

Дослідження отриманих сполук інтеркалювання ($<Co>_xGaSe$) вказують на перекоковий механізм перенесення заряду. Показано, що імпульсне лазерне опромінення є ефективним способом впливу на енергетичний домішковий спектр і як наслідок на електретний стан у них

Ключові слова: Сполуки інтеркалювання, селенід галію, імпульсне лазерне опромінення

Результаты исследований полученных соединений интеркалювания ($<Co>_xGaSe$) указывают на скачковый механизм перенесения заряда. Показано, что импульсное лазерное облучение является эффективным способом влияния на энергетический примесный спектр и как следствие на их электретное состояние

Ключевые слова: Соединения интеркалювания, селенид галлия, импульсное лазерное облучение

The results of our investigation of intercalation compounds ($<Co>_xGaSe$) indicate the existence of electron hopping transfer. The results of impedance spectroscopy and pyroelectric response evidence the efficiency of influence of pulsing laser irradiation on impurity energetic spectrum of intercalation compounds and their electret state as well

Keywords: Intercalation compounds, gallium selenide, pulse laser irradiation

ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ЕЛЕКТРЕТНИЙ СТАН В ІНТЕРКАЛЬОВАНОМУ КОБАЛЬТОМ СЕЛЕНІДІ ГАЛІЮ

С. А. Войтович

Молодший науковий співробітник*

Контактний тел.: 8-097-611-99-90

E-mail: SergijV@rambler.ru

І. І Григорчак

Доктор технічних наук, професор*

Контактний тел.: 8 (032) 258-22-67

E-mail: lvangr@rambler.ru

*Кафедра інженерного матеріалознавства та прикладної фізики

Інститут прикладної математики і фундаментальних наук
Національного університету "Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013

1. Вступ

Монокристали селеніду галію (GaSe) відносяться до класу напівпровідникових матеріалів з шаруватим типом кристалічної ґратки [1]. Їх специфічні напівпровідникові властивості пов'язані з наявністю в них глибоких акцепторних рівнів в забороненій зоні [2,3]. В той же час відомо [4 - 6], що наявність пасткових центрів може бути причиною виникнення залишкової поляризації – електретного стану.

Сьогоднішнє інтенсивне розгортання досліджень цього стану викликане головним чином потребами нанотехнологій, а саме акомодуванням електретних наногенераторів напруги як функціональних блоків у наноструктури, що формуються по висхідній технології. Взагалі кажучи, зазначена проблема нині постає в більш широкому аспекті і зумовлена пошуком новітніх технологічних підходів до створення матеріалів для ефективного безпосереднього перетворення теплової енергії в електричну. Недавні спроби [7] застосувати для цієї мети термоелектрохімічні реакції мали позитивний результат, хоч придатність його в широких

температурних (особливо від'ємних) інтервалах, тим більше для нанотехнологій є проблематичною. Іншим цікавим підходом може виявитися виявлений у [8] ефект генерування електрорушійної сили у дефектному кристалі SmS, зумовлений процесами релаксації гетерозаряду. Згідно [8] він розпочинається, коли при підвищенні температури значення ефективного борівського радіуса дефектного іону стає зрівняним з дебаєвським радіусом екранування його електричного потенціалу електронами провідності.

Однак видається, що сьогодні одним з найперспективніших підходів, як було нами показано [9,10], є інтеркаляційна електретизація. Інтеркаляція, як добре відомо [11], представляє собою процес впровадження чужорідних іонів, атомів чи молекул у „гостьові” позиції матеріалів – „господарів”. При цьому стає можливим легке керування як ступінню „гостьового” навантаження x (кількості „гостьового” компоненту, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу – „господаря”), так і його геометричним розташуванням вздовж кристалографічних осей (а, с). Впроваджуваний „гостьовий” компонент, взаємодіючи з

власною дефектною підсистемою буде формувати домішковий енергетичний спектр, пасткові центри якого відповідатимуть за релаксацію гомозаряду при термодеполаризації. Як з'ясувалося, величина струмів термостимульованого розряду (ТСР) тісно пов'язана з геометричною та енергетичною топологією домішкових станів. Більше того, саме домішковий енергетичний спектр буде визначати температурні інтервали максимального значення струмів ТСР при релаксації гомо заряду. Це означає, що цілеспрямована корекція домішкового енергетичного спектру при певному значенні x виходить на чільне місце, так як принципова наявність неконтрольованих дефектів у вихідному матеріалі – “господарі” призводитиме до різної енергетичної топології станів інтеркалянта.

