

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов

Структура та фізичні властивості шаруватих кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\text{Mn}$, InSeMn і InSeFe

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

Проведені дослідження впливу магнітних домішок на властивості шаруватих кристалів In_2Se_3 та InSe . Показана можливість утворення твердого розчину заміщення в монокристалах In_2Se_3 (1 мас. % Mn), InSe (0,5 мас. % Mn). Отримані температурні залежності електропровідності впоперек ($\sigma_{\perp C}$) та вздовж ($\sigma_{\parallel C}$) кристалографічної вісі C легованих кристалів в інтервалі 80 - 400 К. Розрахована величина енергетичного бар'єру між шарами ΔE_{δ} для $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$ та $\text{InSe}(\text{Mn})$. Підтверджено феромагнітні властивості кристалів $\text{InSe}(\text{Fe})$.

Ключові слова: шаруваті кристали, твердий розчин, електропровідність, феромагнетизм.

Стаття постуила до редакції 13.04.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Напівпровідники In_2Se_3 , InSe володіють шаруватою структурою і можуть використовуватись для виготовлення детекторів іонізованого випромінювання, твердотільних електродів, фоточутливих гетероструктур та ін.

Відомо існування α -, β -, γ -модифікацій In_2Se_3 , фазовий перехід $\alpha \rightarrow \beta$ відбувається при температурі ~ 200 °С, $\beta \rightarrow \gamma \sim 650$ °С [1]. Згідно [1] α - In_2Se_3 має гексагональну структуру з параметрами елементарної комірки $a = 4,0$ Å, $c = 19,24$ Å, тоді як в роботі [2] встановлено, що структура сполуки тригональна (просторова група $R3mH$) $a = 4,05$ Å, $c = 28,77$ Å. Електричні характеристики In_2Se_3 суттєво розрізняються, що пов'язано з технологією отримання кристалів [1, 3, 4]. Зокрема, в роботі [4] проведені дослідження електричних властивостей монокристалів In_2Se_3 , легованих Cd, I, Cu, актуальність яких обумовлена отриманням кристалів із широким спектром фізичних властивостей, придатних для використання в оптоелектроніці.

Шаруватий характер кристалічної структури InSe зумовлює анізотропію фізичних властивостей даних матеріалів. В InSe у діапазоні низьких температур ($T < 120$ К) електронний газ має двохвимірний характер, а при $T < 50$ К виникають хвилі зарядової щільності [5]. Легування InSe атомами Mn чи Fe призводить до появи феромагнетизму [6, 7]. В попередніх роботах [8, 9] досліджено фазовий склад і структуру монокристалів $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$ (1 та 6 мас. % Mn), а також електричні властивості кристалів

$\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$, $\text{InSe}(\text{Mn})$ з метою отримання матеріалів придатних для використання в спінтроніці при кімнатній температурі.

У даній роботі приведені результати дослідження структури, електричних і частково магнітних властивостей монокристалів селенідів індію, легованих магнітними домішками Mn та Fe.

I. Експериментальна частина

Напівпровідникові монокристали In_2Se_3 , InSe вирощували в кварцових ампулах методом Бріджмена. Легування проводилося додаванням відповідного масового відсотка домішки при загрузці перед синтезом сполуки. Використовувалися наступні вихідні матеріали: In – 000, Se – ОСЧ 22-6, електролітичний Mn та Fe, очищені вакуумною дистляцією. Контроль кристалічної структури вирощених кристалів проводився на установці ДРОН-3 в CuK_{α} -випромінюванні. Отримані дифрактограми оброблялися за допомогою програмного забезпечення LATTEK-KARTA.

Електричні характеристики кристалів досліджувалися в діапазоні температур 80 – 400 К на зразках розміром $11 \times 2,5 \times 0,75$ мм. Експерименти проводили для стандартної геометрії шести контактів із чистого індію при постійному струмі та магнітному полі. Електропровідність перпендикулярно до шарів $\sigma_{\perp C}$ вимірювалася чотирьохзондовим методом із контактами, що розташовані на протилежних гранях зразків: два з них охоплювали майже всю поверхню сколу і

використовувалися як струмові, а два інших точкові контакти – як зондові.

