ОСОБЛИВОСТІ РОЗПОДІЛУ ЛОКАЛІЗОВАНИХ СТАНІВ У ЗАБОРОНЕНІЙ ЗОНІ КРИСТАЛУ In_4Se_3

Л. С. Демків, Т. М. Демків, В. П. Савчин, Й. М. Стахіра
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра фізики напівпровідників
вул. Драгоманова, 50, Львів, 290005, Україна
(Отримано 27 лютого 1998)

Досліджено температурні залежності стрибкової електропровідности $\sigma(T)$ на постійному струмі та спектральні залежності коефіцієнта пропускання в шаруватих кристалах In_4Se_3. Установлено, що при низьких температурах електропровідність підлягає законові $\ln\sigma \sim T^{-1/2}$, зумовленому існуванням мінімуму в енерґетичному спектрі локалізованих станів (ЛС). Ширина кулонівської щілини максимальна ($\Delta \sim 0.1$ еВ) для зразків In_4Se_3 проміжної компенсації і мінімальна ($\Delta \sim 10$ меВ) для слабкокомпенсованих зразків з електронною провідністю. Запропоновано якісну модель енерґетичного розподілу ЛС у кристалах субселеніду індію, на основі якої ідентифіковано безструктурні смуги поглинання в області енергій 0.17–0.32 еВ як такі, що зумовлені переходами типу ЛС–зона.

Ключові слова: субселенід індію, стрибкова електропровідність, локалізований стан, ступінь компенсації, кулонівська щілина.

PACS number(s): 71.50.+t, 72.80.Jc

I. ВСТУП

Шаруваті кристали системи A_3B_6 мають низку цікавих з погляду практичного застосуваня у мікроелектроніці параметрів. Зокрема, вони вирізняються серед сполук цієї системи значною анізотропією фото– та електричних властивостей, високою фоточутливістю.

Водночас закономірності перенесення заряду у двокомпонентних шаруватих кристалах, таких, як селеніди, вивчені недостатньо. У ряді робіт (InSe [1], GaSe [2], In_4Se_3 [3]) було встановлено, що в селенідах наявна значна кількість локалізованих станів (ЛС). Це приводить до переважання стрибкового механізму перенесення заряду над зонним при температурах, близьких до азотної. Однак ряд результатів, зокрема наявність значної концентрації ЛС, не пояснюються в рамках уявлень про шаруватий кристал як однорідний матеріял. Рентґенівські дослідження In_4Se_3 вказують на орієнтоване порушення його трансляційної симетрії в напрямі, нормальному до шарів, що дає підстави розглядати його як орієнтовано розпорядковану динамічну систему [4]. Одновісний стиск кристала нормально до шарів або наявність в його матриці надстехіометричного індію веде до суттєвого послаблення хвильових процесів, яке супроводжується впорядкуванням його структури. Зокрема у [3] було показано, що концентрація ЛС в In_4Se_3 залежить від його структурного стану та стиску.

З метою отримання інформації про енерґетичний розподіл ЛС, який в окремих випадках може суттєво впливати на вигляд температурної залежности електропровідности $\sigma(T)$ і зумовлювати смуги домішкового поглинання, ми вивчали стаціонарну стрибкову провідність в області низьких температур та пропускання в області енерґій 0.17–0.32 еВ.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки для дослідження електропровідности виготовляли виколюванням пластин уздовж площини спайности (100) з монокристалів In_4Se_3, отриманих методом Чохральського. Згодом з пластин вирізали зразки у вигляді паралелепіпедів, сторони яких збігались з головними кристалографічними напрямами кристала. Типові розміри зразків становили $10 \times 3 \times 3$ мм. Ми використовували омічні контакти, які отримували хемічним осадженням міді з $CuSO_4$ при заміщенні її індієм на свіжоочищену поверхню зразків.

Тип провідности та концентрацію вільних носіїв заряду визначали з температурних залежностей коефіцієнта Холла за стандартною п'ятизондовою методикою [5].

Аналіз залежностей типу $\ln(\sigma) = f(T^n)$ проводили шляхом мінімізації степеневого показника n методом найменших квадратів.

