

І. В. Мінтянський<sup>1</sup>, П. І. Савицький<sup>1</sup>, З. Д. Ковалюк<sup>1,\*</sup>, В. Т. Маслюк<sup>2</sup>, І. Г. Мегела<sup>2</sup><sup>1</sup> Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, Чернівці, Україна<sup>2</sup> Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна

\*Відповідальний автор: chimsp@ukrpost.ua

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ  
НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ *n*-InSe ТА ЇХНЮ АНІЗОТРОПІЮ

У температурному діапазоні 80 ÷ 400 К досліджується зміна електропровідностей уздовж та впоперек шарів і коефіцієнта Холла для монокристалів *n*-InSe різного опору після їхнього опромінення різними дозами високоенергетичних електронів. Виявлені для високоомних зразків при дозі 30 кГр немонотонні зміни  $R_H$  та  $\mu_{LC}$  з температурою пояснено на основі 2D-3D моделі електронного газу. Установлено, що при вищих дозах значно понижуються рухливість уздовж шарів і вертикальна провідність, а анізотропія провідності та енергетичний бар'єр між шарами істотно зростають. Результати пояснено посиленням ролі 2D електронів після опромінення *n*-InSe.

*Ключові слова:* селенід індію, електронне опромінення, 2D-3D модель, коефіцієнт Холла, анізотропія електропровідності.

## 1. Вступ

Шаруваті напівпровідники  $A^3B^6$  володіють високою чутливістю до видимого світла, ІЧ- та УФ-випромінювань. На основі їхніх пластин товщиною декілька десятків мікрон з атомарногладкими поверхнями створено ряд поверхнево-бар'єрних діодів, *p-n*-гомо- та гетеропереходів. Механічне ж поєднання зразків нанорозмірної товщини з іншими шаруватими матеріалами, особливо з прозорим провідним графеном [1, 2], а також контрольоване окислення [3] продемонстрували широкі перспективи цих матеріалів для створення нових ефективних 2D оптоелектронних приладів нової архітектури, що базуються на ефектах розмірного квантування [4]. У порівнянні з традиційними матеріалами електроніки сполуки  $A^3B^6$  характеризуються також підвищеною стійкістю до  $\beta$ -,  $\gamma$ -, нейтронного та протонного опромінення, що розширює їхні прикладні перспективи.

Замкнутість хімічних зв'язків у межах окремого шару з чотирьох моноатомних площин Se-In-In-Se та слабка ван-дер-ваальсова взаємодія між шарами сприяють формуванню різних політипів ( $\gamma$ ,  $\epsilon$  та  $\beta$ ), і, як наслідок, в InSe існують характерні планарні дефекти упаковки між різними структурними модифікаціями. Значний вакантний міжшаровий простір ( $\sim 3,2$  Å) сприяє тому, що такі дефекти є місцями стоку сторонніх (неконтрольованих, легуючих чи інтеркальованих) та власних (наприклад, атоми In) домішок. Такі скупчення можуть приводити до формування потенціальних бар'єрів для руху носіїв заряду

впоперек шарів і збільшувати анізотропію електропровідності (відношення поздовжньої складової до поперечної  $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ ) *n*-InSe, яка є максимальною серед шаруватих кристалів  $A^3B^6$ .

Високі значення анізотропії пов'язуються з наявністю тривимірних 3D і менш рухливих 2D електронів та їхнім різним внеском у перенесення заряду в різних кристалографічних напрямках. Така модель, що вперше запропонована в [5], надалі використовувалася для пояснення транспортних властивостей *n*-InSe, легованого різними домішками [6 - 8]. Але експериментальні дані не містили однозначних вказівок щодо існування двох типів носіїв (екстремуми в температурних залежностях коефіцієнта Холла та рухливості) і тому детальне математичне моделювання в рамках 2D-3D підходу авторами не проводилося. Уперше воно здійснене нами в роботах [9, 10], де досліджено вплив електронного опромінення на електричні параметри *n*-InSe та їхню анізотропію для кристалів однієї групи ( $n \approx 1,5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> при 80 К) та однієї дози *e*-впливу (30 кГр). У даній роботі вивчається вплив різних доз опромінення (30 ÷ 300 кГр) на електричні властивості кристалів *n*-InSe з широким діапазоном вихідної концентрації ( $10^{13}$  ÷  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>) при проходженні струму вздовж та впоперек шарів. Зауважимо, що такі дослідження ніким раніше не проводилися.

## 2. Експеримент

Зразки для досліджень були виготовлені із плоскопаралельних пластин, сколотих від монокристалічного зливка нелегованого *n*-InSe,

© І. В. Мінтянський, П. І. Савицький,  
З. Д. Ковалюк, В. Т. Маслюк, І. Г. Мегела, 2018

вищого методом Бріджмена з нестехіометричного розплаву  $\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$ . Їхнє опромінення швидкими електронами проводилося на мікротроні М-30 – циклічному електронному прискорювачі зі змінною кратністю прискорення. Для формування рівномірної густини потоку електронів у площині розміщення кристалів використано формувач, що складається з танталових пластинок та сталюого конуса. Опромінення проводилося при щільностях потоку  $10^{10} \div 10^{11} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , потоках  $10^{14} \div 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  та енергії прискорених електронів 10 МеВ. З урахуванням ступеня сповільнення електронів ( $\sim 10 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-1}$  [11]) енергетичні втрати для зразків не перевищували 10 % і тому можна вважати, що генерація радіаційних дефектів майже рівномірна по всьому їхньому об'єму.

