E_a/kT)$. Це дозволяє оцінити енергію активації акцепторних рівнів по залежності $\ln \sigma_{\perp C}$ від $1/T$ (рис. 3): $E_a = 36,2 \text{ меВ}$. Одержане значення E_a узгоджується з енергією активації носіїв $28 - 41 \text{ меВ}$ у плівках $\text{InSe}<\text{Cd}>$ [9].

Електричні параметри InSe (електропровідність, рухливість, концентрація вільних носіїв) значною мірою залежать від структурної досконалості вирощених кристалів. Рентгенографічні структурні дослідження нелегованого InSe показують, що, залежно від умов вирощування, кристали можуть бути безблочні, блочні і мозаїчні. Виміряна на двохкристальному спектрометрі в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінюванні півширини відбивання 004 складала $72''$, дисперсія приладу не перевищувала $2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. У мозаїчних кристалах розорієнтація окремих мікроблоків становить приблизно 10 кутових секунд, їх розмір $l \approx 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. Розрахунок зонних параметрів стрибкової провідності проводився для

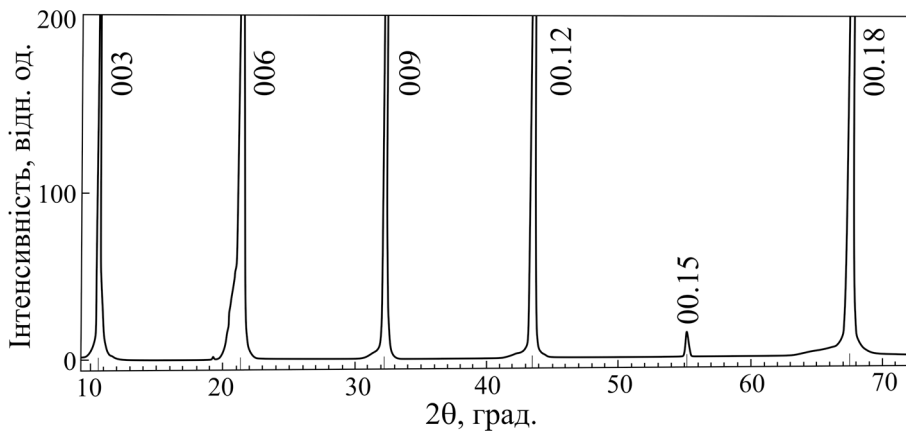


Рис. 1. Рентгенограма кристала $\text{InSe}<\text{Cd}>$.

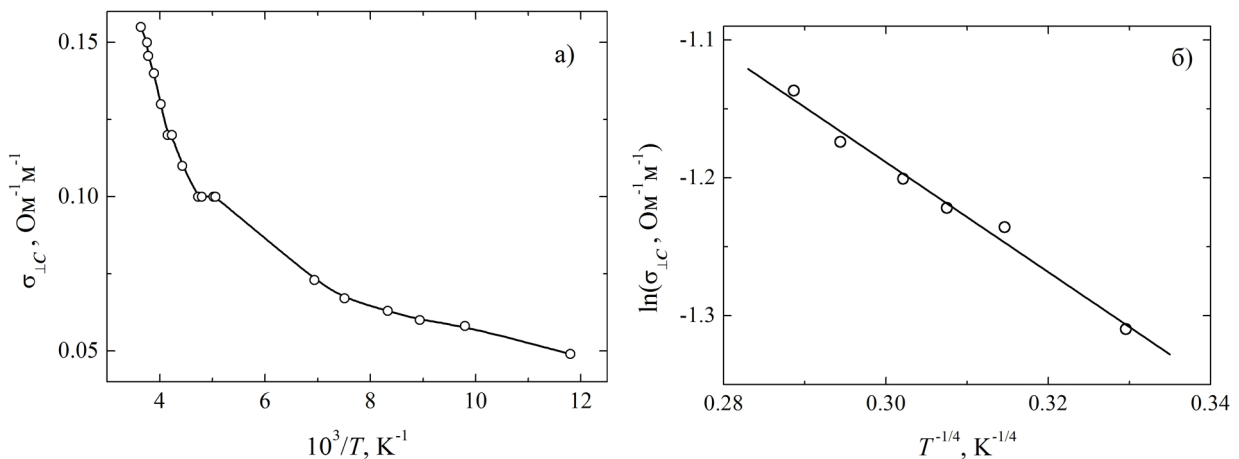


Рис. 2. Температурна залежність електропровідності кристала $\text{InSe}<\text{Cd}>$.

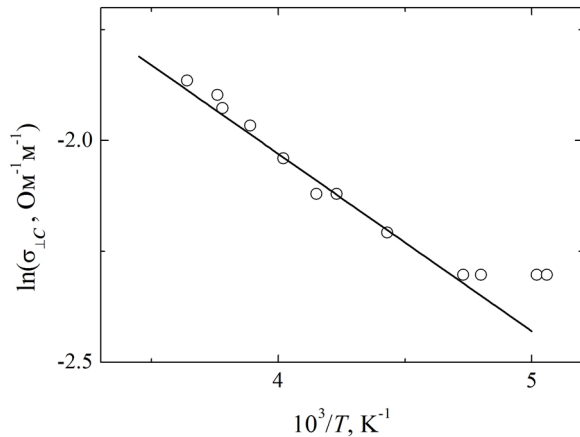


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності кристала InSe<Cd>.

