

InSe 的高压电输运性质研究*

吴宝嘉¹⁾²⁾ 李燕¹⁾²⁾ 彭刚²⁾ 高春晓^{2)†}

1) (延边大学理学院, 延吉 133002)

2) (吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

(2012年8月9日收到; 2013年3月25日收到修改稿)

高压下对 InSe 样品进行原位电阻率和霍尔效应测量. 电阻率测量结果显示, 样品在 5—6 GPa 区间呈现金属特性, 在 12 GPa 的压力下发生由斜六方体层状结构到立方岩盐矿的结构相变, 且具有金属特性. 霍尔效应测量结果显示, 样品在 6.6 GPa 由 p 型半导体转变成 n 型半导体, 电阻率随着压力的升高而逐渐下降是由于载流子浓度升高引起的.

关键词: InSe, 高压, 电阻率, 霍尔效应

PACS: 07.35.+k, 61.72.uj, 62.50.-p

DOI: 10.7498/aps.62.140702

1 引言

InSe 属于 III - VI 族半导体化合物, 在压力作用下表现出很强的各向异性^[1], 这种特性使其在非线性光学^[2]、太阳能离子电池^[3]、记忆存储设备^[4]、固体电池组^[5,6]等领域具有潜在的应用价值. InSe 晶体在高压下的电输运性质早已引起人们的兴趣^[7], 也应用到半导体物理学中^[8]. 而金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC) 装置的出现^[9], 则为深入探讨 InSe 的高压物性提供了直接有效的压力工具^[10]. 当然, 有关 InSe 的高压电输运性质仍存在争议^[11-14]. 常温常压下, InSe 晶体是斜六方体层状结构, 属于空间群 $R3m$, 记作 P_1 相 (InSe-I)^[15]. 而压力升至 10 GPa 仍保持室温条件时, 则经历斜六方体层状结构到立方岩盐矿的结构相变, 记作 P_3 相 (InSe-III), 并伴随金属特性出现^[10,16,17]. Segura 等^[10] 发现 InSe 在 10.5 GPa 发生由半导体到金属的变化, 并在 4.5 GPa 发生由 p 型半导体到 n 型半导体的转变. 另外, Vezzoli^[18] 最初发现了 InSe-II 相的存在, Ferlat 等^[19] 也在压力为 1 GPa, 温度为 620 K 的条件下观察到 InSe-II 相的存在, 这也验证了

InSe-II 相在室温条件下就会终止的事实^[18], 而文献 [10, 17, 20, 21] 针对 InSe 晶体的高压电输运性质研究更为细致. 比如, 使用碳化钨材料制成的砧面直径为 15 mm 的 Bridgman 对顶砧装置, 利用叶腊石和六方氮化硼作为传压介质为样品提供高压, 研究了 InSe 样品 (Cd 0.93%) 12 GPa 范围内载流子特性随压力的变化关系^[17], 另外通过 X 射线衍射实验发现 InSe 样品 (Cd 0.93%) 19.4 GPa, 700 K 时, 经历了由单斜晶系 InSe-II 相到类 Hg_2Cl_2 四角相的可逆相变, 记做 P_4 相 (InSe-IV)^[20]. 基于此, 非常有必要利用现有的 DAC 装置与方法对纯度更高的 InSe (99.999%) 样品粉末进行更高压力、更加精确、更深层次的电学性质测量, 尤其是高压原位霍尔效应测量, 可获得反映载流子基本特性的参数, 诸如载流子浓度、迁移率、霍尔系数、传导类型等, 有助于深入分析 InSe 样品在高压下的电输运特性^[22].

2 实验

高压原位电阻率测量和霍尔效应测量的实验中, 均选择非磁性合金四柱压机与无磁铼片作为高压产生装置和样品腔垫片, 而放弃使用钢质圆底压

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074094, 11164031, 51272224) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB808204) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: cxgao599@yahoo.com.cn

