

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.І. Іванов, В.В. Нетяга

Релаксаційна поляризація у воденьмісних шаруватих кристалах GaSe

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

Досліджено діелектричні властивості воденьмісних кристалів селеніду галію. Показано, що отримані частотні залежності компонент ϵ' і ϵ'' діелектричної проникності в H_xGaSe мають релаксаційний характер і описуються формулою Коул-Коула.

Ключові слова: селенід галію, діелектрична проникність, поляризація.

Стаття поступила до редакції 03.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Впровадження водню, який має високу дифузійну рухливість, в матрицю шаруватих напівпровідників A^3B^6 дозволяє плавно змінювати властивості вихідного кристалу, а також може призводити до нових фізичних ефектів, оскільки атоми водню утворюють власну домішкову підсистему. Крім того, такі воденьмісні матеріали є привабливими з точки зору водневої енергетики [1].

У роботах [2, 3] приведені результати дослідження процесів впровадження водню із газової фази в шаруваті напівпровідникові кристали GaSe. Показано, що концентрація впровадженого водню 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. Імпедансно-спектроскопічні виміри гідрогенованих кристалів GaSe приведені в роботі [4]. Показано релаксаційний характер поляризаційних процесів в таких матеріалах.

В даній роботі приведені результати досліджень релаксаційної поляризації монокристалів H_xGaSe .

I. Методика експерименту

В якості вихідного матеріалу використовували вирощені методом Бріджмена монокристали GaSe (ϵ -модифікація, просторова група D_{3h}^1). Впровадження водню проводили з газової фази, об'ємно-манометричним методом, на установці Сівертса, на протязі двох годин. Першу групу зразків

наводнювали при температурі 290 К і тиску водню 4,56 МПа, а другу – при 470 К і 3,04 МПа. Зразки мали форму паралелепіпеду розміром $5 \times 5 \times 1$ мм з омичними контактами, що наносилися за допомогою In-Ga амагальми.

Діелектричні властивості отриманих кристалів H_xGaSe досліджувались методом діелектричної спектроскопії на спектрометрі імпедансу "Solartron 1255 FRA" (діапазон частот 1 - 10 МГц, амплітуда синусоїдального сигналу 100 мВ). Дійсна частина діелектричної проникності ϵ' визначалася як відношення ємності зразка до геометричної ємності, а уявна частина $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta$, де δ – кут діелектричних втрат.

II. Отримані результати та їх обговорення

Впровадження водню із газової фази в кристали GaSe може відбуватися в тетраедричні та октаедричні порожнини між сусідніми шарами, як у металах [5]. Фізичні процеси в гідрогенованих кристалах пов'язані з дифузією атомів водню внаслідок теплових коливань ґратки. При низьких температурах можливий квантовий механізм дифузії (підбар'єрне тунелювання атомів водню з одного міжвузля в друге), при більш високих температурах має місце механізм надбар'єрної дифузії [6]. Структурні дефекти кристалічної решітки (точкові дефекти, дислокації, дефекти упаковки) можуть бути пастками для атомів водню. В залежності від енергії зв'язку водень в металах перебуває в атомарному

