

П.Й. Стахіра, В.В. Черпак, В.Л. Фоменко\*  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра електронних приладів.  
\*Львівський національний університет імені Івана Франка

## КІНЕТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ, ЛАЗЕРНО ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ НІКЕЛЕМ

© Стахіра П. Й., Черпак В.В., Фоменко В.Л., 2005

**Вивчено механізми виникнення фотоелектретного ефекту в інтеркальованим нікелем GaSe. Визначено, що для цього об'єкта дослідження наявність фотоелектретного ефекту можна пояснити, припускаючи, що інтеркальованим нікелем GaSe збудженні світлом нерівноважні електрони і дірки знаходяться в асиметричній потенціальній ямі.**

**The mechanism of photoelectretic effect appearance on Ni intercalation GaSe were studied. For such object of investigation of the photoelectretic effect presents can be explained by the estimation that on Ni intercalated GaSe the exited nonequilibrium electrons and holes occurred on asymmetric potential well.**

Значення інтеркаляції як нанотехнологічного підходу до приладобудування в різноманітних сферах сучасної науки і техніки важко переоцінити. Забезпечуючи надійну матричну ізоляцію наносистем, необхідно передбачити не тільки цілеспрямовану зміну вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів низько розмірних матеріалів матриці, але і формування на атомно-молекулярному рівні наноструктур. Відомо, що поява гігантського магніторезистивного ефекту в наноструктурах з почерговими напівпровідниковими та металічними прошарками відкриває перспективу докорінної перебудови технології матеріалів – носіїв інформації. Цікавим також є можливість інтеркаляційного формування магнітоактивних нанокластерів з матричною ізоляцією. Такі об'єкти можуть не тільки забезпечувати кулонівську блокаду електричного струму, але і створювати умови для привнесення нових унікальних магнітних властивостей.

На сьогодні практично відсутня інформація про систематичне вивчення інтеркаляції шаруватих напівпровідників d-елементами і їх напівпровідникових фаз, що пов'язано також з певними технологічними труднощами. Труднощі впровадження d-елементів в області дії ван-дер-ваальсових сил шаруватих напівпровідників традиційним електрохімічним способом інтеркалювання зумовлені їх невисоким потенціалом виділення, що звужує область керування потенціалами процесу, за яких не досягається металізація поверхні, чи входження гідратованих комплексів.

Як альтернативний метод електрохімічній інтеркаляції нами був використаний метод лазерно-стимульованої інтеркаляції. Базовий шаруватий кристал виготовляли сколюванням пластини монокристалічного злитку GaSe р-типу провідності, вирощеного методом Бріджмена-Стокса. Джерелом 3d елементів була тонка плівка нікелю, товщиною 50 нм, яку наносили на одну з граней кристала (перпендикулярно до шарів GaSe) методом електро-променевого напилення. Лазерне опромінювання здійснювали за допомогою імпульсного неодимового лазера ( $\lambda=1,06$  мкм,  $\tau=10-15$  мкс,  $E=1,6-1,16$  Дж/см<sup>2</sup>).

Напівпрозорі індієві контакти формувалися на поверхні зразка вздовж і впоперек шарів

електронно-променевим напilenням індію.

Вплив Ni на кінетичні і фотоелектричні властивості селеніду галію вивчали шляхом імпедансних досліджень в частотному інтервалі 0, 01 Гц – 1 МГц, за допомогою імпедансного спектрометра Autolab/Fra2.

Встановлено, що в інтеркальованих кристалах GaSe спостерігався поляризаційний стан, який проявляється у вигляді відмінної від нуля електричної різниці потенціалів ( $\Delta\phi$ ) в напрямку кристалографічної осі *C* (перпендикулярно до шарів). При цьому величина  $\Delta\phi$  залежала від опромінення світлом довжиною хвилі в області власної і домішкової fotocутливості GaSe. Цей ефект можна пояснити утворенням електретного та фотоелектретного станів за рахунок появи після впровадження певного градієнта концентрації електронних пасткових центрів вздовж осі *C*. Для вимірювання кінетичних параметрів проводилась нейтралізація цього стану термічною обробкою зразків ( $T=573K$ ), неінтеркальовані зразки теж були температурно опрацьовані аналогічно.