Вимірювання температурних залежностей електропровідності вздовж шарів  $\sigma_{\perp C}$  та коефіцієнта Холла  $R_H$  здійснювалися в діапазоні 80 ÷ 400 К при постійних струмі та магнітному полі ( $B = 0,75 \text{ T}$ ) для кристалів у формі прямокутного паралелепіпеда з типовими розмірами  $10 \times 2,5 \times 0,8 \text{ mm}^3$ . Індієві контакти напаялися у класичній шестизондовій конфігурації. Для усунення впливу залишкової фотопровідності перед вимірюваннями зразки витримувалися в темноті протягом 3 діб. Усі вимірювання до та після опромінення виконувалися на тих же кристалах без перепаявання контактів.

Вимірювання електропровідностей уперек шарів  $\sigma_{\parallel C}$  та  $\sigma_{\perp C}$  виконували на зразках, сколотих з однієї монокристалічної шайби. Через механіч-

ні властивості шаруватих кристалів, що не дають змоги вирізати зразки зі значно переважаючими розмірами перпендикулярно до шарів, для вимірювань  $\sigma_{\parallel C}$  застосовувався чотиризондовий метод із контактами, розташованими на протилежних сколотих поверхнях: два з них займали переважну частину площі та використовувалися як струмові, а два інших – як зондові. Типові розміри зразків становили  $\sim 5 \times 3 \text{ mm}^2$  (поверхня сколу) та  $\sim 0,6 \text{ mm}$  (товщина). Вимірювання проводилися в області 80 ÷ 300 (вихідні зразки) та 80 ÷ 400 К (після  $e$ -впливу). Обмеження максимальної температури для вихідних кристалів використано, щоб уникнути можливого термостимульованого розпаду планарних міжшарових дефектів.

### 3. Одержані результати та їхній аналіз

Температурні зміни коефіцієнта Холла та холлівської рухливості електронів уздовж шарів  $\mu_{\perp C}$  для вихідного та опроміненого електронами високоомного моноселеніду індію з низькою вихідною концентрацією носіїв заряду ( $n \approx 7,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  при 80 К) наведено на рис. 1, а числові значення параметрів – у табл. 1. В області низьких температур для вихідного  $n$ -InSe  $R_H(T)$ -поведінка зумовлена переважно іонізованим мілким донорним рівнем ( $E_d = 18,5 \text{ meV}$  [12]), а при високих – активацією глибокого донора (0,49 eV) [9]. Зростання рухливості при пониженні температури пов'язане з розсіюванням електронів на гомополярних оптичних фононах, поляризованих уперек шарів [13].

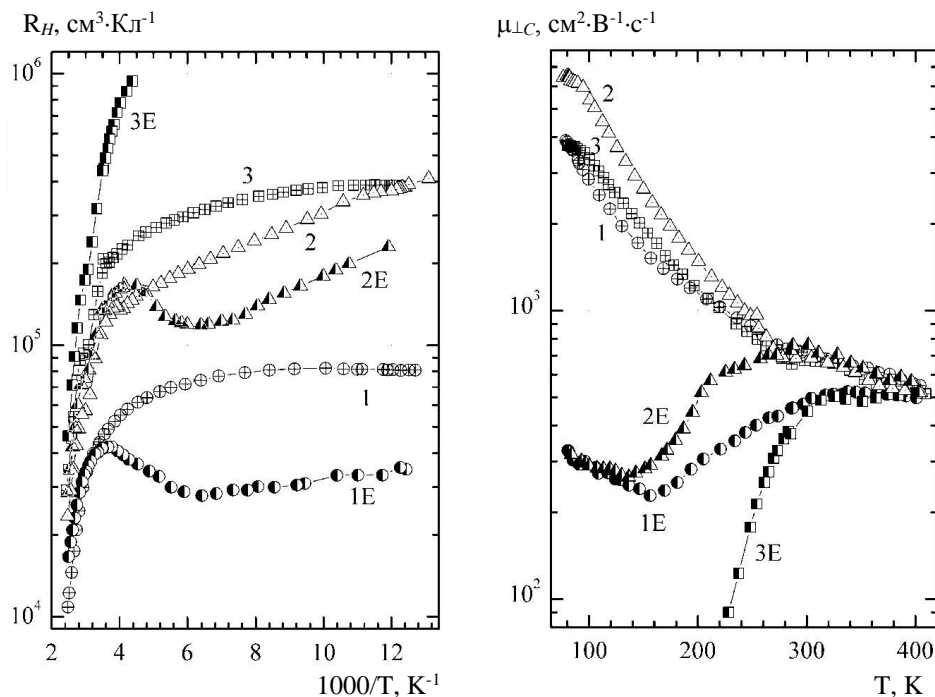


Рис. 1. Температурні залежності  $R_H$  і  $\mu_{\perp C}$  для вихідних (1 ÷ 3) та опромінених електронами (1E, 2E - 30, 3E - 150 кГр) високоомних монокристалів  $n$ -InSe.

Таблиця 1. Електричні параметри вздовж шарів *n*-InSe до та після електронного опромінення

Зразок	Доза, кГр	$\sigma_{\perp C}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		$n, \text{ см}^{-3}$		$\mu_{\perp C}, \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
		80 К	300 К	80 К	300 К	80 К	300 К
1	-	$4,745 \cdot 10^{-2}$	$1,692 \cdot 10^{-2}$	$7,720 \cdot 10^{13}$	$1,486 \cdot 10^{14}$	3836	711
1E	30	$9,489 \cdot 10^{-3}$	$1,208 \cdot 10^{-2}$	$1,782 \cdot 10^{14}$	$1,558 \cdot 10^{14}$	332	484
2	-	$1,669 \cdot 10^{-2}$	$7,181 \cdot 10^{-3}$	$1,601 \cdot 10^{13}$	$6,546 \cdot 10^{13}$	6508	685
2E	30	$1,323 \cdot 10^{-3}$	$6,915 \cdot 10^{-3}$	$2,547 \cdot 10^{13}$	$5,680 \cdot 10^{13}$	324	760
3	-	$9,702 \cdot 10^{-3}$	$4,396 \cdot 10^{-3}$	$1,615 \cdot 10^{13}$	$4,096 \cdot 10^{13}$	3750	670
3E	150	$9,571 \cdot 10^{-5*}$	$1,374 \cdot 10^{-3}$	$6,645 \cdot 10^{12*}$	$1,928 \cdot 10^{13}$	89,9*	445
4	-	3,943	0,7300	$3,493 \cdot 10^{15}$	$5,224 \cdot 10^{15}$	7046	872
4E	30	0,1808	$2,942 \cdot 10^{-2}$	$8,907 \cdot 10^{13}$	$2,007 \cdot 10^{14}$	$1,267 \cdot 10^4$	915
5	-	4,425	0,9083	$3,818 \cdot 10^{15}$	$6,324 \cdot 10^{15}$	7235	897
5E	90	0,1676	$6,367 \cdot 10^{-2}$	$2,364 \cdot 10^{14}$	$4,530 \cdot 10^{14}$	4424	877