Як слідує з [12,13] найбільш технологічним способом впливу на домішкову підсистему напівпровідника є його лазерне опромінення довжиною хвилі суттєво меншою від ширини забороненої зони. При цьому ефективність такого впливу залежить від ряду параметрів, які легко контролюються тривалістю лазерного опромінення та густиною потужності. За нашими даними в літературних джерелах відсутні відомості про застосування такого підходу до інтеркалатних структур, отриманих топохімічними реакціями, хоч в цьому випадку він мав би бути особливо ефективним хоч би із – за прогнозованої на декілька порядків меншої тривалості дії лазера. Тому метою даної роботи якраз і є з'ясування особливостей та механізмів впливу лазерного опромінення на електретний стан в інтеркалатних структурах.

2. Методика експерименту

В експериментах використовувалися монокристали, вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера. Вони володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і p – типом провідності. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 еВ. Неконтрольовані власні дефекти, що забезпечували провідність в інтервалі температур ($77 \div 300$ К) були лазерно-індиферентними: опромінення їх лазером на склі з неодимом, що працював в режимі вільної генерації (тривалість імпульсу становила 2 мс, довжина хвилі випромінювання $\lambda = 1,06$ мкм, густина енергії випромінювання $-9,5 \pm 0,5$ Дж/см²) не викликало якихось помітних змін у величині ані питомого, опору ані уявної частини комплексного імпедансу, перпендикулярних до шарів, у всьому вимірюваному частотному діапазоні (10^{-3} - 10^6 Гц), яке здійснювалося за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

Як добре відомо [1], селенід галію характеризується наявністю так званих “гостьових” позицій - орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі C областей дії слабких ван-дер-ваальсових сил. Саме інтеркаляційним способом були сформовані досліджувані структури, в яких “гостьовим” компонентом виступав Co . Його впровадження досягалося електрохімічним методом [14] у гальваностатичному режимі дуже низькими густинами струму, які не перевищували 70 нА/мм², задля забезпечення потенціальної обла-

сті процесу, в якій немає виділення металу у вільному стані і відсутнє входження гідратованих комплексів.

Піроелектричний відклик вивчався за наступною методикою. Спочатку зразок охолоджувався в темноті до температури $-40^{\circ}C$ і витримувався при цій температурі впродовж 2 годин. Потому в динамічному режимі з лінійною швидкістю зміни температури $\sim 15^{\circ}/хв.$ зразок нагрівався в темноті до температури $+60^{\circ}C$. Паралельно реєструвався струм короткого замикання, що протікав через зразок (піроелектричний струм).

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені залежності піроелектричного струму в сполуках інтеркалювання $\langle Co \rangle_x GaSe$, зумовленою релаксацією гомозаряду при кімнатній температурі, від кількості впровадженого кобальту.

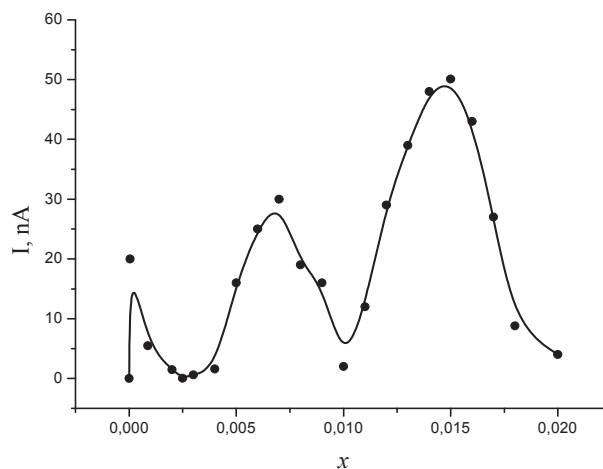


Рис. 1. Залежність величини піроелектричного струму, викликаного релаксацією гомозаряду при кімнатній температурі для сполук інтеркалювання Co_xGaSe від ступеня „гостьового” навантаження

Значення електроопору, перпендикулярного до шарів інтеркалатної структури з найвищим значенням піроелектричного струму - $\langle Co \rangle_{0,015} GaSe$ до та після лазерного опромінення перевищувало $3 \cdot 10^7$ Ом*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. В таких випадках механізми переносу заряду найбільш ймовірно вважати перескоковими. При цьому перескоки носіїв заряду здійснюються по локалізованих станах з енергіями біля рівня Фермі, що супроводжуються випусканням і поглинанням фононів [15].

