

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ Li И Ba НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА InSe

В. А. Кульбачинский, М. З. Ковалюк, М. Н. Пырля

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119899, Москва, Россия

(Получена 5.11.1992. Принята к печати 13.11.1992)

В работе исследованы температурные зависимости сопротивления в диапазоне температур $4.2 < T < 300$ К и магнитосопротивление при 4.2 К монокристаллов β -политипа InSe n - и p -типа, интеркалированных литием и барием. Установлено, что литий и барий обладают донорным действием в образцах того и другого типа проводимости.

Введение. Различные слоистые структуры можно проинтеркалировать, т. е. поместить между слоями атомы металлов или солей [1]. Такие интеркалированные соединения могут служить твердотельными электродами в различных электронных устройствах, что важно особенно в тех случаях, когда возможно интеркалирование в широких пределах изменения концентрации. Полупроводниковые слоистые соединения $A^{III}B^{VI}$ — подходящие кандидаты для твердотельных устройств, если учесть их фотопроводимость и фотопамять [2, 3], что позволяет в принципе создать подзаряжаемые светом источники энергии.

InSe относится к классу слоистых соединений $A^{III}B^{VI}$ с резко анизотропными свойствами. Химическая связь в InSe смешанного типа: внутри каждого слоя связь между атомами ковалентная, между четырехслойными пакетами — вандер-ваальсова. Слабая связь между пакетами приводит к тому, что существует несколько политипов InSe в зависимости от различной упаковки слоев. Наиболее распространены и описаны в литературе β -, γ - и ϵ -политипы. Существование ярко выраженной слоистой структуры со слабой связью между слоевыми пакетами в InSe позволяет при определенных условиях атомам или молекулам диффундировать внутрь межпакетного пространства, образуя интеркалированное соединение InSe, представляющее собой слоювую структуру из чередующихся атомных слоев внедренного вещества и четырехслойных пакетов Se—In—In—Se.

В настоящей работе исследовались температурные зависимости сопротивления в диапазоне температур от 300 до 4.2 К и магнитосопротивление при 4.2 К исходных монокристаллических образцов β -политипа InSe и тех же образцов, интеркалированных литием и барием до концентраций $\approx 10^{21}$ см⁻³.

Методика измерений и образцы

Монокристаллы β -политипа InSe (β -политип InSe имеет гексагональную решетку, пространственная группа симметрии D_{6h}^4) выращивались методом Бриджмена. По рентгенографическим данным, параметры решетки $a = 4.04$ Å и $c = 16.94$ Å. Из слитка вырезались образцы с характерными размерами $0.5 \times 1 \times 1.5$ мм. Токовые и потенциальные контакты изготавливались из индия или проводящей пасты. Без легирования все выращенные образцы обладали n -типом проводимости с удельным сопротивлением при комнатной температуре либо

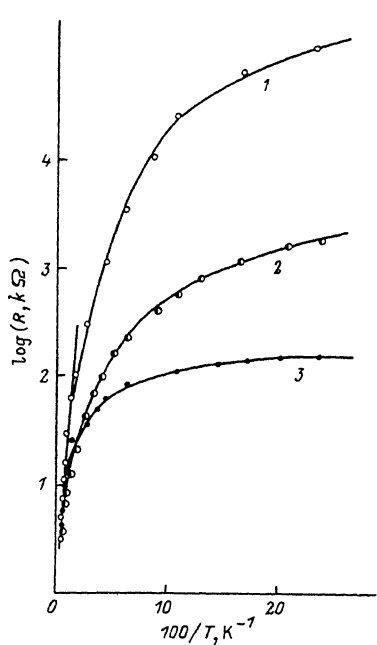


Рис. 1. Зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры для образцов: 1 — p -InSe; 2 — p -InSe (Ba, 10^{21} см $^{-3}$); 3 — p -InSe (Li, 10^{21} см $^{-3}$).

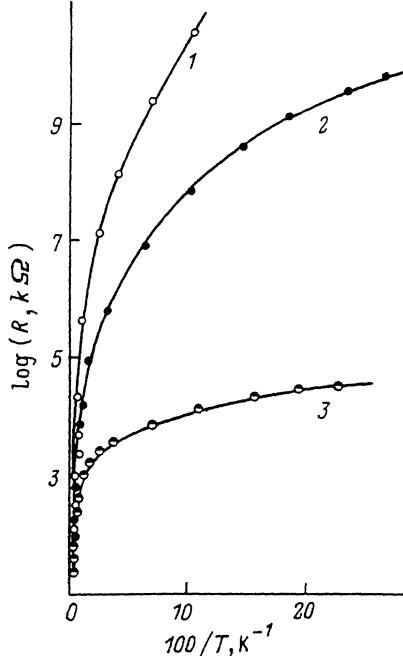


Рис. 2. Зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры для образцов: 1 — n -InSe; 2 — n -InSe (Ba, 10^{21} см $^{-3}$); 3 — n -InSe (Li, 10^{21} см $^{-3}$).

