ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 365-368

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 365-368

УДК 539.2:669.24

І.І. Григорчак

Явище інтеркаляційного електретування напівпровідників

Львівське відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
вул. Патона, 1, Львів, 79040, Україна

Досліджено явище інтеркаляційного електретування напівпровідникових кристалів Bi_2Se_3, InSe і GaSe при різних способах впровадження "гостьового" компоненту. Показано, що величина і напрям струмів термостимульованого розряду залежать від температури, виду кристалічної матриці, сорту інтеркалянту та його концентрації. Виявлений фотоелектретний стан дозволив сформувати наноструктуру для генерації фотоструму з фото-е.р.с. = 1,41 В і використання акумульованої сонячної енергії у відсутності освітлення.

Ключові слова: інтеркаляція, електрет, фотоелектрет, фотострум, гостьовий компонент, наноструктура.

Стаття поступила до редакції 17.03.2002; прийнята до друку 23.04.2002

В роботах [1,2] вперше встановлено, що після електрохімічного інтеркалювання лужними металами (Me = Li, Na, K) моноселенідів індію і галію при певних значеннях "гостьового" навантаження x в Me_xInSe та Me_xGaSe спостерігається поляризаційний стан, який проявляється у вигляді відмінної від нуля електричної різниці потенціалів в напрямку кристалографічної вісі C (перпендикулярно до шарів), що залежить від сорту впровадженого "гостьового" компоненту і його концентрації. Стабільність цього стану була найкращою у випадку інтеркалювання іонами літію (більше року) і знижувалася з ростом порядкового номера елемента - інтеркалянта. Явище інтеркаляційного електретування виявлене, потому [3], і при електрохімічному впровадженні в селенід галію протонів. В цьому випадку знайдено, що з підвищенням температури напрям струмів термостимульованого розряду (ТСР) змінюється, а концентраційна залежність їх величини має максимум в районі x = 0,02. Тут, на відміну від інтеркаляції лужними металами, розрядові H_xGaSe - електретів відповідають криві струмів ТСР, пов'язані з неперервним переходом від релаксації гомозаряду до релаксації гетерозаряду. При цьому їхня структура свідчить не тільки про складний характер розподілу електрично активних центрів по глибині забороненої зони, але і про немонотонну залежність положення і величини їх енергетичного максимуму від степені "гостьового" навантаження.

Мета даної роботи полягає у виясненні степені універсальності означеного явища та основних його характеристик при різних способах впровадження різноманітних "гостьових компонентів".

Для цього крім електрохімічного застосовувався і термічно – експозиційний метод інтеркалювання, а в якості інтеркалянту вибиралися відмінні від лужних металів за окисно – відновною дією – p- (йод) і d- (нікель, кобальт) елементи.

Впровадження йоду термічно – експозиційним способом у Bi_2Se_3, InSe і GaSe, як виявилося, також викликає появу піроелектричної різниці потенціалів. При цьому її функціональна залежність від ступеня "гостьового" навантаження ($\Delta\varphi(x)$) однакова для обидвох шляхів проведення процесу: експонування матеріалів - "господарів" в насичених парах йоду та його розчинах у CCl_4 різної молярності при кімнатній температурі. Встановлено, що для всіх типів матеріалів - "господарів" можна виділити наступні спільні закономірності:

1. $\Delta\varphi(x)$ являються немонотонними функціями ступеня "гостьового" навантаження, причому спостерігається добра кореляція між $|d\Delta\varphi/dx|$ і $|d\rho/dx|$ (у безвідповідності до абсолютних значень досліджуваних параметрів) за виключенням, мабуть, лише початкових стадій впровадження, тривалість яких приблизно однакова для всіх вихідних матриць.

2. У сполуках інтеркалювання з високою концентрацією йоду по мірі збільшення останньої $\Delta\varphi \longrightarrow 0$, по крайній мірі, при температурі експонування (відмітимо, що ця закономірність властива всім дослідженим видам "гостьового" компоненту).