В свою чергу наявність такої локалізації передбачає появу ємності локалізованих станів у повному відгуці на змінне електричне поле 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. Підтвердження цьому видно з діаграми Найквіста (рис. 2), якій відповідає еквівалентна електрична схема, що складається з двох послідовно з'єднаних паралельних $R||C$ – ланок (вставка до рис. 2).

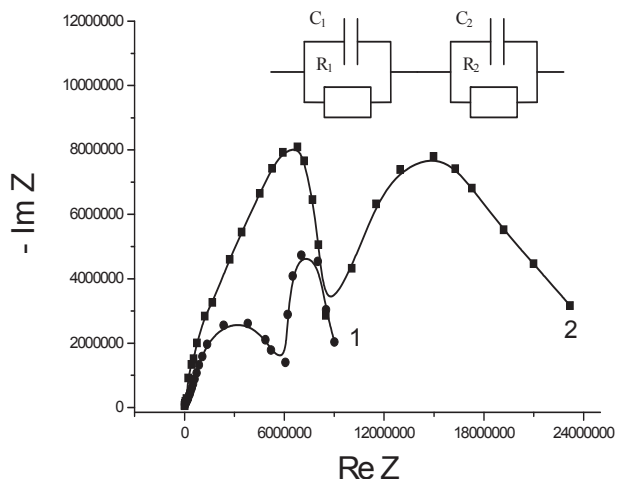


Рис. 2. Діаграми Найквіста для $\langle \text{Co} \rangle_{0,015}\text{GaSe}$ до (1) та після (2) лазерного опромінення

Кожній дузі відповідає деякий релаксаційний процес з розподіленим часом релаксації.

При цьому високочастотна $R_1||C_1$ ланка відображає процеси, пов'язані з перенесенням заряду через потенціальний рельєф вихідного (крива 1) та неопроміненого інтеркальованого кристалу (крива 2), а середньочастотна ($R_2||C_2$) показує вклад наведених інтеркалянтам додаткових бар'єрів (крива 1) чи засвідчує (крива 2) формування нового потенціального рельєфу за рахунок перезарядки станів "гостьової" домішки. Збільшення діаметра високочастотної дуги після опромінення якраз і відображає лазерно стимульовану компенсацію інтеркалату $\langle \text{Co} \rangle_{0,015}\text{GaSe}$.

При цьому слід зауважити, що суттєве перевищення реальної частини імпедансу над його уявною у низькочастотній області після лазерного опромінення свідчить про слабке перекриття хвильових функцій і сильну локалізацію носіїв. Зазначену компенсацію зі зміною енергетичної топології можна також спостерігати опосередковано через зміну частотної залежності тангенса кута втрат (рис. 3) та діелектричної проникливості (рис. 4).

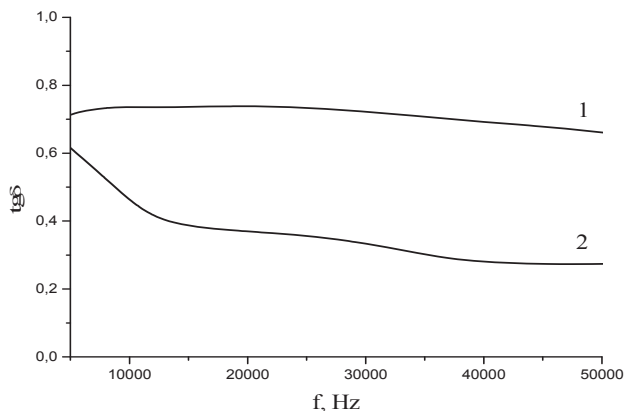


Рис. 3. Частотні залежності тангенса кута втрат $\langle \text{Co} \rangle_{0,015}\text{GaSe}$ до та після (2) лазерного опромінення