≈ 20 Ом · см, либо 300 Ом · см. Для получения монокристаллов p -типа необходимо легирование Zn, Cd [4, 5]. В настоящей работе для получения монокристаллов InSe p -типа проводилось легирование Cd в количестве 0.1 ат%. Удельное сопротивление образцов p -типа при комнатной температуре составляло ≈ 3000 Ом · см. Магнитное поле до 7 Т создавалось с помощью сверхпроводящего соленоида и направлялось перпендикулярно слоям, ток направлялся вдоль слоев перпендикулярно магнитному полю.

Все образцы InSe подвергались интеркалированию Li и Ba, которое осуществлялось электрохимически. В качестве электролита использовались одномолярные водные растворы хлористого лития или хлористого бария. Концентрация внедренного вещества определялась по количеству электричества, прошедшего через образец. Наличие внедренной примеси контролировалось микрондовым рентгеновским анализом. Для получения более однородных образцов использовались небольшие плотности тока и невысокие электрические поля. Рентгеноструктурный анализ интеркалированных образцов показал, что после интеркалирования параметр a решетки не изменяется, а величина параметра c увеличивается на ≈ 0.5 Å при максимальной концентрации внедренной примеси.

Результаты измерений

На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления одного из исходных низкоомных образцов InSe n -типа (кривая 1), интеркалированного барием до концентрации 10^{19} см $^{-3}$ (кривая 2) и 10^{20} см $^{-3}$ (кривая 3). Интеркалирование InSe барием приводит к понижению сопротивления образца, особенно существенному в области низких температур, причем увеличение концентрации внедренного вещества приводит к большему падению сопротивления. В диапазоне

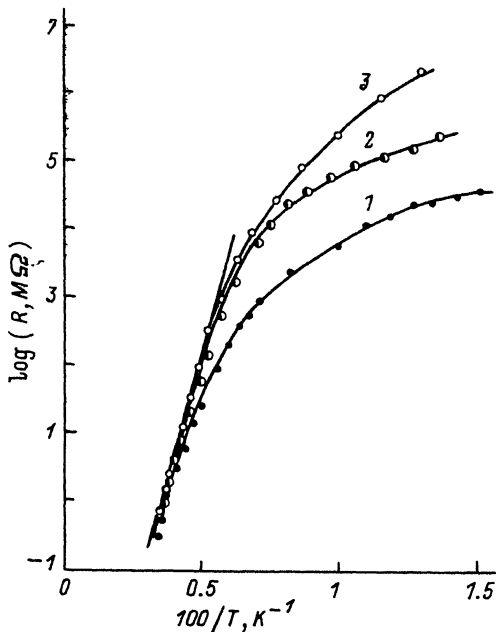


Рис. 3. Зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры для образцов: 1 — n -InSe; 2 — n -InSe (Ba, 10^{19} см $^{-3}$); 3 — n -InSe (Ba, 10^{19} см $^{-3}$).

температур от 300 К до ≈ 100 К наблюдается активационная зависимость сопротивления от температуры с величиной энергии активации $E_a \approx 15$ мэВ. В интеркалированных образцах $E_a \approx 10$ мэВ. В высокоомных образцах n -типа величина E_a составляет приблизительно 190 мэВ. Интеркалирование барием высокоомных образцов также понижает сопротивление образцов во всей области температур. Такое же донорное действие оказывает интеркалирование литием. На рис. 2 приведены зависимости сопротивлений от температуры чистого InSe (кривая 1), интеркалированного Ba (кривая 2) и Li (кривая 3). Энергия активации в высокотемпературной области также немного понижается.

Мы также исследовали влияние интеркалирования Li и Ba на электрофизические свойства InSe p -типа. На рис. 3 приведены зависимости сопротивления образцов от температуры для исходного InSe (кривая 1), интеркалированного Ba до концентрации 10^{21} см $^{-3}$ (кривая 2) и Li — до 10^{21} см $^{-3}$ (кривая 3). В образцах p -типа InSe интеркалирование Li и Ba вызывает увеличение сопротивления, особенно существенное в области низких температур. Энергия активации акцепторного уровня $E_a \approx 270$ мэВ практически не изменяется при интеркалировании.

