

## ВПЛИВ ВОДНЮ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ПАРАМЕТРИ $n$ -InSe

В. М. Камінський<sup>1</sup>, З. Д. Ковалюк<sup>1</sup> , М. В. Товарницький<sup>1</sup>, В. І. Іванов<sup>1</sup> , М. В. Заполовський<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,

Чернівецьке відділення,

вул. І. Вільде, 5, м. Чернівці, 58001, Україна,

e-mail: [chitpr@ukrpost.ua](mailto:chitpr@ukrpost.ua)

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,

вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58012, Україна,

e-mail: [simteam@ukr.net](mailto:simteam@ukr.net)

(Отримано 23 січня 2020 р.; в остаточному вигляді — 06 липня 2020 р.; прийнято до друку — 14 липня 2020 р.; опубліковано онлайн — 03 вересня 2020 р.)

Наведено результати досліджень електричних властивостей гідрогенізованих із газової фази шаруватих кристалів InSe. Запропоновано теоретичні моделі для опису температурних залежностей рухливості та концентрації електронів досліджуваних кристалів.

**Ключові слова:** селенід індію, гідрогенізація, електропровідність, рухливість, концентрація електронів.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.24.3704>

### I. ВСТУП

Упровадження водню з високою дифузійною рухливістю в шаруваті напівпровідники InSe (GaSe) дозволяє утворювати нестехіометричні водневі фази типу  $H_x$ InSe ( $x$  — кількість атомів водню на одну формульну одиницю кристала InSe). Крім того, шаруваті матеріали, що можуть ефективно акумулювати водень, привабливі з погляду водневої енергетики [1, 2]. Для дослідження гідрогенізованих кристалів моноселеніду індію важливо знати, в якому зарядовому стані перебуває атом водню в кристалі, як взаємодіє з власними точковими дефектами InSe, як розподіляються атоми водню: статистично чи утворюють кластери. Указані дослідження актуальні для сучасної наноелектроніки, оскільки InSe має високу рухливість носіїв заряду та фоточувливість у ближній інфрачервоній ділянці спектра [3].

Шаруватий характер кристалічної структури InSe, а також наявність двовимірних дефектів (дефекти упаковки, границі двійників) визначає анізотропію фізичних властивостей кристала, зокрема електричних. Так, у ділянці температур  $80 \div 300$  К анізотропія електропровідності зумовлена наявністю указаних дефектів [4]. За нижчих температур електронний газ в InSe має двовимірний характер. У ділянці  $T < 50$  К виникають хвилі зарядової густини [5], що властиві двовимірним структурам перехідних металів  $TiSe_2$ .

У попередніх працях [6, 7] вивчено впровадження водню з газової фази в шаруваті кристали InSe, GaSe, проведено експериментальні дослідження електричних й оптичних властивостей. Упровадження водню вивчено об'ємно манометричним методом на установці типу Сіверса, визначені значення  $x$  становили від 0 до 2.22 для GaSe.

У цій статті наведено результати досліджень температурних залежностей електропровідності, рухливості та концентрації носіїв заряду гідрогенізованого, нелегованого та відпаленого кристалів InSe. Розгля-

нуто модель домішкової провідності, визначено основні механізми розсіювання носіїв заряду.

### II. ПРОВЕДЕНІ ДОСЛІДЖЕННЯ І ОБГОВОРЕННЯ

Технологія вирощування гідрогенізованих кристалів InSe та методика експерименту детально описані в праці [6]. Температурні залежності електропровідності уздовж шарів ( $\sigma_{\perp c}$ ), холлівської рухливості ( $\mu_{\perp c}$ ) та концентрації вільних носіїв заряду ( $n$ ) досліджуваних зразків показані на рис. 1–3. Для роздільного визначення впливу гідрування і звичайного відпалу проводили аналіз параметрів термооброблених у вакуумі за аналогічних умов кристалів ( $T = 673$  К, час відпалу — 84 год). Відомо, що відпал InSe за таких температур повинен приводити до збільшення концентрації вільних електронів [8]. Проте в нашій роботі йдеться про довготривалий відпал. Напевно, у цьому разі, кристал починає дещо деградувати, нівелюючи позитивні зміни в  $n$ , що відбуваються протягом перших декількох годин відпалу (рис. 3).

