

І. В. Мінтянський^{1,*}, П. І. Савицький¹, В. Т. Маслюк²¹ *Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Чернівецьке відділення, Чернівці, Україна*² *Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, Україна**Відповідальний автор: ilya.mintyansky@gmail.com**ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСУ ВЗДОВЖ ШАРІВ
В ОПРОМІНЕНИХ ЕЛЕКТРОНАМИ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ n -InSe**

У температурній області $80 \div 400$ К вивчено вплив різних доз електронного опромінення (10 MeV) на електричні властивості вздовж шарів низькоомних монокристалів n -InSe. Порівнюються параметри зразків з однаковою накопиченою дозою (270 кГр), але з різним послідовним опроміненням. Зменшення концентрації вільних електронів після e -опромінення пов'язане зі зниженням кількості міжвузловинних атомів індію внаслідок їх агрегації між шарами. Виявлене зниження рухливості вздовж шарів селеніду індію (InSe) зі зростанням дози розглядається як наслідок підвищення внеску двовимірних електронів. Екстремуми на залежностях $R_H(T)$ та $\mu_{\perp C}(T)$ пояснено перерозподілом електронів між 2D-станами та основною зоною провідності InSe.

Ключові слова: шаруватий кристал, моноселенід індію, електронне опромінення, коефіцієнт Холла, рухливість, 2D-електронний газ, механізми розсіювання.

1. Вступ

Одне з найважливіших завдань напівпровідникового матеріалознавства – пошук електронних матеріалів, що можуть стати альтернативою кремнію. Це, насамперед, шаруваті (ван-дер-ваальсові) 2D-речовини і графен серед них вважається одним з найбільш перспективних. Однак, попри чудові електричні параметри, він не має забороненої зони, що обмежує його застосування і спонукає до пошуку інноваційних матеріалів з подібною структурою. Проте через сильне розсіювання фононами, переважна більшість таких матеріалів має низьку рухливість носіїв заряду і теж обмежена у використанні. Завдяки високій рухливості електронів ($\sim 10^3$ см²/В·с при 293 К), що перевищує показники більшості інших двовимірних сполук і є порівнянною з нестабільним чорним фосфором, а також низці інших виняткових властивостей, шаруватий селенід індію (InSe) вважається одним із найперспективніших матеріалів цього класу – його часто називають «графеном серед напівпровідників».

Моноселенід індію характеризується вираженою структурною анізотропією – ковалентно-іонні шари взаємодіють за допомогою слабких ван-дер-ваальсових сил. На відміну від традиційних 3D-речовин з розірваними зв'язками на поверхні, він вирізняється поєднанням важливих для електроніки переваг: досконалість і велика площа поверхонь сколу та відсутність на них розірваних зв'язків, рівномірна товщина, високі

фоточутливість та прозорість, екстремальна гнучкість шарів тощо. InSe залишається бездефектним і зберігає свою функціональність навіть при зменшенні товщини до декількох атомних шарів, а слабкий міжшаровий зв'язок дає змогу легко відщеплювати від об'ємних зразків нанорозмірні пластинки, навіть моношарові, і формувати 2D-2D- та 2D-3D-гетероструктури. Досконалі поверхні сколу усувають обмеження, пов'язані з невідповідністю ґраток на інтерфейсах та різницею коефіцієнтів термічного розширення компонентів, що становить серйозну проблему для ковалентних матеріалів. Контролюючи порядок і орієнтацію пластин, можна поєднати властивості кожного шару і виготовляти пристрої з бажаними параметрами. При зменшенні числа шарів змінюється і зонна структура InSe, наслідком чого є унікальна чутливість властивостей до їх кількості та привабливі електронні та оптичні характеристики нанозразків. Сумісність кристалів з іншими підкладками також підтверджує великий потенціал для використання в новітніх приладах [1–5].

Відомо, що параметри пристроїв на основі 3D-кристалів (кремнію, германію, арсеніду галію) різко погіршуються при опроміненні високоенергетичними частинками. Тому існує потреба в матеріалах, здатних працювати при значних дозових навантаженнях, і InSe є переконливою альтернативою, бо має підвищену у $10^2 \div 10^3$ разів (порівняно з кремнієм) стійкість до β -, γ -, нейтронного та протонного опромінення і при цьому залишається високофоточутливим [6]. Також очі-

кується, що 2D-шари нанорозмірної товщини радіаційно стійкіші, ніж їхні об'ємні аналоги [7, 8].

Що стосується електронного опромінення, то вивчення його впливу на рух носіїв заряду вздовж та впоперек шарів *n*-InSe започатковане нами в роботах [9–12]. У даній статті представлено дослідження впливу різних доз електронного опромінення на електричні властивості кристалів *n*-InSe при проходженні постійного струму вздовж шарів. Уперше в рамках 2D-3D-моделі аналізуються та порівнюються параметри зразків з однаковою накопиченою дозою, але з різним послідовним опроміненням.

2. Експеримент

Зразки для досліджень виготовляли з плоскопаралельних пластин, сколених лезом бритви від об'ємного монокристалічного зливка нелегованого *n*-InSe, вирощеного методом Бріджмена з нестехіометричного розплаву $\text{In}_{1.03}\text{Se}_{0.97}$. Отримані злиски є змішаними кристалами переважно γ -політипу з деякою кількістю ε -включень. Опромінення електронами проводили на мікротроні М-30 – циклічному електронному прискорювачі зі змінною кратністю прискорення. Для забезпечення рівномірної густини потоку електронів у площині розміщення зразків використовувався формувач з танталових пластинок та сталюгого 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 електронів 10 МеВ. Вихідний зразок 1 послідовно опромінювався дозами у 30, +90 та +150 кГр і надалі позначений як 1E1, 1E2 та 1E3 відповідно, а зразок 2 – дозами у 90, +90 та +90 кГр (2E1, 2E2 та 2E3 відповідно), тобто для обох кристалів сумарна накопичена доза однакова (270 кГр). 3

урахуванням ступеня сповільнення електронів ($\sim 10 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-1}$ [13]), енергетичні втрати для зразків не перевищували 10 % і вважалося, що генерація радіаційних дефектів рівномірна по всьому об'єму.