Вимірювання коефіцієнта пропускання проводили при напрямі падіння неполяризованого монохроматичного світлового пучка нормально до площини спайности (100) на спектрофотометрі Specord 8M. Розділення за енергією падаючого фотона було не гіршим від 0.5 меВ. Поверхня зразка, на яку падав світловий пучок, була поверхнею природного сколу і спеціяльно не оброблялась. Товщина зразків складала ~700 мкм.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз температурних залежностей стаціонарної електропровідности $\sigma(T)$ у кристалах In_4Se_3 показав, що в області азотних температур переважає стрибковий механізм перенесення заряду зі змінною довжиною стрибка [3]. $\sigma(T)$ описується законом Мотта [6]:

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[T/T_o\right]^{-1/4}, \qquad (1)$$

де $T_o = \beta/\left(kN_F a^3\right)$, k — стала Больцмана, a — радіус локалізації, β=21.2 для 3–D випадку [6].

Як відомо [3, 7], концентрація вільних носіїв заряду N і ЛС N_t та тип провідности в субселеніді індію може суттєво змінюватись. Кристали In_4Se_3 з $N > 10^{16}$см$^{-3}$ мають n–тип провідности; з $N < 8\cdot10^{14}$см$^{-3}$ — p–тип провідности. У In_4Se_3 з $8\cdot10^{14} \leq N \leq 10^{16}$см$^{-3}$ коефіцієнт Холла зазнає двох інверсій [7]. Причому зі збільшенням концентрації вільних носіїв заряду зростає N_t, що у свою чергу зумовлює зростання температури переходу до закону (1). Зростання N та N_t у In_4Se_3 пов'язано з леґуванням його In, який є донорною домішкою.

Значна концентрація ЛС у забороненій зоні кристала ставить питання про їх енерґетичний розподіл. Останній при зміні ступеня компенсації може суттєво впливати на вигляд $\sigma(T)$. Тому ми досліджували температурні залежності електропровідности на серії зразків субселеніду індію з різними N_t. З метою аналізу загальних закономірностей зразки підбирались з послідовно зростаючим N та відповідно N_t При цьому тип провідности змінювався від електронного до діркового.

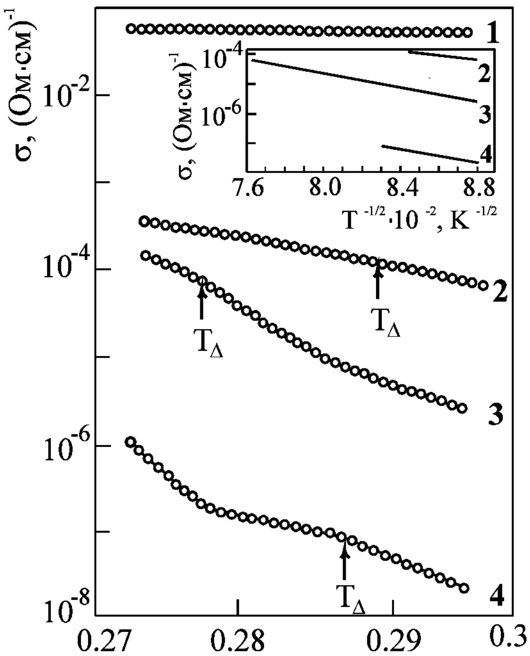

Рис. 1. Температурні залежності електропровідности в координатах $\ln\sigma \sim T^{-1/4}$ та $\ln\sigma \sim T^{-1/2}$ (на вставці) кристалів In_4Se_3 з різною концентрацією вільних носіїв заряду при 300 К: 1 — $5\cdot10^{16}$; 2 — $6\cdot10^{15}$; 3 — $9\cdot10^{14}$; 4 — $4\cdot10^{14}$ см$^{-3}$.

На рис. 1 показані залежності $\sigma(T)$ в шарі (кристалографічний напрям [001]) для серії зразків з різними N_t . Концентрацію N_t, густину N_F, оптимальну ширину смуги $\Delta\varepsilon$ та середню довжину стрибка R_c розраховано аналогічно з [3] і наведено в таблиці. Видно, що T_F із зростанням концентрації ЛС збільшується.

Для зразка 1 (n–тип) закон Мотта нижче від характеристичної температури T_F справджується до азотних температур. Для зразків 2, 4 закон (1) має місце в обмеженій області [T_F, T_Δ]. У зразку 3 закону (1) не спостерігаємо. У зразках 2, 4 нижче від характеристичної температури T_Δ та в зразку 3 після безпараметричної области переходу від зонної до домішкової стрибкової провідности має місце закон $\ln\sigma \sim T^{-1/2}$.