II. Результати досліджень

2.1. Структура та електричні властивості кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ та $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$.

На рис. 1 приведена рентгенограма кристалу $\text{In}_2\text{Se}_3(1\% \text{ Mn})$ знята від поверхні сколу зливка. На рентгенограмі зареєстровані відбивання $00l$ ($l = 6, 9, 12, 15, 18$) монокристала $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$. Додатковий пік $2\theta = 26,5^\circ$ свідчить про наявність мікрровключень фази Se. Виміряні параметри елементарної комірки $a = 4,000 \pm 0,003$, $c = 28,330 \pm 0,009$ Å трохи менше параметрів нелегованого In_2Se_3 [2], тому можна припустити утворення твердого розчину заміщення в $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ внаслідок заміщення атомів In меншими атомами Mn (їх атомні радіуси 1,63 та 1,37 Å відповідно [9]).

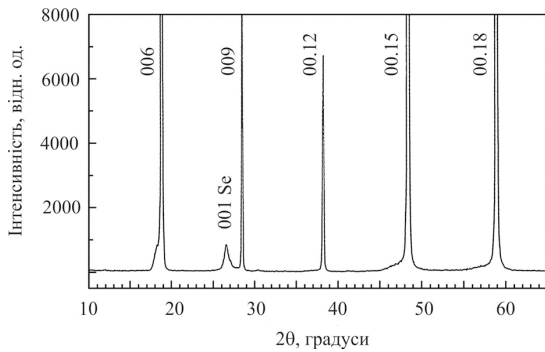


Рис. 1. Рентгенограма кристала $\text{In}_2\text{Se}_3(1\% \text{ Mn})$, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання.

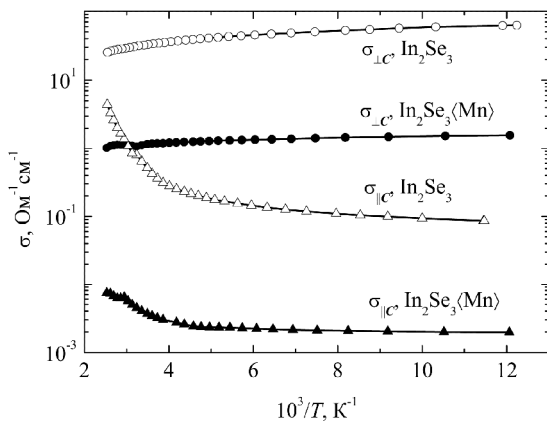


Рис. 2. Температурні залежності компонент електропровідності $\sigma_{\parallel c}$ і $\sigma_{\perp c}$ кристалів In_2Se_3 і $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$.

Температурні залежності електропровідності вздовж ($\sigma_{\parallel c}$) і перпендикулярно ($\sigma_{\perp c}$) кристалографічної осі C кристалів In_2Se_3 , $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ приведені на рис. 2. Нелеговані зразки In_2Se_3 мали n -тип провідність з концентрацією вільних електронів $n = 4,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ і холлівською рухливістю вздовж шарів $\mu_{\perp c} = 405 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при кімнатній температурі. Залежності $\sigma_{\parallel c}(T)$, $\sigma_{\perp c}(T)$ $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ мають відповідно напівпровідниковий і

металевий характер, що обумовлено відмінністю механізмів протікання струму в різних кристалографічних напрямках. Напівпровідниковий хід $\sigma_{\parallel c}$ пов'язаний з ростом концентрації вільних електронів n , тоді як металевий характер $\sigma_{\perp c}$ викликаний переважанням падінням рухливості $\mu_{\perp c}(T)$ над ростом n . Зменшення величини $\sigma_{\parallel c}$ і $\sigma_{\perp c}$ $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ (в порівнянні з In_2Se_3) в усьому температурному діапазоні пояснюється падінням рухливості внаслідок розсіювання носіїв заряду на просторових неоднорідностях кристалічної ґратки, що виникли при утворенні твердого розчину заміщення і мікрровключень фази Se.

