

06

Токовая неустойчивость с Z - и N -образной вольт-амперной характеристикой в неоднородных кристаллах In_2Se_3

© С.И. Драпак, С.В. Гаврилюк, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича

НАН Украины, Черновицкое отделение

E-mail: drapak@upicom.cv.ua

Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Черновцы, Украина

Поступило в Редакцию 12 января 2009 г.

Показано, что слоистые кристаллы дефектного In_2Se_3 , выращенные методом Бриджмена из стехиометрического расплава, характеризуются типичной для сверхрешеток и структур с многочисленными потенциальными ямами токовой неустойчивостью с Z - и N -образной вольт-амперной характеристикой. Обнаружено, что причиной реализации такой зависимости тока от напряжения является наличие наноразмерных включений In_6Se_7 в более широкозонной матрице In_2Se_3 α -модификации.

PACS: 71.20.Nr

Интерес к исследованиям дефектного In_2Se_3 обусловлен возможностью использования этого соединения в литиевых источниках тока [1], а также для изготовления различного типа оптоэлектронных устройств: фотодетекторов для видимой области спектрального диапазона [2,3], элементов оптической памяти [4], датчиков линейно-поляризованного излучения [5], высокоэффективных солнечных элементов [6, 7]. Дефектность структуры In_2Se_3 , как и других соединений группы $A_2^{III}B_3^{VI}$, обусловлена тем, что только две трети узлов в его катионной подрешетке являются занятыми атомами металла. Согласно [8], полупроводники с такой структурой являются перспективными для изготовления детекторов ионизирующего излучения. Собственная дефектность, возможные отклонения от стехиометрии, содержание посторонних примесей и всевозможных нарушений идеальности структуры решетки, политипия — все это является причиной того, что результаты исследования

физических свойств кристаллов In_2Se_3 (в том числе и их электрических свойств, например [1,9–11]) плохо согласуются между собой, а иногда носят и противоречивый характер. Известно существование нескольких структурных модификаций In_2Se_3 : α , β , γ , δ , κ , которые различаются между собой кристаллической структурой (α и β полиморфы имеют слоистую структуру), величиной удельного сопротивления, шириной запрещенной зоны и др. Кристаллы α - In_2Se_3 , в которых вследствие длительного отжига образовалось определенное количество винтовых дислокаций, в [5] предлагается рассматривать как отдельную, так называемую VOSF (vacancy ordered in screw form) модификацию. Фактически, в окрестности того или иного типа дефектов, возникающих в процессе роста или вследствие последующей обработки, в In_2Se_3 могут образовываться локальные области, физические свойства которых будут отличаться от таковых для бездефектных частей кристаллов. В [12] отмечено, что физические свойства слоистых кристаллов In_2Se_3 в случае разупорядочения их кристаллической структуры или при наличии локальных участков с отклонениями от стехиометрии могут быть идентичными свойствам сверхрешеток. Однако экспериментальные данные, которые подтверждали бы формирование сверхрешеток в объеме кристаллов In_2Se_3 , в литературе отсутствуют.

В данном сообщении представлены результаты исследования температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$ и вольт-амперных характеристик (ВАХ) слоистых кристаллов In_2Se_3 .

Кристаллы In_2Se_3 выращивались методом Бриджмена из стехиометрического расплава при температурном градиенте на фронте кристаллизации 15 K/cm, скорости роста 1 mm/h и внутреннем диаметре кварцевых ампул 15 mm. Полученные таким образом кристаллы имели *n*-тип проводимости и ярко выраженную слоистость по всей длине слитка.

Для электрофизических измерений образцы были изготовлены в сэндвич-варианте и представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной $l \approx 100 \mu\text{m} - 4 \text{mm}$ с нанесенными на противоположные плоскости естественного скола металлическими контактами (постоянное электрическое поле прикладывалось к кристаллам в направлении, перпендикулярном слоям). В качестве токовыводящих контактов использовался чистый индий. Результаты измерений практически не зависели от способа создания металлических контактов (вакуумное напыление, вплавление, прижимной контакт). Для сравнения измерения

