

В.М. Камінський¹, Т.І. Братаніч², З.Д. Ковалюк¹, В.Б. Боледзюк¹,
В.І. Іванов¹, В.В. Нетяга¹

Низькочастотні імпедансні дослідження воденьмісних шаруватих кристалів GaSe

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення, вул. І. Вільде 5, м. Чернівці, 58001, Україна, e-mail chimps@ukrpost.ua

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна,

Досліджено структура, електричні і діелектричні властивості воденьмісних кристалів селеніду галію. Показано що, механізм АС-провідності вздовж кристалографічної осі С в області 10^3 – 10^5 Гц має стрибковий характер. Розраховані параметри зонної теорії стрибкової провідності. Отримані частотні залежності компонент ϵ' і ϵ'' діелектричної проникності в H_xGaSe .

Ключові слова: селенід галію, стрибкова провідність, діелектрична проникність

Стаття поступила до редакції ; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Підвищений інтерес до досліджень гідридів різних сполук обумовлений не лише їх широким застосуванням в техніці та енергетиці, але і можливістю використання для вирішення фундаментальних фізичних проблем [1-3]. В цьому випадку можна виділити два важливі аспекти. По-перше, водень, виступаючи домішкою, дозволяє плавню змінювати фізичні властивості вихідного кристала. По-друге, атоми водню, утворюючи власну підсистему, сильно взаємодіють між собою, причому ця взаємодія носить далекодіючий характер. Крім того, атомам водню властива досить висока дифузійна рухливість.

Дослідження взаємодії водню з шаруватими сполуками A^3B^6 актуальні з точки зору перспективи створення ефективних акумуляторів водню, робота яких основана на зворотній сорбції водню в кристалічну решітку базового матеріалу [2]. У роботах [4, 5] приведені дослідження процесів впровадження водню в шаруваті напівпровідникові кристали GaSe. Показано, що концентрація впровадженого водню x в H_xGaSe при високих тисках 4,2 - 4,7 МПа складає 0,47 - 2,22 ф. од. Вивчені електричні і оптичні (в області екситонного поглинання) властивості.

З імпедансно-спектроскопічних вимірів можна

отримати відомості про механізми поляризації, чисельні значення дійсної і уявної частин діелектричної проникності, часу релаксації носіїв заряду досліджуваних кристалів. Для інтеркальованих воднем нанокристалічних матеріалів GaSe в роботі [6] вивчені діелектричні і електричні властивості.

В даній роботі приведені результати досліджень діелектричних властивостей вихідних і воденьмісних шаруватих монокристалів GaSe.

I. Методика експерименту

В якості об'єктів дослідження використовували об'ємні нелеговані монокристали GaSe (ϵ -модифікація, просторова група D_{3h}^1), які отримані методом Бріджмена. Впровадження водню в GaSe проводили з газової фази, об'ємно-манометричним методом, на установці Сівертса, на протязі двох годин. Першу групу зразків витримували при $T = 290$ К і тиску водню 4,56 МПа, а другу – при $T = 470$ К і 3,04 МПа. Контроль кристалічної структури початкових і воденьмісних кристалів проводили рентгенографічним методом на установці ДРОН-2.0 (CuK_{α} -випромінювання). Для обробки отриманих дифрактограм використовували програмне забезпечення LATTIK KARTA.

Дослідження діелектричних властивостей

кристалів H_xGaSe виконані методом діелектричної спектроскопії за допомогою спектрометра імпедансу "Solartron 1255 FRA" (діапазон частот 1 – 10 МГц, амплітуда синусоїдального сигналу 100 мВ). Частотна залежність комплексної діелектричної проникності аналізувалася графоаналітичним методом з використанням програмного пакету ZView 2.8 (Scribner Associates). Для досліджень використовувалися монокристалічні зразки розміром $5 \times 5 \times 1$ мм, омічні контакти наносилися за допомогою In-Ga амагальми. Дійсна частина діелектричної проникності ϵ' визначалася як відношення ємності зразка до геометричної ємності, а уявна частина $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta$ – кут діелектричних втрат.

II. Отримані результати та їх обговорення

На рис. 1 наведена дифрактограма воденьмісного монокристала H_xGaSe (перша група зразків), знята від поверхні сколу (001). Результати зйомки аналізували методом Рітвельда. Крім основних $00l$ відбивань ($l = 2, 4, 6 \dots 14$) вихідної ϵ -2H модифікації GaSe, встановлено появу додаткових ($l = 6, 10, 14, 18$) відбивань нової 4H-фази, що свідчить про наявність фазового переходу 2H- модифікації в 4H у процесі впровадження водню в моноселенід галію.