Вимірювання температурних залежностей електропровідності вздовж шарів $\sigma_{\perp c}$ та коефіцієнта Холла R_H здійснювали у діапазоні 80 ÷ 400 К при постійних струмі та магнітному полі ($B = 0,75 \text{ Т}$) для кристалів у формі прямокутного паралелепіпеда з типовими розмірами $10 \times 2,5 \times 0,8 \text{ мм}^3$. Індієві контакти напаявали у класичній шести-зондовій конфігурації. Усі вимірювання до та після опромінення виконували на тих же зразках без перепаявання контактів.

3. Одержані результати

Температурні зміни коефіцієнта Холла R_H , електропровідності $\sigma_{\perp c}$ та холлівської рухливості електронів $\mu_{\perp c}$ вздовж шарів для обох вихідних зразків InSe та послідовно *e*-опромінених (E1 – E3) представлено на рис. 1–3, а їхні значення при 300 та 80 К – у таблиці. Електричні параметри вихідних кристалів були майже однакові. Для них від 80 до 293 К R_H , а, отже, і концентрація вільних електронів n , змінюються незначно, тобто у провідності беруть участь носії, переважно активовані в *s*-зону ще до досягнення температури рідкого азоту. Тільки при $T > 300 \text{ К}$ концентрація істотно зростає через вплив більш глибоких центрів. Рухливість електронів при 80 К дещо перевищує $7000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ і монотонно знижується зі зростанням температури. Така поведінка $\mu_{\perp c}$ і концентрації визначають металічний характер зміни $\sigma_{\perp c}$ при $T < 300 \text{ К}$ та зростання провідності у високотемпературній області.

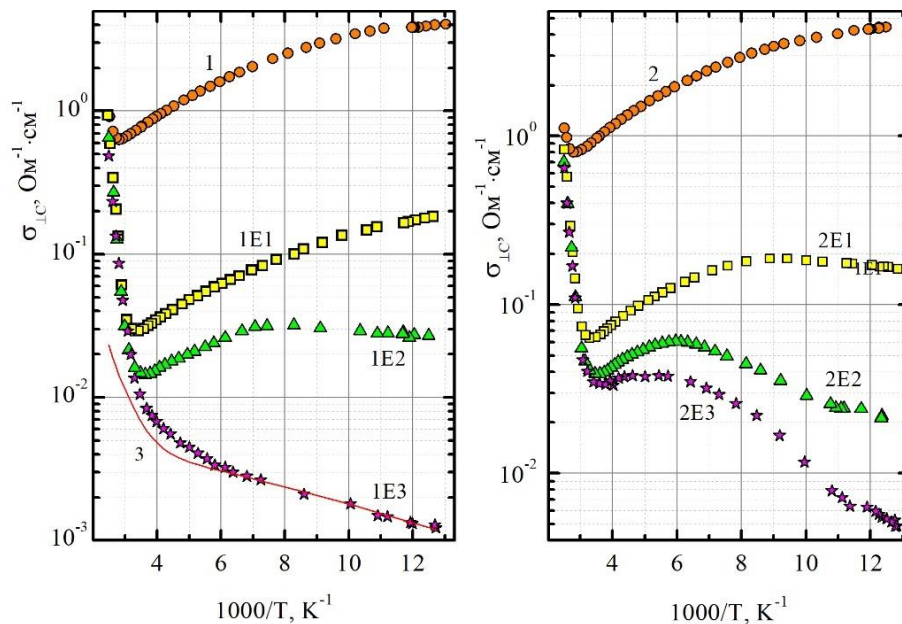


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності вздовж шарів для вихідних (1, 2) та опромінених електронами (1E1 ÷ 1E3 і 2E1 ÷ 2E3) зразків InSe. 3 – розрахована провідність. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

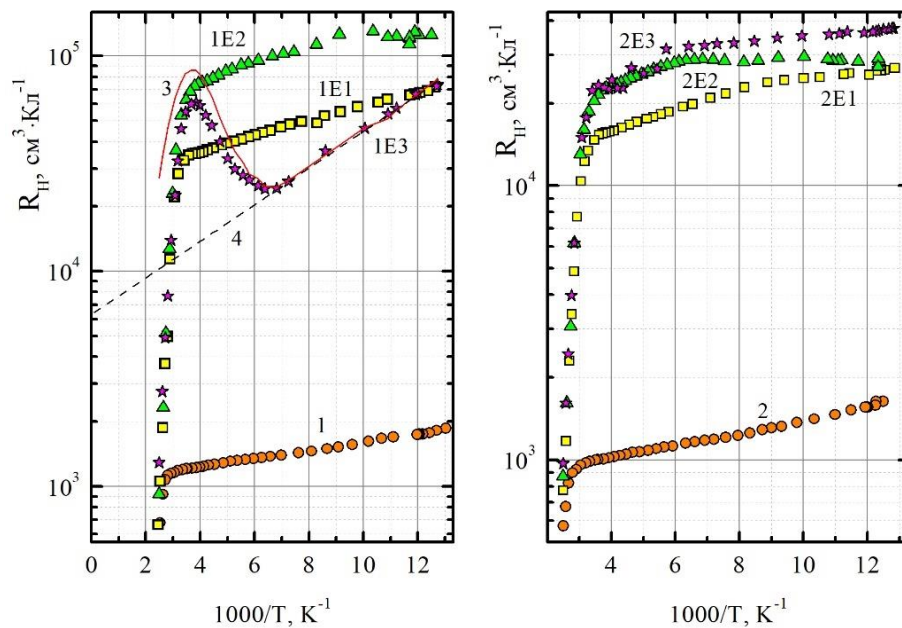


Рис. 2. Температурні залежності R_H для вихідних (1, 2) та опромінених електронами (1E1 ÷ 1E3 і 2E1 ÷ 2E3) зразків InSe. 3 – розрахований коефіцієнт Холла, 4 – екстраполяція залежності R_H до $T \rightarrow \infty$. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