\* При 228,3 К.

Зразок 1, опромінений дозою 30 кГр, вирізняється наявністю екстремуму в залежності  $R_H(T)$  та немонотонною температурною зміною  $\mu_{\perp C}$ . При цьому після *e*-впливу значення обох параметрів істотно менші в низькотемпературному діапазоні. Для зразка 2 зі ще нижчою вихідною концентрацією ( $n \approx 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при 80 К) та тій же дозі спостерігаються аналогічні особливості. Характерно, що для обох кристалів істотно змінюється тільки низькотемпературний коефіцієнт Холла, а високотемпературний відрізняється неістотно. Це означає, що опромінення змінює тільки концентрацію мілконого донора чи/та ступінь його компенсації, практично не впливаючи на параметри глибокого центра. Що ж стосується рухливості, то в області 80 ÷ 130 К для зразків 1 та 2 вона практично збігається як по величині, так і зміні з температурою. При збільшенні дози до 150 кГр концентрація носіїв у зоні провідності зразка 3 з найбільшим опором уже не збільшується, а різко знижується, так само рухливість електронів уздовж шарів зменшується по абсолютному значенню та з температурою набагато істотніше.

Як встановлено нами в [9], немонотонні зміни коефіцієнта Холла та рухливості можна пояснити участю у провідності двох типів носіїв, а саме різним внеском у рух уздовж шарів високорухливих тривимірних та менш рухливих двовимірних електронів [5]:

$$R_H = \frac{r_3 n_3 \mu_3^2 + r_2 n_2 \mu_2^2}{e (n_3 \mu_3 + n_2 \mu_2)^2}, \quad (1)$$

$$\mu_H = \frac{r_3 n_3 \mu_3^2 + r_2 n_2 \mu_2^2}{n_3 \mu_3 + n_2 \mu_2}. \quad (2)$$

Тут  $n_3$  і  $\mu_3$  та  $n_2$  і  $\mu_2$  – концентрації та рухливості 3D та 2D електронів, а  $r_3$  і  $r_2$  – відповідні холл-

фактори. Вважалося, що опромінення приводить до адсорбції мілких донорів на дефектах упаковки і формування в їхній області 2D мінізон, а основна  $\gamma$ -область *n*-InSe залишається низькопровідною. При низьких температурах домінують 2D електрони. Із ростом температури двовимірні носії, що беруть участь лише у транспорті вздовж шарів, активуються в основну зону провідності ( $E_a \approx 0,1 \text{ eV}$ ) і розмірність електронного газу стає більш тривимірною.

Для таких опромінених високоомних кристалів із великою кількістю двовимірних електронів варто очікувати значної анізотропії електричних параметрів. Зміна з температурою поперечної до шарів компоненти провідності  $\sigma_{\perp C}$  та анізотропії електропровідності представлені на рис. 2, а числові значення наведені в табл. 2. При низьких температурах величина  $\sigma_{\perp C}$  значно нижча  $\sigma_{\parallel C}$  як для вихідних, так і опромінених зразків, що зумовлює значну анізотропію електропровідності. Для неопромінених монокристалів величина  $\sigma_{\perp C}$  неістотно змінюється з температурою. Електронне опромінення приводить як до значного пониження провідності, так і стимулює її активаційне зростання з температурою. Після *e*-впливу анізотропія  $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$  істотно зростає по величині та експоненційно зменшується з ростом температури. При цьому її збільшення в основному зумовлене пониженням  $\sigma_{\parallel C}$ . При зростанні дози від 30 до 150 та 300 кГр (зразки 9E і 10E відповідно) величина  $\sigma_{\parallel C}$  сильно знижується, а анізотропія електропровідності очевидно зростає.

Відомо, що енергетичні зони, які формують край фундаментального поглинання InSe, мають тривимірний характер [14], а вздовжня компонента ефективної маси ( $m_{\perp C}^* = 0,13 m_0$ ) навіть вища поперечної ( $m_{\parallel C}^* = 0,08 m_0$ ) і при однаковому розсіюванні суто власна анізотропія провідності повинна бути меншою одиниці. Тому