На основі приведених на рис. 2 даних отримані температурні залежності анізотропії електропровідності кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$, з яких видно збільшення $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ при пониженні температури в усьому діапазоні температур [8]. Отримані значення $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ склали ~ 800 і 200 при температурах 80 і 300 К, відповідно.

Високі значення анізотропії електропровідності в шаруватих кристалах обумовлені специфікою енергетичних зон [10], а також впливом структурних дефектів на процес електропереносу в кристалі. Наявність слабого Ван-дер-Ваальсівського зв'язку між шарами сприяє локалізації домішкових атомів в октаедричних і тетрадрах пустотах міжшарового простору, а також утворенню дефектів упаковки. Площинні структурні дефекти утворюють додаткові енергетичні бар'єри ΔE_δ при русі носіїв заряду вздовж кристалографічної осі C . В цьому випадку згідно [11] величину анізотропії можна записати як $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} \approx \exp(\Delta E_\delta/kT)$. Для визначення величини бар'єру температурні залежності анізотропії електропровідності побудовані в координатах Ареніуса $\ln(\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c})$ від $10^3/T$. З їх нахилу в низькотемпературній області знайдено, що ΔE_δ складало $5,5$ для кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$.

Нелеговані кристали InSe мали n -тип провідність, концентрація вільних електронів складала $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, холлівська рухливість носіїв заряду $\mu_{\perp c} = 850 \text{ cm}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $T = 300$ К. Методом Вайсенберга встановлено, що монокристали InSe мають ромбоєдричну структуру γ -політипу (пр. гр. C_{3v}^5), виміряні періоди ґратки $a = 4,003 \pm 0,001$ Å, $c = 24,9553 \pm 0,0006$ Å (в гексагональних осях).

Температурні залежності $\sigma_{\parallel c}$ і $\sigma_{\perp c}$ для $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ (рис. 3) показали їх напівпровідниковий характер, тоді як в нелегованому InSe $\sigma_{\perp c}$ має металевий характер. Виміряні значення анізотропії електропровідності в $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ значно менше ніж в InSe . З температурної залежності $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ розрахована величина енергетичного бар'єру між шарами $\Delta E_\delta = 2,84$ меВ в низькотемпературній області $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$.

З вимірів коефіцієнта Холла встановлено зміну типу провідності з підвищенням температури з p на n при $T \approx 240$ К. Виміряні значення концентрації дірок p при $T = 100$ К склали $3,56 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, а електронів $-7,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 350$ К.

Можна припустити що легування марганцем призводить до появи акцепторних рівнів в

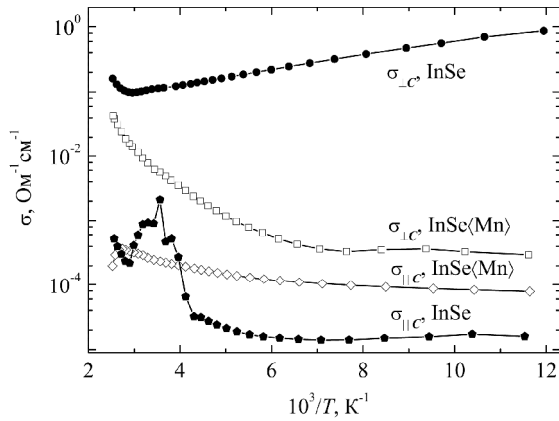


Рис. 3. Температурні залежності компонент електропровідності $\sigma_{\parallel C}$ і $\sigma_{\perp C}$ кристалів InSe, InSe(0.5 % Mn).