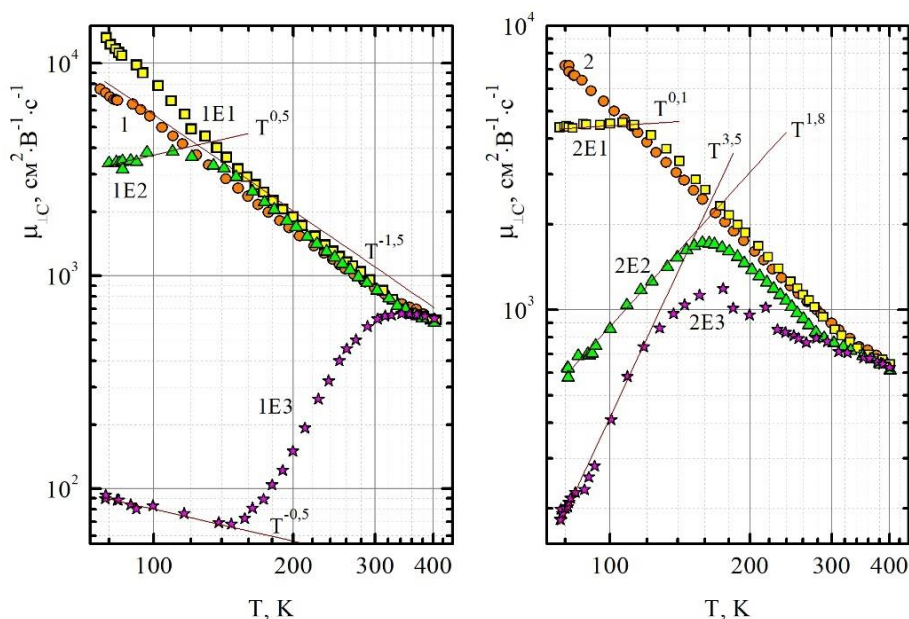


Рис. 3. Температурні залежності рухливості електронів для вихідних (1, 2) та опромінених електронами (1E1 ÷ 1E3 і 2E1 ÷ 2E3) зразків InSe. Символи – експеримент, лінії – модельні криві. (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Електричні параметри вздовж шарів n -InSe до та після електронного опромінення

Зразок	Доза, кГр	Сумарна доза, кГр	$\sigma_{\perp C}, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		n, cm^{-3}		$\mu_{\perp C}, \text{cm}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	
			80 K	300 K	80 K	300 K	80 K	300 K
1	–	–	3,94	$7,32 \cdot 10^{-1}$	$3,49 \cdot 10^{15}$	$5,22 \cdot 10^{15}$	7045	875
1E1	30	30	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$8,90 \cdot 10^{13}$	$2,01 \cdot 10^{14}$	12670	915
1E2	+90	120	$2,70 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$4,97 \cdot 10^{13}$	$1,14 \cdot 10^{14}$	3390	870
1E3	+150	270	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$8,98 \cdot 10^{13}$	$1,31 \cdot 10^{14}$	90	615
2	–	–	4,42	$9,09 \cdot 10^{-1}$	$3,82 \cdot 10^{15}$	$6,32 \cdot 10^{15}$	7230	897
2E1	90	90	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$6,37 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{14}$	$4,53 \cdot 10^{14}$	4410	877
2E2	+90	180	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{14}$	$3,28 \cdot 10^{14}$	626	772
2E3	+90	270	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{14}$	$3,06 \cdot 10^{14}$	200	752

Для опромінених кристалів концентрація, як і провідність, значно знижується. Хоча для вихідних та опромінених зразків коефіцієнти Холла у низькотемпературній області істотно відмінні, при високих температурах їхня зміна та абсолютні значення близькі. Що стосується рухливості носіїв, то при найнижчій дозі опромінення (30 кГр, зразок 1Е1) її величина при 80 К неочікувано істотно зросла. Для всіх інших зразків значення $\mu_{\perp C}$ при 80 К послідовно зменшуються з кожним наступним опроміненням і для 1Е3 та 2Е3 становлять 90 та 200 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ відповідно, що нижче за значення для вихідних зразків приблизно у 80 і 35 разів. При найвищих температурах рухливості для всіх кристалів майже однакові.

Важливим результатом для опроміненого кристалу 1Е3 є немонотонні температурні залежності коефіцієнта Холла та рухливості електронів. $R_H(T)$ починає зростати після 160 К, сягає максимуму при близько 260 К потім знижується, як і для всіх зразків. На залежності $\mu_{\perp C}(T)$ чітко виділяються три ділянки: в низькотемпературній області рухливість зменшується з температурою по закону $\mu_{\perp C}(T) \approx \mu_0 T^{-0.5}$, потім спостерігається її відносно різке зростання, а при високих температурах вона знову знижується. Після опромінення характер температурної залежності $\sigma_{\perp C}(T)$ поступово переходить від металічного типу до напівпровідникового.

