

05;06;07;12

## Получение, свойства и возможности применения в наноэлектронике лазерных интеркалатов

© И.М. Будзуляк, И.И. Григорчак, Б.К. Остафийчук, Л.С. Яблонь

Прикарпатский университет им. Василя Стефаника,  
76025 Ивано-Франковск, Украина  
e-mail: bointer@pu.if.ua

(Поступило в Редакцию 14 мая 2001 г.)

Обсуждаются результаты экспериментальных исследований структуры и электрических свойств селенида галлия и селенида индия, имеющих слоистую кристаллическую структуру, интеркалированных медью и галлием с помощью лазера.

Рассматривая интеркаляцию — внедрение ионов, атомов или молекул в „гостевые“ позиции как своего рода кристаллоинженерию, можно предположить, что она может послужить концептуальной основой нанотехнологий для низкоразмерных материалов, которые призваны заменить микротехнологии, исчерпавшие свои возможности на современном этапе. Зарождающаяся физическая наноэлектроника, несомненно, будет тесно сопряжена с технологическим базисом построения соответствующих приборов, и поэтому развитие последних имеет первоочередное значение. В этом контексте известные способы интеркалирования можно условно разделить на три группы: термически экспозиционные, элементо-селективные и электрохимические [1], при которых интеркалирующий компонент размещается на „гостевых“ вакансиях соответственно из его жидкой или парогазовой фазы как часть элементо-органического комплекса путем прямой или обменной реакций и в виде иона или ион-радикала при электродных поляризациях. Существует возможность получения широкого спектра интеркалатов, но они в то же время непригодны для быстрого перестраивания режимов, особенно в мультстадийных комбинациях и для эффективного сканирования „гостевыми“ компонентами объема образца вследствие присущих им продолжительности и селективности процессов. В ряде случаев перечисленные способы предполагают тепловую нагрузку на материал „хозяин“, которая обусловлена низким давлением пара ряда металлов, концентрационным пороговым эффектом интеркалирования [2] или кинетическими затруднениями массопереноса в твердых телах, что зачастую несовместимо с устойчивостью кристаллической решетки.

Цель настоящей работы состоит в устранении вышеперечисленных недостатков путем расширения известных основных способов интеркалирования. Предлагается стимулировать процесс интеркалирования путем облучения импульсами лазера с плотностью энергии 2–20 J/cm<sup>2</sup> тонкой поглощающей пленки „гостевого“ компонента, нанесенной на одну из граней материала „хозяина“, например, перпендикулярно до слоистой кристаллической структуры. Облучение можно проводить как со стороны нанесенной пленки, так и с противополо-

ложной, если материал „хозяин“ является прозрачным для лазерного излучения. В этом случае в результате поглощения „гостевым“ компонентом лазерного излучения он в течение 2–8 ns переходит в парогазовое состояние и за счет больших градиентов концентрации и температуры внедряется в „гостевые“ позиции, размещенные между атомными плоскостями, связанными слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Таким образом, регулируя толщину нанесенной пленки и плотность энергии излучения лазера, можно легко минимизировать тепловую нагрузку на материал „хозяин“, а количество внедренного „гостевого“ компонента удобно и эффективно контролировать количеством лазерных облучений. Поскольку предварительное нанесение пленок интеркалянта определенного сорта заданной толщины и их распределение по поверхности легко осуществляется известными методами, то появляется широкая возможность сканированного по образцу внедрения одного или нескольких типов примесей и соответственно формирования сложных наноструктур. В отличие от известных способов во многих случаях преодолеваются кинетические препятствия для эффективной интеркаляции благодаря лазерной стимуляции процесса, что дает возможность интеркалировать нужными элементами, которые другими методами интеркалирования ввести в данный материал „хозяин“ не удастся.