При температурах жидкого гелия были проведены измерения поперечного магнитосопротивления. В исходных образцах InSe наблюдается отрицательное магнитосопротивление, квадратичное в слабых магнитных полях и переходящее в логарифмическое в более сильных. При дальнейшем увеличении магнитного поля магнитосопротивление становится положительным. В интеркалированных образцах отрицательное магнитосопротивление исчезает и наблюдается положительное магнитосопротивление, существенно меньшее по величине, чем в исходных образцах. На рис. 4 приведено относительное изменение сопротивления исходного образца n -InSe и того же образца, интеркалированного Ba до 10^{21} см $^{-3}$.

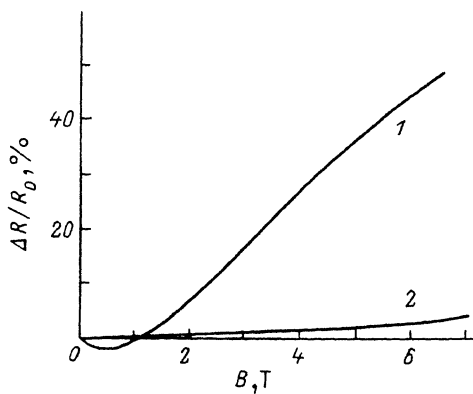


Рис. 4. Относительное изменение сопротивления образцов *n*-InSe в магнитном поле при $T = 4.2$ К. 1 — *n*-InSe; 2 — *n*-InSe (Ba, 10^{21} см $^{-3}$). R_0 — сопротивление в нулевом магнитном поле.

Обсуждение результатов

Отрицательное магнитосопротивление InSe, квадратичное в слабых магнитных полях и переходящее в логарифмическое при увеличении магнитного поля, связано с явлением слабой локализации двумерных носителей тока в InSe [6], аккумулярованных дефектами в базисной плоскости, которые характерны для слоистых кристаллов InSe. Двумерная слабая локализация и двумерная проводимость InSe исследовались ранее [3, 7]. Интеркалирование InSe приводит к увеличению металлической проводимости, что вызывает снятие слабой локализации, связанное с ней отрицательное магнитосопротивление исчезает. Относительный рост сопротивления в магнитном поле у интеркалированных образцов в связи с металлизацией становится меньше (см. рис. 4).

Исследование образцов *p*-типа InSe до настоящего времени практически не проводилось. Лишь в работе [5] было установлено, что при температурах более 200 К, при которых проводились измерения, рассеяние носителей тока происходит преимущественно на гомополярных оптических фонах. Нами обнаружена активационная проводимость в *p*-InSe с $E_a \approx 270$ мэВ. Интеркалирование как литием, так и барием повышает сопротивление образцов, т. е. и литий, и барий, помещенные в межслоевые пространства InSe, действуют как доноры.

Аналогичное донорное действие Li и Ba наблюдается в образцах *n*-типа (см. рис. 1, 2) как в высокоомных, так и в низкоомных образцах. Поскольку селенид индия является компенсированным материалом [8], интеркалирование Li может изменить компенсацию донорного уровня и концентрацию носителей тока, как и в интеркалированных Na образцах [9]. Из полученных данных следует, что, несмотря на большие концентрации внедренных веществ, изменения проводимости не столь большие, особенно при комнатной температуре, т. е. небольшое число атомов передает свой заряд матрице. Эти данные согласуются с результатами, полученными оптическими методами для интеркалированного Li γ -политипа InSe [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Intercalation Chemistry (ed. by M. S. Whittingham, A. J. Jacobson). N. Y. (1983).
- [2] A. Segura, J. P. Guesdon, J. M. Besson, A. Chevy. J. Appl. Phys., 54, 876 (1982).
- [3] Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский, З. Д. Ковалюк. ФТП, 22, 1657 (1988).
- [4] S. Shigetomi, T. Ikari, Y. Koga. Japan. J. Appl. Phys., 20, L343 (1981).

- [5] A. Segura, C. Mortiner-Thomas, A. Cosanovas, A. Cantarero, J. Martinez-Pastor, A. Chevy. Appl. Phys. A, **48**, 445 (1989).
- [6] Б. Л. Альтшулер, А. Г. Аронов, А. Н. Ларкин, Д. Е. Хмельницкий. ЖЭТФ, **81**, 768 (1981).
- [7] Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский, З. Д. Ковалюк, Г. В. Лашкарев. ФТП, **21**, 1001 (1987).
- [8] В. К. Лукьянюк, М. В. Товарницкий, З. Д. Ковалюк. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **25**, 1265 (1989).
- [9] V. K. Lukyanyuk, M. V. Tovarnitskii, Z. D. Kovalyuk. Phys. St. Sol. (a), **104**, k41 (1987).
- [10] C. Julien, M. Jouanne, P. A. Burret, M. Balkanskii. Mater. Sci. Eng. B3, **39** (1989).

Редактор Т. А. Полянская