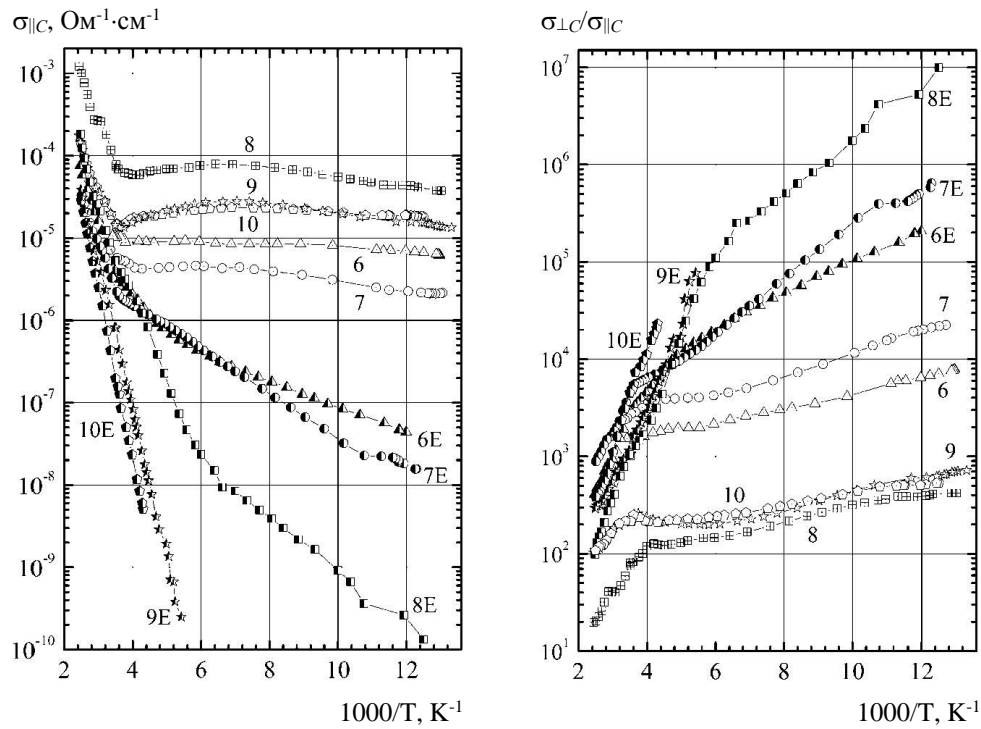


Рис. 2. Температурні залежності  $\sigma_{||C}$  та  $\sigma_{\perp C}/\sigma_{||C}$  для вихідних (6 ÷ 10) та опромінених електронами (6E ÷ 8E - 30, 9E - 150, 10E - 300 кГр) високоомних монокристалів  $n$ -InSe.

Таблиця 2. Електропровідність уперек шарів та анізотропія провідності  $n$ -InSe до та після електронного опромінення

Доза, кГр	$\sigma_{  C}, \text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$			$\sigma_{\perp C}/\sigma_{  C}$			$\Delta E_b, \text{meV}$
	Зразок	80 К	300 К	$\sigma_{\perp C},$ зразок	80 К	300 К	
-	6	$6,705 \cdot 10^{-6}$	$1,065 \cdot 10^{-5}$	1	$7,077 \cdot 10^3$	1589	15,7
30	6E	$3,790 \cdot 10^{-8}$	$6,006 \cdot 10^{-6}$	1E	$2,504 \cdot 10^5$	2011	32,7
-	7	$2,157 \cdot 10^{-6}$	$7,376 \cdot 10^{-6}$	1	$2,200 \cdot 10^4$	2294	24,0
30	7E	$1,354 \cdot 10^{-8}$	$3,813 \cdot 10^{-6}$	1E	$7,010 \cdot 10^5$	3168	50,0
-	8	$4,028 \cdot 10^{-5}$	$1,309 \cdot 10^{-4}$	2	414,3	54,9	17,6
30	8E	$1,327 \cdot 10^{-10}$	$8,650 \cdot 10^{-6}$	2E	$9,971 \cdot 10^6$	799,4	53,9
-	9	$1,534 \cdot 10^{-5}$	$2,121 \cdot 10^{-5}$	3	632,7	207,3	16,1
150	9E	$2,494 \cdot 10^{-10*}$	$1,467 \cdot 10^{-6}$	3E	$7,691 \cdot 10^4*$	936,6	180
-	10	$1,819 \cdot 10^{-5}$	$2,069 \cdot 10^{-5}$	3	534	212	13,4
300	10E	$5,080 \cdot 10^{-9**}$	$4,834 \cdot 10^{-7}$	3E	$2,303 \cdot 10^4**$	2842	207
-	11	$3,160 \cdot 10^{-2}$	$4,794 \cdot 10^{-3}$	4	124,8	152,3	14,5
30	11E	$8,745 \cdot 10^{-4}$	$1,236 \cdot 10^{-3}$	4E	206,8	23,8	40,0
-	12	$3,560 \cdot 10^{-2}$	$1,384 \cdot 10^{-2}$	5	124,3	65,6	10,1
90	12E	$1,354 \cdot 10^{-6}$	$4,504 \cdot 10^{-3}$	5E	$1,238 \cdot 10^5$	14,1	~100

\* При 184,5 К.

\*\* При 232,4 К.

спостережувану високу анізотропію в таких кристалах слід пов'язати з дефектною підсистемою – планарними дефектами упаковки між різними структурними політипами [5, 10, 15 ÷ 17]. Адсорбовані на них домішки (наприклад, надлишковий індій  $\text{In}_i$ ) формують енергетичний бар'єр між шарами  $\Delta E_b$ , понижуючи вертикальну провідність та підвищуючи  $\sigma_{\perp C}/\sigma_{||C}$ .