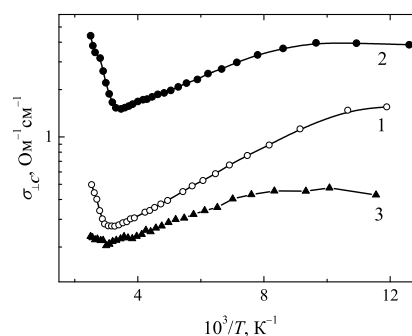


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності: 1 — InSe, 2 —  $H_x$ InSe, 3 — відпалений InSe

Fig. 1. Temperature dependences of electrical conductivity: 1 — InSe, 2 —  $H_x$ InSe, 3 — annealed InSe



Температурні залежності електропровідності  $\sigma_{\perp c}$  досліджуваних кристалів за  $T < 300$  мають металічний характер (рис. 1), що пов'язано з переважанням спаду рухливості над зростанням концентрації вільних електронів.

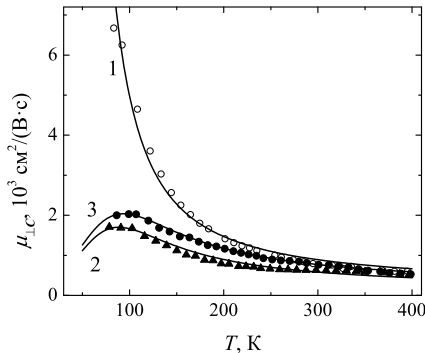


Рис. 2. Температурні залежності рухливості: 1 — InSe, 2 —  $H_x$ InSe, 3 — відпалений InSe. Точки відповідають експериментальним значенням, суцільні криві — теоретичні розрахунки згідно формули (1)

Fig. 2. Temperature dependences of mobility: 1 — InSe, 2 —  $H_x$ InSe, 3 — annealed InSe. The points correspond to the experimental data, the solid curves — the theoretical calculations according to Eq. (1)

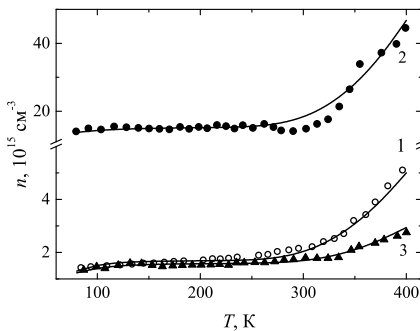


Рис. 3. Температурні залежності концентрації електронів: 1 — InSe, 2 —  $H_x$ InSe, 3 — відпалений InSe. Точки відповідають експериментальним значенням, суцільні криві — теоретичні розрахунки згідно формули (3)

Fig. 3. Temperature dependences of electron concentration: 1 — InSe, 2 —  $H_x$ InSe, 3 — annealed InSe. The points correspond to the experimental data, the solid curves — the theoretical calculations according to Eq. (3)

За  $T > 100$  К рухливість нелегованого кристала InSe зменшуються з підвищенням температури і, згідно з літературними даними [9, 10], визначається взаємодією носіїв заряду з гомополярними оптичними фононами. За  $T < 100$  К характер залежностей  $\mu_{\perp c}(T)$  змінюється й бачимо тенденцію до утворення максимуму. Це пов'язано з розсіюванням електронів на йонізованих домішках, що переважає за низьких температур. Температурна залежність рухливості під час розсіювання на йонізованих домішках з достатньою точністю описується виразом  $\mu_i(T) \sim T^{3/2}$  [11]. Враховуючи, що в досліджуваних кристалах указані вище механізми розсіювання домінують, температурну залежність рухливості можна записати

в такому вигляді:

$$1/\mu(T) = 1/\mu_i(T) + 1/\mu_{ph}(T). \quad (1)$$

Залежність  $\mu_{ph}(T)$  визначається формулою [10]:

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

де  $U = E/kT$  — безрозмірна енергія,  $\tau$  — час релаксації.