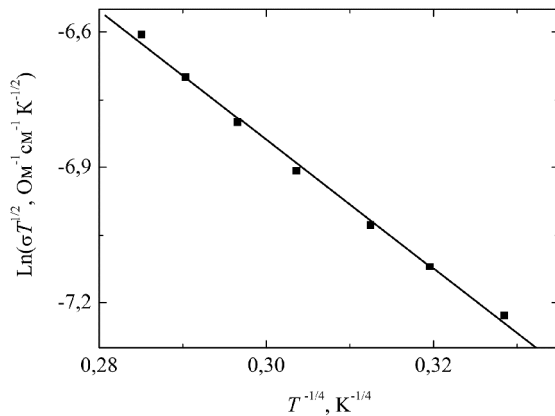


Рис. 4. Температурна залежність провідності $\sigma_{\parallel C}$ для InSe(Mn) в координатах Мотта.

забороненій зоні InSe(Mn). Збільшення $\sigma_{\perp C}$ і $\sigma_{\parallel C}$ з ростом температури в низькотемпературній *p*-області обумовлено активацією акцепторних, а у високотемпературній *n*-області – донорних рівнів.

У шаруватих кристалах внаслідок наявності

структурних дефектів має місце стрибковий механізм провідності [12-14]. Зокрема, в роботі [13] показано, що в кристалах InSe провідність вздовж шарів обумовлена протяжними станами зони провідності, а впоперек шарів (при $T < 120$ К) має місце стрибкова провідність по станах, локалізованих біля рівня Фермі.

Для з'ясування механізму протікання струму в кристалах InSe(Mn) побудовано температурну залежність електропровідності $\sigma_{\parallel C}$ в координатах Мотта (рис. 4). Експериментальні точки кривої в області 150 - 80 К добре спрямлюються в координатах Мотта $\ln(\sigma T^{1/2}) - T^{-1/4}$, що підтверджує наявність стрибкового механізму переносу носіїв заряду. Розраховані параметри стрибкової провідності згідно робіт [13, 15] наступні: густина станів $N_F = 4,7 \cdot 10^{19}$ $\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$, довжина стрибка $R = 81,74$ Å (при $T = 115$ К), розкид енергій поблизу рівня Фермі $\Delta E = 0,0186$ еВ. Для розрахунків використовувалися наступні параметри: $T_0 = 4,2 \cdot 10^4$ К, величина борівського радіусу екситону в InSe $a_0 \sim 50$ Å, $\beta = 21$.

Відмітимо також, що експериментальні залежності $\sigma_{\parallel C}(T)$ досліджуваних кристалів In_2Se_3 , $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$ в діапазоні температур 130 - 80 К також лінійні в координатах Мотта.

2.2. Особливості фізичних властивостей кристалів InSe, легованих Fe.

Дослідження кристалічної структури InSe(1 мас. % Fe) проводили методом порошків. На рис. 5 приведена рентгенограма порошку InSe(Fe) ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання), з якої видно, що вирощені кристали мають структуру ромбоєдричної сингонії вихідного γ -InSe.

Прецизійні вимірювання періоду ґратки *c* InSe(Fe) проводили методом Бонда в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні, відбивання 00.27. Отримані значення параметра ґратки *c* двох зразків InSe(Fe) склали $c_1 = 24,9503$, $c_2 = 24,945 (\pm 0,0015)$ Å ($c_{\text{InSe}} = 24,9553$ Å). Відмінність отриманих значень c_1 і c_2