4. Аналіз результатів

Усі зразки InSe мали *n*-тип провідності. При низьких температурах для вихідних кристалів R_H слабо знижується зі збільшенням температури (приблизно в 2 рази в діапазоні 80 ÷ 300 К) і визначається мілким донором (18,5 меВ), переважно іонізованим уже при 80 К. Загальноприйнято, що цей центр зумовлений міжвузловинними атомами індію In_i [14]. Електронно-мікроскопічними методами зафіксовано навіть макроскопічні кластери індію. Що стосується мікроскопічних включень індію, то, ймовірно, вони наявні в усіх зразках, зважаючи на те, що монокристали були вирошені з розплаву, збагаченого цим металом [15]. Ми вважаємо, що високоенергетичне електронне опромінення стимулює агрегацію значної частини міжшарового індію. Як наслідок, значно падає концентрація міжвузловинних атомів металу а, отже, й густина вільних електронів.

4.1. Холлівська рухливість

Внесок окремих механізмів розсіювання в сумарну рухливість знаходився за правилом Матіссена. Температурні залежності фононної

вітки аналізувалися на основі прийнятої для шаруватих кристалів тривимірної моделі при короткодійчій взаємодії електронів з гомополярними оптичними фононами, поляризованими вздовж кристалографічної осі *C* [16]. У цьому випадку дрейфова рухливість записується як

$$\mu_{ph} = \frac{4e}{3\sqrt{\pi}m^*} \int_0^\infty \tau(U) U^{3/2} \exp(-U) dU, \quad (1)$$

де $U = \varepsilon/kT$, ε - енергія носіїв, k - стала Больцмана, τ - час релаксації, а $m^* = (m_{\perp C}^2 m_{\parallel C})^{1/3}$ - ефективна маса електронів, яка для InSe дорівнює 0,112 m_0 . Як і в інших роботах по InSe, обрахунки проводилися для низькоенергетичної фононної моди A_{1g}' ($\hbar\omega = 14,3$ меВ), яка деформує тільки зв'язок In-In. Для сталої електрон-фононного зв'язку прийнято значення $g^2 = 0,064$, яке добре відтворює високотемпературну рухливість $\mu_{\perp C}$ для досконалих кристалів.

Взаємодія електронів із зарядженими домішками оцінювалася по формулі Брукса - Херрінга. Але врахування лише двох механізмів $\mu^{-1} = \mu_{ph}^{-1} + \mu_{BH}^{-1}$ не відтворює залежності $\mu_{\perp C}(T)$ для вихідних кристалів. Якщо для зразка 1 визначити концентрацію іонів N_i зі збігу вимірюної та теоретичної рухливостей при 80 К, то розрахована крива 6 (рис. 4) значно перевищує експериментальні дані при інших температурах. І навпаки, коли підгонку здійснити при високих температурах, величина рухливості при азотних дуже низька. Якщо ж замість іонного розсіювання врахувати взаємодію електронів з нейтральними домішками, то розрахована рухливість (крива 8) добре збігається з вимірюною. Визначена зі співвідношення Ергінсоа концентрація нейтральних домішок становить $N \approx 1,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Аналогічна картина спостерігається для опроміненого зразка 1Е1: для моделювання підвищеної рухливості не потрібно враховувати іонне розсіювання, а експериментальні результати добре описуються лише комбінацією фононної складової та взаємодії з нейтральними домішками (крива 9), концентрація яких ($N \approx 3,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) значно менша, ніж у вихідному InSe. Для зразка 1Е2, додатково опроміненого дозою 90 кГр, низькотемпературна зміна рухливості гірше підганяється комбінацією «фонони - іони», але добре відтворюється залежністю $\mu \sim T^{0.5}$.

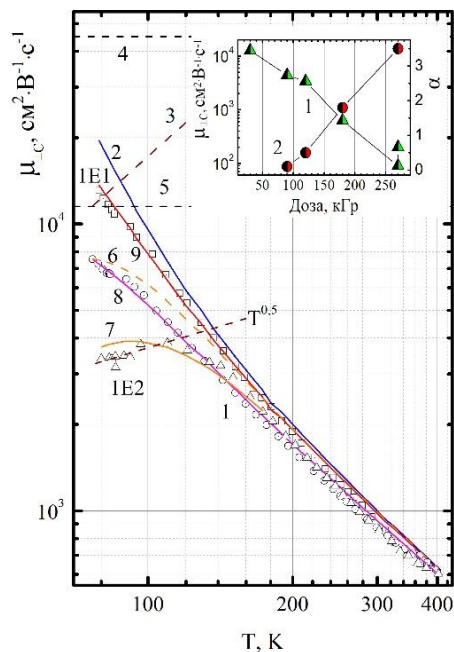


Рис. 4. Парціальні внески різних механізмів розсіювання для вихідного (1) та опромінених (1E1 і 1E2) зразків. Символи – експеримент, лінії – розрахунок: 2 – μ_{ph} , 3 – μ_{vN} , 4 і 5 – μ_N , 6 і 7 – μ_{ph+vN} , 8 і 9 – μ_{ph+N} . Вставка – дозова залежність рухливості при 80 K (1) та показника ступеня α (2). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Зміна рухливості e -опроміненого InSe при $T < 160$ K за законом $\mu_{sc}(T) \approx \mu_0 T^{-0.5}$ (зразок 1E3) проаналізована нами у [8] і пов'язана з областями просторового заряду (ОПЗ) навколо агрегатів заряджених домішок. Коли радіус ОПЗ менший довжини вільного пробігу електрона, вони діють як розсіюючі центри. Очікувано, що після електронного опромінення змінюється як густина таких включень $N_{ОПЗ}$, так і їхні характеристики (кількість частинок, розмір і загальний заряд). Допускаючи, що вільні носії не можуть проникати в такі області з ефективним перерізом S , розсіювання ними можна описати виразом Вайсберга [17]:

$$\mu_{sc} = \frac{e}{(2m^*kT)^{1/2}} \frac{1}{N_{ОПЗ}S}. \quad (2)$$

Оскільки в опроміненому InSe концентрація вільних електронів значно менша густини донорів та компенсуючих акцепторів [8], то останні роблять значний внесок в екранування неоднорідностей, ефективний переріз S майже не залежить від температури і, згідно з рівнянням (2), рухливість змінюється з температурою переважно через множник $T^{-0.5}$. Якщо допустити, що переріз захоплення пропорційний квадрату радіуса екранування Дебая, то при 80 K для концентрації ОПЗ у зразку 1E3 отримуємо значення $N_{ОПЗ} = 6,05 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Що стосується вихідного зразка 2, то, як і для зразка 1, його холлівська рухливість вздовж шарів добре моделюється врахуванням взаємодії електронів лише з оптичними фононами та нейтральними домішками, причому концентрація останніх для зразків однакова. Подальше послідовне опромінення дозою 90 кГр призводить до значного зниження μ_{sc} та збільшення показника ступеня залежності $\mu \sim T^\alpha$ у низькотемпературній області (див. вставку на рис. 4). Для зразків 2E2 та 2E3 величина показника ступеня α становить 1,8 та 3,5, що не відповідає жодному з відомих механізмів розсіювання.

4.2. Двонісний провідність

Немонотонна температурна зміна коефіцієнта Холла для зразка 1E3 (сумарна доза 270 кГр) типова для провідності за участю двох сортів носіїв. Можливі причини виразного екстремуму для $R_H(T)$ -залежності опроміненого InSe, що проаналізовані в [8], дали змогу відкинути такі пояснення, як складна s -зона InSe, шарувата просторова неоднорідність зразків, відокремлена домішкова зона, і пов'язати немотонність $R_H(T)$ та $\mu(T)$ з наявністю двовимірних та тривимірних електронів з істотно відмінними рухливостями.

Відомо, що InSe проявляє політипізм, який разом зі слабким міжшаровим зв'язком зумовлює наявність дефектів упаковки – характерних планарних дефектів між різними політипами InSe, на яких можуть адсорбуватися домішки. Структуру електричних 2D-підзон детально проаналізовано авторами [18] у рамках моделі, що передбачає просторове розділення 2D-електронів та іонізованих донорів. Було прийнято, що кристали γ -InSe містять тонкі (~ 100 Å) області ε -політипу, а дефекти упаковки на інтерфейсах γ - ε діють як потенціальні бар'єри для руху носіїв заряду впоперек шарів. Через ефекти розмірного квантування, рівні електронів у ε -шарі зміщуються вверх і мілкі донорні рівні в ньому стають вищими за рівень дна s -зони. Як результат, електрони з цих мілких донорів переходять у зону провідності сусідньої γ -області, залишаючи нескомпенсований позитивний заряд і породжуючи притягуюче електричне поле на межі поділу. Завдяки спільному впливу бар'єрів дефектів упаковки та електричного поля іонізованих домішок електрони локалізуються в 2D-підзоні поблизу інтерфейсу. У таких енергетичних підзонах носії заряду проявляють властивості виродженого двовимірного електронного газу: вони можуть вільно рухатися вздовж шарів, проте їхній рух у напрямку, перпендикулярному до шарів, обмежений. Така модель з відносно широкою ε -областю цілком резонна,

оскільки важко допустити, що в окремому досить вузькому ($\sim 3,5 \text{ \AA}$) міжшаровому просторі, збагаченому домішками металічного індію, формується планарний дефект, що охоплює всю площу зразка.

Отримані температурні залежності коефіцієнта Холла та рухливості для зразка 1ЕЗ можна інтерпретувати моделлю, що враховує внесок 3D-та 2D-електронів до руху носіїв заряду вздовж шарів. При низьких температурах провідність кристалів практично визначають 2D-носії. При зростанні температури вони термічно активуються в основний об'єм n -InSe і розмірність електронного транспорту змінюється. У двозонній моделі електропровідність, коефіцієнт Холла та холлівська рухливість електронів виражаються формулами:

$$\sigma = e(n_3\mu_3 + n_2\mu_2), \quad (3)$$

$$R_H = \frac{r_3 n_3 \mu_3^2 + r_2 n_2 \mu_2^2}{e(n_3\mu_3 + n_2\mu_2)^2}, \quad (4)$$

$$\mu_H = \frac{r_3 n_3 \mu_3^2 + r_2 n_2 \mu_2^2}{n_3\mu_3 + n_2\mu_2}. \quad (5)$$

Тут $r_3 = \mu_{3H} / \mu_3$, n_3 , μ_3 , μ_{3H} та $r_2 = \mu_{2H} / \mu_2$, n_2 , μ_2 , μ_{2H} – холл-фактори, концентрації, дрейфові та холлівські рухливості електронів в основній c -зоні та 2D-підзоні відповідно. Допускаючи, що $r_3 = r_2 = 1$ та вважаючи незмінною загальну концентрацію електронів ($n_3 + n_2 = \text{const}$), R_H має максимум при рівних провідностях по обох зонах ($\sigma_3 = \sigma_2$). У нашому випадку, як і в [19], вважалося, що $N_D - N_A = n_{\text{нас}}$. Подібно до [20], значення повної густини електронів на донорах $n_{\text{нас}}$, що відповідає виснаженню домішкових станів, визначалося екстраполяцією залежності $R_H(1/T)$ до $T \rightarrow \infty$ (див. рис. 2) і становило приблизно $9,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Максимум на залежностях $R_H(T)$ спостерігався для багатьох сполук і найчастіше пов'язувався з домішковою зоною [21–26]. Знаючи значення коефіцієнта Холла в максимумі і при домішковому виснаженні, визначалася концентрація носіїв в основній і домішковій зонах. При цьому не враховувалася температурна зміна рухливості в домішковій зоні, яка, до того ж, часто була невідомою, і відношення рухливостей у зонах вважалося незмінним з температурою, що означає однаковий механізм розсіювання. Як і можна було очікувати, таке моделювання нерідко виявляло значну розбіжність між експериментом і розрахованими даними.

