К вопросу об электрофизических свойствах монокристаллов *n*-InSe

© А.Ш. Абдинов, Р.Ф. Бабаева*, Р.М. Рзаев*, Н.А. Рагимова, С.И. Амирова

Бакинский государственный университет,

Az-1148 Баку, Азербайджан

* Азербайджанский государственный экономический университет,

АЗ-1145 Баку, Азербайджан

E-mail: abdinov-axmed@yandex.ru, abdinov_axmed@yahoo.com, babaeva-rena@yandex.ru

(Получена 9 апреля 2015 г. Принята к печати 30 апреля 2015 г.)

Экспериментально исследованы зависимости электрофизических параметров (удельной электропроводности и постоянной Холла) от температуры в чистых и слабо легированных редкоземельными элементами (гадолинием, гольмием и диспрозием) кристаллах селенида индия (*n*-InSe). Установлено, что полученные при этом результаты зависят от происхождения изучаемых образцов и для различных образцов оказываются разноречивым. Полученные при этом экспериментальные результаты объяснялись с учетом наличия хаотических крупномасштабных дефектов и обусловленных ими дрейфовых барьеров в исследуемых образцах.

1. Введение

К настоящему времени исследованию электрофизических свойств, в частности особенностей электропроводности (σ) и постоянной Холла (R_x) в слоистом полупроводнике селенида индия (InSe) посвящено немало работ [1–7]. Однако полученные при этом экспериментальные результаты (численные значения и зависимости от различных факторов этих электрофизических параметров) нередко оказывались разноречивыми и зависимыми от происхождения изучаемых образцов. Обнаружена также несогласованность между поведением этих взаимосвязанных электрофизических величин (σ и R_x).

Хотя выяснение причин проявленных разноречивостей и несогласованностей представляет значительный интерес не только для физики кристаллов селенида индия, но и для физики класса полупроводниковых соединений А^{III}В^{VI} со слоистой структурой в целом, но к настоящему времени этот вопрос не нашел своего исчерпывающего решения и нуждается в новых экспериментальных исследованиях.

Исходя из этого в представленной работе нами комплексно исследованы зависимости электрофизических параметров от температуры в скаленных из различных участков одного и того же, а также из разных монокристаллических слитков чистых (InSe) и слабо легированных ($N = 10^{-5} - 10^{-1}$ ат%) редкоземельными элементами (P3Э) кристаллах (*n*-InSe(P3Э)) моноселенида индия.

При этом в качестве примесного материала брался гольмий (Ho), гадолиний (Gd) и (или) диспрозий (Dy).

2. Образцы и методика

Длина (расстояние между токовыводящими контактами) и поперечные размеры (толщина в направлении, перпендикулярном слоям и расстояние между расположенными по плоскости слоев холловскими контактами), имеющие форму плоскопараллельной пластинки образцов, составляли $(6 \div 8)$ мм и $(0.3 \div 1.00) \times (2 \div 3)$ мм² соответственно.

Измерения удельной электропроводности (σ) и постоянной Холла (R_x) проводились традиционным трехзондовым методом [8] при переменных электрических и магнитных полях.

Во всех проведенных нами измерениях токи (как рабочий, так и холловский) протекали вдоль, а магнитное поле было направлено перпендикулярно слоям кристалла.

Как токовыводящие, так и зондовые контакты охватывали всю толщину (все слои) исследуемого образца.

Исходное значение (σ_0) удельной электропроводности (значение удельной электропроводности при 77 K) в различных образцах в зависимости от их происхождения составляло ~ $(2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-8})$ См/см, а в *n*-InSe(P3Э) — в зависимости от *N* немонотонно менялась в пределах ~ $(10^{-2} - 10^{-9})$ См/см, проходя через свое минимальное значение (~ 10^{-9} См/см) при $N = 10^{-3}$ ат%.

3. Экспериментальные результаты

На образцах с различной σ_0 и N в диапазоне (77–600) К одновременно снимались температурная зависимость удельной электропроводности (рис. 1) и постоянной Холла (рис. 2).

Установлено, что при $T \leq (400-450)$ К в обеих группах кристаллов (как в чистых, так и в легированных) значение R_x значительно слабее меняется с температурой (T). В этой области T слишком слаба также зависимость $\sigma(T)$ в низкоомных кристаллах *n*-InSe ($\sigma_0 \geq 10^{-3}$ См/см).