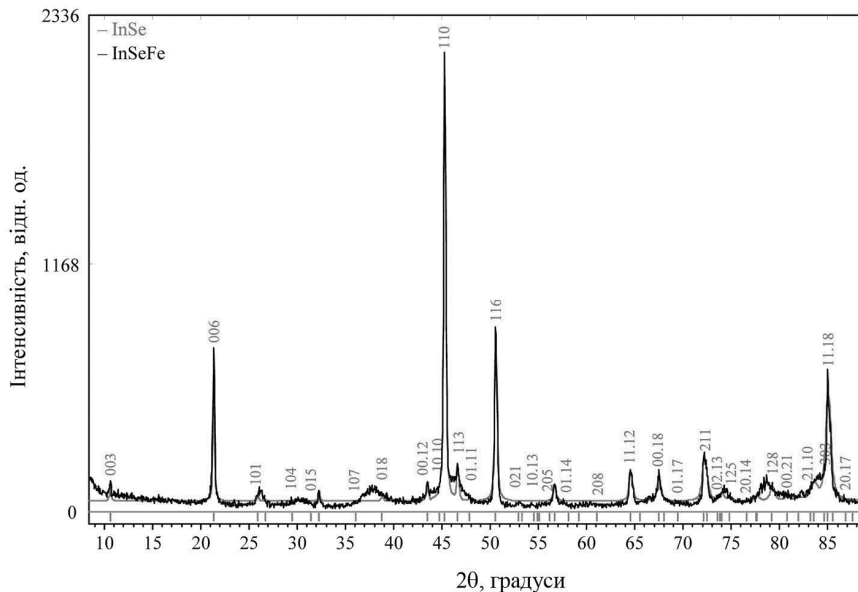


Рис. 5. Рентгенограма кристалів InSe(Fe).

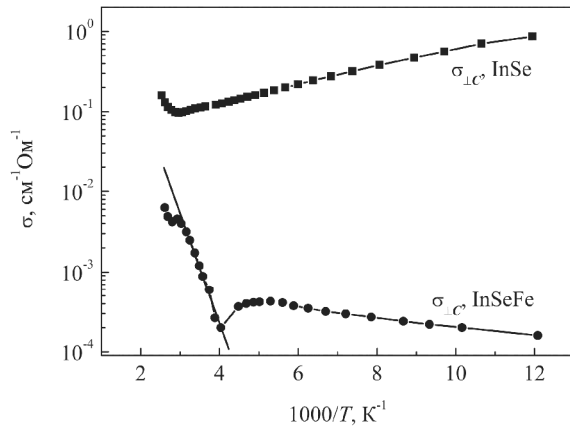


Рис. 6. Температурні залежності електропровідності $\sigma_{\perp C}$ кристалів InSe і InSe(Fe).

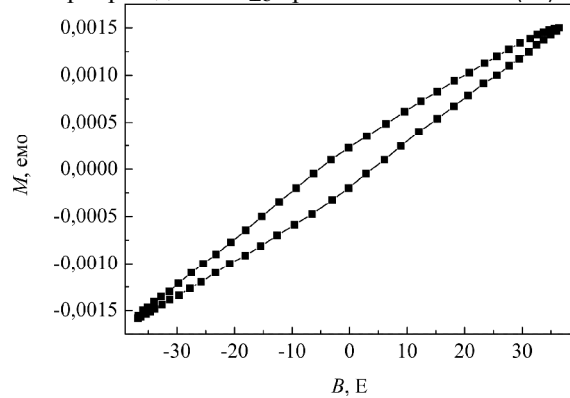


Рис. 7. Петля гістерезису в $\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($x=0.005$) при 200 К.

пов'язаної з нерівномірним розподілом домішки Fe вздовж зливка.

Оскільки виміряні періоди ґратки InSe і InSe(Fe) мають близькі значення, а атомні радіуси Fe і In значно відрізняються ($r_{\text{Fe}} = 1,26$, $r_{\text{In}} = 1,66$ Å), то можна припустити, що атоми Fe можуть заміщати атоми In у внутрішньшаровому просторі InSe (відстань In–In складає 2,88 Å), а також розташовуватися в октаедричних порожнинах міжшарового простору.

Вирощені кристали InSe(Fe) мали n -тип провідність, концентрація вільних електронів $n = 10^{14} \text{ см}^{-3}$, їх рухливість $\mu = 150 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ при $T = 300$ К. Температурна залежність електропровідності $\sigma_{\perp C}(T)$ кристалів InSe, InSe(Fe) приведена на рис. 6. Хід кривої для InSe(Fe) має напівпровідниковий характер, а InSe – металевий. Зменшення електропровідності $\sigma_{\perp C}$ InSe(Fe) в порівнянні з InSe обумовлене низькими значеннями концентрації вільних носіїв заряду n і рухливості $\mu_{\perp C}$, внаслідок неоднорідності кристалічної структури.