Виявлені тут залежності $\mu_{\perp c}(T)$ (див. рис. 3) можна розділити на чітко окреслені частини: два діапазони, що відповідають окремо руху носіїв у 2D та основній зоні провідності, і виразну перехідну область змішаної провідності. Це дало змогу провести суттєво відмінну і точнішу підгонку, в якій залежності $n_2(T)$ і $n_3(T)$ визначаються з температурної зміни рухливості, а не коефіцієнта Холла. Якщо прийняти, що $n_3 + n_2 = n$, то за умови рівності холл-факторів одиниці з рівняння (5) можна обчислити концентрацію електронів у c -зоні:

$$n_3 = \frac{n\mu_2(\mu_H - \mu_2)}{\mu_3^2 - \mu_2^2 - \mu_3\mu_H + \mu_2\mu_H}. \quad (6)$$

Зауважимо, що в цій формулі загальна концентрація носіїв у зонах $n = 1/eR_{3a}$ не є постійною, а дещо залежить від T через зміну коефіцієнта Холла, яка апроксимувалася прямою лінією у координатах рис. 2. Оскільки при азотних температурах внесок 2D-електронів у загальну провідність вважався визначальним, то зміна їхньої рухливості відповідає низькотемпературній експериментальній, тобто $\mu_2(T) = \mu_{02}T^{-0,5}$. Рухливість у c -зоні описувалася залежністю $\mu_3(T) = \mu_{03}T^{-1,5}$, яка добре відтворює характерну поведінку поздовжньої компоненти для кристалів InSe у діапазоні середніх і високих температур. При цьому рухливість при 300 К вибиралася такою ж, як і для найбільш якісних зразків ($1050 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$).

Отримані залежності $n_3(T)$ та $n_2(T)$ наведено на рис. 5, а розраховані температурні залежності коефіцієнта Холла та електропровідності для зразка 1ЕЗ – на рис. 1 і 2. Оскільки концентрація електронів у c -зоні визначалася з рівняння (6), очевидно, що відповідна рухливість, обчислена згідно з (5), точно відповідає виміряній. За винятком найвищих температур, зміни R_H та σ добре апроксимуються теоретичними кривими. Менші розраховані значення електропровідності та більший коефіцієнт Холла при високих температурах пов'язані із впливом додатково активованих носіїв.

Концентраційна крива $n_3(T)$ далі аналізувалася в стандартній моделі «один донор – один акцептор». Для невиродженого електронного газу справедливий вираз [27]:

$$\frac{n(n + N_A)}{(N_D - N_A - n)N_C} = \frac{1}{g} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} e^{-E_D/kT}. \quad (7)$$

Тут $N_C = 2(2\pi m_n^* kT / h^2)^{3/2}$ – густина станів у зоні провідності, E_D – енергія іонізації донорів (у

2D-3D-моделі – енергія активації 3D-провідності), N_D та N_A – концентрації донорів та акцепторів, g – фактор спінового виродження донорного рівня. Залежність логарифму лівої частини цього рівняння від $1/kT$ є прямою лінією тільки для пра-

вильних значень E_D , N_D та N_A . Підгонка, виконана методом найменших квадратів, дала змогу визначити величини цих параметрів: $E_D = 0,168$ еВ, $N_D = 2,92 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ та $N_A = 2,82 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$.

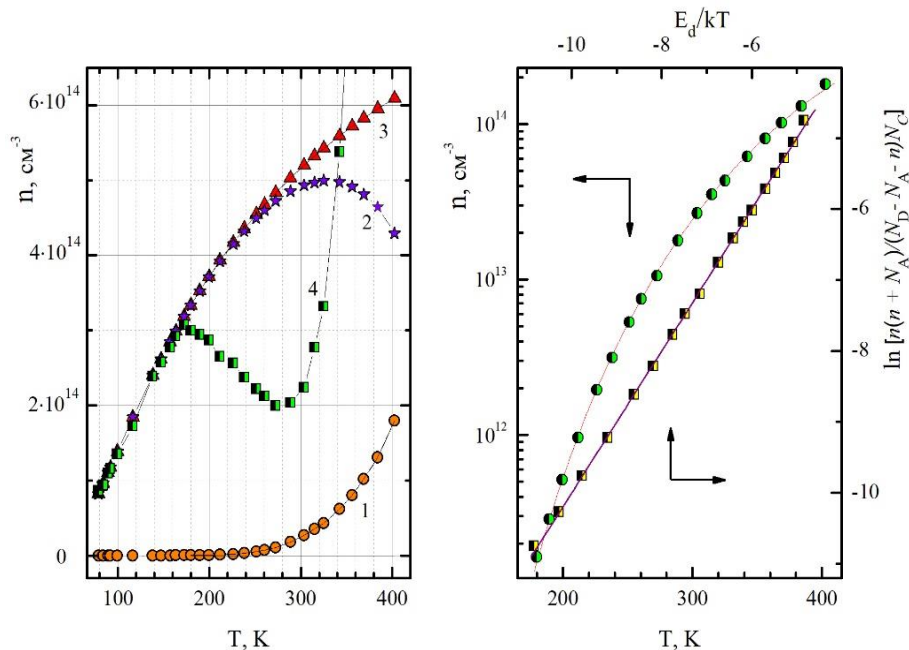


Рис. 5. Температурні залежності n_3 (1), n_2 (2), $n = 1/eR_{3ag}$ (3), $n = 1/eR_H$ (4) (ліворуч), концентрації 3D-електронів та логарифму лівої частини рівняння (7) (символи – n_3 з рівняння (6), лінії – з рівняння (8)) (праворуч). (Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Порівняно з іншими високоенергетичними частинками (протонами, нейтронами або α -частинками), електронне опромінення відносно слабо пошкоджує кристалічну ґратку. Високоенергетичні електрони можуть вибивати атоми з вузлів, утворюючи велику кількість найпростіших точкових дефектів донорного чи акцепторного типу (вакансії індію чи селену, міжвузельні атоми в шарі чи між шарами тощо). Рухаючись по кристалу і взаємодіючи між собою або з іншими дефектами, вони також можуть утворювати в

забороненій зоні більш складні центри донорного чи акцепторного типу. Це сприяє тому, що опромінений кристал 1ЕЗ є сильнокомпенсованим напівпровідником з $N_A/N_D = 0,966$. Отримане значення E_D дещо перевищує знайдені у [8] ($93 \div 139$ меВ), що очікувано з огляду на очевидно вищу дозу опромінення (270 кГр проти 30).