Потенціальні бар'єри, що різняться шириною

та енергетичною висотою, визначають різні механізми перенесення заряду вперек шарів – термічну активацію чи квантове тунелювання. Отриману для вихідних монокристалів  $n$ -InSe слабку залежність  $\sigma_{||C}$  від температури та значно нижчі за  $\sigma_{\perp C}$  її значення можна розглядати в обох моделях, а наведених експериментальних даних недостатньо, щоб віддати перевагу одній. Що ж стосується  $e$ -опромінених зразків, то значно

більша величина та різкіша температурна залежність анізотропії  $\sigma_{\perp C} / \sigma_{\parallel C}$  вказують на справедливість активаційного механізму, у рамках якого надалі аналізуватиметься поперечна провідність. Тоді можна записати:

$$\sigma_{\parallel C} = en\mu_{\parallel C} \exp(-\Delta E_b / kT), \quad (3)$$

$$\sigma_{\perp C} / \sigma_{\parallel C} = A \exp(\Delta E_b / kT). \quad (4)$$

Зауважимо, що в суто модельному випадку передекспоненційний множник визначається співвідношенням  $A = \mu_{\perp C} / \mu_{\parallel C} = m_{\parallel C}^* / m_{\perp C}^*$ , що для шаруватого *n*-InSe дає значення навіть менше одиниці (0,615). Але для зразків 6, 7 та 6E, 7E визначене значення параметра ( $A = 700 \div 2200$ ) набагато вище й у двозонній моделі визначається відносною концентрацією 3D та 2D електронів та відповідними рухливостями [17] і тому

$$\frac{\sigma_{\perp C}}{\sigma_{\parallel C}} = \frac{n_2 \mu_{2\perp C} + n_3 \mu_{3\perp C}}{n_3 \mu_{3\parallel C}} \exp(\Delta E_b / kT). \quad (5)$$

Проведені нами в [10] підрахунки показали, що після опромінення дозою 30 кГр число двовимірних електронів зростає більш як на порядок, а анізотропія електропровідності збільшується при азотних температурах у 30 ÷ 35 разів, тобто прояв двовимірності електронного газу посилюється.

Як і для вихідних зразків 6 і 7, для кристалів 8 ÷ 10, що виготовлені з тих же шайб, що й най-

більш високоомні зразки 2 і 3, поперечна провідність теж слабо змінюється з температурою, але має вищі значення, а анізотропія електропровідності найменша. Що ж до впливу опромінення, то при 80 К та тій же дозі (30 кГр)  $\sigma_{\parallel C}$  для кристала 8 знижується аж до  $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Це зумовлює зростання анізотропії електропровідності до майже  $10^7$ . Зауважимо, що ефективно регулювати величину  $\sigma_{\perp C} / \sigma_{\parallel C}$  можна введенням сторонніх домішок. Зокрема, максимальне значення анізотропії електропровідності в моноселеніді індію спостерігалось після інтеркаляційного впровадження антрацену та становило  $\sim 10^6$  при 80 К [18]. Наведені тут результати показують, що високоенергетичним електронним опроміненням *n*-InSe можна досягти істотно більшої величини  $\sigma_{\perp C} / \sigma_{\parallel C}$  навіть при вищих температурах. Такі кристали раніше не вивчалися, хоча фізичні процеси в них можуть бути істотно інакші, ніж у традиційних тривимірних.

При дозі 150 кГр вже при 184,5 К  $\sigma_{\parallel C}$  знижується майже на 5 порядків, а  $\sigma_{\perp C} / \sigma_{\parallel C}$  зростає у 380 разів (зразок 9, див. рис. 2). Після зростання дози ще у 2 рази поперечна провідність далі зменшується, а анізотропія істотно зростає (зразок 10, див. рис. 2). Оцінене з виразу (5) значення енергетичного бар'єра між шарами (15 ÷ 24 меВ – для вихідного *n*-InSe) зростає до 30 ÷ 55 меВ при дозі 30, до 180 меВ – при 150 і до 207 меВ – при 300 кГр.

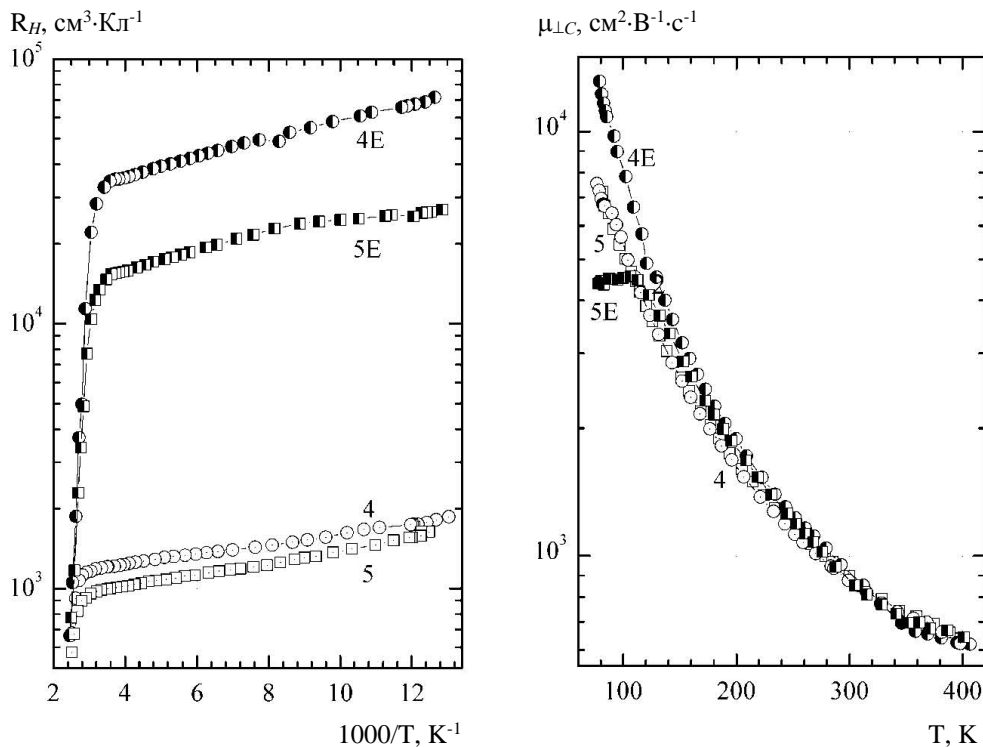


Рис. 3. Температурні залежності  $R_H$  і  $\mu_{\perp C}$  для вихідних (4, 5) та опромінених електронами (4E - 30, 5E - 90 кГр) низькоомних монокристалів *n*-InSe.