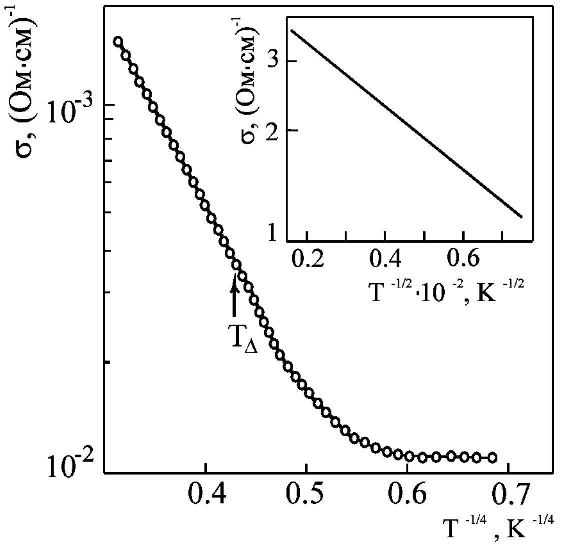

Рис. 2. Температурна залежність електропровідности в координатах $\ln\sigma \sim T^{-1/4}$ та $\ln\sigma \sim T^{-1/2}$ (на вставці) кристалів In_4Se_3 з концентрацією ЛС $1\cdot10^{20}$ см$^{-3}$.

Оскільки в зразку 1 закон (1) справедливий до азотних температур, ми дослідили електропровідність In_4Se_3 $N_t > 10^{19}$см$^{-3}$ до гелієвих температур. На рис. 2 наведена типова $\sigma(T)$ зразка In_4Se_3 з $N_t = 10^{20}$см$^{-3}$ та $\Delta\varepsilon$=0.028 еВ. При T_Δ=30К спостерігаємо перехід до закону $\ln\sigma \sim T^{-1/2}$.

Відомо, що при наявності мінімуму в спектрі одночастинної густини ЛС на рівні Фермі закон Мотта переходить у закон [6]:

$$\sigma = \sigma_o \cdot \exp\left[-\left(T_o^{(\Delta)}/T\right)^{1/2}\right], \qquad (2)$$

де $T_o^{(\Delta)} = \beta_1 e^2/(k\chi\, a)$, $T_o^{(\Delta)} = \beta_1 e^2/(k\chi a)$, χ — діелектрична проникність, β_1 — чисельний коефіцієнт. Причиною спостереження закону (2) є електрон–електронна взаємодія, яка приводить до утворення щілини шириною Δ в енерґетичному спектрі ЛС напівпровідника. Усередині такої кулонівської щілини Δ густина ЛС прямує до нуля за параболічним законом [6]:

$$N_F(E) = \alpha \frac{\chi^3}{e^6} E^2, \qquad (3)$$

де ε — значення енергії, що відраховується від рівня Фермі E_F; $\alpha = 3/\pi$ [7].

У кристалічних напівпровідниках, що містять домішки з мілкими рівнями, кулонівська щілина не перевищує 2 меВ. Однак дослідження напівпровідників з великою концентрацією ЛС [8, 9] показали, що ширина Δ може досягати декількох десятків мілiелектронвольт [8] і проявлятись у поведінці $\sigma(T)$ при температурах, вищих за азотну. Причому в матеріялах із проміжним ступенем компенсації (наприклад, K=0.3 у Ge<Ga> [9]) температурна область застосовности закону (2) суттєво більша, а закону Мотта менша, ніж уважалося раніше.

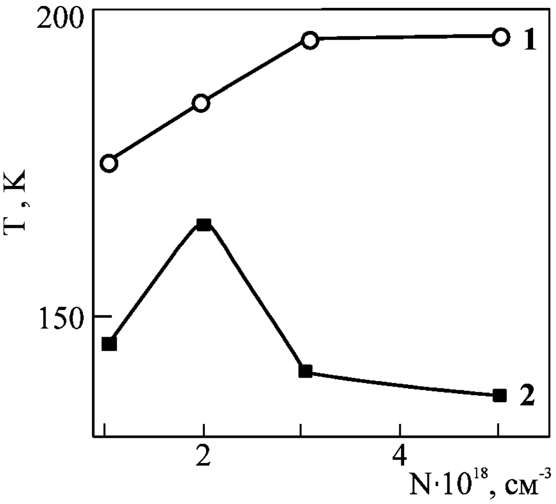

Рис. 3. Залежність температури переходу до закону Мотта T_F та температури переходу до закону (2) від концентрації локалізованих носіїв заряду в In_4Se_3.