Визначена з формули (6) концентрація 3D-електронів практично збігається з розрахованою за формулою

$$n = \frac{2(N_D - N_A)}{\left[1 + \frac{gN_A}{N_C} e^{E_D/kT} \right] + \left\{ \left[1 + \frac{gN_A}{N_C} e^{E_D/kT} \right]^2 + \frac{4g(N_D - N_A)}{N_C} e^{E_D/kT} \right\}^{1/2}}. \quad (8)$$

Якщо у правій частині рівняння (7) залишити тільки експоненційну частину і побудувати графік у відповідних координатах, то він буде прямою лінією з нахилом у 45° . Виявлений хороший збіг відповідних кривих на рис. 5 підтверджує надійність проведеної підгонки.

Ефективна густина 2D-електронів записується як $n_2 = n_S/d = n_{nac} = N_D - N_A \approx 9,9 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$. Якщо планарну густину електронів n_S у спеціально нелегованому InSe вважати такою, що дорівнює $\sim 2 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$ [28, 29], то для зразка 1ЕЗ середня

відстань d між площинами локалізації 2D-носіїв уперек шарів виявляється близькою до 2,0 мкм.

5. Висновки

Підсумовуючи проведені дослідження, можна вважати, що низькоомні кристали InSe, опромінені високоенергетичними (10 МеВ) електронами до однакової накопиченої дози (270 кГр), не виявляють суттєво відмінних змін електричних параметрів залежно від послідовності її акумулювання. При цьому можна відзначити:

- Найбільш помітна зміна концентрації електронів в області низьких температур (зменшення більш як порядок) відбувається після першого опромінення кристалів незалежно від дози (30 чи 90 кГр). Подальший e -вплив тільки незначно зменшує значення n і для обох зразків при максимальній дозі (270 кГр) концентрація носіїв при 80 К відрізняється менше, ніж удвічі. Зниження концентрації пов'язане з агрегацією значної частини міжвузловинного індію у міжшарових просторах після e -опромінення.

- Для зразка, опроміненого найнижчою дозою (30 кГр), встановлено зростання низькотемпературної рухливості, зумовлене зменшенням концентрації нейтральних розсіюючих центрів майже у 4 рази. Подальше зростання накопиченої дози зумовило падіння величини $\mu_{\perp C}$ аж до значень близько 90 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ при 80 К.

- Характерні екстремуми на температурних залежностях коефіцієнта Холла та електронної рухливості при максимальній накопиченій дозі пояснені на основі 2D-3D-моделі, в якій вважається, що при низьких температурах домінують 2D-електрони зі зниженою рухливістю, а немонотонні зміни R_H та $\mu_{\perp C}$ у проміжній області пов'язані з їхньою активацією в зону провідності з більшою рухливістю, тобто перерозподілом носіїв між зоною провідності і станами 2D-електронного газу. З аналізу температурної зміни n_3 в

моделі «один донор - один акцептор», визначено енергію активації 3D-провідності, що становить 168 меВ.

- Хоча 2D-підзона у зразку 2 прямо не виявлена, але його холлівська рухливість послідовно зменшується, а показник ступеня залежності $\mu \sim T^\alpha$ зростає з накопиченою дозою. Вірогідно, що низькі значення $\mu_{\perp C}$ при 80 К (для зразка 2ЕЗ – тільки у ~ 2 рази вищі, ніж для 1ЕЗ з 2D-підзоною) і високі значення α теж, як і для зразка 1, можна трактувати як зростання внеску двовимірних електронів у провідність після опромінення.

