

Экспериментальное исследование влияния ароматических углеводородов на удельное сопротивление селенида индия

© С.И. Драпак[†], З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича
Национальной академии наук Украины (Черновицкое отделение),
58001 Черновцы, Украина

(Получена 20 декабря 2006 г. Принята к печати 11 января 2007 г.)

Исследованы закономерности изменения удельного сопротивления селенида индия *n*- и *p*-типа проводимости в направлении, параллельном гексагональной оси симметрии кристаллов, во время интеркалирования молекулами ароматических углеводородов: бензола и нафталина. Впервые обнаружена возможность уменьшения удельного сопротивления *n*-InSe, выдержанного под давлением насыщенных паров C₁₀H₈, до значений, сравнимых с таковыми в полупроводниках, используемых для изготовления высокоэффективных солнечных элементов (например, Si). Предложена качественная модель, объясняющая переход моноселенида индия *n*-типа проводимости из „высокоомного“ состояния в „низкоомное“ в процессе его интеркалирования молекулами нафталина.

PACS: 72.80.Jc, 72.80.Tm, 82.30.Nr

1. Введение

Селенид индия (InSe) принадлежит к широкому классу слоистых соединений A^{III}B^{VI} и является перспективным материалом для создания на его основе солнечных элементов. Так, например, максимальное значение КПД (η) достигает ~ 6 и 11% соответственно в фотопреобразователях на основе материалов *n*-типа (диоды Шоттки Pt–InSe) и *p*-типа проводимости (каскадная структура ⟨indium tin oxide⟩–InSe–Au) [1]. Основным фактором, препятствующим достижению более высоких значений η , является большое последовательное сопротивление таких структур, т.е. большое удельное сопротивление базового материала [1]. Поскольку диодные структуры на основе как моноселенида индия, так и других слоистых соединений изготавливаются в основном путем нанесения контактирующего материала (металла, полупроводника, пленок органических соединений) на плоскость скола (0001), речь идет именно об удельном сопротивлении в направлении, перпендикулярном слоям. Легирование слоистых соединений A^{III}B^{VI} примесями Au, Ag, Cu, Zn, Fe и др. приводит лишь к незначительным изменениям электропроводности (см., например, [2]). Это обстоятельство делает процесс управления электрофизическими параметрами слоистых полупроводников достаточно проблематичным, а получение подложек, удельное сопротивление которых сопоставимо с удельным сопротивлением полупроводников, используемых в настоящее время для создания высокоэффективных фотопреобразователей солнечного излучения (например, Si, CdTe), практически невозможным. Известно, что одним из методов изменения электрических свойств слоистых материалов является их наноструктурная мо-

дификация — интеркаляция (в более широком смысле — процессы внедрения атомов, ионов или молекул различных химических элементов в межслоевое пространство слоистой матрицы). Однако, как свидетельствует анализ литературных данных, применение данной технологии для изменения свойств слоистых соединений A^{III}B^{VI} приводит только к увеличению их удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям (см., например, [3]), а в ряде случаев, в том числе когда имеет место образование соединений внедрения (см., например, [4]), и к увеличению удельного сопротивления вдоль слоев. Поэтому исследования в этом направлении проводятся с целью создания конденсаторов сверхбольшой емкости или катодных материалов для источников тока [5]. Тем не менее в литературе время от времени поднимается вопрос о возможности так называемого „сшивания“ отдельных слоев соединений A^{III}B^{VI} посредством внедренных в межслоевое пространство гостевых агентов [4], что должно было бы привести к уменьшению удельного сопротивления этих полупроводников в направлении, перпендикулярном слоям.

В данном сообщении представлены результаты экспериментальных исследований изменения удельного сопротивления InSe в направлении, перпендикулярном слоям, в процессе интеркаляции молекулами ароматических углеводородов C₆H₆ (бензола) и C₁₀H₈ (нафталина) при комнатной температуре. Для сравнения аналогичные исследования проводились и для *p*-GaSe. Отметим, что электрические и оптические свойства моноселенида индия, интеркалированного молекулами ароматических углеводородов нафталина и антрацена, изучались в [3,6]. Однако, как свидетельствуют результаты этих исследований, интеркаляция молекулами C₁₀H₈ и C₁₄H₁₀ приводит только к уменьшению электропроводности InSe в направлении, перпендикулярном слоям.