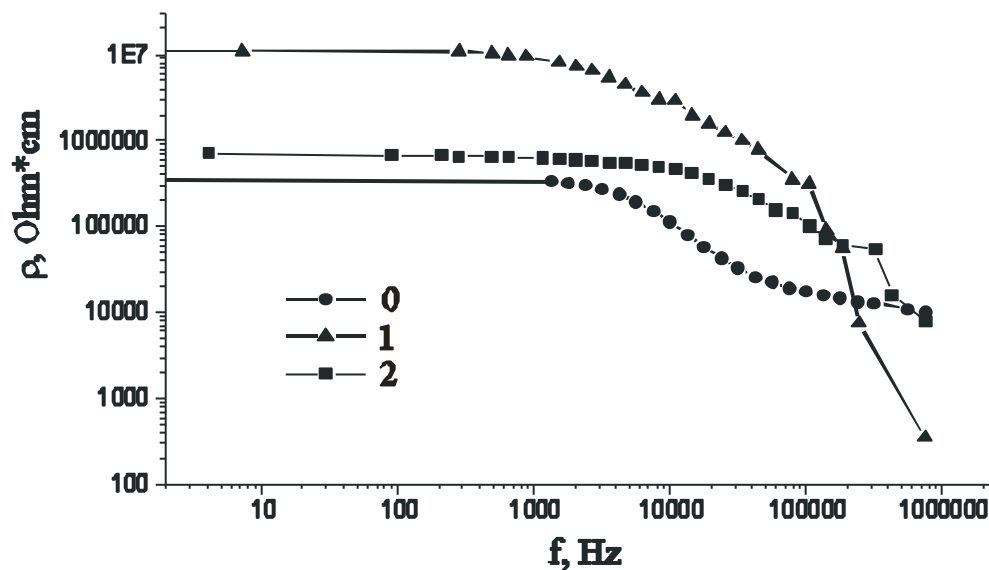


Рис. 1. Частотна залежність поперечного питомого опору:  
0 – неінтеркальований GeSe, 1 – лазерно інтеркальований нікелем,  
2 – подвійна доза інтеркаляції

На рис.1 показані частотні залежності питомого опору, перпендикулярного до шарів. Як видно з рисунка, мають місце внизпадаючі ділянки уже в частотній області, більшій 1кГц як для вихідного селеніду галію, так і для лазерно інтеркальованого. Відмінність полягає в крутизні спаду, що свідчить про зміну густини станів поблизу рівня Фермі після впровадження нікелю. Питомий опір, збільшуючись після інтеркалювання, приймає значення  $\sim 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , при якому застосування формалізму Больцмана – Блоха стає проблематичним (зокрема, хвильове число в напрямку осі *C* уже не можна вважати повністю визначеним) для всього спектра спостережуваних кінетичних явищ. У таких випадках механізми переносу заряду найімовірніше вважати перескоковими. Згідно з теорією Джеболла – Поллака [1] перескоки електронів по локалізованих станах з енергіями поблизу рівня Фермі, що супроводжуються випусканням і поглинанням фононів, в частотній залежності електропровідності  $\sigma(\omega) \sim \omega^n$  визначаються, як правило, значенням показника степеня  $n \sim 0,8$ . Це дало змогу обчислити (табл.1) густину станів ( $N_F$ ) та розкид “пасток” ( $J$ ) в околі рівня Фермі, відстань стрибка ( $R$ ) та реальну концентрацію глибоких пасток ( $N_t$ ) в наближенні несуттєвості впливу можливої зміни енергії фононів після інтеркалювання на оцінку густини станів поблизу рівня Фермі (значення фононної частоти  $\nu$  і

постійної спаду хвильової функції  $\alpha$  взято з [2]).