Нетривіяльні залежності T_Δ та T_F від N_t для серії зразків In_4Se_3 відображає рис. 3. Тоді, як T_F монотонно зростає згідно з залежністю [6]:

$$T_F \approx \Delta\varepsilon \cdot (N_t^{1/3} \cdot a), \qquad (4)$$

$T_\Delta(N_t)$ переходить через максимум.

У In_4Se_3 перехід від $p-$ до $n-$типу провідности, який супроводжується зростанням N та N_t, відбувається внаслідок збільшення концентрації надстехіометричного In. Це передбачає суттєву зміну ступеня компенсації K. Останнє пояснює немонотонну залежність $T_\Delta(N_t)$, оскільки у матеріялах з $K \sim 0.5$ ширина кулонівської щілини Δ і T_Δ максимальні. Зразок 1 є слабкомпенсованим, 2–4 проміжної компенсації. Причому для зразка 3 $K \sim 0.5$, оскільки перехід до закону (2) відбувається одразу після безпараметричної області виморожування носіїв.

Ширину кулонівської щілини Δ для слабкокомпенсованого зразка оцінювали з умови рівности енергій тунелювання та активації локалізованих носіїв заряду при $T = T_\Delta$:

$$\Delta \approx \frac{1}{\sqrt[4]{\beta}}\, k\,(T_\Delta^3\, T_o)^{1/4}. \qquad (5)$$

У випадку проміжного K, коли завідомо немає малих параметрів, скористаємось результатом теорії протікання [6]:

$$\Delta \geq k T_\Delta\, \zeta(T_\Delta), \qquad (6)$$

де $\zeta(T_\Delta) = \left[\frac{\beta}{N_F k T_\Delta a^3}\right]^{1/4}$ — поріг протікання. З урахуванням (3) Δ виражається формулою:

$$\Delta \geq \sqrt[6]{\frac{\beta}{4}} \cdot \sqrt{\frac{2kT_\Delta}{4\pi\chi\chi_o a}}, \qquad (7)$$

де χ=10 [10], χ_o — електрична постійна.

Результати обчислень Δ зведені в таблицю. Для зразка 3 (див. рис. 1) безпосередній перехід від зонного механізму перенесення заряду до стрибкового, який описується (2), зумовлений $\Delta\varepsilon \geq \Delta$=0.1 еВ. Для зразка 2 ширина кулонівської щілини складала 0.082 еВ при $\Delta\varepsilon$=0.11 еВ. Величина Δ помітно менша за $\Delta\varepsilon$, що приводить до появи експериментально зафіксованої (криві 2, 4) ділянки електропровідности, що підлягає законові Мотта. Зростання концентрації ЛС в In_4Se_3 веде до звуження Δ і, як наслідок, відсутности впливу кулонівської щілини на $\sigma(T)$ у діяпазоні 90–300 К для зразка 1.

Параметри	Зразки		
	1	2	4
N_F, еВ$^{-1}$см$^{-3}$	$4{\cdot}10^{21}$	$1{\cdot}10^{19}$	$3{\cdot}10^{18}$
N_t, см$^{-3}$	$2{\cdot}10^{20}$	$3{\cdot}10^{18}$	$1{\cdot}10^{18}$
R_c, $\AA$	75	450	600
$\Delta\varepsilon$, еВ	0.034	0.15	0.18
T_F, К	205	195	175
T_Δ, К	—	140	145
Δ, еВ	—	0.082	0.084

Таблиця.

Для випадку слабкої компенсації оцінимо енергію залягання рівня ізольованого донора індію E_o і положення відносно нього рівня Фермі E_F при азотних температурах.

В області виморожування носіїв температурна залежність провідности для зразка 1 має вигляд [11]:

$$\sigma(T) = \sigma_o \exp\left(-\frac{\epsilon}{2kT}\right), \qquad (8)$$

де ε — енергія активації, величина якої близька до подвоєної енерґії йонізації ізольованого донора E_o. Експериментально визначена $2\,\varepsilon \cong E_o$ для зразка 1 дорівнює 0.17–0.18 еВ.