[†] E-mail: drapak@unicom.cv.ua
Fax: (+03722)36218

2. Методика эксперимента

Для исследований использовались кристаллы γ -поли-типа InSe n - и p -типа проводимости, выращенные методом Бриджмена из нестехиометрического состава $\text{In}_{1.05}\text{Se}_{0.95}$, и ε -модификация p -GaSe. Селенид индия p -типа проводимости получали путем легирования Cd или Zn. Образцы изготавливались путем скалывания монокристаллов по плоскостям спайности, и они представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной 1–2 мм, площадью 15–40 мм². Интеркалирование образцов молекулами ароматических углеводородов проводилось из парогазовой фазы при комнатной температуре (под давлением насыщенных паров), для чего образцы слоистых материалов вместе с интеркалирующим веществом (C_6H_6 , C_{10}H_8) помещались в герметически закрываемую ячейку и выдерживались в ней не менее 100–150 ч после прекращения изменения удельного сопротивления ρ_{int} . В [3,6] интеркалирование InSe проводилось методом диффузии при температуре $T = 523$ К. После прекращения изменения ρ_{int} образцы извлекались из ячейки и с целью выяснения стабильности параметров проводились повторные измерения удельного сопротивления с временными интервалами сутки→неделя→месяц. Удельное сопротивление образцов измерялось стандартным двухзондовым методом на постоянном токе [7]. В качестве токовыводящих контактов использовался In.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Выдержка n -InSe и p -GaSe под воздействием давления насыщенных паров бензола (C_6H_6) приводит к увеличению удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям n -InSe, и уменьшению удельного сопротивления p -GaSe (рис. 1, кривые 1, 2), что ассоциируется с введением в эти полупроводники акцеп-

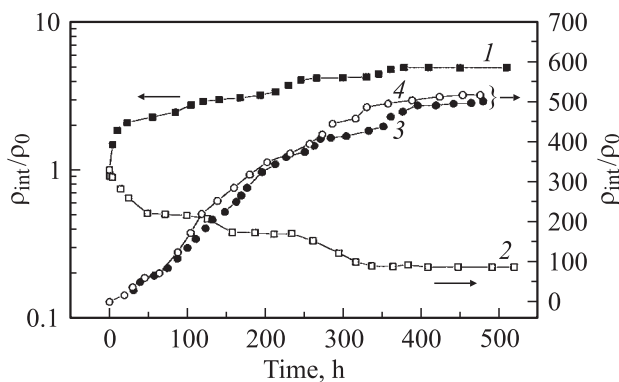


Рис. 1. Изменение удельного сопротивления n -InSe (1), p -InSe (3, 4) и p -GaSe (2) во время интеркалирования молекулами ароматических углеводородов — бензола (1–3) и нафталина (4). Удельное сопротивление исходных образцов ρ_0 , Ом·см: 1 — $1.8 \cdot 10^3$, 2 — $0.9 \cdot 10^3$, 3, 4 — $0.8 \cdot 10^3$. $T = (293 \pm 2)$ К.

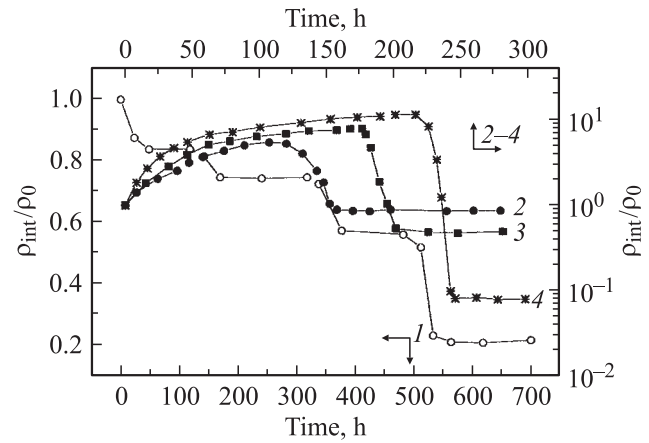


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления p -GaSe (1) и n -InSe (2–4) во время интеркалирования молекулами нафталина. Удельное сопротивление исходных образцов ρ_0 , Ом·см: 1 — 10^3 , 2 — $2 \cdot 10^3$, 3 — $6 \cdot 10^2$, 4 — $0.4 \cdot 10^2$. $T = (293 \pm 2)$ К.

торной примеси. Наблюдаемое ступенчатообразное изменение ρ_{int} образцов в литературе обычно связывается со стадийностью процессов интеркаляции [8].