Таблиця 1

Файли	$N_F \cdot 10^{-44}$ , Дж $^{-1}$ м $^{-3}$	$R \cdot 10^8$ , м	$J \cdot 10^{22}$ , Дж	$N_i \cdot 10^{-22}$ , м $^{-3}$
Неінт.	4,07	3,06	0,406	1,65
1-ий інт. імп.	0,649	2,62	4,08	2,64
2-ий інт. імп.	1,93	2,87	1,03	2

Можна стверджувати, що спостережувана суттєва компенсація селеніду галію пов'язана з локалізацією носіїв струму на пасткових центрах під рівнем Фермі. Така природа передбачає зміну ємності повного відклику локалізованих станів та частотозалежного імпедансу що характеризує перескоки по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процеси збудження – захоплення носіїв у хвості зон або в зони нелокалізованих станів, що позначиться на параметрах діаграм Найквіста в площині комплексного імпедансу.

І дійсно, як можна пересвідчитися з рис. 5, характерне для таких випадків півколо має різне значення радіуса для неінтеркальованих і інтеркальованих зразків. Цікаво зазначити, що після другого інтеркаляційного імпульсу зростання опору реверсується найімовірніше за рахунок зміни топології енергетичних рівнів у забороненій зоні. При цьому анізотропія питомого опору виявляє сильну залежність від ступеня інтеркаляції (рис. 2). Цікаво зазначити той факт, що в зразку з подвійною дозою лазерної інтеркаляції нікелем в області частот до 100–275 Гц спостерігається інверсія осі анізотропії електропровідності.

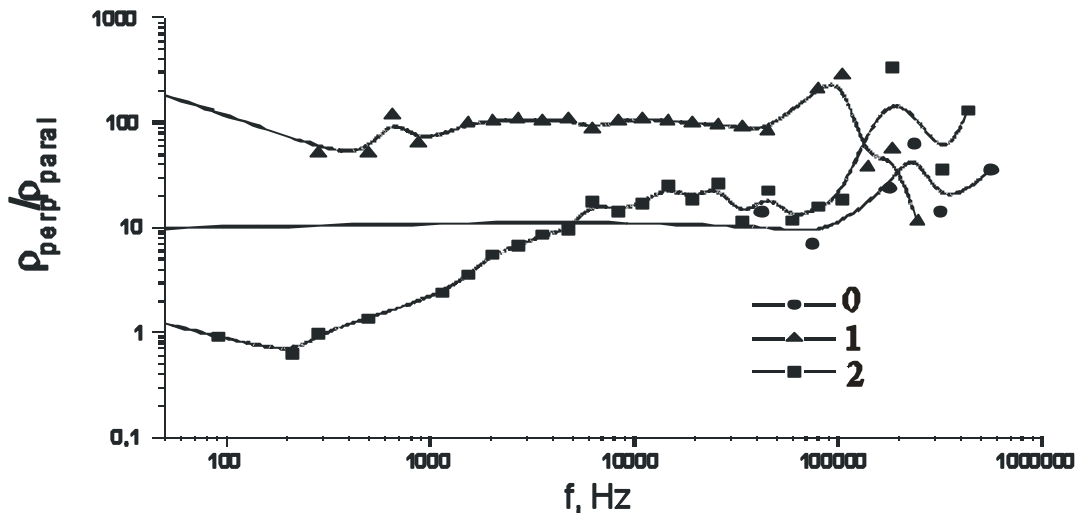


Рис. 2. Частотна залежність анізотропії питомого опору (відношення перпендикулярного шарам питомого опору до паралельного):

- 0 – неінтеркальований GeSe,
- 1 – лазерно інтеркальований нікелем,
- 2 – подвійна доза інтеркаляції нікелю

Немонотонність поведінки функціональної залежності питомого опору від ступеня лазерної інтеркаляції нікелю навантаження залишається властивою і при освітленні зразків світлом із області домішкового поглинання. Зростання фотопровідності є також немонотонним і становить

найвище значення при 1 інтеркаляційному імпульсі, як показано на рис. 3 для частоти 1 кГц.