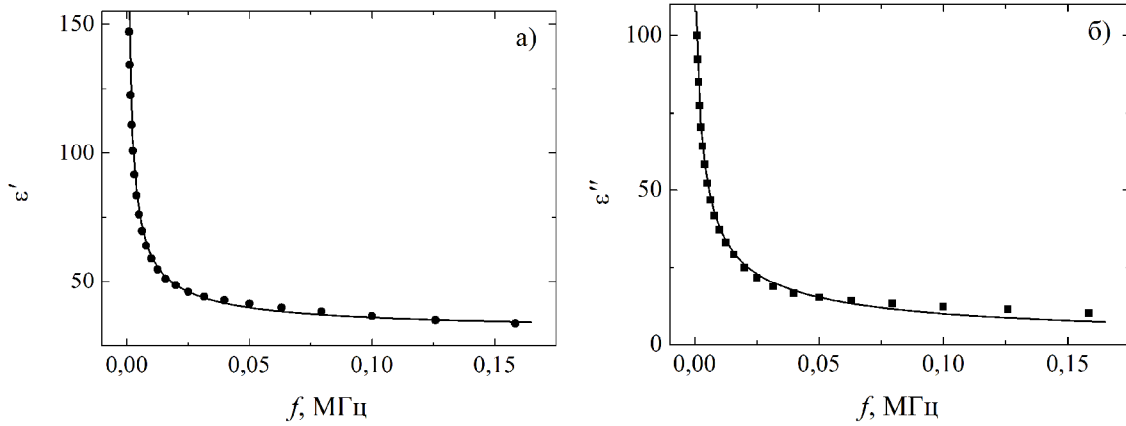


Рис. 1. Частотні залежності ефективних значень компонент діелектричної проникності ϵ' і ϵ'' монокристалів H_xGaSe (зразок 1).

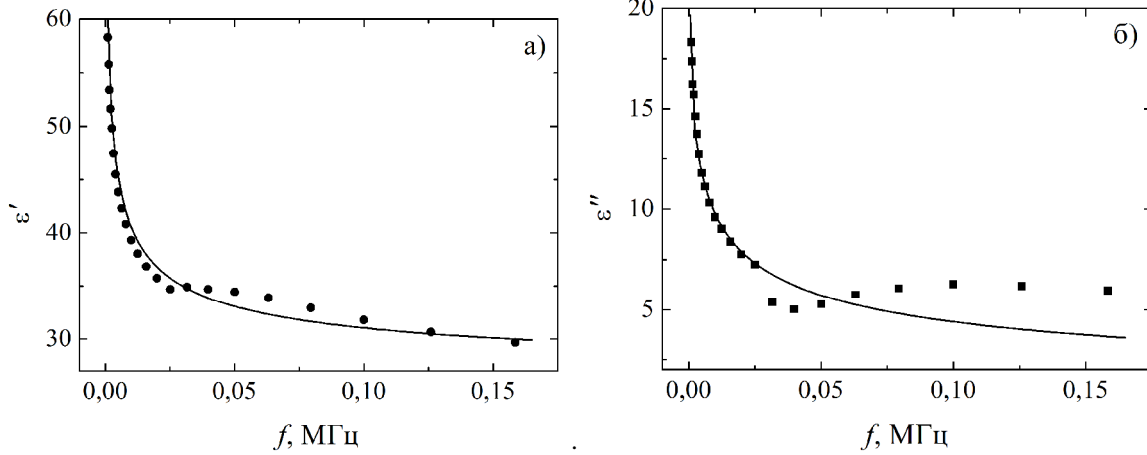


Рис. 2. Частотні залежності ефективних значень компонент діелектричної проникності ϵ' і ϵ'' монокристалів H_xGaSe (зразок 2).

стані, рідше в стані протона H^+ , або іона H^- . В напівпровідниках із-за низької енергії зв'язку водень може легко взаємодіяти з розірваними зв'язками, або перебувати в молекулярному стані [7].

Частотні залежності ϵ' і ϵ'' гідроанізованих зразків $GaSe$ (рис. 1-2) мають типовий для релаксаційних процесів вигляд. Їх можна апроксимувати функцією, що містить доданок релаксаційного типу (описується формулою Коул-Коула [8]) та доданок, що враховує діелектричні втрати, обумовлені наскрізною провідністю:

$$e = e_{\infty} + \frac{e_0 - e_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{1-a}} - i \frac{\sigma}{e_0\omega}, \quad (1)$$

звідки

$$\epsilon' = e_{\infty} + (e_0 - e_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-a} \sin \frac{pa}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-a} \sin \frac{pa}{2} + (\omega\tau)^{2(1-a)}} \quad (2)$$

$$\epsilon'' = (e_0 - e_{\infty}) \frac{(\omega\tau)^{1-a} \cos \frac{pa}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{1-a} \sin \frac{pa}{2} + (\omega\tau)^{2(1-a)}} + \frac{\sigma}{e_0\omega} \quad (3)$$

де τ – середній час релаксації, a – параметр, що визначає ширину спектру часів релаксації ($0 < a < 1$), σ – питома електропровідність, e_0 – діелектрична

постійна, ω – циклічна частота. Чим ближче значення a до 1, тим більш розмита функція розподілу часів релаксації, а при $a = 1$ вираз (1) переходить до рівняння Дебая. Формула Коула-Коула використовується для опису матеріалів, що характеризуються більш широкою областю дисперсії, ніж в дебаївському випадку.