机与 T301 钢片, 这主要是为避免在霍尔效应测量中因加入磁场而将钢质压机与 T301 钢片磁化, 从而导致霍尔效应测量数据不准确^[23]. 实验使用的金刚石压砧直径 400 μm , 预压铱片 35 μm 并溅射 2 μm 厚的氧化铝膜以保证其绝缘, 利用激光打孔机在铱片上打孔作为样品腔, 孔径 100 μm , 装入美国 Alfa Aesar 公司纯度为 99.999% 的 InSe 粉末样品, 不添加任何传压介质, 利用红宝石荧光法对压力进行校准与标识. 电阻率测量与霍尔效应测量的实验中, 测量电极均采用 van der Pauw 法构图制作, 有关样品的填装形式也完全相同^[24,25], 而电阻率的变温测量实验是通过将 DAC 装置放入热干燥室 15 min 达到热平衡而得以实现的. 实验环节所需的 100 mA 稳恒直流电由美国 Keithley 公司生产的 2400 电源计提供, 电压由美国 Keithley 公司生产的 2700 万用表监测获得, 上述仪器通过 Keithley kusb-488 接口转换器与电脑相连, 测量过程依据 van der Pauw 法自动运行, 霍尔效应测量的磁场强度为 1.2 T^[26].

3 结果与讨论

3.1 InSe 高压电阻率测量

图 1 为室温下 InSe 样品的电阻率与压力的变化关系. 由图可知, 在 0—4 GPa 区间内, 电阻率从 $3.125 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 到 $1.075 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 下降约两个数量级, 我们推定这个变化与载流子类型的倒置有关联, 当然这还需进一步验证; 在 4—12 GPa 区间内, 电阻率由 $1.075 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 到 $5.574 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 下

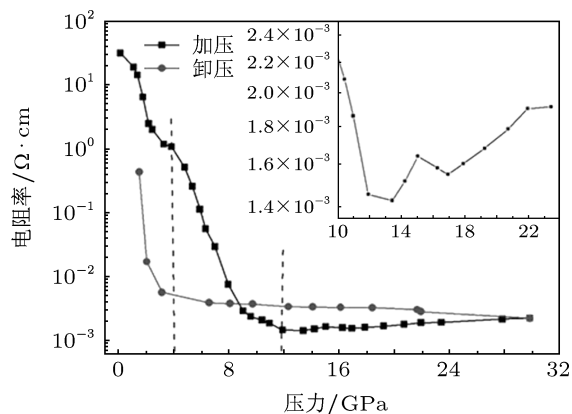


图 1 室温下 InSe 样品的电阻率与压力的变化关系

降约两个数量级, 其中 12 GPa 后电阻率转变为随着压力的增加而升高(插图显示出 12 GPa 附近电阻率不连续变化), 说明压力为 12 GPa 时发生由斜六方体层状结构到立方岩盐矿的结构转变, 这与文献 [10,17] 利用 Bridgman 高压装置测量 InSe 样品的结果相符合. 卸压过程中, 电阻率并没恢复到初始的数量级, 可推断 12 GPa 处发生的相变为不可逆相变. 测量过程中, 并没发现 Errandonea 等^[20] 在 700 K 温度下在 19.4 GPa 发生的由单斜晶系到类 Hg_2Cl_2 型的四角相可逆相变.

3.2 InSe 压致金属化相变

图 2 为不同压力下 InSe 样品的电阻率与温度的变化关系. 因为半导体和金属随温度的变化电阻率的变化规律不同, 其中半导体随着温度的升高电阻率逐渐下降, 而金属恰恰相反, 随温度的升高电阻率逐渐升高. 由图可知, 压力在 5 GPa 之前, InSe 样品的电阻率随温度的增加而降低呈现半导体特