Спостережувана нееквіпотенціальність поверхонь перпендикулярних вісі C може радикальним чином змінюватися як по абсолютному значенні, так і по знаку при зміні температури (рис. 1). Цікавим є те, що перехід від термостимульованої релаксації гомозаряду до релаксації гетерозаряду спостерігається в даному діапазоні для GaSe<I_2>, так як в цьому

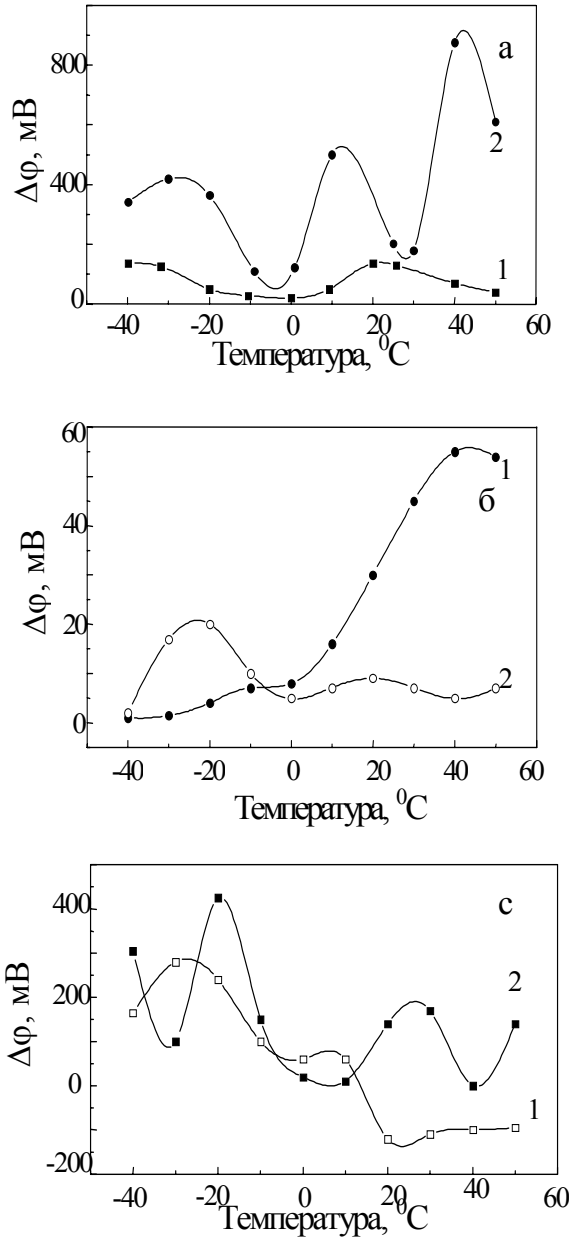

Рис. 1. Температурна залежність різниці потенціалів вздовж кристалографічної вісі С при впровадженні йоду у Bi_2Se_3 (а) (тривалість експонування: 1-220 год, 2-440); у InSe (b) (1-220 год, 2- 1600); і у GaSe (c) (1-220 год, 2-1500).

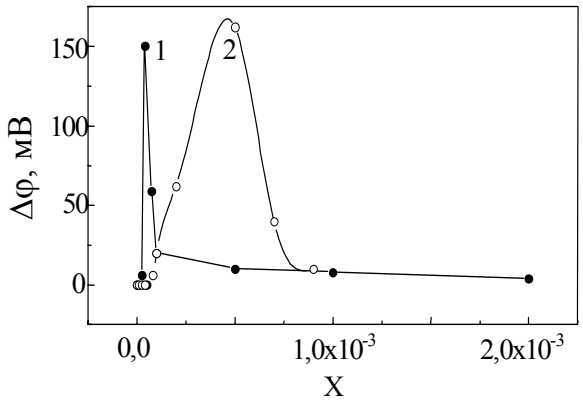

Рис. 2. Різниця потенціалів як функція степені інтеркаляції GaSe іонами Co (1) та Ni (2).

випадку є найбільшою імовірність утворення слабозв'язаних квазідиполів в системі "гість-господар" внаслідок того, що в селеніді галію спільна електронна хмарка найменше зсунута в сторону халькогену. Кількість екстремумів в спектрі ТСР, як правило, зростає із збільшенням степеня інтеркаляції, а їхні положення визначаються не тільки останньою, але і видом первинної матриці.