Положення рівня Фермі для слабкокомпенсованого зразка n– In_4Se_3 відносно рівня ізольованого донора при температурах, що відповідають стрибковому механізмові перенесення заряду, визначали з формули [6]:

$$E_F = 0,61\,\frac{e^2}{4\pi\chi\chi_o r_D}, \qquad (9)$$

де $r_D \cong R_c$ — середня відстань між ЛС. При R_c=75 $\mathring{A}$ (див. таблицю) рівень Фермі зсунутий відносно E_o на 10 меВ в бік дна зони провідности. Слід відзначити добру кореляцію отриманої величини з енерґетичною щілиною оптимальної смуги ЛС, яка складає для цього зразка 34 меВ.

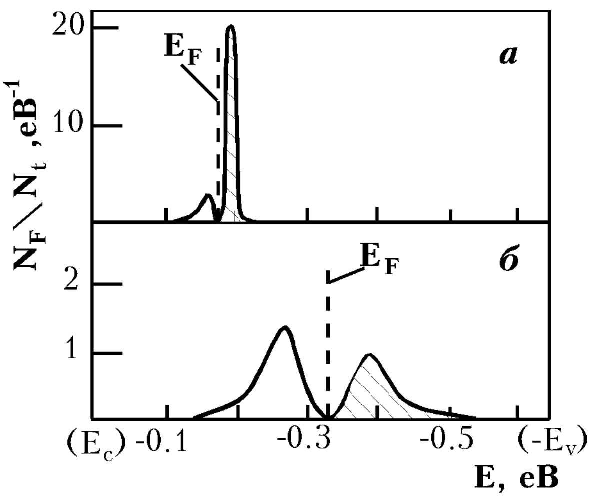

Рис. 4. Схематичний енерґетичний розподіл нормованої густини ЛС N_F/N_t кристала In_4Se_3 слабкого (а) та проміжного (б) ступенів компенсації при T=0 К. Енерґію відраховано від дна зони провідности E_c (E_c=0) вверх; $-E_v$ — дно валентної зони. Затемнені області відповідають заповненим локалізованим станам; пунктирні лінії — положенню рівня Фермі E_F.

На рис. 4 якісно зображено хід густини ЛС у домішковій смузі при T=0 К для In_4Se_3 слабкого (а) та проміжного (б) ступеня компенсації, як це випливає з чисельного експерименту Шкловського–Ефроса [6]. Для зразків з проміжним ступенем компенсації рівень Фермі знаходиться значно глибше в забороненій зоні порівняно зі слабкокомпенсованим. Пониження енерґії залягання рівнів ЛС зумовлено утворенням донорно–акцепторних пар.

Значна концентрація ЛС у забороненій зоні кристалів In_4Se_3 повинна приводити до поглинання в області енерґій 0.15–0.32 еВ. У зв'язку з цим було проведено дослідження коефіцієнта пропускання ряду зразків субселеніду індію з різними N_t та K.

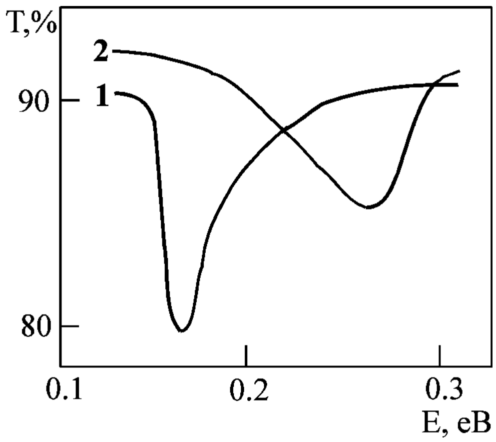

Рис. 5. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання зразків In_4Se_3 з концентрацією ЛС: 1 — $5{\cdot}10^{19}$; 2 — $1{\cdot}10^{18}$ см$^{-3}$.