Кристалічна структура GaSe складається з шарових пакетів $\dots-Se-Ga-Ga-Se\dots$ розташованих за законом щільних упаковок $\dots-A\beta\beta A\ V\gamma\gamma V\dots$ вздовж кристалографічної осі C . Впровадження

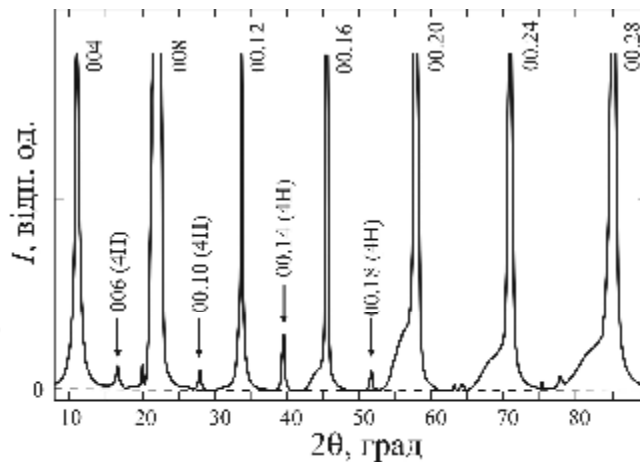


Рис. 1. Дифрактограма воденьмісного монокристала H_xGaSe .

Таблиця 1

Параметри кристалічної решітки вихідних і воденьмісних монокристалів GaSe

Параметр решітки	H_xGaSe (1)		H_xGaSe (2)	
	вихідний	воденьмісний	вихідний	воденьмісний
$a, \text{Å}$	3,7750	3,7833	3,7550	3,7838
$c, \text{Å}$	15,9455	15,9630	15,9468	15,9858

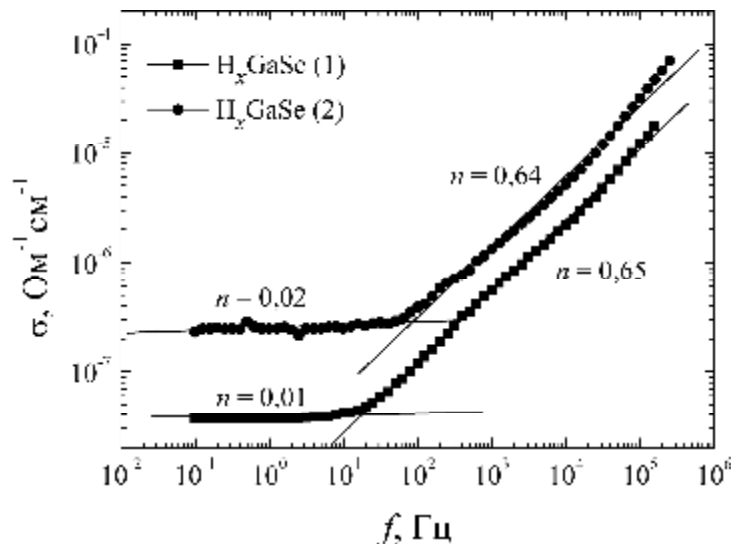


Рис. 2. Частотна залежність електропровідності H_xGaSe .

водню може відбуватися в тетраедричні і октаедричні порожнини міжшарового і внутрішньшарового простору GaSe. Можна припустити, що в процесі гідрування і міжатомної взаємодії водню в GaSe виникають деформації решітки, що сприяє локальному ковзання шарових пакетів в базисній площині (001) та виникненню прошарків 4Н модифікації. Структура можливих 10 політипів 4Н модифікації GaSe, з різною упаковкою шарових пакетів вздовж осі *C*, наведена в роботі [7].

З проведених вимірювань встановлено збільшення параметрів *a* і *c* воденьмісних кристалів у порівнянні з вихідними (таблиця 1), що підтверджує впровадження водню в GaSe.