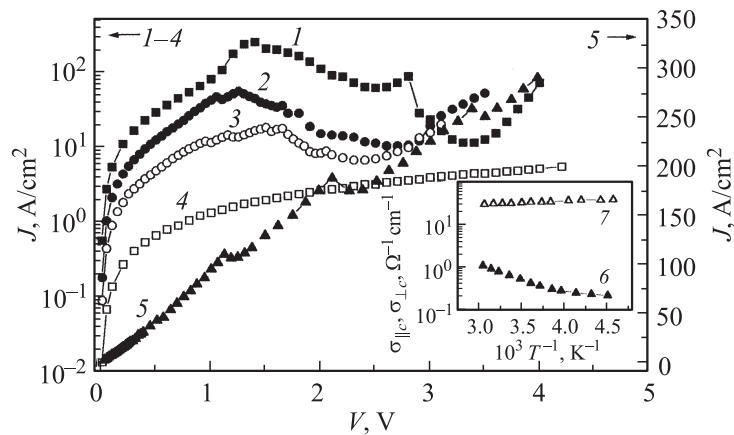


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики неоднородных кристаллов In_2Se_3 , выращенных методом Бриджмена из стехиометрического расплава компонентов, различной толщины l ($l = 100 \mu\text{m}$ (1), $250 \mu\text{m}$ (2), $600 \mu\text{m}$ (3), 4 mm (4, 5)) при $T = 288 \text{ K}$. Постоянное электрическое поле приложено к кристаллам вдоль (кривая 5) и поперек слоев (кривые 1–4). На вставке — температурные зависимости удельной проводимости неоднородных кристаллов In_2Se_3 вдоль $\sigma_{\perp c}$ (кривая 7) и поперек слоев $\sigma_{\parallel c}$ (кривая 6).

проводились и для случая, когда постоянное электрическое поле прикладывалось вдоль слоев In_2Se_3 . В этом случае образцы представляли собой параллелепипеды с металлическими контактами, нанесенными на торцы кристаллов. Для таких образцов расстояние между In контактами составляло $l \approx 4\text{--}5 \text{ mm}$ (попытки получить более тонкие образцы приводили к их расслоению в направлении, перпендикулярном гексагональной оси симметрии C кристалла).

Рентгеноструктурный анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в диапазоне $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$. С целью получения более полной информации о возможных включениях других фаз в In_2Se_3 , образцы для рентгеновских исследований механически измельчались в порошок с размером частицы в пределах $60\text{--}75 \mu\text{m}$.

Типичные стационарные ВАХ кристаллов In_2Se_3 при $T = 288 \text{ K}$ для случая, когда электрическое поле прикладывалось в направле-

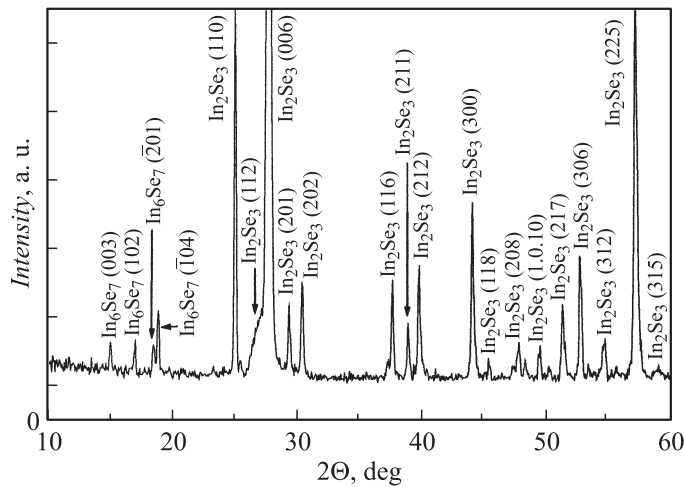


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма механически измельченных в порошок неоднородных кристаллов In_2Se_3 , выращенных методом Бриджмена из стехиометрического расплава компонентов.

нии, перпендикулярном слоям, представлены на рис. 1, кривые 1–4. Как видно из этого рисунка, характер зависимости плотности тока через образец J от величины приложенного напряжения V зависит от расстояния между электродами. Так, если ВАХ достаточно толстых образцов ($l = 4 \text{ mm}$) является линейной во всем интервале исследуемых напряжений (рис. 1, кривая 4), то для более тонких образцов зависимость $J = f(V)$ имеет более сложный вид (рис. 1, кривые 1–3). Для образцов с расстоянием между металлическими электродами $l = 100\text{--}600 \mu\text{m}$ при $V \leq 1 \text{ V}$ отчетливо наблюдаются два участка $J \sim V$ и $J \sim V^2$, что характерно как для токов, ограниченных объемным зарядом, так и для туннельной эмиссии [13]. Как видно из рис. 1 (кривая б), зависимость проводимости в направлении, перпендикулярном слоям (параллельном гексагональной оси симметрии C) исследуемых кристаллов $\sigma_{\parallel C} \sim \exp(10^3/T)$, определенная в омической области ВАХ исследуемых образцов (в независимости от расстояния между металлическими контактами), состоит из двух прямых с различными наклонами в диапазоне температур $T = 220\text{--}333 \text{ K}$. Энергии