Загальним у спектральній залежності коефіцієнта пропускання (див. рис. 5) є наявність безструктурної смуги обмеженої ширини з мінімумом, енерґетичне розміщення якого є різним для зразків з різною концентрацією ЛС. Для слабкокомпенсованого зразка 1 (n– In_4Se_3) з $N_t = 5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ мінімум поглинання лежить на 0.18 еВ. Для зразка 2 з проміжним K та концентрацією ЛС $1\cdot10^{18}$ см$^{-3}$ мінімум пропускання зміщений в бік менших довжин хвиль (~0.3 еВ). Причому ширина смуги поглинання для зразка 2 значно більша, а інтенсивність менша, ніж для зразка 1. Суттєве зміщення смуги пропускання в сторону більших енерґій при зростанні K виключає можливість її інтерпретації як такої, що зумовлена внутрішньозонними переходами.

Викладені експериментальні результати спектральної залежности коефіцієнта пропускання пояснюємо в рамках запропонованої моделі енерґетичного розподілу ЛС. На рис. 4 та 5 спостерігаємо кореляцію за енергією та інтенсивністю відповідних максимумів густини ЛС та смуг поглинання. Для слабкокомпенсованого (K <0.1) зразка 1 імовірнішими є переходи електронів із нейтральних донорних рівнів у зону провідности. Зразки типу 2 володіють проміжним ступенем компенсації. Смуга пропускання в них формується за рахунок переходів електронів із заповненої валентної зони в понижені, через утворення донорно–акцепторних пар, рівні ЛС.

Теоретично форму смуги поглинання, пов'язану з переходами електронів із домішкових рівнів у зону, досліджували в роботі [12]. Висновок про те, що ширина смуги поглинання є максимальною для сильнокомпенсованих напівпровідників, а його інтенсивність зростає зі збільшенням концентрації ЛС, якісно добре узгоджується з отриманими вище експериментальними результатами та їхньою інтерпретацією.

---

[1] Г. А. Беленький, Н. А. Абдулаев, В. Н. Зверев, В. А. Штейншрайбер, Письма журн. эксп. теор. физ. **14**, 917 (1988).

[2] С. Н. Мустафаєва, М. М. Асадов, Изв. Акад. Наук СССР, Неорг. мат. **47**, 498 (1988).

[3] Й. М. Стахіра, В. П. Савчин, Т. М. Демків, Укр. фіз. журн. **38**, 891 (1993).

[4] В. П. Савчин, Й. М. Стахіра, Кристаллография **12**, 2137 (1978).

[5] Ю. В. Воробьев, В. Н. Добровольский, В. И. Стриха, *Методы исследования полупроводников* (Вища школа, Київ, 1988)

[6] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* (Наука, Москва, 1979).

[7] В. П. Савчин, Физ. и техн. полупр. **15**, 1430 (1981).

[8] А. В. Двуреченский, А. И. Якимов, Журн. эксп. теор. физ. **95**, 159 (1989).

[9] А. Г. Забродский, А. Г. Андреев, М. В., Физ. техн. полупр. **26**, 431 (1992).

[10] А. М. Борець, Й. М. Стахіра, Укр. фіз. журн. **9**, 1026 (1963).

[11] А. Ф. Иоффе, А. Р. Регель, *Некристаллические, аморфные и жидкие электронные полупроводники* (Наука, Москва ,1975).

[12] А. А. Кальфа, Ш. М. Коган, Физ. техн. полупр. **6**, 2175 (1972).

THE PECULIARITIES OF THE LOCALIZED STATES DISTRIBUTION IN THE FORBIDDEN GAP OF In_4Se_3 CRYSTAL

L. S. Demkiv, T. M. Demkiv, V. P. Savchyn, J. M. Stakhira

The Ivan Franko State University of Lviv, Chair of Semiconductor Physics

50 Drahomanov Str., Lviv, UA–290005, Ukraine

The temperature dependence of jump electroconductivity $\sigma(T)$ on constant current and spectral dependence of absorption coefficient in layered In_4Se_3 crystals are investigated. The electroconductivity under low temperature has been found to be subject to a $\ln\sigma \sim T^{-1/2}$ low, stipulated by the minimum in energy spectrum of localized states. The width of Coulomb gap is max (Δ ~0.1 eV) for the In_4Se_3 intermediate compensation and it is min (Δ ~10 меV) for the compensation sample with electron conductivity. The quality model of energy distribution of localized states in the In_4Se_3 crystals has been proposed and on its basis non-structural absorption bands have been identified in the energy range of 0.17-0.32 eV as being caused by the localized state–band transition.