Изменение удельного сопротивления в направлении, перпендикулярном слоям n -InSe и p -GaSe, под давлением насыщенных паров C_{10}H_8 на первом этапе аналогично наблюдаемому при экспозиции этих материалов в парах бензола: ρ_{int} n -InSe увеличивается (рис. 2, кривые 2–4), а ρ_{int} p -GaSe уменьшается (рис. 2, кривая 1). Увеличение времени экспозиции в парах нафталина (C_{10}H_8) приводит к дальнейшему уменьшению ρ p -GaSe (рис. 2, кривая 1), а также к резкому уменьшению удельного сопротивления n -InSe в направлении, перпендикулярном слоям. При этом абсолютная величина, до которой уменьшается ρ_{int} n -InSe, зависит от величины удельного сопротивления исходных образцов ρ_0 (рис. 2, кривые 2–4). Так, если для образцов n -InSe с $\rho_0 \sim 10^3$ Ом·см величина ρ_{int} практически не отличается от ρ_0 (различие между ρ_{int} и ρ_0 составляет $\sim 10\%$), то для образцов с $\rho_0 \sim 10^2$ Ом·см величина ρ_{int} уменьшается более чем на порядок по сравнению с ρ_0 и достигает значений $\sim (3–5)$ Ом·см (рис. 2, кривые 2, 4), что сравнимо с удельным сопротивлением полупроводников, используемых для изготовления высокоэффективных солнечных элементов (например, Si). Удельное сопротивление ρ_0 плоскопараллельных образцов n -InSe, полученных из различных частей слитка, неодинаково и находится в основном в пределах $\sim (10^4–10^2)$ Ом·см [9], причем образцы, изготовленные из верхней части слитка, характеризуются наименьшими значениями ρ_0 . В литературе уменьшение ρ_0 по длине слитка n -InSe (в направлении к его верхней части) связывается с увеличением концентрации различного типа дефектов (см., например, [9]). В отличие от GaSe получение структурно совершенных монокристаллов

InSe является достаточно сложной задачей [9]. Согласно диаграмме состояния системы In–Se [10], моноселенид индия является фазой переменного состава, плавящейся инконгруэнтно при 873 К, и для получения более однородных монокристаллов предпочтительным является их выращивание из нестехиометрического расплава. Вследствие высокого коэффициента сегрегации атомы избыточного индия в процессе роста преимущественно концентрируются в верхней части слитка [10] и только некоторая их часть остается в объеме кристалла, где они проявляют себя как межузельные атомы или располагаются вблизи различного типа дефектов. С другой стороны, процессы внедрения агентов окислительной и кислотной природы (например, HNO_3) в халькогениды индия и галлия с образованием продуктов реакций (локальными разрушениями кристаллической решетки) невозможны при отсутствии вакансий атомов селена [4], которые (если пользоваться терминологией [4]) „выстилают“ слои $\text{Se-In(Ga)-In(Ga)-Se}$. Согласно данным ряда работ (см. например, [2]), увеличение количества линейных, двумерных или трехмерных дефектов в селенидах индия и галлия приводит к увеличению удельного сопротивления в направлениях, как параллельном, так и перпендикулярном плоскости слоев. Действительно, изгиб плоскопараллельной пластины $n\text{-InSe}$ под прямым углом с последующим возвращением ей первоначальной формы, в результате чего возрастает количество краевых дислокаций, дислокаций скольжения и их комплексов [2], приводит к увеличению удельного сопротивления образца в $\sim (1.8-2)$ раза. Поэтому в упрощенном варианте можно предположить, что уменьшение удельного сопротивления $n\text{-InSe}$ в направлении, перпендикулярном плоскости слоев, ближе к верхней части слитка обусловлено увеличением концентраций как избыточных межузельных атомов индия, так и вакансий атомов селена (т.е. точечных дефектов или пар точечных дефектов). При этом пару (избыточный атом In)–(вакансия Se) в простейшей модели можно рассматривать как диполь. Электрическое поле такой пары вакансия–(межузельный атом металла) индуцирует дипольный момент в неполярной молекуле нафталина. Возникнув в неполярной молекуле, индуцированный момент μ_2 начинает взаимодействовать с моментом „жестко закрепленного“ комплекса вакансия–(межузельный атом металла) с энергией [11] $U = -2\beta\mu_1^2/r^6$, где μ_1 — дипольный момент комплекса (вакансия халькогена)–(межузельный атом металла), β — поляризуемость неполярной молекулы (для молекулы C_{10}H_8 $\beta = 17.70 \text{ \AA}^3$ [12]). При этом молекула C_{10}H_8 ориентируется в щели Ван-дер-Ваальса так, чтобы энергия диполь-дипольного взаимодействия стала минимальной, тем самым соединяя соседние слои в $n\text{-InSe}$ (рис. 3). Кроме этого, в результате смещения π -орбиталей в поле неподвижно закрепленного диполя (избыточный атом In)–(вакансия Se) молекулы ароматических углеводородов „легче“ ионизируются [11]. В предположении о прыжковом характере проводимости слоистых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в направлении, перпендикулярном плоскости