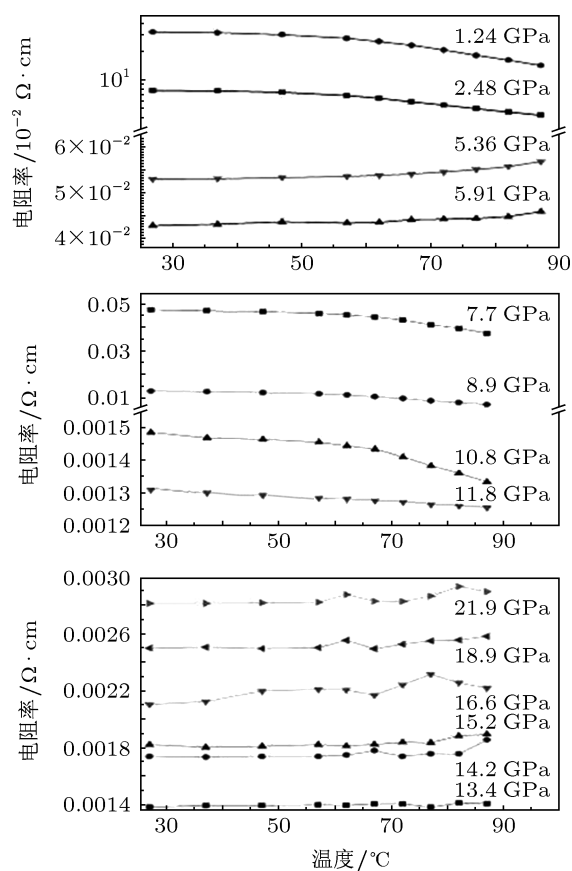


图 2 不同压力下 InSe 样品的电阻率与温度的变化关系

性; 压力在 5.4—5.9 GPa 区间时, 电阻率随温度的增加而升高, 说明 InSe 的能隙被压缩并且闭合, 最终呈现金属特性; 压力在 7.7—11.8 GPa 区间时, InSe 样品电阻率随温度的增加而降低呈现半导体特性, 因为在斜六方体层状结构的 InSe 向立方岩盐矿 InSe 转变的初期, 晶格发生较大扭曲, 原子有重新排列的趋势, 此时能带有可能被重新打开; 压力在 13.4—21.9 GPa 区间内, InSe 样品电阻率随温度的增加而升高呈现金属特性, 这是因为 InSe 已由斜六方体层状结构完全转变为立方岩盐矿结构, 金属化是由于压致结构相变引起的.

通过 InSe 样品电阻率与温度的变化关系, 利用载流子传导激活能公式:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_t/2kT), \quad (1)$$

式中, ρ_0 为常数, k 为玻尔兹曼常数, E_t 为传导激活能, T 为温度, 能得到 InSe 样品的载流子激活能与压力的变化关系, 如图 3 所示. 由图可知, 传导激活能在 9—12 GPa 区间内随着压力的增加而迅速下降. 众所周知, 传导激活能由带隙中的杂质能级决定^[27], 当压力在 12 GPa 时, E_t 趋近于 0 eV, 所有杂质能级都被激发, 载流子会到导带参与传导, 载流子浓度达到饱和, 价带和导带表现出交叠的趋势. 当压力从 13.4 GPa 逐渐升高时, InSe 样品的电阻率随温度的增加而升高, 说明此时 InSe 样品能带已发生交叠.

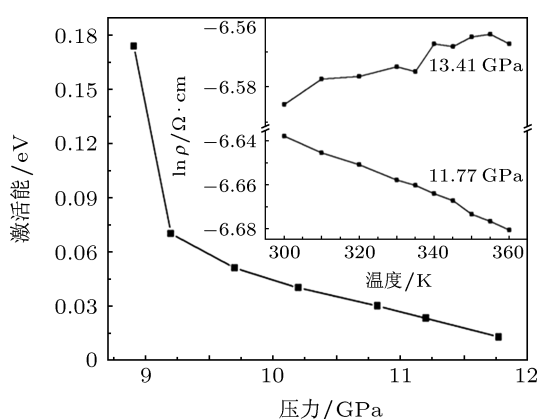


图 3 InSe 样品的载流子激活能与压力的变化关系

3.3 InSe 高压霍尔效应测量

通过高压霍尔效应测量, 得到 InSe 样品的载流子参数与压力的变化关系, 如图 4 所示. 由图可知, 当压力小于 2.5 GPa 时, InSe 样品的霍尔系数、

载流子浓度、迁移率等载流子参数随压力的变化杂乱无章, 毫无规律可言, 这是因为在压力较低时, 样品本身并没有被完全压实, 晶界状态并不均匀, 所以载流子的参数呈随机变化; 当压力在 2.5—6.6 GPa 区间时, 载流子浓度和迁移率均呈线性增长趋势, 电阻率则表现为线性减少趋势; 当压力大于 6.6 GPa 以后, 载流子浓度急剧增长而迁移率迅速下降且有不连续变化出现.