С целью экспериментального обоснования предложенного способа в качестве материалов „хозяев“ использовались селенид индия и селенид галлия, имеющие слоистую кристаллическую структуру. Из выращенных методом Бриджмена слитков были приготовлены образцы в форме прямоугольного параллелепипеда размером 8 × 4 × 0.5 mm, в котором две грани перпендикулярны кристаллографической оси *C*, а четыре других параллельны ей. На одну из этих четырех граней методом термического напыления в вакууме наносилась пленка металла (медь, галлий) толщиной 1–3 μm. После этого осуществлялось облучение импульсами неодимового лазера, который работал в режиме свободной генерации. Продолжительность импульса составляла 2 ns, длина волны излучения  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ , плотность энергии излучения изменялась от 2 до 20 J/cm<sup>2</sup>. Луч от лазера

## Энергетические режимы лазерного способа интеркалирования

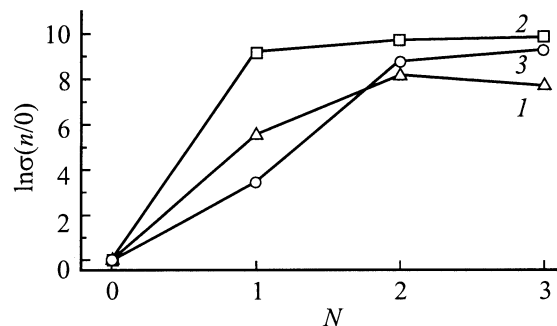
Плотность энергии излучения, $J/cm^2$	Характеристика интеркаляционного процесса
$2 \pm 0.2$	Отсутствует убедительная идентификация внедренного металла
$5 \pm 0.5$	Заметное внедрение металла с неравномерным распределением по „гостевым“ позициям
$9.5 \pm 0.5$	Равномерное распределение внедренного интеркалянта
$15 \pm 0.5$	Становится заметной тепловая нагрузка на образец
$20 \pm 0.5$	Возрастает тепловая нагрузка на образец без существенного изменения количества „гостевого“ металла

направлялся на образец как со стороны напыленной пленки, так и с противоположной под углом  $90 \pm 10^\circ$ . Облучение со стороны образца проводилось только для моноселенида галлия, прозрачного для данного излучения. В результате масс-спектрального анализа установлено, что для обоих направлений облучения количество внедренной меди или галлия возрастает с ростом количества интеркалирующих лазерных импульсов. В таблице приведены характеристики режимов лазерной интеркаляции. Интересным является то, что при одинаковых режимах проведения процесса интеркаляции количество внедренного Ga заметно уступает количеству интеркалированной меди, что может быть связано с большим коэффициентом диффузии и более высокой поглощающей способностью Cu по сравнению с таковыми для галлия в исследуемых матрицах.

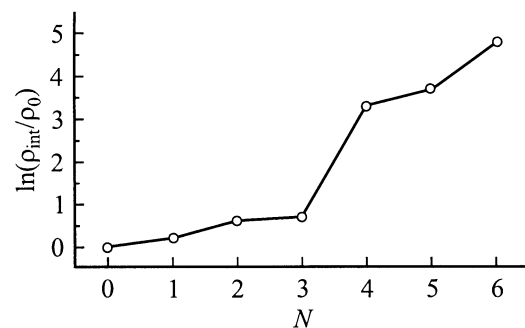
Рентгеноструктурный анализ на двухкристальном дифрактометре в  $CuK\alpha$ -излучении методом Бонда полученных лазерных интеркалятов показал, что после третьего интеркалирования медью расстояние между слоями InSe увеличилось на  $0.0026 \text{ \AA}$ , а для GaSe, облученного со стороны, противоположной металлизированной поверхности, уменьшается на  $0.0069 \text{ \AA}$ . Контрольное облучение при тех же режимах образцов селенида галлия без нанесенной пленки увеличивает расстояние между слоями на  $0.0060 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ . Аналогичный „сжимающий“ эффект наблюдается также при интеркаляции литием диоксида кобальта [3] и серебром дителлурида титана [4].