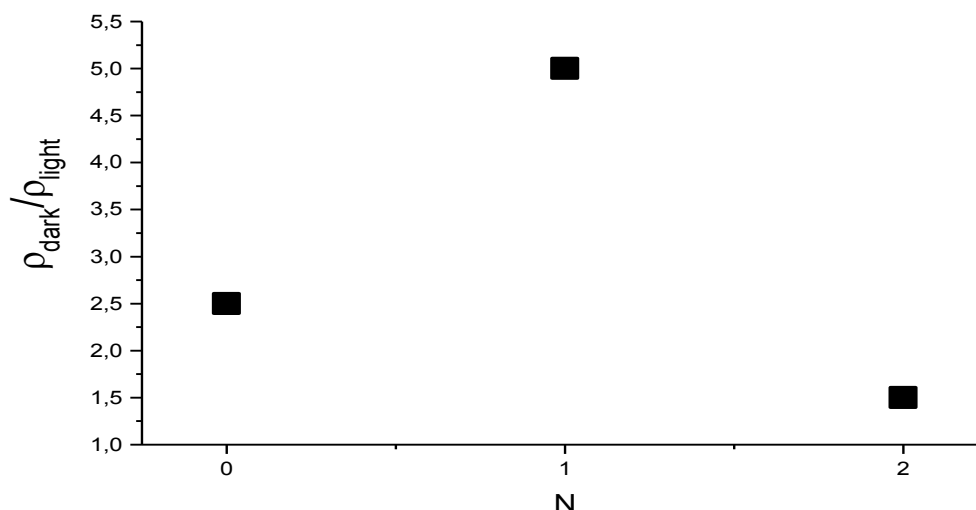


Рис. 3. Зміна питомого опору під час освітлення GaSe залежно від дози лазерного впровадження нікелю

Подальше зростання частоти, як видно з рис. 4, призводить до накладання темної і світлової віток частотної дисперсії питомого опору для усіх досліджених зразків. Це зумовлено спустошенням пасткових центрів змінним струмом, які повинні були би спустошитися світлом. Характеристичне значення частоти злиття двох віток є теж немонотонною функцією кількості впровадженого нікелю з максимумом при одному інтеркаляційному імпульсі.

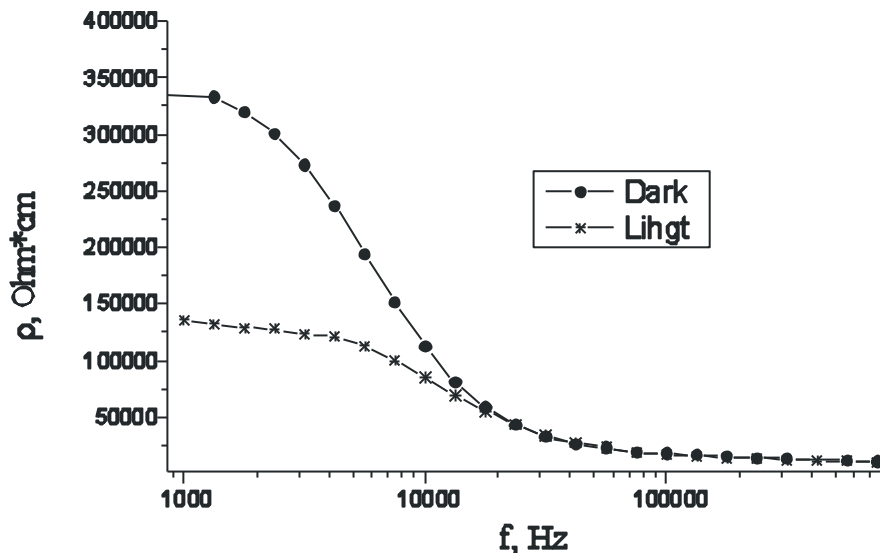
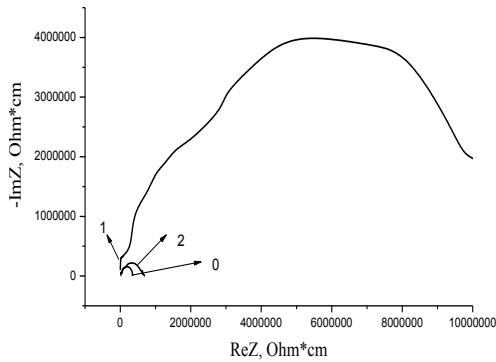