Кардинально відмінні результати отримано для монокристалів  $n$ -InSe з максимально високою концентрацією вільних електронів ( $n \geq 3,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при 80 К), для яких температурні залежності параметрів представлено на рис. 3, а їхні числові значення наведено в табл. 2. На відміну від високоомних зразків після опромінення 30 кГр не виявлено жодних екстремумів на температурних залежностях коефіцієнта Холла, електропровідності вздовж шарів та рухливості. Що стосується  $R_H$ , то має місце тільки істотне (більш як на порядок) пониження концентрації вільних електронів, а сама температурна зміна у діапазоні 80 ÷ 300 К майже така ж, як і в неопроміненних кристалах. При найвищих температурах концентрація взагалі сягає рівня вихідних зразків і пояснюється іонізацією глибокого донора.

Як відомо, одним із параметрів напівпровідників, чутливих до їхньої чистоти та структурної досконалості, є рухливість носіїв заряду. Тому для низькоомного InSe важливі зміни параметра  $\mu_{\perp C}$ . Справа в тому, що висока концентрація може екранувати можливі в селеніді індію мікро- та макронеоднорідності і тоді високі значення рухливості не обов'язково свідчать про досконалість монокристалів. При зменшенні  $n$  вплив дефектів у таких зразках стає помітним, зумовлюючи низькотемпературне пониження рухливості чи на-

віть її високотемпературні особливості, пов'язані з розсіюванням на областях просторового заряду [9]. У нашому ж випадку після опромінення дозою 30 кГр, коли концентрація електронів різко зменшилася, рухливість уздовж шарів не тільки не понижилася, а й навіть помітно зросла при низьких температурах (на 80 % при 80 К). Жодних екстремумів для  $R_H(T)$  та  $\mu_{\perp C}(T)$  не виявлено і при подальшому трикратному збільшенні дози (див. рис. 3), а незначне пониження рухливості мало місце тільки при  $T < 110$  К.

Як правило, опромінення генерує велику кількість простих дефектів, наприклад пар Френкеля, електрична активність яких спричиняє збільшення кількості донорних та акцепторних центрів. Щодо впливу на рухливість, то це збільшує розсіювання на іонізованих домішках, що мало б проявитися при низьких температурах. Отримане збільшення  $\mu_{\perp C}$  при азотних температурах в опроміненому дозою 30 кГр  $n$ -InSe свідчить про протилежний ефект – зменшення числа іонізованих центрів і покращення якості матеріалу.

Для вихідних низькоомних монокристалів  $n$ -InSe поперечна провідність значно вища, анізотропія електропровідності істотно менша та слабше змінюється з температурою, ніж у високоомних, а  $\Delta E_b = 10 \div 15$  меВ (рис. 4, табл. 2).

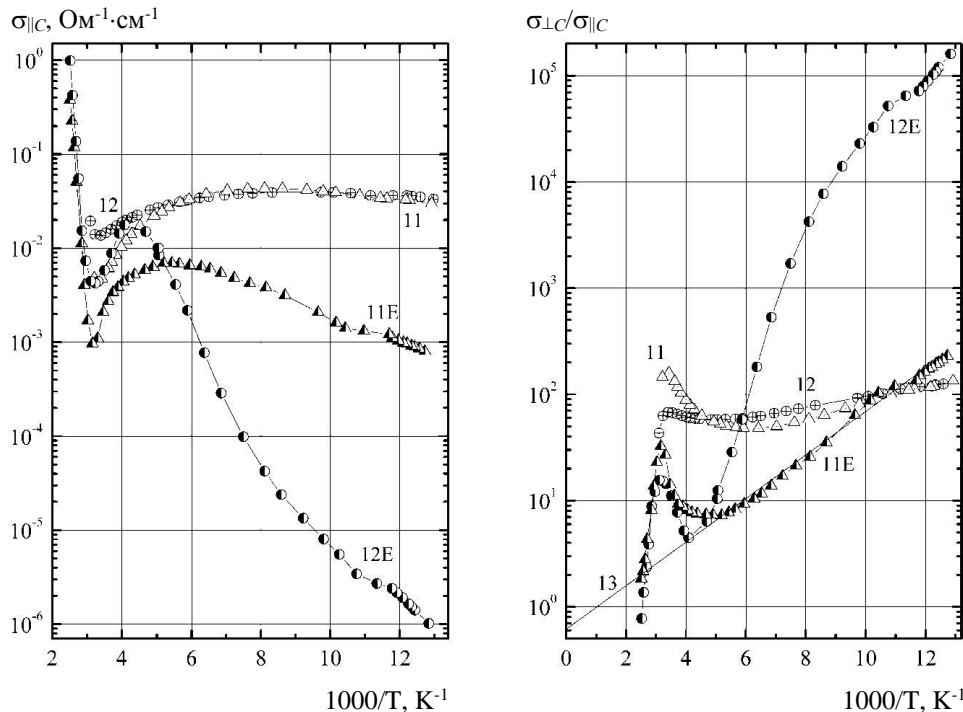


Рис. 4. Температурні залежності  $\sigma_{\parallel C}$  та  $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$  для вихідних (11, 12) та опромінених електронами (11E - 30, 12E - 90 кГр) низькоомних монокристалів  $n$ -InSe. 13 – активаційна модель.