В отличие от этого, в высокоомных кристаллах *n*-InSe (в образцах с $\sigma_0 < 10^{-4}$ См/см) значение σ в области низких температур с *T* активационно (по закону $y = y_0 e^{\frac{-\Delta c_i}{kT}}$, где k — постоянная Больцмана, а Δe_i — энергия активации проводимости) увеличивается, а значение $\Delta \varepsilon_i$ для различных образцов (в зависимости от σ_0) меняется в пределах ~ (0.05-0.18) эВ. При T > (400-450) К (для различных образцов в зависимости от σ_0) между σ и R_x наблюдается высокая корреляция. В частности, с повышением T оба они меняются по одинаковому (экспоненциальному) закону и в одинаковом порядке. Кроме того, в области T кривые зависимостей $R_x(T)$ и $\sigma(T)$ для различных образцов (независимо от их происхождения или же от значений σ_0 и N) постепенно сливаются. При этом энергия активации $\Delta \varepsilon_i$ зависимостей $\sigma(T)$ и $R_x(T)$ для всех исследуемых образцов составляет ~ 1.22 эВ, что совпадает со значением ширины запрещенной зоны InSe [1,5].

В результате проведенных нами измерений также установлено, что слабое ($N \le 10^{-1}$ ат%) легирование рассмотренными РЗЭ на численное значение и температурную зависимость σ влияет лишь при $T \le (200-220)$ К. При этом наблюдаются зависимости только лишь от уровня легирования (от N), а зависимости от химической природы введенной примеси не проявляются.

Также оказалось, что при рассмотренных нами температурах и содержаниях введенной примеси в исследуе-



Рис. 1. Температурная зависимость удельной электропроводности чистых (кривые 1-3) и легированных РЗЭ (кривые 4-6) кристаллов *n*-InSe. σ_0 , См/см: $I - 5 \cdot 10^{-4}$, $2 - 10^{-6}$, $3 - 5 \cdot 10^{-8}$, $4 - 2 \cdot 10^{-8}$, $5 - 2 \cdot 10^{-9}$, $6 - 5 \cdot 10^{-3}$. *N*, ат%: $I, 2, 3 - 0, 4 - 10^{-5}, 5 - 10^{-3}, 6 - 10^{-1}$.



Рис. 2. Температурная зависимость постоянной Холла в чистых (кривые I-3) и легированных РЗЭ (кривые 4-6) кристаллах *n*-InSe. σ_0 , См/см: $I - 5 \cdot 10^{-4}$, $2 - 10^{-6}$, $3 - 5 \cdot 10^{-8}$, $4 - 2 \cdot 10^{-8}$, $5 - 2 \cdot 10^{-9}$, $6 - 5 \cdot 10^{-3}$. *N*, ат%: $I, 2, 3 - 0, 4 - 10^{-5}$, $5 - 10^{-3}$, $6 - 10^{-1}$.

мых кристаллах влияние легирования на R_x (как на численное значение, так и на температурную зависимость) отсутствует. Однако в отличие от этого в области низких температур при прочих одинаковых условиях с ростом N сначала (при $N < 10^{-3}$ ат%) значение σ значительным образом уменьшается, зависимость $\sigma(T)$ усиливается (Δe_i увеличивается от ~ 0.05 эВ почти до 0.18 эВ), а далее (при $N > 10^{-3}$ ат%) численное значение σ уменьшается, зависимость $\sigma(L)$ усиливается, наконец, при $N \approx 10^{-1}$ ат% почти равняется нулю).

4. Обсуждение результатов

Переходя к обсуждению, прежде всего следует отметить, что полученные нами экспериментальные результаты при $T \leq (200-220)$ К не подчиняются существующим теоретическим представлениям об электрофизических свойствах квазиоднородных кристаллических полупроводников [9]. В частности, отсутствует корреляция между σ и R_x , а полученные результаты доминирующим

образом оказываются зависимыми от происхождения (значения σ_0 в чистых и N в легированных) образцов.

Сравнительный анализ результатов по σ и R_x позволяет сказать, что обнаруженная в высокоомных чистых и слабо легированных РЗЭ кристаллах в области низких температур экспоненциальная зависимость $\sigma(T)$ обусловлена не температурной зависимостью вычисленной по значению R_x концентрации свободных электронов (n), а непосредственно связана зависимостью их подвижности (μ) от T и N.

Для ясности следует отметить, что вследствие выбранных при измерениях взаимных ориентаций между естественными слоями образца, рабочего тока, индукции магнитного поля и зондовых контактов, а также геометрии последних данные по определению электропроводности при низких температурах, скорее всего, относятся к трехмерной [10], а не квазидвумерной плотности свободных носителей заряда [11].

По всей вероятности, обнаружение резкого роста σ и уменьшения R_x с T, а также хорошая корреляция между этими электрофизическими параметрами в исследуемых образцах в области высоких температур связаны с термогенерацией собственной проводимости и доминированием плотности, а не подвижности свободных носителей заряда в формировании обоих электрофизических параметров (σ и R_x). Поэтому в указанной области температур кривые $\sigma(T)$ и $R_x(T)$ (рис. 1 и 2 соответственно) для различных образцов независимо от их происхождения (соответственно от значений σ_0 и N) сливаются.