При лазерной интеркаляции медью удельная электропроводность вдоль кристаллографической оси  $C(\sigma_{||C})$  изменяется по закону, характер которого для обоих соединений представлен на рис. 1. Из него следует, что после третьего интеркалирующего лазерного импульса  $\sigma_{||C}$  в моноселениде индия увеличивается более чем на три порядка, а для GaSe — почти в  $2 \cdot 10^4$  раза. Зафиксированные изменения электропроводности значительно превышают соответствующие значения для облученных

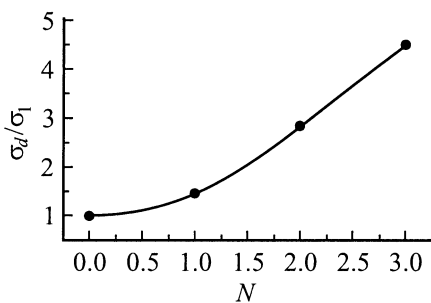
лазером при тех же условиях контрольных образцов InSe и GaSe ( $\leq 20\%$ ). Заметна также разница в кинетике внедрения Cu при облучении металлизированной поверхности и противоположной ей. На величину изменения удельного сопротивления, перпендикулярного слоям ( $\rho_{\perp}$ ) при лазерной интеркаляции, существенным образом влияет количество ионизированных акцепторов собственного или специального (например, легирование Dy) происхождения. Так, при уменьшении электропроводности в первом случае исходных кристаллов в 70 раз, а в другом в  $3 \cdot 10^2$  раза.  $\rho_{\perp 0}/\rho_{\perp n}$  (здесь 0,  $n$  — индексы, нумерующие импульсы) падает соответственно до 220–500 и 10–25 с появлением (для последних) областей немонотонности у функциях  $\rho_{\perp}(x)$ . В отличие от меди внедрение галлия, однотипного с металлом „хозяина“ (что является полезным приемом с точки зрения формирования удобных модельных представлений о феномене интеркаляции), в GaSe вызывает падение электропроводности по мере увеличения галлиевой „гостевой“ нагрузки (рис. 2). Необходимо отметить, что изменения  $\rho_{\text{int}}/\rho_0$  между интеркаляционными импульсами 2 и 3, а также 4 и 5 отвечают случаю падения лазерного пучка на грань со стороны нанесенной галлиевой пленки, а между 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6 — с противоположной. Обнаружено возрастание удельно-



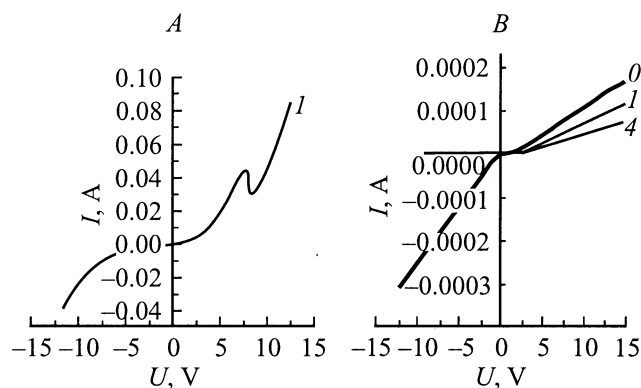
**Рис. 1.** Зависимость электропроводности перпендикулярно слоям для InSe (1) и GaSe, облученного со стороны металлизированной поверхности (2) и противоположной ей (3), от числа лазерных импульсов.



**Рис. 2.** Изменение удельного сопротивления перпендикулярно слоям GaSe от количества лазерных Ga-интеркаляционных импульсов.



**Рис. 3.** Отношение темновой электропроводности перпендикулярно слоям к таковой при предварительном освещении (48 часов ранее) как функция количества лазерных интеркаляционных импульсов.



**Рис. 4.** Вольт-амперная характеристика соединений лазерного интеркалирования GaSe медью (A) и галлием (B) (цифры — количество импульсов).

го сопротивления переменному току перпендикулярно слоям при внедрении галлия во всей исследованной частотной области (0.1 Hz–20 MHz), причем оно меньше в ее высокочастотной части.