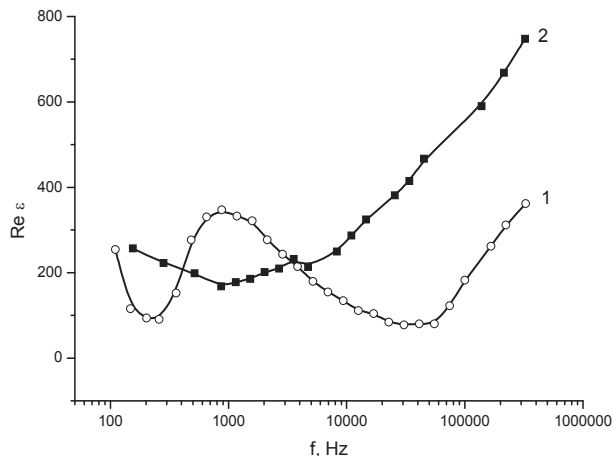


Рис. 4. Частотні залежності діелектричної проникливості $\langle \text{Co} \rangle_{0,015}\text{GaSe}$ до та після (2) лазерного опромінення

Якщо перескоки електронів відбуваються між дефектами, основний стан яких є нейтральний, то в результаті перескоку появляються диполі. Останнє повинно призвести до додаткової поляризації, дисперсія якої може бути описана за допомогою наступного співвідношення для діелектричної сприйнятливості [16]:

$$\chi \propto f^{-(\alpha+2)},$$

де f – частота. Видно, що при $\alpha < -2$ дисперсія буде аномальною. І дійсно, така область експериментально виявлена (рис. 4) в частотному інтервалі 100 Гц ÷ 1 МГц, в якому значення тангенса кута втрат лежало в межах $0,2 \div 0,7$. При цьому, як і слід було очікувати, частотні залежності до і після опромінення суттєво різняться, а отримані величини дійсної частини діелектричної проникливості є характерними для легованих напівпровідників чи їх твердих розчинів в зазначеному частотному інтервалі [17]. Природньо, що такий характер частотної дисперсії діелектричної проникливості зумовить вигляд діаграм Кол–Кола, відмінний від звичних для дебаєвського чи йончерівського механізмів релаксації [18]. Дійсно (рис. 5) ми отримуємо багатозначну залежність $\text{Im}(\epsilon) = f(\text{Re}(\epsilon))$.

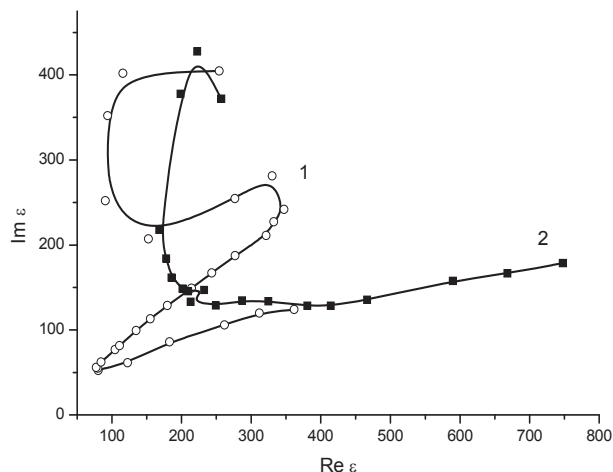


Рис. 5. Діаграми Кол –Кола для $\langle \text{Co} \rangle_{0,015}\text{GaSe}$ до та після (2) лазерного опромінення

Вищеотримані результати недвоячно вказують на трансформацію спектра струмів ТСР, як наслідок лазерно - стимульованої модифікації домішкового енергетичного спектру. Дійсно, як видно з рис. 6 спостерігається зсув максимальної смуги в спектрі струмів ТСР у високотемпературну область, що корелює з вище встановленою компенсацією зразка.

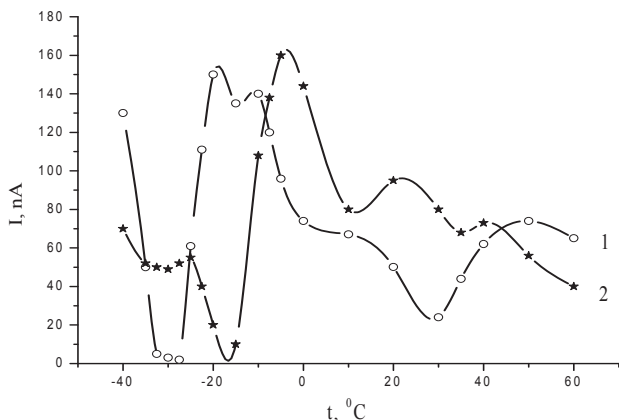


Рис. 6. Температурні залежності величини піроелектричного струму, викликаного релаксацією гомозаряду для сполук $\langle Co \rangle_{0,015}GaSe$ до та після (2) лазерного опромінення

4. Висновки

Представлені в роботі експериментальні результати переконливо показали, що імпульсне лазерне опромінення є ефективним способом впливу на енергетичний домішковий спектр сполук інтеркалювання і як наслідок на електретний стан у них. Оскільки в останніх “розчинення” домішки відбувається шляхом впровадження її в проміжки між структурними фрагментами матеріалу – “господаря”, а не входять в склад структурних фрагментів, то викликана цим слабкість його зв'язку зумовлює дуже значне зменшення необхідного часу для лазерно стимульованої компенсації електрично активних акцепторних центрів порівняно з легованими напівпровідниками.