Досліджено електричні та діелектричні властивості воденьмісних кристалів GaSe. На рис. 2 наведені низькочастотні залежності питомої електропровідності (АС-провідність) H_xGaSe , виміряної вздовж кристалографічної осі *C*. В

частотній залежності питомої електропровідності $\sigma_{||C} \sim \nu^n$ можна виділити дві лінійні ділянки з показниками n_1 і n_2 для діапазонів частот $10^{-1} - 5 \cdot 10^1$ і $5 \cdot 10^1 - 10^5$ Гц відповідно. Одержані значення n для першої групи зразків рівні $n_1 = 0,02$, $n_2 = 0,64$, а для другої $n_1 = 0,01$, $n_2 = 0,65$. В області $10^{-1} - 10^2$ Гц АС-провідність досліджуваних кристалів обумовлена наявністю вільних носіїв заряду. Значення показника $n_2 \approx 0,6$ в частотній залежності електропровідності H_xGaSe є однією з ознак стрибкового механізму переносу носіїв заряду [8] по станах, локалізованих поблизу рівня Фермі. Стрибковий механізм провідності на змінному та постійному струмі в GaSe досліджений в роботах [8, 9]. Використовуючи теоретичні основи стрибкової провідності [10], розраховані параметри енергетичного спектру електронів кристалів H_xGaSe (табл. 2), де N_F – густина локалізованих станів поблизу рівня Фермі; τ – середній час стрибка; R – середня довжина

Таблиця 2

Параметри енергетичного спектру електронів монокристалів H_xGaSe

	f , Гц	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	N_F , eB ⁻¹ см ⁻¹	R , Å	τ , мкс	ΔE , меВ
H_xGaSe (1)	2512	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{20}$	148	398	0,90
H_xGaSe (2)	5012	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{20}$	144	200	0,70

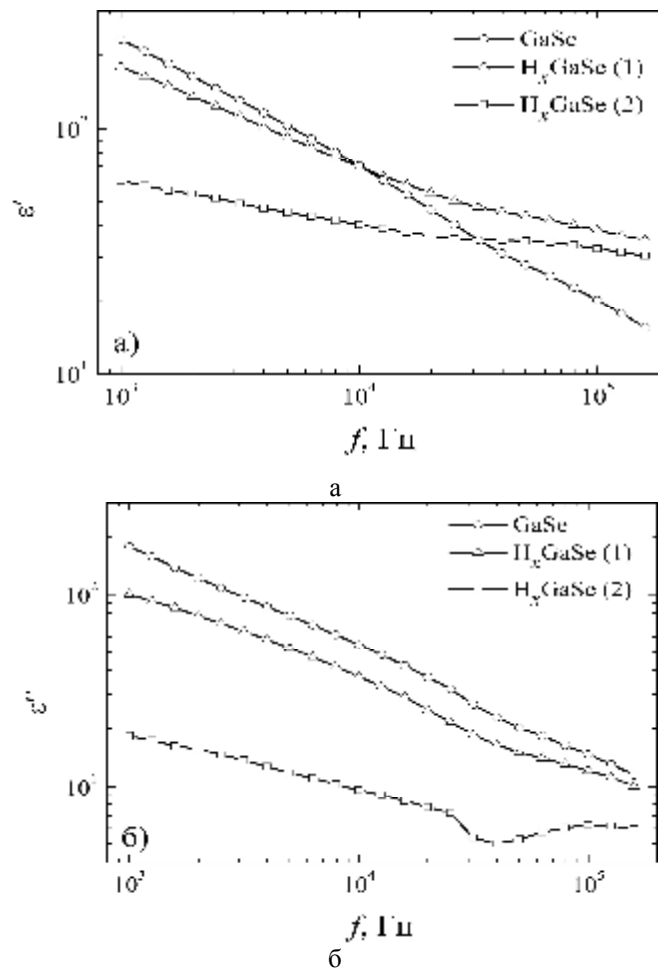


Рис. 3. Частотні залежності ефективних значень компонент діелектричної проникності ϵ' (а) і ϵ'' (б) монокристалів GaSe і H_xGaSe .

стрибка; ΔE – розкид енергії локальних станів; a_0 – радіус локалізації; ν – фононна частота ($a_0 = 14 \text{ \AA}$; $\nu = 4,038 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$). Отримані значення параметрів енергетичного спектра узгоджуються з даними роботи [8]. Високі значення N_F в H_xGaSe пов'язані з наявністю точкових дефектів, утворених внаслідок впровадження водню в кристалічну решітку моноселеніда галію.

