

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТОГО ПОЛУПРОВОДНИКА InSe ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Лашкарев Г. В., Радченко М. В., Лазоренко В. И., Ковалюк Э. Д.

В области температур $6 < T < 300$ К исследованы удельное сопротивление, коэффициент Холла и термоэдс (α) монокристаллов InSe γ -политипа, выращенных методом Бриджмэна. При $T < 80$ К обнаружена инверсия знака α с отрицательного на положительный. Проанализированы причины, которые могут приводить к инверсии знака α . Сделан вывод о том, что особенность α может быть связана со структурным фазовым превращением типа пайерсовского перехода в состоянии с волнами зарядовой плотности.

Исследования термоэлектрических свойств слоистых полупроводников при низких температурах систематически не проводились. Имеется лишь одна работа [1], в которой приводятся результаты измерения термоэдс (α) чистого InSe в температурном диапазоне $50 < T < 550$ К.

В работе [2] делается вывод о том, что в кристаллах InSe электронный газ имеет двумерный характер, связываемый с наличием скоплений дефектов. Двумерность электронного газа подтверждается данными [3] по исследованию анизотропии эффекта Шубникова—де-Гааза (ЭШДГ). В нашей работе [4] установлено, что поверхность Ферми электронов в InSe цилиндрическая, а картина ЭШДГ определяется компонентой магнитного поля вдоль оси C . Нами из исследований электрических и гальваномангнитных свойств [5] было показано, что при $T < 10$ К электронный газ в монокристаллах InSe имеет двумерный характер, а при более высокой температуре газ переходит в трехмерное состояние. Размерность электронного газа можно управлять путем интеркалирования свинцом [6]. Мы полагаем, что в двумерном режиме электроны локализованы в потенциальных ямах между щелями Ван-дер-Ваальса. Наконец, в работе [7] в InSe с двумерным газом носителей тока обнаружен и исследован квантовый эффект Холла при $T=1.3$ К.

Термоэлектродвижущая сила является функцией зонного спектра, степени вырождения газа носителей тока, существенно зависит от структурного совершенства кристаллов, наличия структурных превращений и др.

Электрические и термоэлектрические свойства слоистых кристаллов InSe

№ образца	4.2 К			77 К			α , мкВ/К ($T = 10$ К)	Температура инверсии α (T), К
	n , см ⁻³	ρ , см	μ , см ² /В·с	n , см ⁻³	ρ , см	μ , см ² /В·с		
1	$4.6 \cdot 10^{13}$	110	1300	$2.1 \cdot 10^{14}$	6.9	4300	-200	—
2	$2.2 \cdot 10^{14}$	65	430	$2.1 \cdot 10^{15}$	1.9	1600	-64	—
3	$3.7 \cdot 10^{14}$	13	1300	$8.3 \cdot 10^{15}$	0.27	2800	-1200	—
4	$4.2 \cdot 10^{14}$	34	440	$9 \cdot 10^{15}$	1.3	530	-90	—
5				$4.3 \cdot 10^{14}$	3.6	4000	2100	80
6				$0.9 \cdot 10^{15}$	3.5	2000	1500	60
7				$1.6 \cdot 10^{15}$	4.3	910	100	15
8				$3.2 \cdot 10^{14}$	5.2	3900	150	30

О возможности структурных превращений в InSe при температурах ниже комнатной свидетельствуют данные по рамановскому рассеянию [8]. Исследования по структурному превращению γ -политипа InSe нам не известны.

Поэтому представляло интерес исследование термоэдс в широком интервале температур 6—300 К.

Монокристаллы InSe γ -политипа ($R\bar{3}m$) были выращены методом Бриджмена. При комнатной температуре все изученные образцы имели n -тип проводимости. Интеркалирование проводилось по методике, описанной в [9]. Образцы для исследования физических свойств с размерами $1 \times 3 \times 8$ мм вырезались алмазным диском. Большую плоскость образцов, перпендикулярную оси C , получали скалыванием в жидком азоте.