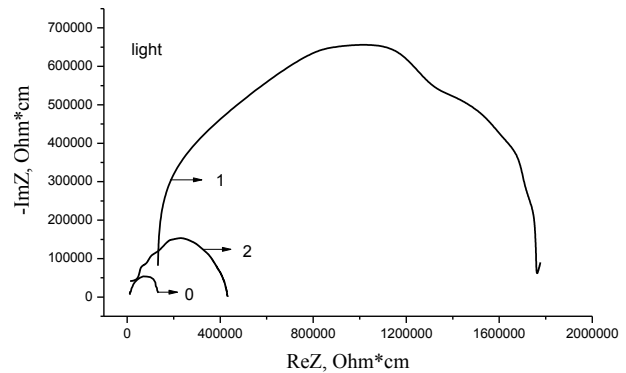
Рис. 4. Частотна залежність питомого опору в темноті і під час освітлення

Дослідження кінетичних та фотоелектричних властивостей зразків з наявним електретним ефектом показало деякі специфічні особливості. Насамперед, це набагато різкіший низькочастотний спад  $\rho(\omega)$  порівняно зі зразками без електретного ефекту, чого і слід було очікувати, оскільки це зумовлено зміннострумовим спустошенням мільких пасток, відповідальних за термодеполяризацію при кімнатній температурі, та існування частотного інтервалу ( 0,5 – 2,5 кГц ) від'ємної фотопровідності. Друга належить до інверсії залежності питомого опору під час

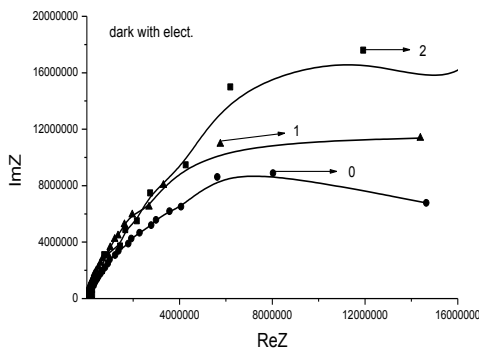
освітлення від ступеня лазерної інтеркаляції порівняно як зі зразками поза електретним станом при освітленні, так і з ним в темноті (рис. 5). Третя виявлена особливість пов'язана з появою під час освітлення гістерезису від'ємної вітки ВАХ, виміряної перпендикулярно до шарів (рис. 6).



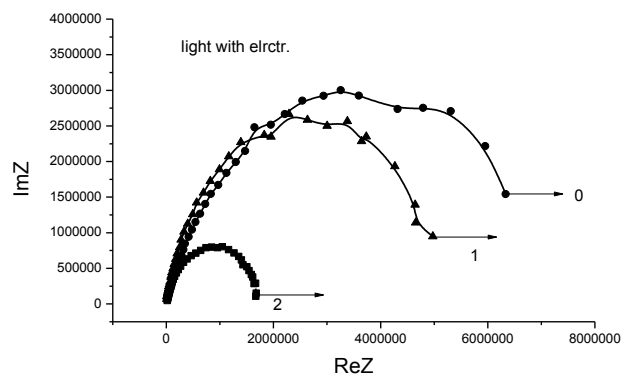
а)



б)



в)



г)

Рис. 5. Діаграми Найквіста для лазерно інтеркальованого GaSe в деполаризованому стані (а, б) та з електретним станом (в, г). У темноті (а, в) і під час освітлення (б, г)

Четверта особливість полягає в тому, що нами виявлений ефект формування фотоелектретного стану під час освітлення зразка перпендикулярно до шарів монохроматичним світлом при  $T=300\text{K}$ , фотовідгук реєстрували в фотовольтаїчному режимі в напрямку освітлення. Встановлено, що під час освітленості електретна різниця потенціалів зростає до величини  $\Delta\phi=0.32\text{В}$  (темнове значення становило  $0,18\text{В}$ ). Наростання і релаксація фотовідгукую носить тривало часовий характер (десятки хвилин).