Після електронного опромінення дозою 30 кГр провідність уперек шарів також понижується не дуже істотно. При цьому залежність

$\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$  у діапазоні 80 ÷ 200 К має активаційний характер ( $\Delta E_b \approx 40$  меВ). Величина анізотропії дещо більша, ніж у вихідному кристалі тільки

при «азотних» температурах, а в області  $T > 100$  К значно їй поступається. Тобто на відміну від інших груп зразків після  $e$ -впливу на високопровідний селенід індію параметр  $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$  понижується майже у всій температурній області. Якщо апроксимувати активаційну залежність прямою лінією та оцінити передекспоненційний множник згідно із співвідношенням (3), то отримуємо, що він близький до відношення відповідних компонент ефективної маси. Це означає, що в таких опромінених кристалах  $n$ -InSe домінують тривимірні електрони. Після зростання ж дози до 90 кГр (зразок 12E) ситуація різко змінюється: як і для високоомних зразків, поперечна провідність уже істотно менша, анізотропія провідності значно зростає та змінюється з температурою по різкому активаційному закону, а величина енергетичного бар'єра сягає  $\sim 100$  меВ.

#### 4. Висновки

Для монокристалів  $n$ -InSe з різною вихідною концентрацією носіїв уперше вивчено вплив різних доз  $e$ -опромінення на електричні властивості в різних кристалографічних напрямках. Установлено, що для всіх зразків при використаних дозах опромінення (30 ÷ 150 кГр) істотно змінюється тільки низькотемпературний коефіцієнт Холла, тобто концентрація мілкового донора чи/та ступінь

його компенсації, а на параметри глибокого центра опромінення практично не впливає.

Екстремуми для  $R_H(T)$  та  $\mu_{\perp C}(T)$  зафіксовані тільки для кристалів із низькими значеннями  $n$  при дозі 30 кГр. При такому ж рівні  $e$ -впливу концентрація носіїв заряду в низькоомному селеніді індію істотно зменшується, а холлівська рухливість електронів уздовж шарів зростає. Такі позитивні зміни для  $n$ -InSe раніше не спостерігалися ні при легуванні, ні після інтеркаляції чи довготривалої релаксації.

Для всіх зразків опромінення дозами понад 30 кГр приводить до істотного зменшення рухливості в низькотемпературному діапазоні та зростання величини енергетичного бар'єра між шарами. Збільшення анізотропії електропровідності після електронного опромінення та її активаційна зміна з температурою добре узгоджуються з 2D-3D моделлю і свідчать про посилення внеску 2D електронного газу в  $n$ -InSe. Показано, що після  $e$ -впливу анізотропія  $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$  для селеніду індію може сягати рекордних значень ( $\sim 10^7$  при 80 К).

Робота виконана в рамках цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Наукове забезпечення розвитку ядерно-енергетичного комплексу та перспективних ядерних технологій» (проект К-3-57).

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- G.W. Mudd et al. Tuning the bandgap of exfoliated InSe nanosheets by quantum confinement. *Advanced Materials* 25(40) (2013) 5714.
- N. Balakrishnan et al. Room temperature electroluminescence from mechanically formed van der Waals III–VI homojunctions and heterojunctions. *Advanced Opt. Materials* 2(11) (2014) 1064.
- G.W. Mudd et al. High broad-band photoresponsivity of mechanically formed InSe-graphene van der Waals heterostructures. *Advanced Materials* 27(25) (2015) 3760.
- N. Balakrishnan et al. Engineering p-n junctions and bandgap tuning of InSe monolayers by controlled oxidation. *2D Materials* 4 (2017) 025043.
- A. Segura et al. Three-dimensional electrons and two-dimensional electric subbands in the transport properties of tin-doped n-type indium selenide: Polar and homopolar phonon scattering. *Phys. Rev. B* 43(6) (1991) 4953.
- J. Riera, A. Segura, A. Chevy. Transport properties of silicon doped n-indium selenide. *Appl. Phys. A* 54(5) (1992) 428.
- J. Martinez-Pastor, A. Segura, A. Chevy. High-temperature behaviour of impurities and dimensionality of the charge transport in unintentionally and tin-doped indium selenide. *J. Appl. Phys.* 74(5) (1993) 3231.
- J. Martinez-Pastor, A. Segura, A. Cantarero. Low temperature mobilities of 2-D electrons in indium selenide: neutral and ionized impurity scattering. *Solid State Commun.* 81(3) (1992) 287.
- I.V. Mintyanskiy, P.I. Savitskiy, Z.D. Kovalyuk. Two-band conduction in electron-irradiated n-InSe single crystals. *Phys. Status Solidi B* 252(2) (2015) 346.
- З.Д. Ковалюк, І.В. Мінтянський, П.І. Савицький. Вплив електронного опромінення на анізотропію електропровідності в  $n$ -InSe. *Журн. нано- та електронної фізики* 9(6) (2017) 06013.
- Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты* (Москва: Мир, 1985) 304 с.
- J. Martinez-Pastor et al. Shallow-donor impurities in indium selenide investigated by means of far-infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B* 46(8) (1992) 4607.
- Ph. Schmid. Electron-phonon interaction in layered semiconductors. *Nuovo Cim. B* 21(2) (1974) 258.
- P. Gomes da Costa et al. First-principles study of the electronic structure of  $\gamma$ -InSe and  $\beta$ -InSe. *Phys. Rev. B* 48(19) (1993) 14135.
- Ph. Houdy et al. Two-dimensional defects in InSe. *J. Appl. Phys.* 61(12) (1987) 5267.
- E. Kress-Rogers et al. Cyclotron resonance studies

- on bulk and two-dimensional conduction electrons in InSe. *Solid State Commun.* 44(3) (1982) 379.
17. F. Pomer et al. Electrical conductivity anisotropy. *Phys. Status Solidi B* 145(1) (1988) 261.
18. З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. Электрические свойства InSe, интеркалированного молекулами антрацена. *Укр. физ. журнал.* 27(4) (1982) 616.