По нашему мнению, отсутствие влияния химической природы введенной примеси на полученные результаты в образцах *n*-InSe(P3Э) свидетельствует о том, что слабое ($N < 10^{-1}$ ат%) легирование рассмотренными РЗЭ не вызывает в этом полупроводнике каких- либо внутрицентровых примесных электрических эффектов.

Хотя слоистая кристаллическая структура и легирование РЗЭ при определенных условиях могут привести в таких полупроводниках и к аномальному эффекту Холла (АЭХ), по-видимому, из-за неферромагнитности чистых кристаллов *n*-InSe [12, 13] и введенных примесей РЗЭ, а также низкого уровня легирования ($N \le 10^{-1}$ ат%) при рассмотренных нами условиях отсутствует влияние этого эффекта на полученные экспериментальные результаты. Об этом свидетельствует также обнаруженная линейная зависимость эдс Холла от магнитного поля [14] при различных температурах в изучаемых образцах.

Предполагаем, что высокоомные монокристаллы *n*-InSe вследствие обладания хаотическими крупномасштабными дефектами [15] при рассмотренных нами условиях могут удовлетворительно описываться двухбарьерной энергетической моделью частично неупорядоченного кристаллического полупроводника, состоящего в целом из низкоомной (HO) матрицы с хаотическими высокоомными (BO) крупномасштабными включениями [16]. Причем имеющее в них место значение соотношения длины свободного пробега носителей заряда

Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 1

к расстоянию между соседними крупномасштабными дефектами (или дрейфовыми барьерами) обеспечивает условие применимости формулы Друде и в таких неоднородных образцах, но временем релаксации, имеющем другое содержание. При легировании РЗЭ, ионы введенной примеси сначала, вследствие сегрегации под действием внутреннего электрического поля контакта НО-ВО, скапливаются вокруг исходных ВО включений и постепенно увеличивают их размеры. Поэтому с ростом N сначала (когда $N \le 10^{-3}$ ат%) роль пространственной неоднородности в исследуемых образцах увеличивается. Далее (при $N > 10^{-3}$ ат%), вследствие постепенного сплочения крупномасштабных дефектов [17], соответствующим образом начинает уменьшаться также и степень пространственной неоднородности изучаемого образца и, наконец (при $N \approx 10^{-1}$ ат%), обеспечивается его квазиоднородность [18]. Немонотонное изменение размеров ВО включений с N соответствующим образом меняет и высоту дрейфовых барьеров.

В рамках предложенной модели те образцы, в которых больше количество и (или) размеры крупномасштабных хаотических дефектов (ВО включений), при прочих одинаковых внешних условиях должны иметь более высокое удельное сопротивление, так как в них значение подвижности свободных носителей заряда будет значительно меньше, чем имеющее место в квазиоднородных кристаллических полупроводниках. Это предположение однозначно подтверждается полученными нами экспериментальными результатами.

По-видимому, именно вследствие вышеуказанных причин, в высокоомных чистых и слабо легированных ($N < 10^{-2}$ ат%) РЗЭ кристаллах селенида индия, в области низких температур R_x почти не зависит, а σ активационно увеличивается с температурой. Предполагается, что обнаруженное при этом в области низких температур значительное изменение σ с *T*, не обусловлено изменением концентрации свободных носителей заряда (например, вследствие термического опустошения существующих в запрещенной зоне изучаемого полупроводника каких-либо примесных уровней [1–5]), а непосредственно вызвано температурной активацией их подвижности [6,15–18].

В области высоких температур из-за термического спрямления (сглаживания) флуктуаций свободных энергетических зон (или же термического стирания дрейфовых барьеров) [18], активационный рост подвижности свободных носителей заряда с T заменяется более слабым ее спадом, вследствие рассеяния на акустических колебаниях решетки кристалла [9], но вследствие термогенерации собственной проводимости [9] σ резко увеличивается.

Что касается природы обусловливающих дрейфовых барьеров ВО включений (крупномасштабных хаотических дефектов) в кристаллах моноселенида индия, по нашему мнению, они могут образовываться из-за различных причин. В частности, вследствие слоистости и механической деформации исследуемых образцов, за счет наличия дислокаций и (или) скоплений точечных термодефектов, одновременного существования различных политипов (модификаций) в исследуемом образце, а также в результате сегрегации атомов составных компонентов в процессе выращивания [19–21].

Следует отметить, что при этом пространственная неоднородность исследуемых образцов может сформироваться как вследствие одновременного конкурентного воздействия нескольких, так и доминирования лишь какого-то одного из этих типов дефектов. Однако при всех случаях химический состав, кристаллическая структура и тип проводимости ВО включений и НО матрицы не отличаются, а заметно отличается лишь значение их исходной удельной электропроводности.