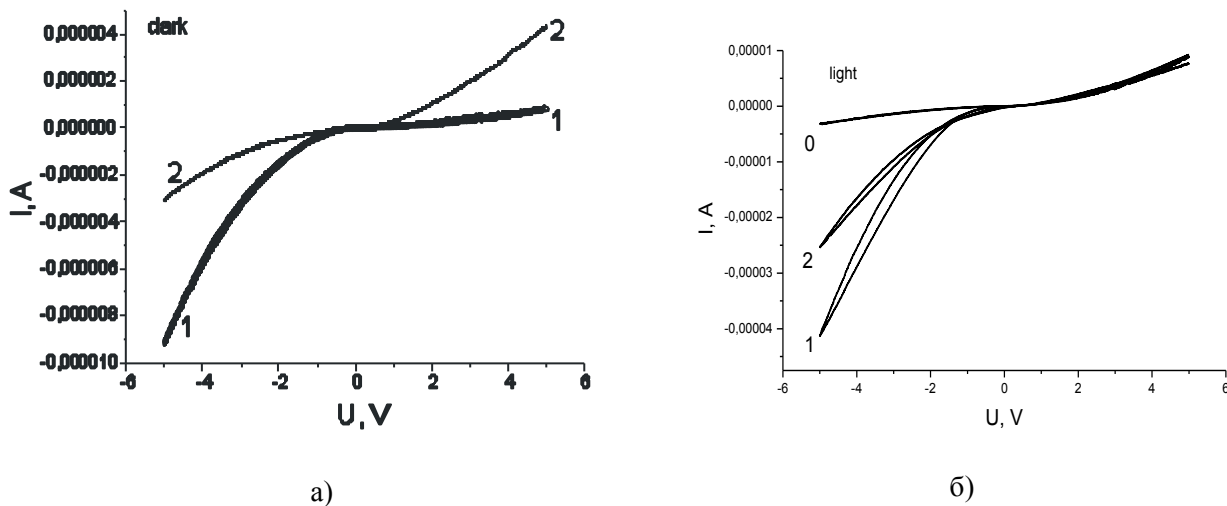


Рис. 6. Вольт-амперні характеристики лазерно інтеркальованим нікелем зразків GaSe  
 1 – одинарна доза лазерного впровадження нікелю; 2 – подвійна доза лазерного впровадження нікелю;  
 а – в темноті; б – на світлі

Механізм виникнення фотоелектретного ефекту для цього об'єкта дослідження можна пояснити, скориставшись [3], припускаючи, що в інтеркальованим нікелем GaSe збудженні світлом нерівноважні електрони і дірки знаходяться в асиметричній потенціальній ямі, вихід з якої призводить до збільшення електретної різниці потенціалів. Під час вимкнення освітлення час релаксації фотонапруги є тривалим, що свідчить про утворення фотоелектретного стану за рахунок міграції нерівноважних носіїв по кристалу і їх захоплення рівнями прилипання. При цьому маємо маловивчений процес виникнення фото-електрета внаслідок асиметричного викиду електронів.

### Висновки

Розроблений лазерно-стимульований спосіб впровадження Ni, в область дії ван-дер-ваальсових сил GaSe. Встановлено, що зростання питомого опору селеніду галію потрібно пов'язувати з локалізацією носіїв струму на пасткових центрах під рівнем Фермі, а виникнення поляризаційного стану, що проявляється у вигляді електричної різниці потенціалів ( $\Delta\phi$ ) в напрямку кристалографічної осі  $c$  (перпендикулярно до шарів) з формуванням електретного та фотоелектретного станів за рахунок появи певного градієнта концентрації електронних пасткових центрів вздовж осі  $c$ . Для монокристалів GaSe залежно від лазерно інтеркальованого навантаження Ni методом імпедансної спектроскопії визначені густини станів поблизу рівня Фермі, відстань стрибка та концентрації глибоких пасток.

1. M. Pollak and T.H. Geballe // *Phys. Rev.* 122, 1742 (1961).
2. С. Н. Мустафаева, М. М. Асседов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* 24, 6, 917 (1988).