Апроксимація експериментальних даних за допомогою формул (2)-(3) проводилась методом найменших квадратів. Початкові параметри вибиралися керуючись експериментальними даними та результатами роботи [4]. Отримані залежності $\epsilon'(f)$ і $\epsilon''(f)$ показані суцільними кривими на рис. 1-2. Середня похибка складала: зразок 1 – 4,9 % для ϵ' і 7,9 % для ϵ'' ; зразок 2 – 3,9 % для ϵ' і 12,4 % для ϵ'' .

З рис. 1-2 видно, що результати апроксимації досить добре корелюють з експериментальними даними. Деяка розбіжність може бути пояснена вкладом в діелектричну проникність декількох релаксаційних процесів різного типу.

Беручи до уваги знайдену при апроксимації величину часу релаксації ($\tau \approx 0,15 - 0,17$ мс) можна припустити, що в кристалах H_xGaSe має місце дипольно-релаксаційна поляризація внаслідок наявності великої кількості точкових дефектів. Згідно роботи [9], при високих концентраціях дефектів, що генерують енергетичні рівні в забороненій зоні, в напівпровідниках можуть проявлятися різні динамічні ефекти, обумовлені стрибковим обміном

зарядами між дефектами. В результаті стрибка з'являються орієнтовані переважно в одному напрямку квазідиполі (наприклад, домішковий іон – найближчий аніон або недосконалість ґратки) [10], що приводять до додаткової поляризації, а під час стрибка електрон приймає участь в стрибковій провідності. Дані диполі можуть викликати ріст діелектричної проникності кристалу.

...

дебаївського випадку. Знайдено величину середнього часу релаксації в досліджуваних зразках. Показано, що при аналізі залежностей $\epsilon'(f)$ і $\epsilon''(f)$ треба враховувати наявність наскрізної провідності.

Камінський В.М. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Ковалюк З.Д. - професор, доктор фізико-математичних наук;

Іванов В.І. - кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Нетьяга В.В. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

Висновки

Проведена апроксимація частотних залежностей ϵ' і ϵ'' вказує на присутність в кристалах H_xGaSe більш широкого розподілу часів релаксації, ніж для

- [1] Б.П. Тарасов, Н.Ф. Гольдшлегер, А.П. Моравский, Успехи химии 70(2), 149 (2001).
- [2] В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля и др., Неорг. мат. 41(8), 907 (2005).
- [3] Л.М. Куликов, А.А. Семенов-Кобзарь, Н.Б. Кёниг и др., Доповіді НАН України, Серія Матеріалознавство 1, 102 (2006).
- [4] В.М. Камінський, Т.І. Братаніч, З.Д. Ковалюк та ін., ФХТТ 16(4), 654 (2015).
- [5] Hydrogen in metals III. Ed. H. Wipf (Berlin, Springer, 1997).
- [6] А.В. Гапонцев, В.В. Кондратьев, УФН 173 (10), 1107 (2003).
- [7] S.J. Pearton, Appl. Phys. A. 43, 153 (1987).
- [8] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications (John Wiley & Sons, New York, 2005).
- [9] П.В. Жуковский, А. Родзик, Ю.А. Шостак, ФТП 31(6), 714 (1997).
- [10] І.І. Григорчак, ФХТТ 3(2), 365 (2002).

V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, V.I. Ivanov, V.V. Netyaga

Relaxation polarization in hydrogenated GaSe layered crystals

I.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

The dielectric properties of hydrogenated gallium selenide crystals are investigated. It is shown that the frequency dependences of ϵ' and ϵ'' permittivity components in H_xGaSe have relaxation character and are described by the Cole-Cole distribution.

Keywords: gallium selenide, permittivity, polarization.