**И. В. Минтянский<sup>1</sup>, П. И. Савицкий<sup>1</sup>, З. Д. Ковалюк<sup>1,\*</sup>, В. Т. Маслюк<sup>2</sup>, И. Г. Мегела<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Черновицкое отделение Института проблем материаловедения НАН Украины, Черновцы, Украина

<sup>2</sup> Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

\*Ответственный автор: chimsp@ukrpost.ua

### ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА n-InSe И ИХ АНИЗОТРОПИЮ

В температурной области 80 ÷ 400 К исследуются изменения электропроводностей вдоль и поперек слоев и коэффициента Холла для монокристаллов n-InSe различного сопротивления после их облучения разными дозами электронов высокой энергии. При дозе облучения 30 кГр для высокоомных образцов обнаружены немонотонные изменения  $R_H$  и  $\mu_{LC}$  с температурой, которые объяснены на основе 2D-3D модели электронного газа. Найдено, что при более высоких дозах подвижность вдоль слоев и вертикальная проводимость значительно уменьшаются, а анизотропия электропроводности и энергетический барьер между слоями существенно возрастают. Результаты объяснены усилением роли 2D электронов после облучения n-InSe.

*Ключевые слова:* селенид индия, электронное облучение, 2D-3D модель, коэффициент Холла, анизотропия электропроводности.

**I. V. Mintyanski<sup>1</sup>, P. I. Savitskii<sup>1</sup>, Z. D. Kovalyuk<sup>1,\*</sup>, V. T. Maslyuk<sup>2</sup>, I. G. Megela<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Institute for Materials Science Problems, National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Branch, Chernivtsi, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Uzhgorod, Ukraine

\*Corresponding author: chimsp@ukrpost.ua

### EFFECT OF THE ELECTRON IRRADIATION ON ELECTRICAL PROPERTIES OF n-InSe AND THEIR ANISOTROPY

Changes of the conductivities along and across the layers as well as of the Hall coefficient are investigated in the temperature range of 80 to 400 K for n-InSe single crystals of different resistivity after their irradiation with different doses of high-energy electrons. For the high-resistive samples irradiated with a dose of 30 kGy non-monotonous variations of  $R_H$  and  $\mu_{LC}$  with temperature are explained within a 2D-3D model of electron gas was found. It is established that at higher doses the mobility along the layers and vertical conductivity essentially decrease whereas the conductivity anisotropy and energy barrier between the layers increase significantly. The obtained results are explained due to the stronger contribution of 2D electrons after irradiation of n-InSe.

*Keywords:* indium selenide, electron irradiation, 2D-3D model, Hall coefficient, conductivity anisotropy.

#### REFERENCES

- G.W. Mudd et al. Tuning the bandgap of exfoliated InSe nanosheets by quantum confinement. *Advanced Materials* 25(40) (2013) 5714.
- N. Balakrishnan et al. Room temperature electroluminescence from mechanically formed van der Waals III–VI homojunctions and heterojunctions. *Advanced Opt. Materials* 2(11) (2014) 1064.
- G.W. Mudd et al. High broad-band photoresponsivity of mechanically formed InSe-graphene van der Waals heterostructures. *Advanced Materials* 27(25) (2015) 3760.
- N. Balakrishnan et al. Engineering p-n junctions and bandgap tuning of InSe monolayers by controlled oxidation. *2D Materials* 4 (2017) 025043.
- A. Segura et al. Three-dimensional electrons and two-dimensional electric subbands in the transport properties of tin-doped n-type indium selenide: Polar and homopolar phonon scattering. *Phys. Rev. B* 43(6) (1991) 4953.
- J. Riera, A. Segura, A. Chevy. Transport properties of silicon doped n-indium selenide. *Appl. Phys. A* 54(5) (1992) 428.
- J. Martinez-Pastor, A. Segura, A. Chevy. High-temperature behaviour of impurities and dimensionality of the charge transport in unintentionally and tin-doped indium selenide. *J. Appl. Phys.* 74(5) (1993) 3231.
- J. Martinez-Pastor, A. Segura, A. Cantarero. Low temperature mobilities of 2-D electrons in indium selenide: neutral and ionized impurity scattering. *Solid State Commun.* 81(3) (1992) 287.
- I.V. Mintyanski, P.I. Savitskii, Z.D. Kovalyuk. Two-band conduction in electron-irradiated n-InSe single crystals. *Phys. Status Solidi B* 252(2) (2015) 346.



10. Z.D. Kovalyuk, I.V. Mintyanskyi, P.I. Savytskyi. Effect of electron irradiation on the anisotropy of the electrical conductivity in n-InSe. *Journal of Nano and Electronic Physics* 9(6) (2017) 06013. (Ukr)
11. Zh. Burguen, M. Lanno. *Point Defects in Semiconductors. Experimental aspects* (Moskva: Mir, 1985) 304 p. (Rus)
12. J. Martinez-Pastor et al. Shallow-donor impurities in indium selenide investigated by means of far-infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B* 46(8) (1992) 4607.
13. Ph. Schmid. Electron-phonon interaction in layered semiconductors. *Nuovo Cim. B* 21(2) (1974) 258.
14. P. Gomes da Costa et al. First-principles study of the electronic structure of  $\gamma$ -InSe and  $\beta$ -InSe. *Phys. Rev. B* 48(19) (1993) 14135.
15. Ph. Houdy et al. Two-dimensional defects in InSe. *J. Appl. Phys.* 61(12) (1987) 5267.
16. E. Kress-Rogers et al. Cyclotron resonance studies on bulk and two-dimensional conduction electrons in InSe. *Solid State Commun.* 44(3) (1982) 379.
17. F. Pomer et al. Electrical conductivity anisotropy. *Phys. Status Solidi B* 145(1) (1988) 261.
18. Z.D. Kovalyuk, I.V. Mintyanskyi. Electrical properties of InSe intercalated by anthracene molecules. *Ukr. J. Phys* 27(4) (1982) 616. (Rus)

Надійшла 29.03.2018  
Received 29.03.2018