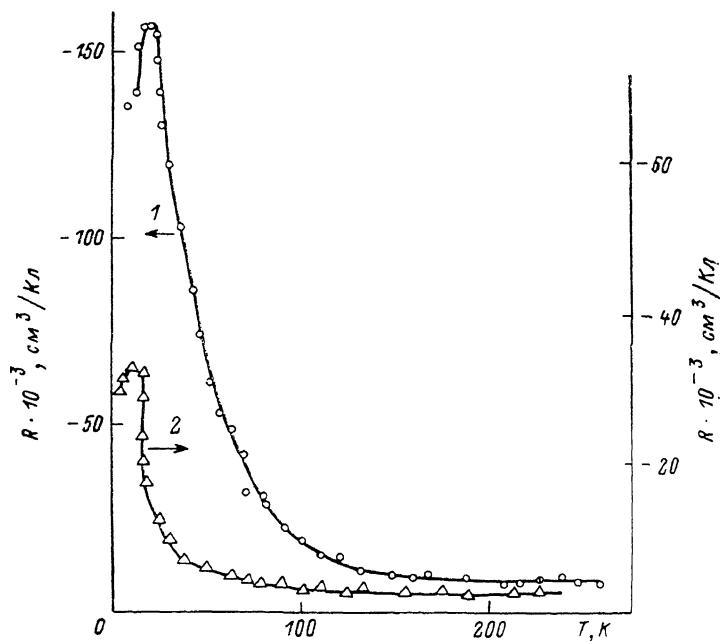


Рис. 1. Зависимость коэффициента Холла InSe от температуры.

Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Исследование α проводилось в диапазоне температур 6—100 К. Градиент температуры был направлен вдоль слоев. Омические контакты к исследуемым образцам получали посредством вжигания металлического индия в вакууме. При измерении коэффициента Холла (R) и удельного сопротивления (ρ) ток был направлен в плоскости слоев перпендикулярно оси C .

Электрические и термоэлектрические свойства исследованных образцов InSe приведены в таблице.

Коэффициент Холла для всех образцов в интервале температур 4.2—250 К имел отрицательный знак, а его температурный ход свидетельствовал о наличии донорного уровня с энергией ионизации 12—14 мэВ. Для образцов 1 и 2 наблюдался максимум на зависимости $R(T)$ при температурах 18 и 15 К соответственно (рис. 1), который, возможно, обязан существованию примесной зоны, обусловленной собственными дефектами кристалла (избыток индия). Температурная зависимость подвижности электронов в интервале температур 4.2—300 К характеризуется максимумом при температурах $T_m = 35$ —50 К. Это объясняется переходом от рассеяния на ионизированных примесях при $T < T_m$ к рассеянию на оптических и акустических фононах при $T > T_m$. Закон изменения подвижности с температурой имеет вид $T^{(0.65 \pm 1.3)}$ при $T < T_m$ и $T^{(-1.85 \pm 3)}$ при $T > T_m$. Подвижность электронов при $T = 4.2$ и 77 К имела тенденцию к понижению при росте их концентрации n , что свидетельствует о связи

между величиной n и концентрацией рассеивающих центров (ионизированные доноры).

На рис. 2 и 3 представлены температурные зависимости α . Видно, что при температурах выше 80 К знак термоэдс всех исследованных образцов отрицателен и совпадает со знаком коэффициента Холла.

По температурной зависимости α образцы можно разбить на две группы. Первая группа образцов (1—4) характеризуется немонотонностью поведения $\alpha(T)$, что проявляется в наличии максимума или выхода на насыщение в области $T \sim 40$ К. Для второй группы (образцы 5—8) характерной является инверсия знака на положительный при $T_i \leq 80$ К. Температура инверсии убывает при повышении концентрации электронов. Для $T < T_i$ наблюдался до-