Изучение релаксационных процессов позволило обнаружить довольно редкие и интересные эффекты, связанные с изменением темнового удельного сопротивления перпендикулярно слоям GaSe и InSe в зависимости от степени интеркалирования медью (рис. 3), обусловленные привнесением интеркалированием явлений отрицательной остаточной фотопроводимости и ее температурного гашения [5–7], а также установить узкие концентрационные „гостевые“ интервалы фотостимуляции роста межзеренных (межфазных) барьеров, что может послужить первым шагом по созданию наноструктур с зарядовой связью и фотоварикапов.

Исследования вольт-амперных характеристик образцов до и в процессе лазерного интеркалирования показали (рис. 4), что в общем плане вследствие лазерно-индуцированного внедрения галлия симметричная вольт-амперная характеристика (ВАХ) приобретает четко выраженный диодный характер, который более трудно было усмотреть в случае лазерного введения

меди. Кроме того, для  $\langle\text{Cu}\rangle\text{GaSe}$  обнаружено появление N-образных участков уже после 1-го интеркаляционного импульса в диапазоне напряженностей 20–55 V/cm, которые не найдены в  $\langle\text{Cu}\rangle\text{GaSe}$  (для них симметричность ВАХ не изменяется) и  $\langle\text{Ga}\rangle\text{GaSe}$ . При этом количество N-образных участков, как и величины избыточных токов, являются возрастающими функциями „гостевой“ нагрузки, а напряженности электрического поля их появления сдвигаются в область более высоких значений при увеличении числа интеркаляционных лазерных импульсов. Это дает основание наиболее вероятным считать предположение, что наблюдаемые зависимости напряжение–ток связаны с процессами формирования интеркалированием междуслоевых барьерных структур с компенсацией матрицы в случае  $\text{Ga}\langle\text{GaSe}\rangle$ , а для  $\text{Cu}\langle\text{GaSe}\rangle$  имеет место увеличение концентрации мелких примесей, вследствие чего толщина этих барьеров становится сравнимой с длиной волны де-Бройля, т. е. они становятся туннельно-„прозрачными“. С другой стороны, N-образный вид ВАХ может служить подтверждением модели, предложенной в [8]. В этом случае интеркаляция моноселенида галлия медью приводит к таким изменениям интеграла межслоеного взаимодействия ( $\epsilon_{\perp}$ ) и положения уровня Ферми, что приложенное напряжение, приходящееся на один слой, может становиться больше  $\epsilon_{\perp}$ .

Мы далеки от мысли, что предложенная интерпретация экспериментальных результатов исчерпывает все варианты, и надеемся, что они будут стимулировать дальнейшие исследования в этой развивающейся области нанозлектроники.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору З.Д. Ковалюку за предоставленные образцы для интеркалирования, а С.В. Гаврилюку и В.В. Нетяге за помощь при проведении рентгеновских и ВАХ измерений.

## Список литературы

- [1] *Thomas J.M.* // Physico-chemical Aspects of Intercalation Phenomena. Proc. NATO Advantige Study Institute. Dordrecht (Holland), 1984. P. 521–543.
- [2] *Kochkin V.M., Dmitriev Y.N.* // Chem. Rev. 1994. Vol. 19. P. 1–138.
- [3] *Honders A., Kinderen J.M., Heeren A.H.* et al. // Solid State Ionics. 1984. Vol. 4. N 3. P. 205–216.
- [4] *Титов А.Н.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 5. С. 534–538.
- [5] *Абдинов А.Ш., Кязым-заде А.Г., Ахмедов А.А.* // ФТП. 1978. Т. 12. Вып. 9. С. 1759–1762.
- [6] *Абдинов А.Ш., Кязым-заде А.Г.* // ФТП. 1975. Т. 9. Вып. 10. С. 1970–1975.
- [7] *Абдинов А.Ш., Кязым-заде А.Г.* // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 1. С. 81–84.
- [8] *Артеменко С.М., Волков А.Ф.* // ФТТ. 1981. Т. 23. Вып. 7. С. 2153–2155.