5. Заключение

Проведенные в представленной работе экспериментальные измерения и анализ их результатов позволяют сделать следующее заключение.

— Разноречивость полученных в различных работах, а также на различных образцах значений электрофизических параметров и хода их температурных зависимостей в монокристаллах селенида индия (*n*-InSe) прежде всего обусловлена наличием крупномасштабных хаотических дефектов в исследуемых образцах.

— Обнаруженная в области низких температур при неизменной температуре R_x значительная зависимость $\sigma(T)$ в монокристаллах *n*-InSe не связана с термоионизацией существующих в запрещенной зоне каких-либо примесных центров и (или) рассеянием свободных носителей заряда на их ионах, а, по всей вероятности, обусловлена лишь температурным сглаживанием образованной вследствие наличия крупномасштабных дефектов хаотической флуктуации потенциала свободных энергетических зон.

— Путем варьирования содержания введенной примеси в слабо легированных редкоземельными элементами (в частности, гольмием, гадолинием или диспрозием) кристаллах селенида индия при низких температурах можно целенаправленно управлять численным значением и ходом температурной зависимости σ , а также степенью корреляции ее с R_x .

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность профессорам С.Р. Фигаровой и Т.Х. Исмайлову за обсуждение полученных результатов и предложенных объяснений, а также за ценные советы.

Список литературы

- С.М. Атакишиев, Г.А. Ахундов, М.Г. Алиев. В сб.: Физические свойства полупроводников А^ШВ^{VI} (Баку, Элм., с. 365 (1967).
- [2] П.И. Савицкий, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. Неорг. матер., **33**, (9), 1062 (1997).
- [3] Г.Л. Беленький, Н.А. Абдуллаев, В.Н. Зверев, В.Я. Штейншройбер. Письма ЖЭТФ, 97 (10), 498 (1988).

- [4] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.А. Исмайлов. Физика низких температур, 36 (4), 394 (2010).
- [5] З.С. Медведева. Халькогениды элементов III подгруппы периодической системы. (М., Наука, 1968).
- [6] А.Ш. Абдинов, Р.Ф. Бабаева, С.И. Амирова, Р.М. Рзаев. ФТП, 47 (8), 1009 (2013).
- [7] C. De Blasi, G. Micocci, A. Rizzo, A. Tepore. Phys. Rev. B: Condens. Matter., 27 (4), 2429 (1983).
- [8] Н.Ф. Ковтанюк, Ю.А. Концевой. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. (М., Металлургия, 1970).
- [9] Р. Смит. Полупроводники. (М., Мир, 1982).
- [10] S.A. Atakisiyev, G.A. Akhundov. Phys. Status. Solidi, **32**, k 33 (1969).
- [11] Н.Б. Брандт, В.А. Кульбичинский, З.Д. Ковалюк, Г.В. Лашкарев. ФТП, **21** (6), 1301 (1987).
- [12] И.М. Стахира, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, В.М. Цмоць, А.Н. Шупляк. ФТП, **45** (10), 1308 (2011).
- [13] В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, З.С. Кудринский, А.С. Литвин, А.Д. Шевченко. ЖТФ, **34**(10), 44 (2014).
- [14] E.M. Pugh, N. Rostoker. Rev. Mod. Phys., 25, 151 (1953).
- [15] А.Ш. Абдинов, Р.Ф. Бабаева. Неорг. матер., 31, (7), 896 (1995).
- [16] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. ФТП, 10 (2), 209 (1976).
- [17] Б.И. Шкловский, А.Л Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников (М., Наука, 1979).
- [18] А.Ш. Абдинов, Р.Ф. Бабаева, Р.М. Рзаев, С.И. Амирова. Неорган. матер., **48** (6), 649 (2012).
- [19] А.Ш. Абдинов, А.Г. Кязым-заде. ФТП, 9 (10), 1970 (1975).
- [20] Г.И. Ластвика, О.Н. Сидор, З.Д. Ковалюк, А.Г. Ханджо. Прикладная физика и материаловедение, 415 (45), 28 (2010).
- [21] K. Imai, K. Susuki, T. Haje et all. J. Cryst. Crotch, 54, (3), 501 (1981).

Редактор Т.А. Полянская

About the specific of the electrophysical properties of *n*-InSe single crystals

A.Sh. Abdinov, R.F. Babaeva, R.M. Rzaev, N.A. Ragimova, S.I. Amirova

Abstract The dependence of electrophysical parameters (conductivity and Hall coefficient) on the temperature in pure and doping by rare earth elements in single crystals of indium selenide (n-InSe) has been experimentally investigated.

It is established that the results obtained depends on the origin of the samples and for different samples are contradictory. The results are explained based on the availability of large-scale random defects and the resulting drift barriers in the samples.