У вираз для  $\tau(U)$  [10] входить стала електрон-фононної взаємодії  $g$ , яка визначається деформаційним потенціалом  $\epsilon^*$  та енергією фононів  $\hbar\omega$ . Розглядаючи деформаційний потенціал  $\epsilon^*$  в InSe, потрібно враховувати деформацію ґратки ростовими дефектами (дислокації, дефекти упаковки, мікрочлечення), а також деформацію згину кристалографічних площин унаслідок підготовки зразків. Отже різні значення параметра  $g$  ( $0.015 \div 0.5$ ) [12], що подають в літературі, пов'язані з структурною досконалістю досліджуваних зразків.

Для розрахунку  $\mu(T)$  за формулою (1) як вихідний параметр взято енергію фононів  $\hbar\omega = 14.3$  меВ [13]. Вона відповідає моді  $A'_{1g}$  ( $\omega = 123.3$  Гц) фононного спектра InSe. Наявність цієї моди підтверджено теоретико-груповим аналізом для  $\beta$ -InSe (просторової групи  $D_{6h}^4$ ) [14], а також установлено експериментально в спектрах комбінаційного розсіювання світла для  $\gamma$ -InSe [15]. Найкращий збіг експериментальних та теоретичних даних  $\mu(T)$  отримано для таких значень  $g$ : 0.05 для InSe, 0.06 для відпаленого InSe та 0.08 для  $H_x$ InSe. Результати розрахунків показані на рис. 2 суцільними кривими. Докладніше процедуру підгонки експериментальних даних розглянуто на прикладі відпаленого кристалу InSe (рис. 4).

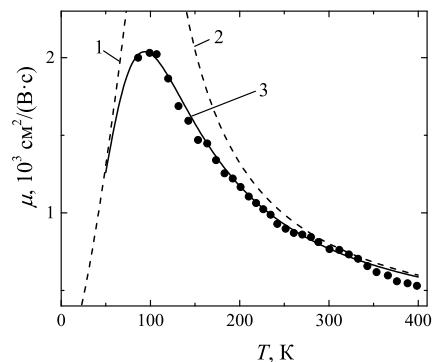


Рис. 4. Температурна залежність рухливості відпаленого InSe: 1 —  $\mu_i$ , 2 —  $\mu_{ph}$ , 3 —  $\mu^{-1} = \mu_i^{-1} + \mu_{ph}^{-1}$

Fig. 4. Temperature dependence of mobility for annealed InSe: 1 —  $\mu_i$ , 2 —  $\mu_{ph}$ , 3 —  $\mu^{-1} = \mu_i^{-1} + \mu_{ph}^{-1}$

Температурну залежність концентрації електронів проаналізовано в межах моделі домішкової провідності. Відомо, що в InSe є два донорні рівні [16]. Ми розглядаємо модель напівпровідника з трьома домішковими рівнями: мілкий донорний, глибокий донорний

та акцепторний. Тоді з умови електронейтральності знаходимо [17]:

$$n = \frac{N_{dd}}{1 + (n/g_0 N_c) \exp(E_{dd}/kT)} + \frac{N_{ds}}{1 + (n/g_0 N_c) \exp(E_{ds}/kT)} - N_a, \quad (3)$$

де  $N_{dd}$  — концентрація глибоких донорних рівнів,  $N_{ds}$  — концентрація мілких донорних рівнів,  $N_a$  — концентрація акцепторних рівнів,  $E_{dd}$  — глибина залягання глибоких донорних рівнів,  $E_{ds}$  — глибина залягання

мілких донорних рівнів,  $g_0$  — фактор виродження,  $N_c$  — густина станів у зоні провідності (для InSe при 300 К  $N_c \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).

Результати теоретичних розрахунків із використанням формули (3) показані на рис. 3 суцільними кривими. Знайдені параметри наведено в Таблиці. Розраховані величини  $E_{dd}$  та  $E_{ds}$  співвідносяться з даними роботи [18] ( $E_{dd} = 0.012 \div 0.015$  еВ,  $E_{ds} = 0.38 \div 0.40$  еВ). Теоретичні криві  $n(T)$  узгоджуються з експериментальними, що підтверджує вибрану модель електропровідності в досліджуваних зразках.