У роботах [8, 11] проведені низькочастотні дослідження діелектричних властивостей кристалів GaSe. Зокрема, в роботі [8] показано, що в даній області спектру має місце релаксаційна дисперсія компонент діелектричної проникності ϵ' і ϵ'' для GaSe. Згідно роботі [11], діелектричний спектр низькоомних кристалів GaSe відповідає не дебаєвській моделі, а “універсальному” степеневому закону Йончера $\epsilon'' \sim f^{(n-1)}$ ($0 < n < 1$), що обумовлено колективною взаємодією локалізованих носіїв електричного заряду.

На рис. 3 представлені частотні залежності компонент ϵ' і ϵ'' діелектричної проникності кристалів GaSe, H_xGaSe , з яких видно суттєве зменшення вимірних величин із зростанням частоти. На частотній залежності тангенса діелектричних втрат в області $\sim 10^4 \text{ Гц}$ встановлено наявність

розмитого максимуму для зразків GaSe і H_xGaSe (1). Частотна залежність ϵ' і ϵ'' для GaSe апроксимується однією лінійною ділянкою, що підтверджує наявність одного механізму поляризації в кристалі. Для зразків H_xGaSe (1) і H_xGaSe (2) частотна залежність ϵ' і ϵ'' не апроксимується прямою лінією, що може бути наслідком накладання різних поляризаційних процесів внаслідок впровадження водню.

Висновки

Впровадження водню з газової фази в GaSe приводить до локальних деформацій кристалічної решітки, що підтверджено збільшенням періодів a і c , а також до утворення прошарків 4H-модифікації.

АС-провідність кристалів H_xGaSe в області 10^3 – 10^5 Гц відповідає степеневому закону $\sigma_{||C} \sim f^{0,65}$, що характерно для стрибкового механізму переносу заряду по локалізованим станам поблизу рівня Фермі.

Частотні залежності компонент ϵ' і ϵ'' діелектричної проникності підтверджують наявність різних поляризаційних процесів у кристалах H_xGaSe .

- [1] G. Alefel'd, I. Fel'kl', Vodorod v metallah (Mir, Moskva, 1981).
- [2] B.P. Tarasov, N.F. Gol'dshleger, A.P. Moravskij, Uspehi himii 70(2), 149 (2001).
- [3] D. O'Hara, Inorganic intercalation compounds (In: Inorganic Compounds. Wiley, London, 1996).
- [4] V.M. Kaminskij, Z.D. Kovaljuk, M.N. Pyrlja, S.V. Gavryljuk, V.V. Netjaga, Neorg. mat. 41(8), 907 (2005).
- [5] L.M. Kulikov, A.A. Semenov-Kobzar', N.B. Kjonig i dr., Dopovidi NAN Ukraïni, Serija Materialoznavstvo 1, 102 (2006).
- [6] V.M. Kaminskij, Z.D. Kovaljuk, V.V. Netjaga ta in., Fizika i himija tverdogo tila 11(2), 367 (2010).
- [7] J.S. Terhell, Progress in Crystal Growth and Characterization 7(1–4), 55 (1983)
- [8] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, Zhurnal radioelektroniki 8, 1 (2011).
- [9] S.N. Mustafaeva, Neorg. mat. 30(5), 619 (1994).
- [10] N. Mott, Je. Djevis, Jelektronnye processy v nekristallicheskih veshhestvah (Mir, Moskva, 1982).
- [11] J. Stahira, O. Fljunt, Ja Fijala 2(1), 136 (1998).

V.M. Kaminskii¹, T.I. Bratanich², Z.D. Kovalyuk¹, V.B. Boledzyuk¹,
V.I. Ivanov¹, V.V. Netyaga¹

Low-Impedance Investigations of Hydrogenated GaSe Layered Crystals

¹I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, Iryna Vilde str., 5, 58001 Chernivtsi, Ukraine, e-mail: chimsp@ukrpost.ua

²I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine Krzhizhanovsky str., 3, 03680, Kyiv, Ukraine,

The structure, electrical and dielectric properties of hydrogenated gallium selenide crystals were investigated. It was shown that AC-conduction mechanism along the crystallographic axis C in the 10^3 – 10^5 Hz have hopping character. The parameters of the band theory of hopping conduction were calculated. The frequency dependence of ϵ' and ϵ'' components of permittivity in H_xGaSe were obtained.

Keywords: gallium selenide, hopping conduction, permittivity.