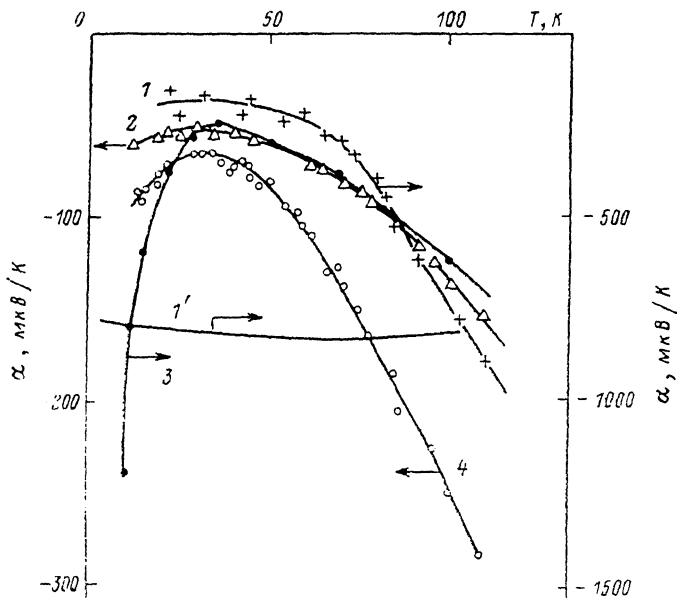


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс InSe.

1' — расчет для образца 1.

вольно резкий рост величины термоэдс, а для некоторых образцов (например, 5) величина α достигла 1700 мкВ/К.

Инверсия знака термоэдс при сохранении отрицательного знака коэффициента Холла наблюдалась и на других объектах — металлоподобных халькогенидах редкоземельных элементов [10] и на благородных металлах (Cu, Ag, Au) [11]. Этот факт может быть объяснен соотношением, связывающим величину термоэдс с дисперсией длины свободного пробега электронов λ . В вырожденном случае [11]

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left(1 + \frac{e}{\lambda} \frac{d\lambda}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon = \varepsilon_F}, \quad (1)$$

где ε_F — энергия Ферми. Знак $d\lambda/d\varepsilon$ может быть как положительным, так и отрицательным [11]. Однако при этом зависимость $\lambda(\varepsilon)$ должна отличаться от степенной.

Низкие концентрации электронов в исследованных образцах приводят к тому, что газ носителей тока в предположении его однородного распределения в кристалле является невырожденным и лишь при $T \rightarrow 4.2$ К переходит в состояние промежуточного вырождения. Однако слоистый характер распределения плотности электронов, связанный со сложным рельефом дна зоны проводимости, по-видимому, приводит к тому, что электронный газ вблизи щелей Ван-дер-Ваальса является вырожденным при довольно высоких температурах [5]. Об этом свидетельствует наблюдение осцилляций Шубникова—де Гааза в InSe с близкой концентрацией электронов [3, 4]. Поэтому отрицатель-

ный знак $d\lambda/d\varepsilon$ в формуле (1) может приводить к несовпадению знаков термоэдс и коэффициента Холла при неизменном типе носителей тока (электронов).

На величину $d\lambda/d\varepsilon$ также существенное влияние могут оказывать фазовые переходы, в частности пайерлсовский переход в состоянии с волнами зарядовой плотности, при котором изменяется плотность состояний на уровне Ферми. Фазовые переходы такого типа наблюдались в некоторых слоистых кристаллах [12, 13].

Следует отметить, что первую группу образцов подвергали длительному (до 2 недель) термическому отжигу в вакууме. Это приводило, по-видимому, к некоторому улучшению их структурного совершенства. Увеличение при этом длины свободного пробега фононов может приводить к фононному увлечению электронов. Последнее вызывает возрастание α по абсолютной величине при температурах ниже 30 К, что, по-видимому, и наблюдалось нами для образцов первой группы. Особенно ярко это выражено для образца 3, который покрывался тонкой пленкой гадолиния электрохимическим методом. По-видимому, гадолиний играл роль геттера, который свя-