активации примесных уровней, определенные по этим наклонам, равны $E_{A1} = 0.026$ и $E_{A2} = 0.146$ eV, что находится в хорошем согласии с результатами, полученными из холловских измерений для кристаллов In_2Se_3 α -модификации [11]. При увеличении напряжения смещения ($V > 1$ V) на ВАХ образцов наблюдается ряд токовых максимумов (так называемые Z-образности [14]) и участки с отрицательной дифференциальной проводимостью (рис. 1, кривые 1–3). Такая зависимость тока от напряжения смещения является типичной для полупроводниковых структур с многочисленными квантовыми ямами (semiconductor multiple-quantum-well (MQW) structures) [14] или сверхрешеток (SLs), в том числе и неупорядоченных [15], свойства которых определяются квантово-размерными эффектами. Токовые максимумы (Z-образности) в литературе связываются с резонансным туннелированием носителей заряда между соседними потенциальными ямами [14], а области с отрицательной дифференциальной проводимостью — с резонансным туннелированием между металллическими электродами и ближайшими потенциальными ямами [14]. Для SLs с относительно сильным разупорядочением резонансное туннелирование происходит так же и между энергетическими уровнями внутри одной и той же подзоны сверхрешетки, а несколько участков с отрицательной дифференциальной проводимостью обусловлены ситуацией, когда в электрическом поле энергетические уровни в потенциальной яме смещаются ниже дна зоны проводимости катода и прохождение носителей заряда через них становится невозможным [15]. Причиной наблюдаемой на эксперименте токовой нестабильности с Z- и N-образной ВАХ исследуемых образцов, как уже отмечалось выше, могут являться неоднородности в объеме кристалла, возникающие в окрестностях ростовых дефектов. И действительно, как свидетельствуют рентгеновские исследования (рис. 2), исследуемые образцы представляют собой α -модификацию In_2Se_3 (гексагональная сингония, пространственная группа P 65) с включениями In_6Se_7 (моноклинная сингония, пространственная группа P 21). Средний размер блоков In_6Se_7 в In_2Se_3 оценивали по дифракционным максимумам (003) и (102), пользуясь формулой Шерера [16]

$$L_{102} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{(102)} - \cos \theta_{(102)}}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновских лучей, а линейное уширение линии (102) $\beta_{(102)}$ (отношение линейных уширений линий (003) и (102) не

превышало $\beta_{(102)}/\beta_{(003)} = 1.125$) вычисляли по известной формуле

$$\beta_{(102)}^2 = B^2 - b^2, \quad (2)$$

где B — общее линейное уширение исследуемой линии до внесения поправки b . Эталон для внесения поправки на геометрию рентгеновской пленки b служили пленки In_6Se_7 , полученные методом вакуумного напыления на подложки из Si [17]. Для различных образцов значения $L_{(102)}$ находились в пределах 44.6–50.3 nm. Поскольку при $T = 300$ K ширина запрещенной зоны $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ $E_g = 1.36\text{--}1.45$ eV [12], а In_6Se_7 $E_{g(\text{dir})} = 0.64 - 0.86$ eV при прямых и $E_{g(\text{indir})} = 0.34$ eV при не прямых переходах [12], то исследуемые образцы следует рассматривать как структуры с многочисленными потенциальными ямами. Увеличение длины полупроводниковых MQW структур или SLs (увеличение количества потенциальных ям и барьеров) приводит к более медленному возрастанию тока от напряжения, что позволяет наблюдать на ВАХ таких структур (по сравнению с более короткими структурами) большее количество токовых максимумов [14]. Как видно из рис. 1 (кривые 1–3), количество токовых максимумов на ВАХ $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ с включениями In_6Se_7 возрастает с увеличением расстояния между электродами. Однако на ВАХ более толстых образцов токовые максимумы и участки с отрицательной дифференциальной проводимостью становятся менее выраженными, а для образцов с толщиной $l = 4$ nm отклонения ВАХ от линейной зависимости $J \sim V$ и вовсе не наблюдаются (рис. 1, кривая 4). Хаотическое распределение включений In_6Se_7 в объеме In_2Se_3 предполагает, что с увеличением толщины образца увеличивается количество как туннельно-прозрачных, так и туннельно-непрозрачных барьеров. При увеличении количества туннельно-непрозрачных барьеров на фоне суммарного падения напряжения на них изменения тока, связанные с резонансным туннелированием носителей заряда сквозь туннельно-прозрачные барьеры, уже не будут оказывать заметного влияния на вид ВАХ образцов, что и наблюдается на эксперименте (рис. 1, кривые 1–4).