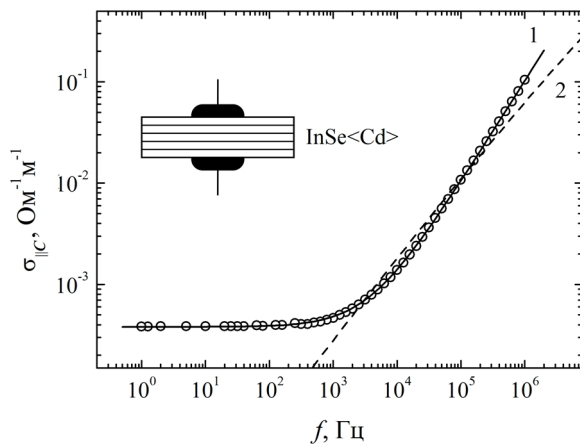


Рис. 4. Частотні залежності ефективних значень питомої електропровідності кристала InSe<Cd>.

моделі безблочного монокристалу. Для мозаїчних кристалів розрахунки слід проводити за формулою $\sigma T^{1/2} = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$, як у випадку тонких плівок [10] і полікристалів.

Механізм стрибкової електропровідності в InSe<Cd> досліджено в змінному електричному полі вздовж кристалографічної осі *C*. На рис. 4 приведені частотні залежності ефективних значень питомої електропровідності при кімнатній температурі. Отримана залежність відповідає степеневому закону

$\sigma(f) = \sigma_0 + A \cdot f^n$ (σ_0 – електропровідність на постійному струмі, $0 < n < 1$) [11]. Другий доданок представляє собою поляризаційну компоненту електропровідності, що відповідає стрибкам носіїв по локалізованих поблизу рівня Фермі станам. На рис. 4 (крива 1) показано результати теоретичної підгонки методом найменших квадратів з наступними параметрами: $\sigma_0 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, $A = 1,02 \cdot 10^{-7}$, $n \approx 1$ (середня квадратична похибка складала 2,6 %). Той факт, що n не перевищує одиницю є однією з ознак стрибкового механізму переносу заряду.

Розраховані, згідно з теорією стрибкової електропровідності на змінному струмі [12], параметри склали: густина станів поблизу рівня Фермі $N(E_F) = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \text{ eV}^{-1}$, середня довжина стрибка $R(10^5 \text{ Гц}) = 123 \text{ \AA}$, ширина полоси рівнів $\Delta E(10^5 \text{ Гц}) = 0,64 \text{ меВ}$, середній час стрибка $\tau(10^5 \text{ Гц}) = 10 \text{ нс}$. Для розрахунку використовувались такі параметри: радіус локалізації 14 \AA [5], фононна частота $\nu_{ph} = 4 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$. Теоретична частотна залежність $\sigma_{||C}(f)$, що відповідає приведеним параметрам, представлена на рис. 4 (крива 2).

Висновки

На основі вимірів у постійному і змінному електричних полях досліджено механізми електропровідності вздовж і поперек шарів у кристалах InSe<Cd>. Показано, що $\sigma_{\perp C}$ в постійному електричному полі при низьких температурах (менших від 160 К) та $\sigma_{||C}$ в змінному електричному полі при кімнатних температурах визначаються стрибками носіїв заряду по локалізованим домішковим станам. При високих температурах (вищих від 160 К), $\sigma_{\perp C}$ носить активаційний характер.

Камінський В.М. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Ковалюк З.Д. - професор, доктор фізико-математичних наук, керівник;
Іванов В.І. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;
Ткачук І.Г. – аспірант;
Нетяга В.В. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] I.G. Orletsky, M.I. Ilashchuk, V.V. Brus, P.D. Marianchuk, M.M. Solovan, Z.D. Kovalyuk, Semiconductors. 50(3), 334 (2016).
- [2] W. Feng, W. Zheng, W. Cao, P.A. Hu, Adv. Mater. 26 (38), 6587 (2014).
- [3] R.T. Srinivasa, Y.-Y. Lu, U. Rajesh Kumar, R. Sankar, C.-D. Liao, B. Karukanara Moorthy, C.-H. Cheng, F. C. Chou, Y.-T. Chen, Nano Lett. 14 (5), 2800 (2014).
- [4] Z.D. Kovalyuk, O.A. Politanska, O.N. Sydor, V.T. Maslyuk, Semiconductors. 42(11), 1292 (2008).
- [5] S.N. Mustafaeva, Physics of the Solid State. 46(6), 1008 (2004).
- [6] S.N. Mustafaeva, A.A. Ismailov, M.M. Asadov, Low temperature physics. 36(4), 310 (2010).
- [7] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин, В.И. Иванов, Неорг. мат., 48(2), 1 (2012).
- [8] G.L. Belen'kii, N.A. Abdullaev, V.N. Zverev, V.Ya. Shteinshraiber, JETP Letters. 47(10), 584 (1988).
- [9] A.F. Qasrawi, I. Günal, C. Ercelebi, Cryst. Res. Technol. 35(9), 1077 (2000).

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов, І.Г. Ткачук, В.В. Нетяга

- [10] B.I Shklovskii, A.L. Efros, Electronic properties of doped semiconductors (Springer-Verlang, Berlin, 1984).
[11] A.K. Jonscher, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, L235 (1973).
[12] N.F. Mott, E.A. Davis, Electron processes in non-crystalline materials (Claredon Press, Oxford, 1979).

V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, V.I. Ivanov, I.G. Tkachyuk, V.V. Netyaga

Electrical Properties of Cd Doped InSe Crystals

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, Iryna Vilde str., 5, 58001 Chernivtsi, Ukraine, e-mail chimsp@ukrpost.ua

The measurements of electrical conductivity along (alternating electric field) and across (direct electric field) the crystallographic *C* axis of Cd-doped indium selenide single crystals are carried out. The parameters of the hopping conductivity of InSe <Cd> are calculated.

Keywords: layered crystal, indium selenide, conductivity.