Зростання електропровідності в низькотемпературній області InSe(Fe) визначається ростом концентрації носіїв заряду за рахунок активації мілких донорних рівнів. В процесі росту температури всі домішки в кристалі стають іонізованими і спад електропровідності при $T = 250$ К обумовлений зменшенням рухливості електронів з ростом температури. На основі температурної

залежності концентрації вільних електронів $n = n_0 \cdot e^{-\Delta E/kT}$ визначена енергія активації $\Delta E = 0,046$ eВ мілких донорних рівнів кристалів InSe(Fe). Збільшення електропровідності $\sigma_{\perp C}$ InSe(Fe) в області $T > 250$ К пов'язане із значним ростом n за рахунок іонізації глибоких донорних рівнів, для яких розрахована енергія активації складала 0,29 eВ.

Експериментальне значення анізотропії електропровідності $N = \sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ кристалів InSe(Fe) рівне 124 при 300 К, що значно нижче чим в InSe і визначається низькими значеннями $\sigma_{\perp C}$.

З проведених досліджень магнітних властивостей InSe(Mn) встановлена феромагнітна обмінна взаємодія між іонами Mn в діапазоні низьких температур 140 - 300 К [6], а для кристалів $\text{InSe}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$ в роботі [7] визначені значення коерцитивної сили $H_c = 66,02$ Е і залишкового намагнічування $M_r = 0,07$ емо/г. Особливістю феромагнетизму в напівпровідниках можна відмітити низькі значення температури Кюрі, а також наявність мінімуму на кривій електропровідності $\sigma(T)$ в області точки Кюрі для невироджених напівпровідників з низькою концентрацією донорів [16].

На рис. 7 приведена крива намагнічування $M(H)$ в області слабких магнітних полів $H = \pm 40$ Е при $T = 200$ К. На підставі появи петлі гістерезису можна припустити існування трьохвимірного феромагнітного впорядкування в локальних областях кристалів InSe(Fe) (кластерна модель феромагнетизму). Виміряне значення коерцитивної сили $H_c = 5$ Е. Феромагнітні властивості напівпровідника залежать від відстані між іонами Fe, локалізованими в кристалічній ґратці InSe(Fe), оскільки згідно з критерієм феромагнетизму для перехідних металів додатні значення обмінного інтеграла A визначаються величиною V , де V дорівнює відношенню параметра ґратки феромагнітних елементів до діаметру незаповненої d -оболонки [17]. Феромагнітні напівпровідники InSe(Mn), InSe(Fe) з низьким значенням коерцитивної сили і залишкової намагніченості можуть використовуватися для виготовлення оптоелектронних і фотогальванічних пристроїв [7].

Висновки

З рентгенівських досліджень показано утворення твердого розчину заміщення в монокристалах InSe(1,5 % Mn), $\text{In}_2\text{Se}_3(1 \text{ % Mn})$.

Отримано температурні залежності компонент електропровідності $\sigma_{\parallel C}$, $\sigma_{\perp C}$ $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$, які мають відповідно напівпровідниковий і металевий характер. Температурні залежності $\sigma_{\parallel C}$ і $\sigma_{\perp C}$ для InSe(Mn) показали їх напівпровідниковий характер, тоді як в нелегованому InSe $\sigma_{\perp C}$ має металевий характер. У діапазоні температур 150–80 К має місце стрибковий механізм провідності вздовж кристалографічної осі C InSe(Mn).

Високі значення анізотропії електропровідності $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ зумовлені наявністю структурних дефектів,

локалізованих в міжшаровому просторі шаруватих кристалів. Величина енергетичного бар'єру між шарами ΔE_{δ} , розрахована з експериментальних залежностей $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}(T)$ в низькотемпературній області рівна 5,5 і 2,84 меВ для кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ і $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ відповідно.