Характерною особливістю інтеркаляційної електретизації d - елементами (Ni і Co) є та, що на відміну від впровадження сильних відновників (Li, Na, K), чи сильних окислювачів (I_2), еквіпотенціальність поверхонь Bi_2Se_3 та InSe перпендикулярних кристалографічній вісі С не змінюється ($\Delta\varphi = 0$) у всьому досліджуваному концентраційному і температурному інтервалах за виключенням дельтаподібного піку в $\Delta\varphi(T)$ поблизу 40°C для $Co_{0,05}Bi_2Se_3$ (абсолютне максимальне значення становить ~ 120 mV). І тільки для селеніду галію знайдена відмінна від нуля різниця потенціалів, вид якої при кімнатній температурі як функцій нікелевого та кобальтового "гостьових" навантажень показана на рис. 2. Температурні залежності засвідчують (як і для багатьох видів "гостьових" компонентів) тенденцію зсуву максимального значення $\Delta\varphi$ в сторону більш низьких температур (рис. 3). Принагідно відмітимо, що, як і слід було очікувати, виявлено незначне зростання ентропії з підвищенням температури в інтервалі +10 ÷ +50°C, що супроводжує термодеполяризацію $Co_{0,0004}GaSe$.

Для пояснення отриманих експериментальних результатів пропонується наступна модель утворення "інтеркалатних" електретів. В загальних рисах поява електретного стану викликана розподілом інтеркалянту по областях Ван-дер-Ваальсових зв'язків, які є для нього глибокими потенціальними ямами в напрямку вісі С, що призводить до появи певного градієнту вздовж неї концентрації електронних пасткових центрів з приблизно однаковою глибиною залягання. При цьому допускається, що впровадження супроводжується захопленням електронів цими центрами і формуванням або шарів реального заряду, або орієнтованих переважно в одному напрямку квазідиполів (домішковий іон – найближчий аніон або недосконалість гратки). Зрозуміло, що в останньому випадку явище спостерігатиметься і у однорідних фазах. Терморозряд цього стану (зокрема, при кімнатній температурі) якраз і приводить до появи $\Delta\varphi$. Як правило, максимум в $\Delta\varphi$ (T) співпадає з точкою сингулярності в термічному коефіцієнті електроопору, яку пов'язують з "розм'ягченням" фононного спектру [4]. Тоді індукований інтеркаляцією піроелектричний стан в центросиметричних кристалах з феноменологічних позицій зумовлюється зміщенням від центру і локалізацією зарядів або квазідиполів пере-

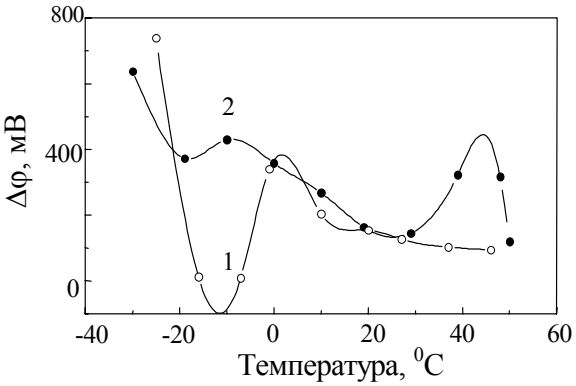

Рис. 3. Температурні залежності Δφ $Co_{0,0004}GaSe$ (1) та $Ni_{0,0005}GaSe$ (2).

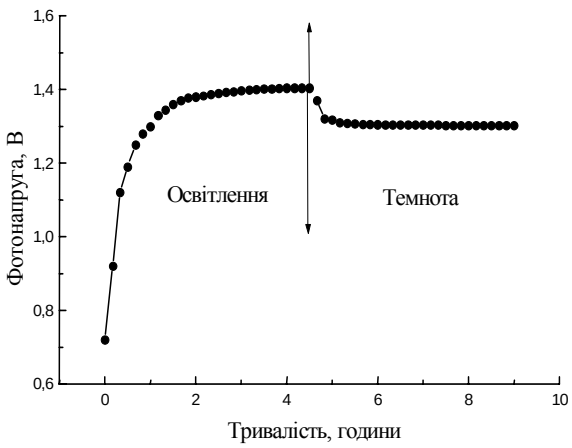

Рис. 4. Залежність фото – ЕРС від тривалості освітлення та затемнення H_xGaSe.