- Поява додаткових домішок у ковалентно-іонних шарах Se-In-In-Se неминуче призводить до їхньої міграції в широкі вакантні міжшарові проміжки. Під впливом опромінення мілкі донори переважно акумулюються на протяжних площинних дефектах упаковки, формуючи 2D-підзони і змінюючи міжшарові бар'єри. Можна очікувати, що анізотропія $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ в n -InSe, яка має дефектну природу, для зразків з великою кількістю 2D-електронів сягатиме високих значень. Перші експерименти показали, що для досліджуваних кристалів $\sigma_{\perp C}/\sigma_{\parallel C}$ істотно зростає за величиною та експоненційно змінюється з температурою після опромінення, що в основному зумовлено особливостями поперечної компоненти $\sigma_{\parallel C}$. Однак це вимагає окремого більш детального дослідження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Zh. Yang, J. Hao. Recent progress in 2D layered III-VI semiconductors and their heterostructures for optoelectronic device applications. *Adv. Mater. Technol.* **4** (2019) 1900108.
2. X. Zhou et al. 2D layered material-based van der Waals heterostructures for optoelectronics. *Adv. Funct. Mater.* **28** (2018) 1706587.
3. H. Cai et al. Synthesis and emerging properties of 2D layered III-VI metal chalcogenides. *Appl. Phys. Rev.* **6** (2019) 041312.
4. N. Ubrig et al. Design of van der Waals interfaces for broad-spectrum optoelectronics. *Nat. Mater.* **19** (2020) 299.
5. M. Dai et al. Properties, synthesis and device applications of 2D layered InSe. *Adv. Mater. Technol.* **7** (2022) 2200321.
6. O.M. Sydor. Spectral and photoelectric characteristics of the gamma irradiated intrinsic oxide-InSe heterostructures obtained under different conditions. *Radiat. Phys. Chem.* **126** (2016) 90.
7. A.V. Krashenninnikov. Are two-dimensional materials radiation tolerant? *Nanoscale Horiz.* **5** (2020) 1447.
8. T. Vogl et al. Radiation tolerance of two-dimensional material-based devices for space applications. *Nat. Commun.* **10** (2019) 1202.
9. I.V. Mintyanskii, P.I. Savitskii, Z.D. Kovalyuk. Two-band conduction in electron-irradiated n-InSe single crystals. *Phys. Status Solidi B* **252** (2015) 346.
10. З.Д. Ковалюк, І.В. Мінтянський, П.І. Савицький. Вплив електронного опромінення на анізотропію електропровідності в n-InSe. *Ж. нано-електрон. фіз.* **9** (2017) 06013. / Z.D. Kovalyuk, I.V. Mintyanskii, P.I. Savitskii. Effect of Electron Irradiation on Conductivity Anisotropy in n-InSe. *J. Nano-Electron. Phys.* **9** (2017) 06013. (Ukr)
11. І.В. Мінтянський та ін. Вплив електронного опромінення на електричні властивості n-InSe та їхню анізотропію. *Ядерна фізика та енергетика* **19** (2018) 136. / I.V. Mintyanskii et al. Effect of the electron irradiation on electrical properties of n-InSe and their anisotropy. *Nucl. Phys. At. Energy* **19** (2018) 136. (Ukr)
12. I.V. Mintyanskii, P.I. Savitskii, Z.D. Kovalyuk. Two-dimensionalization of electron gas in n-InSe crystals induced by electron irradiation. *Acta Phys. Pol. A* **137** (2020) 1031.
13. Ж. Бургун, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты* (Москва: Мир, 1985) 304 с. / J. Bourgoin, M. Lannoo. *Point Defects in Semiconductors. Experimental Aspects* (Berlin/Heidelberg, Springer-Verlag, 1983) 295 p.

14. J. Martinez-Pastor et al. Shallow-donor impurities in indium selenide investigated by means of far-infrared spectroscopy. *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4607.
15. A. Chevy. Segregation of dopants in melt-grown indium selenide crystals. *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 978.
16. Ph. Schmid. Electron-lattice interaction in layered semiconductors. *Nuovo Cim. B* 21 (1974) 258.
17. L.R. Weisberg. Anomalous mobility effects in some semiconductors and insulators. *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 1817.
18. 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 (1991) 4953.
19. L. Laiho et al. Shallow donor states of Ag impurity in ZnSe single crystals. *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 654.
20. E. Arushanov, Ch. Kloc, E. Bucher. Impurity band in p-type β -FeSi₂. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 2653.
21. D.D. Nedeoglo. Formation and properties of the impurity band in n-ZnSe. *Phys. Status Solidi B* 80 (1977) 369.
22. О. В. Емельяненко и др. Формирование и свойства зоны примесей в n-GaAs. *Физика твердого тела* 7 (1965) 1063. / O.V. Emelianenko et al. Formation and properties of impurity band in n-GaAs. *Fizika Tverdogo Tela (Sov. Phys. Solid State)* 7 (1965) 1063. (Rus)
23. J.H. Schön et al. Transport properties of n-type CuGaSe₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000) 417.
24. E. Arushanov et al. Impurity band in p-type CuInSe₂. *Phys. Status Solidi A* 176 (1999) 1009.
25. E. Arushanov et al. Transport properties of n-ZrNiSn single crystals. *Phys. Status Solidi A* 177 (2000) 511.
26. Y. Kajikawa, K. Okamura. Impurity-band conduction in polycrystalline films of GaSb and GaSbAs grown by molecular-beam deposition. *Phys. Status Solidi C* 9 (2012) 274.
27. Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (Москва: Мир, 1964) 392 с. / J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistics* (New York, Pergamon Press, 1962) 381 p.
28. J. Martinez-Pastor, A. Segura, A. Chevy. High-temperature behavior of impurities and dimensionality of the charge transport in unintentionally and tin-doped indium selenide. *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 3231.
29. G.L. Belenkii, E.A. Vyrodov, V.N. Zverev. Quantum transport studies of electron accumulation layers in InSe bulk crystals. *Nuovo Cim. D* 11 (1989) 1571.

I. V. Mintyanskii^{1,*}, P. I. Savitskii¹, V. T. Maslyuk²

¹ *Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Branch, Chernivtsi, Ukraine*

² *Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Uzhhorod, Ukraine*

*Corresponding author: ilya.mintyansky@gmail.com

PROPERTIES OF ELECTRON TRANSPORT ALONG THE LAYERS IN ELECTRON IRRADIATED LAYERED n-InSe CRYSTALS

The effect of various doses of electron irradiation (10 MeV) on electrical properties along the layers of low-resistivity n-InSe single crystals are investigated in the range of 80 to 400 K. The parameters of the samples with the same accumulated dose (270 kGy), but at different series irradiation, are compared. The decrease of free electron density after e-influence is caused by a decreased amount of interstitial indium atoms because of their aggregation between the layers. The established decrease of mobility along the InSe layers with increasing radiation dose is considered to be due to the increased contribution of two-dimensional electrons. The extrema of $R_H(T)$ and $\mu_{\perp C}(T)$ dependencies are explained as a result of a redistribution of electrons between the 2D states and the main conduction band of InSe.

Keywords: layered crystal, indium monoselenide, electron irradiation, Hall coefficient, mobility, 2D electron gas, scattering mechanisms.

Надійшла / Received 24.04.2025