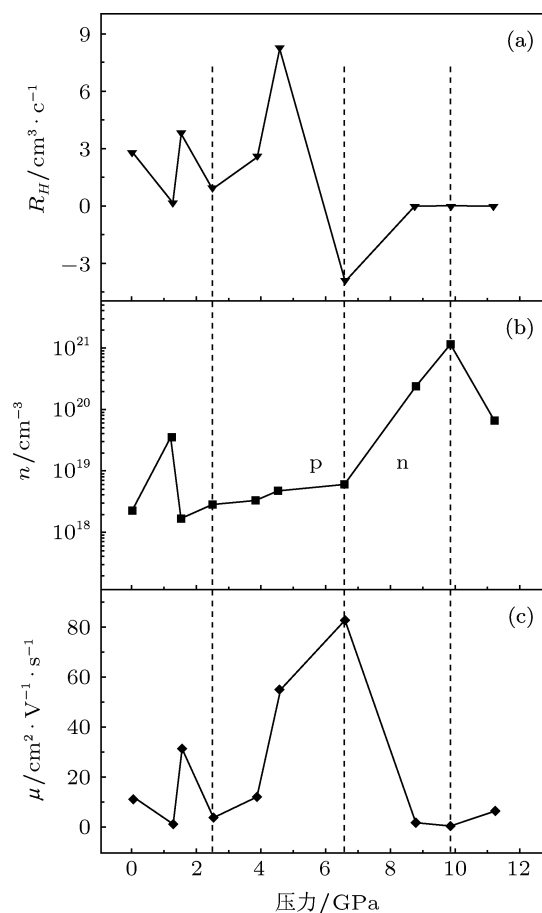


图 4 InSe 样品的载流子参数与压力的变化关系 (a) 霍尔系数; (b) 载流子浓度; (c) 迁移率

另外, 当压力小于 6.6 GPa 时霍尔系数始终为正, 此时 InSe 样品为 p 型半导体, 当压力在 6.6—11.2 GPa 区间时霍尔系数始终为负, 此时 InSe 样品转变为 n 型半导体. 这也就是说, 压力为 6.6 GPa 时, InSe 样品发生由 p 型半导体到 n 型半导体的转变, 与文献 [10, 17] 的研究报道基本符合, 此时载流子参数发生不连续变化且霍尔系数由正变负, 主要是压力的持续作用使能带结构发生改变, 进一步推证 InSe 样品斜六面体层状结构稳定性较差^[28,29]. 当压力为 9.9 GPa 时, 迁移率达到最低而载流子浓度升到最高且出现不连续变化, 压力从

6.9—10 GPa 区间内, 迁移率从 $82.13 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 到 $0.6383 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 下降约两个数量级, 载流子浓度从 $1.643 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 到 $1.092 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 增长约三个数量级. 可以说, 电阻率下降是由于载流子浓度升高而引起的.

4 结论

利用高压原位电阻率测量, 发现 12 GPa 时, InSe 样品发生由 P_1 相 (InSe-I) 到 P_3 相 (InSe-III) 的结构相变, 相变压力点与前人报道基本相同, 微小差异可能是实验中的非静水压条件下引起的. 通过

对不同压力下电阻率与温度的变化关系测量, 探讨了 InSe 样品的半导体与金属特性, 结果证实样品在 12 GPa 之后呈现金属特性, 压致金属化相变是高压结构相变引起的, 而样品在 5—6 GPa 范围内呈现的金属特性则是首次报道. 结合高压霍尔效应测量方法, 继续对载流子的高压电输运行为进行研究, 结果发现 6.6 GPa 时, InSe 样品发生由 p 型半导体到 n 型半导体的转变, 在 9.9 GPa 时, 迁移率下降到最低而载流子浓度上升至最高且出现不连续变化, 电阻率下降是由于载流子浓度升高所引起的.