важно в тетраедричних позиціях Ван-дер-Ваальсових областей. З мікроскопічної точки зору його можна пов'язати з домішковим псевдоефектом Яна-Теллера [5].

Дослідження кінетики піків струму ТСР (без доінтеркалювання) показало, що електретний стан практично знищується після першого прогріву із-за розупорядкування або руйнування квазідиполів і реального незв'язаного заряду. Якщо величина струмів ТСР, значно зменшуючись після першого прогріву, незначно змінюється при наступнихих терморозрядах, то це вказує, мабуть, на сильно нерівномірний характер розподілу пасток для носіїв заряду вздовж вісі С.

З метою вивчення впливу опромінення світлом із області власної фоточутливості на цей стан інтеркалатні електрети H_xGaSe освітлювались перпендикулярно до шарів монохроматичним світлом, а фотовідгук реєстрували у фотовольтаїчному режимі в напрямку освітлення. Встановлено, що при освітленні електретна різниця потенціалів для H_xGaSe збільшується незалежно від вибору освітлюваної поверхні, причому наростання і релаксація фотонапруги носять довгочасовий характер. Це свідчить про утворення фотоелектретного стану, причому не за рахунок екранування електретної поляризації, а внаслідок виходу збуджуваних світлом нерівноважних електронів і дірок з асиметричної потенціальної ями, їхньої міграції по кристалу і захоплення рівнями прилипання, що і призводить до збільшення електретної різниці потенціалів.

Експериметально виявлені після інтеркалювання електретний і фотоелектретний стани з однією з областей термодеполяризації в області кімнатних температур можуть бути використані для генерування струму і фотоструму твердотільним однокристальним елементом (без рідинофазної підсистеми). На рис. 4 показана зміна фото-е.р.с. при освітленні сонячним світлом такого інтеркалату. Максимальне значення електрорушійної сили $E = E_т + \Delta E$ сягало 1,41 В при опроміненні потужністю 0,1 Вт/см^2 через тепловий фільтр впродовж 4,5 години. Після виключення освітлення ΔE, незначно (на 7÷8 %) зменшившись в момент виключення, зоставалась постійною. Після віддачі в зовнішнє коло енергії, накопиченої при освітленні, вона може бути поповнена подальшим опроміненням сонячним світлом. Деградація параметрів при цьому не була помічена. Саморозряд в режимі фотоакумулятора (накопиченої енергії сонячного випромінювання) становив ~5% за добу.

І.І. Григорчак *– к.ф.-м.н., провідний науковий співробітник..*

[1] И.В. Минтянский, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.В. Гаврилюк. Возникновение электретного состояния в слоистых интеркалированных монокристаллах GaSe // *ФТТ*, **28**(4), сс. 1263 - 1265 (1986).

[2] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. Фотополяризационные процессы в интеркалатах Li_xGaSe и Li_xInSe // *ФТТ*, **31**(2), сс. 222 - 224 (1989).

[3] И.И. Григорчак, И.Д. Козьмик. Возникновение электретного состояния в протонном интеркалате H_xGaSe // *Тезисы докл. Первой Всесоюзн. конф. "Химия и физика соединений внедрения"*, Ростов-на-Дону, сс. 135 (1990).

[4] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики - полупроводники*. Наука, М., 408 с. 1976.

[5] Н.Н. Кристофель. *Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах*. Наука, М., 336 с. (1974).

I.I. Grygorchak

Phenomena of Semiconductor Intercalation Electrician

Institute of Material Problems NAS Ukraine, Lviv Department,
1, Paton St., Lviv, 79000, Ukraine

The phenomena of semiconductor intercalation electrician of crystals Bi_2Se_3, InSe and GaSe is investigated at different modes of introduction a “guest” component. Is shown, that magnitude and direction of currents of thermal stimulation discharge, from the sorts of intercalant and it concentration depend on temperature, aspect of a crystalline matrix. Detected photo electrician the condition has permitted to generate nanostructure for generation of a photocurrent from a photo-electromotive power = 1,41 V and use of an accumulated solar energy in lacks of illumination.