слоев [6], вполне вероятно, что сопротивление локализованных участков (слой InSe)–(ориентированная в поле диполя молекула C_{10}H_8)–(слой InSe) значительно меньше, чем участков (слой InSe)–(щель Ван-дер-Ваальса)–(слой InSe) или (слой InSe)–(неориентированная молекула C_{10}H_8)–(слой InSe). На начальном этапе интеркаляции слоистой матрицы $n\text{-InSe}$ таких участков мало, поэтому результирующее удельное сопротивление ρ_{int} продолжает возрастать. С увеличением времени экспозиции в насыщенных парах C_{10}H_8 количество таких участков возрастает, возрастает площадь, через которую протекает электрический ток, и в результате происходит уменьшение ρ_{int} образца. При этом, чем больше таких участков (число таких участков зависит от количества точечных дефектов в исходных образцах: чем ближе к концу слитка, тем больше дефектов), тем меньше результирующее значение ρ_{int} образцов $n\text{-InSe}$.

Различие в поведении ρ_{int} образцов $n\text{-InSe}$ в зависимости от времени экспонирования в парах нафталина и бензола (в последнем случае отсутствует участок резкого уменьшения удельного сопротивления — рис. 2, кривые 2–4, рис. 1, кривая 1), очевидно, может быть связано как с меньшей величиной поляризуемости молекул бензола по сравнению с молекулами нафталина (для молекулы C_6H_6 $\beta = 10.43 \text{ \AA}^3$ [12]), так и с разницей величин энергии ионизации этих веществ (9.24 и 8.13 эВ для бензола и для нафталина [11] соответственно).

Поскольку выдержка под давлением насыщенных паров C_6H_6 и C_{10}H_8 $p\text{-GaSe}$ приводит к уменьшению его удельного сопротивления (рис. 1, кривая 2; рис. 2, кривая 1), аналогичного результата следовало бы ожидать и для InSe p -типа проводимости. Тем не менее экспонирование $p\text{-InSe}$ в парах этих ароматических углеводородов приводит только к увеличению удельного сопротивления

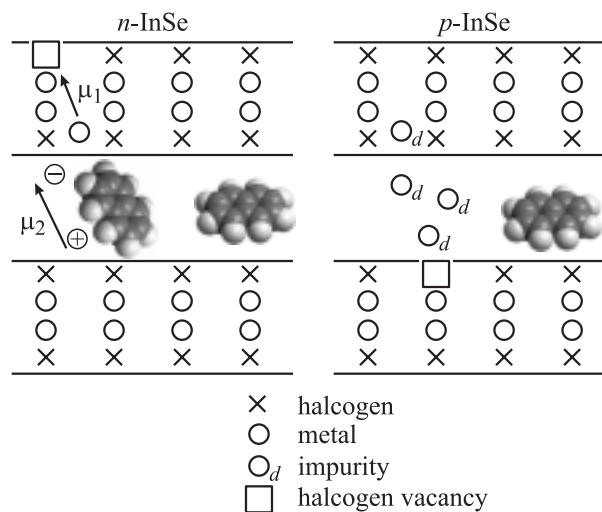


Рис. 3. Схематическое изображение структуры слоев InSe с внедренными в щель Ван-дер-Ваальса молекулами нафталина. Расстояние между слоями InSe 4.16 \AA [4]; эффективная ван-дер-ваальсовская толщина молекул ароматических углеводородов (толщина π -электронного облака) $\sim 3.4 \text{ \AA}$ [11].

этого материала (рис. 1, кривые 3, 4). Согласно [1], внедрение примесных атомов элементов групп II (Zn, Cd) и V (P, As) в тетраэдрические и октаэдрические пустоты слоя InSe в процессе легирования приводит к получению материала *p*-типа проводимости (энергия ионизации таких мелких акцепторных уровней ~ 220 мэВ [1]). Одновременно с этим происходит внедрение атомов металла в межслоевое пространство, что приводит к образованию глубокого донорного уровня с энергией ионизации ~ 580 мэВ [1]. Скопления атомов Zn, Cd, P и As располагаются в межслоевом пространстве вблизи различного типа дефектов InSe [1,4], „экранируя“ тем самым диффузию молекул ароматических углеводородов к местам локализации „жестко закрепленных“ диполей (вакансия халькогена)–(межузельный атом металла) (рис. 3).