- [1] Sánchez-Royo J F, Segura A, Lang O, Schaar E, Pettenkofer C, Jaegermann W, Roa L, Chevy A 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2818
- [2] Putnam R S and Lancaster D G 1999 *Appl. Opt.* **38** 1513
- [3] Kaindl R A, Eickemeyer F, Woerner M, Elsaesser T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1060
- [4] Martínez-Pastor J, Segura A, Valdes J L, Chevy A 1987 *J. Appl. Phys.* **62** 1477
- [5] Julien C, Jouanne M, Burret P A, Balkanski M 1988 *Solid State Ionics* **28-30** 1167
- [6] Balkanski M, Gomesda C P, Wallis R F 1996 *Basic Solid State Phys.* **194** 175
- [7] Bridgman P W 1921 *Am. Acad. Arts and Sci.* **56** 61
- [8] Bridgman P W 1951 *The British J. Philosophy Sci.* **1** 257
- [9] Jayaraman A 1983 *Rev. Modern Phys.* **55** 65
- [10] Segura A, Errandonea D, Martínez-García D, Manjón F J, Chevy A, Tobias G, Ordejón P, Canadell E 2007 *Phys. Solid State B* **244** 162
- [11] Polian A, Kunc K, Khun A 1976 *Solid State Commun.* **19** 1709
- [12] Carlone C, Jandl S, Shanks H R 1981 *Phys. Solid State B* **103** 123
- [13] Kuroda N, Ueno O, Nishina Y 1987 *Phys. Rev. B* **35** 3860
- [14] Gauthier M, Polian A, Besson J M, Chevy A 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3837
- [15] Likforman A, Carre D, Etienne J, Bachet B 1975 *Acta Crystallograph. B* **31** 1252
- [16] Manjon F J, Errandonea D, Segura A, Chervin J C, Munoz V 2002 *High Pressure Research* **22** 261
- [17] Errandonea D, Martínez-García D, Segura A, Ruiz-Fuertes J, Lacomba-Perales R, Fages V, Chevy A, Roa L, Muñoz-San J V 2006 *High Pressure Research* **26** 513
- [18] Vezzoli G C 1971 *Mater. Res. Bull.* **6** 1201
- [19] Ferlat G, Martínez-García D, San Miguel A, Aouizerat A, Muñoz-Sanjósé V 2004 *High Pressure Research* **24** 111
- [20] Errandonea D, Martínez-García D, Segura A, Haines J, Machado-Charry E, Canadell E, Chervin J C, Chevy A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 045208
- [21] Errandonea D, Martínez-García D, Segura A, Chevy A, Tobias G, Canadell E, Ordejón P 2006 *Phys. Rev. B* **73** 235202
- [22] Takemura K, Minomura S, Shimomura O, Fujii Y 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1881
- [23] Hu T J, Cui X Y, Gao Y, Han Y H, Liu C L, Liu B, Liu H, Ma Y Z, Gao C X 2010 *Rev. Sci. Instrum.* **81** 5101
- [24] Gao C X, Han Y H, Ma Y Z, White A, Liu H W, Luo J F, Li M, He C Y, Hao A M, Huang X W, Pan Y W, Zou G T 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 083912-1
- [25] Wu B J, Han Y H, Peng G, Liu C L, Wang Y, Gao C X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4265 (in Chinese) [吴宝嘉, 韩永昊, 彭刚, 刘才龙, 王月, 高春晓 2010 物理学报 **59** 4265]
- [26] Zhang J K, Han Y H, Liu C L, Ren W B, Li Y, Wang Q L, Su N N, Li Y Q, Ma B W, Ma Y Z, Gao C X 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 20710
- [27] Chen A L, Yu P Y, Taylor R D 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 4011
- [28] Manjón F J, Errandonea D, Segura A, Muñoz V, Tobias G, Ordejón P, Canadell E 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125330
- [29] Segura A, Manjón F J, Errandonea D, Pellicer-Porres J, Muñoz V, Tobias G, Ordejón P, Canadell E, San Miguel A, Sánchez-Portal D 2003 *Phys. Solid State B* **235** 267

Electrical transport properties of InSe under high pressure*

Wu Bao-Jia¹⁾²⁾ Li Yan¹⁾²⁾ Peng Gang²⁾ Gao Chun-Xiao^{2)†}

1) (*Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China*)

2) (*State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China*)

(Received 9 August 2012; revised manuscript received 25 March 2013)

Abstract

Electrical resistivity and Hall-effect in InSe under high pressure are accurately measured in situ. The measurement results of electrical resistivity and the temperature dependence of electrical resistivity show that InSe undergoes semiconductor-to-metal transition at 5–6 GPa and transforms from rhombohedral layered phase P₁ (InSe-I) to metallic rocksalt cubic phase P₃ (InSe-III) at 12 GPa. Certainly, the pressure-induced metallization of InSe results from the pressure-induced structural phase transition. In addition, Hall-effect measurements display the carrier transport behavior of InSe under pressure, which indicates that InSe undergoes a carrier-type inversion around 6.6 GPa and the increases of the carrier concentration is the dominant factor producing the decrease of the resistivity after 9.9 GPa.

Keywords: InSe, high pressure, electrical resistivity, Hall-effect

PACS: 07.35.+k, 61.72.uj, 62.50.–p

DOI: 10.7498/aps.62.140702

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074094, 11164031, 51272224) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB808204).

† Corresponding author. E-mail: cxgao599@yahoo.com.cn