	$N_a, \text{ см}^{-3}$	$N_{ds}, \text{ см}^{-3}$	$N_{dd}, \text{ см}^{-3}$	$E_{dd}, \text{ еВ}$	$E_{ds}, \text{ еВ}$
InSe	$10^{15}$	$2.7 \cdot 10^{15}$	$3.1 \cdot 10^{16}$	0.3	0.026
$H_x$ InSe	$5.5 \cdot 10^{15}$	$2.1 \cdot 10^{16}$	$2.5 \cdot 10^{18}$	0.3	0.005
InSe (відп.)	$6 \cdot 10^{15}$	$7.6 \cdot 10^{15}$	$8.0 \cdot 10^{15}$	0.3	0.018

Таблиця. Розраховані параметри домішкових рівнів в InSe  
Table. Calculated parameters of the impurity levels in InSe

В InSe зв'язок між атомами всередині шару має йонно-ковалентний характер, а між шарами діє слабкий зв'язок типу Ван-дер-Ваальса. Гіпотетично впровадження водню може відбуватися в октаедричні та тетраедричні порожнини, що розташовані в міжшаровому просторі. Співвідношення радіусів цих пустот ( $\sim 0.79$  і  $0.42$  Å відповідно) й атомного радіуса водню ( $\sim 0.37$  Å) свідчать на користь такого припущення.

Залежно від енергії зв'язку водень у металах перебуває в атомарному стані, рідше в стані протона  $H^+$  або йона  $H^-$ . У напівпровідниках через низьку енергію зв'язку водень може легко взаємодіяти з розірваними зв'язками або перебувати в молекулярному стані [19]. Зокрема, водень в Si, Ge сильно взаємодіє з точковими дефектами, що приводить до утворення нейтральних комплексів (воднева пасивація дефектів), зменшуючи густини електричних станів у забороненій зоні [20]. Ізольований атом водню, розміщений у тетраедричних Si-порожнинах, електрично нейтральний. Однак у процесі дифузії він може створювати рівень у забороненій зоні.

Можна припустити, що в кристалах  $H_x$ InSe атоми водню створюють мілкі донорні рівні в забороненій зоні. Зростання концентрації електронів у кристалах  $H_x$ InSe (рис. 3) пов'язано з активацією донорних рів-

нів за температур  $T < 77$  К. Також частина атомів водню може взаємодіяти з точковими дефектами, призводячи до їх пасивації.

### III. ВИСНОВКИ

Показано, що в гідрогенізованих кристалах InSe основними механізмами розсіювання носіїв заряду, які визначають температурну залежність рухливості є розсіювання на гомополярних оптичних фонах (за  $T > 100$  К) та розсіювання на іонізованих домішках (за  $T < 100$  К). У досконалих нелегованих кристалах InSe, в досліджуваній ділянці температур, має місце один механізм — розсіювання на оптичних фонах.

У межах моделі домішкової провідності з трьома типами домішкових станів у забороненій зоні (мілкий донорний, глибокий донорний, акцепторний) проаналізовано температурну залежність концентрацію електронів. Визначено енергетичне положення та концентрація донорних рівнів. Збіг експериментальних та теоретичних результатів підтверджує справедливість вибраної моделі для наших матеріалів.

[1] Y. Zhirko, V. Trachevsky, Z. Kovalyuk, *Hydrogen Storage*, edated by J. Liu (IntechOpen, 2012); <http://doi.org/10.5772/3207>.  
[2] Y. Zhirko, V. Grekhov, N. Skubenko, Z. Kovalyuk, T. Feshak, *Advanced Materials for Renewable Hydrogen Production, Storage and Utilization*, edited by J. Liu

(IntechOpen, 2015); <http://doi.org/10.5772/59520>.  
[3] R. T. Srinivasa *et al.*, *Nano Lett.* **14**, 2800 (2014); <https://doi.org/10.1021/nl500817g>.  
[4] Z. D. Kovalyuk, I. V. Mintyanskii, P. I. Savytskii, *J. Nano- Electron. Phys.* **9**, 06013 (2017); [https://10.21272/jnep.9\(6\).06013](https://10.21272/jnep.9(6).06013).