Механізм лазерно стимульованої компенсації пов'язаний найімовірніше з появою в полі лазерної хвилі донорних дефектів в результаті розпаду дискретних наноострівців (скупчень) “гостьового” компоненту, що виникли за рахунок деформаційних полів, зумовлених неузгодженістю ґраток матриці та інтеркаланту.

Література

1. Kuhn A. Crystal structure and interatomic distance in GaSe / Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. // Phys. Status Sol. – 1975. – Vol. A31. - P. 469 – 475.
2. Мустафаева С.Н. Прыжковая проводимость в монокристаллах р-GaSe / Мустафаева С.Н., Асседов М.М.//

- Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. - Т. 24. - № 6. - P. 917 - 920.
3. Абдинов А.Ш. Отрицательная остаточная фотопроводимость (ООП) в монокристаллах р-GaSe / Абдинов А.Ш., Кязым-заде А.Г., Ахмедов А.А.//Физ. и техн. полупроводников. – 1978. – Т. 12, Вып. 9. – С. 1759 – 1762.
4. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики - полупроводники. / Фридкин В. М. - М.: Наука, 1976. - 408 с.
5. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики./ Фридкин В. М. – М.:Наука, 1979. – 204 с.
6. Электреты учеб./ Под ред. Сесслера. - М.: Мир, 1983. - 487 с.
7. US Patent 5.608.181 Mar. 4, 1997
8. Каминский В.В. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS / Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // Физ. тверд. тела. – 2002. – Т. 44. - № 8. – С. 1501 – 1505.
9. Минтянский И.В. Возникновение электретного состояния в слоистых интеркалированных монокристаллах GaSe / Минтянский И.В., Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Гаврилюк С.В. // Физ. тверд. тела. - 1986. - Т. 28. - № 4. - С. 1263 - 1265.
10. Григорчак И.И. Фотополяризационные процессы в интеркалатах $LixGaSe$ и $LixInSe$ / Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. // Физ. тверд. тела. - 1989. - Т. 31. - Вып. 2. - С. 222 - 224.
11. McKinnon W.R. Physical mechanisms of intercalation / McKinnon W.R., Haering R.R. // Modern Aspects of Electrochemistry. – New York. – 1983. – № 15 – P. 235 – 261.
12. Пляцко С.В. Лазернстимулированная компенсация объемных дефектов в р-CdZnTe / Пляцко С.В., Рашковецкий Л.В. // Физ. и техн. Полупроводников. – 2006. –Т. 40 - № 3. – С. 287 – 295.
13. Gromovoj Yu.S. States of paramagnetic impurities and laser-induced decomposition of impurity clusters in lead telluride / Gromovoj Yu.S., Sizov F.F., Playtsko S.V., Darchuk S.D. // J. Phys.: Condens. Matter – 1983. –1. - P. 6625-6631.
14. І.І. Григорчак. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи. / І.І. Григорчак. // Фізика і хімія твердого тіла.- 2001. - Т. 2. - № 1. – С.7-55
15. Pollak M. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon / Pollak M., Geballe T.H. // Phys. Rev. – 1961. - Vol. 6. – P. 1743 – 1753.
16. Жуковский П.В. Диэлектрические свойства соединений $Cd_{1-x}FexSe$ / Жуковский П.В., Партыка Я., Венгерэк П. и др. // Физ. и техн. полупроводн. – 2000. – Т. 34. - № 10. – С. 1174 – 1177.
17. Кожанов А.Е. Проводимость твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe(In)$ в переменном электрическом поле / Кожанов А.Е., Никорич А.В., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. // Физ. и техн. полупроводн. – 2006. – Т. 40. - № 9. – С. 1047 – 1050.
18. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 2. : пер. с англ. - Мир, 1988. - 336с.