Зростання електропровідності в

низькотемпературній області $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$ визначається ростом концентрації вільних носіїв заряду за рахунок активації мілких донорних рівнів $\Delta E = 0,05$ еВ, у високотемпературній – глибоких донорних рівнів $\Delta E = 0,29$ еВ. В області $T = 200$ К встановлена слабка феромагнітна взаємодія між іонами Fe в $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$.

- [1] Z.S. Medvedeva, Hal'kogenidy jelementov III. B podgruppy periodicheskoj sistemy. (Nauka, Moskva, 1968).
- [2] K. Osamura, Y. Murakami, and Y. Tomiie, Phys. Soc. Jpn. 21, 1848 (1966).
- [3] G. Micocci, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano, Phys. Status Solidi a 126(2), 437 (1991).
- [4] A.V. Zasloukin, Z.D. Kovaljuk, I.V. Mintjanskij, Neorg. Mat. 43(12), 1415 (2007).
- [5] A.I. Dmitriev, Z.D. Kovakyuk, V.I. Lazorenko, and G.V. Lashkarev, Phys Stat Sol b 162 (1), 213 (1990).
- [6] V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk et al., Phys. Rev. B 71(24), 245301 (2005).
- [7] Karimat El-Sayeda, Z.K. Heibaa, K. Sedeek, H.H. Hantourc. Magnetic, Journal of Alloys and Compounds, 530, 102 (2012).
- [8] V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, A.V. Zasloukin, and V.I. Ivanov, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, 12(3), 290 (2009).
- [9] V.M. Kaminskij, Z.D. Kovaljuk, A.V. Zasloukin, V.I. Ivanov, Neorg. mat., 48(2), 144 (2012).
- [10] M.I. Brodin, I.V. Blonskij, Jeksitonnye processy v sloistyh kristallah (Nauk. dumka, Kiev, 1986).
- [11] R.S. Fivas, Nuovo. Cim. 63B (1), 10 (1969).
- [12] S.N. Mustafev, FTT 46(6), 979 (2004).
- [13] G.L. Belen'kij, N.A. Abdullaev, V.N. Zverev, V.Ja. Shtejnshrajber, Pis'ma v ZhJeTF 47(10), 498 (1988).
- [14] A.F. Qasrawi, I. Gunal, C. Ercelebi, Crys. Res. Technol. 35(9), 1077 (2000).
- [15] V.T. Avanesjan, S.A. Potachev, E.P. Baranova, FTP 43(11), 1538 (2009).
- [16] Je.L. Nagaev, Fizika magnitnyh poluprovodnikov (Nauka, Moskva, 1979).
- [17] E.S. Borovik, V.V. Eremenko, A.S. Mil'ner, Lekcii po magnetizmu (Fizmatlit, Moskva, 2005).

V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk and V.I. Ivanov

Structure and Physical Properties of $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$, $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$ and $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$ Layered Crystals

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

The influence of magnetic impurities on the properties of In_2Se_3 and InSe layered crystals was studied. The results indicate the formation of substitutional solid solutions in the $\text{In}_2\text{Se}_3\langle 1 \text{ wt. \% Mn}\rangle$, $\text{InSe}\langle 0.5 \text{ wt. \% Mn}\rangle$ single crystals. Temperature dependences of electroconductivity across ($\sigma_{\perp C}$) and along ($\sigma_{\parallel C}$) the *C* crystallographic axis of doped crystals were measured in the range of 80–400 K. The values of energy barrier height between the crystal layers ΔE_{δ} were evaluated for $\text{In}_2\text{Se}_3\langle\text{Mn}\rangle$ and $\text{InSe}\langle\text{Mn}\rangle$. It was established that $\text{InSe}\langle\text{Fe}\rangle$ crystals exhibit ferromagnetic properties.

Keywords: layered crystals, solid solution, electroconductivity, ferromagnetics.