- [5] A. I. Dmitriev *et al.*, Fiz. Tverd. Tela **51**, 2207 (2009); Phys. Solid State **51**, 2342 (2009); <https://doi.org/10.1134/S1063783409110249>.
- [6] A. V. Zaslonskiy *et al.*, Neorg. Mater. **42**, 1434 (2006); Inorg. Mater. **42**, 1308 (2006); <https://doi.org/10.1134/S0020168506120053>.
- [7] L. M. Kulikov *et al.*, Dop. NAN Ukr. **1**, 102 (2006).
- [8] S. Shigetomi, T. Ikari, Y. Koga, S. Shigetomi, Phys. Stat. Solidi (a) **86**, K69 (1984); <https://doi.org/10.1002/pssa.2210860168>.
- [9] R. C. Fivaz, Ph. Schmid, *Optical and Electrical Properties*, edited by P. A. Lee, D. Reidel (Publ. Co., Dordrecht, 1976).
- [10] Ph. Schmid, Nuovo Cim. B **21**, 258 (1974); <https://doi.org/10.1007/BF02737482>.
- [11] В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников, *Физика полупроводников* (Наука, Москва, 1990).
- [12] A. Segura, B. Mari, J. Martinez-Pastor, A. Chevy, Phys. Rev. B **43**, 4953 (1991); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.4953>.
- [13] A. Segura, F. Pomer, A. Cantarero, W. Krause, A. Chevy, Phys. Rev. B **29**, 5708 (1984); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.5708>.
- [14] L. Yu. Harlis, K. E. Glyuhov, T. Ya. Babuka, Uzhhorod Univ. Sci. Herald. Ser. Phys. **42**, 35 (2017).
- [15] T. Ikari, T.S. Shigetomi, K. Hashimo, Phys. Stat. Solidi (b), **111**, 477 (1982); <https://doi.org/10.1002/pssb.221110208>.
- [16] A. Segura, K. Wiinstel A. Chevy, Appl. Phys. A **31**, 139 (1983); <https://doi.org/10.1007/BF00624719>.
- [17] S. Shigetomi, T. Ikari, Phys. Stat. Solidi (b), **236**, 135 (2003); <https://doi.org/10.1002/pssb.200301558>.
- [18] A. V. Zaslonskiy, Z. D. Kovalyuk, I. V. Mintyanskiy, P. I. Savitskiy, Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron. **11**, 54 (2008); <https://doi.org/10.15407/spqe011.01.054>.
- [19] M. Stavola, Acta Phys. Pol. A **82**, 585 (1992).
- [20] P. C. Srivastava, U. P. Singh, Bull. Mater. Sci. **19**, 51 (1996); <https://doi.org/10.1007/BF02744787>.

### INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF *n*-InSe

V. M. Kaminskii<sup>1</sup>, Z. D. Kovalyuk<sup>1</sup>, M. V. Tovarnitskii<sup>1</sup>, V. I. Ivanov<sup>1</sup>, M. V. Zapolovsky<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>*Frantsevykh Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Chernivtsi Branch,  
 5, I. Vilde St., UA-58001, Chernivtsi, Ukraine*  
<sup>2</sup>*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
 2, Kotsyubynsky St., UA-58012, Chernivtsi, Ukraine*

The results of studies of the electrical properties of InSe layered crystals hydrogenated from the gas phase are presented. Theoretical models for the description of the temperature dependences of the mobility and electron concentration of hydrogenated, undoped and annealed InSe crystals are proposed. In order to separately determine the effects of hydrogenation and conventional annealing, the studies of a vacuum heat treated sample under similar conditions were carried out. The electrical characteristics of single crystals were investigated in the temperature range 80 ÷ 400 K. It is established that the electrical conductivity and free-electron concentration of hydrogenated InSe crystals significantly increased, and the electron mobility decreased. The increase in the conductivity and concentration is due to the ionization of the hydrogen atoms. The decrease in the mobility for hydrogenated and annealed InSe is due to the scattering of electrons by the localized hydrogen atoms as well as due to structural changes at annealing. It is shown that the dominant mechanisms of charge-carrier scattering that determine the temperature dependence of mobility are the scattering on homopolar optical phonons and the scattering on ionized impurities. In perfect undoped InSe single crystals, only the scattering on optical phonons occurs in the studied temperature range. The temperature dependence of the electron concentration is analyzed in the framework of the model of impurity conduction. We considered three types of impurity states in the band gap: the deep donor, shallow donor and acceptor. The energy and concentration of the levels were determined. The good coincidence of experimental and theoretical results confirms the validity of the chosen model for our materials.

**Key words:** indium selenide, hydrogenation, electrical conductivity, mobility, electron concentration.