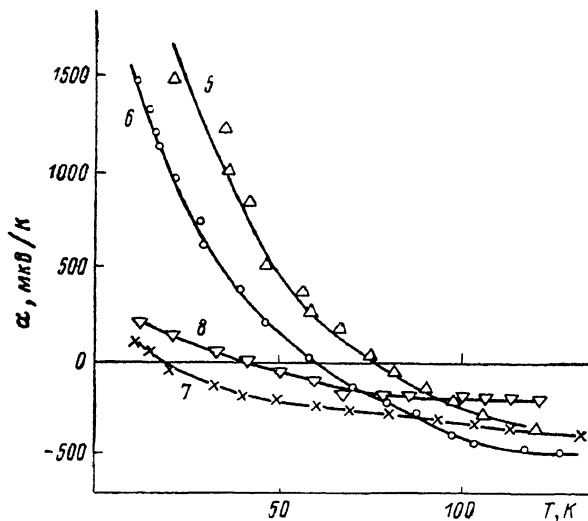


Рис. 3. Температурная зависимость термоэдс InSe.

Образец 3 интеркалирован Li и Pb.

зывал кислород, а возможно, и другие примеси и дефекты, содержащиеся в объеме кристалла.

Для образцов второй группы превалирующее влияние на температурный ход термоэдс оказывали изменения величины и знака $d\lambda/d\varepsilon$ в формуле (1). Однако для образцов 5 и 6 с большими значениями подвижности, что свидетельствует об их совершенстве, также характерен сильный рост α при низких температурах, свойственный увлечению фононами.

Расчет термоэдс для полупроводника со стандартной зоной с учетом рассеяния на понижированных примесях и температурной зависимости концентрации электронов (рис. 2, кривая 1') показал, что отсутствует даже качественное согласие с экспериментом для всех изученных образцов. Тем не менее при $T < 80$ К экспериментальные значения α для образцов первой группы значительно меньше теоретических, что может указывать на вырождение электронного газа ($\alpha \sim T/\varepsilon_F$).

Следует отметить необходимость развития теории термоэлектрических явлений в слоистых кристаллах с учетом конкретной зонной структуры InSe.

Итак, нами в области температур ниже 80 К были обнаружены особенности термоэдс, которые могут быть связаны со структурными превращениями и которые проявляются в температурной области изменения размерности электронного газа.

Авторы выражают искреннюю благодарность К. Д. Товстюку за обсуждение результатов и Е. С. Паренской за помощь в измерениях.

Список литературы

- [1] Casanovas A., Cantarero A., Segura A., Chevy A. // Phys. St. Sol. (a). 1985. V. 92. N 2. P. K155.
- [2] Nicolas R. I., Kress-Rogers E., Portal I. C. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. P. 4285—4295.

- [3] Беленький Г. Л., Годжаев М. О., Зверев В. И. // Письма ЖТФ. 1986. Т. 43. В. 1 С. 594—597.
- [4] Брандт Н. Б., Кульбачинский В. А., Ковалюк З. Д., Лашкарев Г. В. // ФТП. 1986. Т. 21. В. 6. С. 1230—1234.
- [5] Дмитриев А. И., Лазоренко В. И., Лашкарев Г. В., Ковалюк З. Д., Товстюк К. Д. // Препринт Ин-та проблем материаловедения АН УССР. 1989. № 2.
- [6] Дмитриев А. И., Лазоренко В. И., Лашкарев Г. В., Ковалюк З. Д. // ФТТ. 1988. Т. 3 В. 4. С. 1246—1248.
- [7] Беленький Г. Л., Выродов Е. А., Зверев В. И. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. В. 12. С. 276—282.
- [8] Carlone C., Jandl S. // Sol. St. Commun. 1979. V. 29. N 1. P. 31—33.
- [9] Григорчак И. И., Ковалюк З. Д., Юрценюк С. П. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1986. Т. 17. В. 3. С. 412—415.
- [10] Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л., 1973. 321 с.
- [11] Robinson J. // Phys. Rev. 1967. V. 161. N 3. P. 533—539.
- [12] Булаевский Л. Н. // УФН. 1976. Т. 120. В. 2. С. 260—257.
- [13] Inoue M., Ohara S., Horisaka S., Koyano M., Negishi H. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 148. N 2. P. 659—671.

Институт проблем материаловедения
АН УССР
Киев

Получена 10.01.1989
Принята к печати 16.10.1989