Повторение измерений с временными интервалами сутки→неделя→месяц свидетельствует о стабильности ρ_{int} интеркалированных образцов слоистых соединений $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, что в свою очередь свидетельствует об отсутствии самопроизвольного процесса деинтеркаляции при хранении образцов в нормальных условиях.

4. Заключение

Таким образом, исследовано изменение удельного сопротивления в направлении, параллельном гексагональной оси симметрии слоистых InSe и *p*-GaSe, выдержанных под давлением насыщенных паров ароматических углеводородов (C_6H_6 и $C_{10}H_8$). Показано, что интеркаляция молекулами бензола или нафталина приводит к уменьшению удельного сопротивления селенида галлия *p*-типа проводимости. К уменьшению удельного сопротивления *n*-InSe приводит также интеркаляция этого полупроводника молекулами $C_{10}H_8$. Несмотря на то что процессы внедрения молекул ароматических углеводородов в матрице слоистых соединений $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, без сомнения, требуют проведения более детальных исследований как возможного изменения структуры InSe, GaSe, так и их электрических, фотоэлектрических и оптических свойств, обнаруженные закономерности могут быть использованы для улучшения эксплуатационных характеристик фоточувствительных структур на основе селенидов индия и галлия, в том числе и для оптимизации параметров фотопреобразования солнечных элементов на основе *n*-InSe (тем более, что для изготовления структур с максимальными значениями КПД использовались именно наиболее низкоомные подложки этого полупроводника [1])

Список литературы

- [1] J. Martinez-Pastor, A. Segura, J.L. Valdes, A. Chevy. *J. Appl. Phys.*, **62** (4), 1477 (1987).
- [2] З.Д. Ковалюк. В кн.: *Физические основы полупроводникового материаловедения* (Киев, Наук. думка, 1982) с. 14.

- [3] Л.А. Демчина, Д.В. Корбутяк, З.Д. Ковалюк, В.Г. Литовченко. *ФТП*, **16** (9), 1580 (1982).
- [4] А.Ю. Завражнов, Д.Н. Турчен. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **1** (2), 190 (1999).
- [5] А.В. Заслонкин, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, П.И. Савицкий, М.М. Самокус. Декларационный патент на изобретение. UA 45130A, 6H01M4/00. Украина. Опубл. 15.03.2002. Бюл. № 3.
- [6] З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. *УФЖ*, **27** (4), 616 (1982).
- [7] И.Я. Карханина. *Технология полупроводниковых материалов* (Киев, Техн. лит., 1961).
- [8] R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu. *Phys. Rev. B*, **27** (10), 6572 (1983).
- [9] П.И. Савицкий, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. *Неорг. матер.*, **33** (9), 1062 (1997).
- [10] K. Imai, K. Susuki, T. Haga. *J. Cryst. Growth*, **54** (3), 501 (1981).
- [11] З.С. Друтман. *Строение молекул* (Изд-во Львов. ун-та, 1962).
- [12] Е.Е. Финкельштейн, С.В. Курбатова, Е.А. Колосова. *Вестн. Самарского ГУ. Сер. Естественнонауч.* **4** (24), 121 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Experimental investigation of aromatic hydrocarbons influence onto specific resistivity of indium selenide single crystals

S.I. Drapak, Z.D. Kovalyuk

Frantsevich Institute of Material Sciences Problems,
National Academy of Sciences of Ukraine,
(Chernovtsy Department),
58001 Chernovtsy, Ukraine

Abstract The regularities of specific resistivity in the parallel direction to the hexagonal symmetry axis in indium selenide single crystals both with *n*- and *p*-types conductivity during their intercalation with molecules of aromatic hydrocarbons (benzole and naphthalene) have been investigated. For the first time capability of decreasing of specific resistivity of *n*-InSe sustained under pressure of $C_{10}H_8$ saturated steams, up to values comparable to those for semiconductors used for manufacturing of high-performance solar cells (for example, Si) has been found. The qualitative model explaining the transition of *n*-InSe from „high-resistivity“ into „low-resistivity“ state during its intercalation with naphthalene is offered.