Анизотропия электропроводности исследуемых неоднородных кристаллов $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ с наноразмерными включениями In_6Se_7 вдоль $\sigma_{\perp C}$ (перпендикулярно гексагональной оси симметрии C $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$) и поперек $\sigma_{\parallel C}$ слоев (рис. 1, кривые 7 и 6 соответственно) позволяет наблюдать токовую неустойчивость с Z-образной ВАХ, обусловленную

резонансным туннелированием носителей заряда между соседними потенциальными ямами, и для достаточно толстых образцов ($l = 4 \text{ nm}$), когда электрическое поле приложено вдоль слоев кристалла (рис. 1, кривая 5).

Таким образом, методом Бриджмена из стехиометрического расплава компонентов выращены слоистые кристаллы α -политипа In_2Se_3 с наноразмерными включениями In_6Se_7 . Показано, что такие кристаллы характеризуются типичной для полупроводниковых сверхрешеток и структур, которые содержат многочисленные квантовые ямы, токовой неустойчивостью с Z - и N -образной вольт-амперной характеристикой. Результаты исследований позволяют рассматривать кристаллический In_2Se_3 как потенциальный материал для изготовления на его основе резонансно-туннельных диодов, структур с многочисленными потенциальными ямами и сверхрешеток, свойства которых определяются квантово-размерными эффектами.

Список литературы

- [1] Julien C., Eddrief M., Kambas K., Balkanski M. // Mater. Sci. Eng. B. 1996. V. 38. N 1. P. 1–8.
- [2] Драпак С.И., Ковалюк З.Д. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. В. 17. С. 19–27.
- [3] Ильчук Г.А., Кусьнэж В.В., Петрусь Р.Ю., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Украинец В.О. // ФТП. 2007. Т. 41. В. 1. С. 53–55.
- [4] Nishida T., Terao M., Miyauchi Y., Horigome S., Kaku T., Ohta N. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 11. P. 667–669.
- [5] Ye J., Yoshida T., Nakamura Y., Nittono O. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. N 21. P. 3057–3211.
- [6] Kwon S.H., Ahn B.T., Kim S.T., Adurodija F., Kang K.H., Yoon K.H., Song J. // J. Korean Phys. Soc. 1997. V. 31. N 5. P. 796–801.
- [7] Ohtake Y., Cheisitsak S., Yamada A., Konagai M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. Part 1. N 6. P. 3220–3225.
- [8] Koshkin V.M., Gal'chinetskii L.P., Kulik V.M., Minkov B.I., Ulmanis U.A. // Solid State Commun. 1973. V. 13. N 1. P. 1–4.
- [9] Bidjin D., Popovic S., Celustka B. // Phys. Status Solidi A. 1971. V. 6. P. 295–299.
- [10] Micocci G., Tepore A., Rella R., Siciliano P. // Phys. Status Solidi A. 1991. V. 126. N 2. P. 437–442.
- [11] Заслонкин А.В., Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. В. 12. С. 1415–1536.

- [12] *Landolt-Bornstein*. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology New Ser. Group III: Crystal and Solid State Physics. V. 17, sv. F / Ed. by Madelung O. Berlin: Springer, 1983. 562 p.
- [13] Зу С. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х т. М.: Мир, 1984. Т. 1. 456 с.
- [14] *Pupysheva O.V., Dmitriev A.V., Ferajian A.A., Mizuseki H., Kowazoe Y.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. N 3. P. 033718-1–033718-9.
- [15] *Pupysheva O.V., Dmitriev A.V.* // Physica E. 2003. V. 18. N 1–3. P. 290–291.
- [16] *Вест Р.А.* Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х т. М.: Мир, 1988. Т. 1. 556 с.
- [17] *El-Deeb A.F., Metwally H.S., Shehata H.A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. N 12. P. 125305-1–125305-7.