

ВПЛИВ ОДНОВІСНОГО ТИСКУ НА НИЗЬКОЧАСТОТНУ ДИСПЕРСІЮ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ У ВИСОКООМНИХ КРИСТАЛАХ GaSe

Й.М. СТАХІРА, О.Є. ФЛЮНТ, Я.М. ФІЯЛА

УДК 537.226.1.3.86
© 2011

Львівський національний університет ім. Івана Франка
(Вул. Драгоманова, 50, Львів 79005; e-mail: flunt@electronics.wups.lviv.ua)

Проведено дослідження низькочастотної діелектричної проникності високоомних кристалів GaSe на частотах до 100 кГц з використанням блокуючих для носіїв електричного заряду (ізолюючих) контактів. Вимірювання проводили при прикладанні до зразка невеликого одновісного тиску в межах до $2,4 \cdot 10^5$ Па вздовж осі c , нормальної до площини шарів кристала. Встановлено, що діелектричний спектр високоомних кристалів GaSe з блокуючими електродами підлягає універсальному степеневому закону $\sim \omega^{n-1}$, де ω – кутова частота, $n \approx 0,8$, який раніше спостерігали на високоомних зразках з контактами з наплавленого індію. Однакова форма діелектричного спектра на кристалах з різними типами контактів (омічними та блокуючими) підтверджує об'ємний характер спостережуваного явища поляризації, яке пов'язується з стрибкоподібним переміщенням квазілокалізованих носіїв електричного заряду. Встановлено, що діелектрична проникність лінійно зростає з величиною прикладеного одновісного тиску з коефіцієнтом $\Delta\epsilon/(\epsilon\Delta p) = 8 \cdot 10^{-7}$ Па $^{-1}$. Спостерігається незначне збільшення показника степеня $1 - n$ при збільшенні тиску, що приводить до посилення дисперсії діелектричної проникності. Значна залежність низькочастотної діелектричної проникності від одновісного тиску в високоомних кристалах GaSe пов'язується з формуванням утворень диполів, обертання яких еквівалентні стрибкам локалізованих носіїв електричного заряду.

1. Вступ

Селенід галію – шаруватий напівпровідник з шириною забороненої зони 2 еВ при кімнатній температурі. Кожний шар цього кристала складається з чотирьох атомних площин у послідовності Se–Ga–Ga–Se, в межах якого атоми зв'язані між собою сильними ковалентними зв'язками [1, 2]. Слабкі кристалічні зв'язки між атомами, які належать до різних шарів, та різні можливі способи накладання шарів допускають кристалізацію селеніду галію у формі декількох політипів. Однак кристали GaSe, вирощені методом Бріджмена з розплаву стехіометричного складу, переважно належать до ϵ -політипу [3], гексагональна елементарна комірка якого містить 8 атомів та охоплює два елементарні шари у напрямі, нормальному

до площини шарів. Розміщення атомів всередині елементарної комірки відповідає просторовій групі симетрії $R-6m2$ (187). Сильна кристалографічна анізотропія кристалів GaSe зумовлює особливості механічних, електрофізичних і оптичних властивостей цих кристалів [4–6]. Високий питомий опір селеніду галію в результаті широкої забороненої зони робить їх привабливими об'єктами для дослідження низькочастотних діелектричних спектрів та ефектів, які проявляються за умов домінування струмів зміщення.

З попередніх досліджень [7] відомо, що діелектричний спектр високоомних кристалів GaSe, питомий опір яких перевищує 10^5 Ом·см, характеризується дисперсією, яка підлягає “універсальному” степеневому закону

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) - j\epsilon_2(\omega) = \\ = B(j\omega)^{n-1} = B \left\{ \sin \frac{n\pi}{2} - j \cos \frac{n\pi}{2} \right\} \omega^{n-1}, \end{aligned} \quad (1)$$

де $\epsilon_1(\omega)$ та $\epsilon_2(\omega)$ – дійсна (синфазна) та уявна (зміщена по фазі на $\pi/2$) частотно-залежні складові комплексної відносної діелектричної проникності відповідно, j – уявна одиниця, ω – кутова частота, показник степеня $1 - n \approx 0,2$. Дисперсія такого типу, коли показник $1 - n < 0,3$, але не дуже малий, пов'язується з рухом квазілокалізованих носіїв електричного заряду [10, 11]. Локалізація носіїв заряду у кристалах GaSe може виникати в результаті неконтрольованої інтеркаляції та відхилення хімічного складу від стехіометрії. Зокрема, відповідно до [12, 13], локальні порушення накладання шарів приводять до порушень трансляційної симетрії кристалів GaSe вздовж осі, нормальної до площини шарів, що, в свою чергу, приводить до локалізації носіїв заряду в областях, обмежених двома послідовно розміщеними порушеннями. Тому переважно шаруваті кристали та кристали GaSe, зокрема, характеризуються високою густиною локалізованих рівнів у забороненій зоні та у хвостах зон дозволених значень енергії.

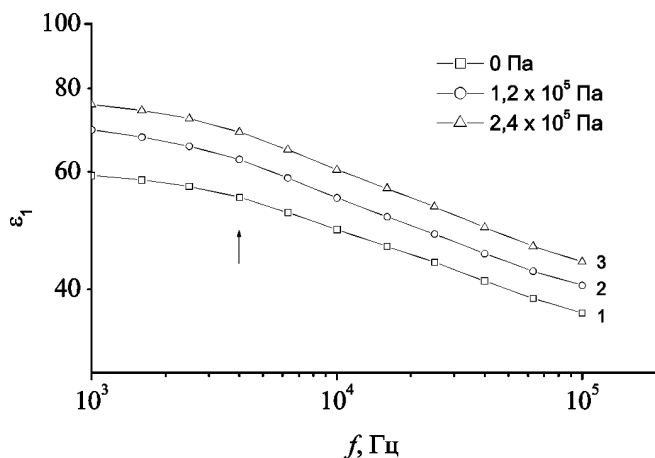


Рис. 1. Частотні залежності діелектричної проникності високоомного кристала GaSe при різних одноісних тисках, прикладених вздовж осі c : 1 – 0 Па, 2 – $1,2 \cdot 10^5$ Па, 3 – $2,4 \cdot 10^5$ Па

Раніше вимірювання низькочастотних діелектричних спектрів кристалів GaSe проводили на зразках з майже омичними контактами, які отримували наплавленням індію на свіжосколені поверхні кристала [7]. Дослідження діелектричних спектрів кристалів GaSe з використанням протилежного, за здатністю пропускати носії електричного заряду, типу контактів – блокуючих, які не допускають інжекції нерівноважних носіїв заряду в об’єм кристала, та вивчення впливу зовнішніх факторів, зокрема одноісного тиску, на частотно-залежну діелектричну проникність є важливими, як з точки зору підтвердження об’ємного характеру спостережуваних процесів поляризації, так і отримання інформації про особливості локалізації носіїв електричного заряду та характер у взаємодії між ними.

2. Експериментальна частина

У роботі проведено дослідження низькочастотних діелектричних спектрів високоомних кристалів GaSe з блокуючими для носіїв електричного заряду (діелектричними) обкладками при дії одноісного тиску вздовж осі c , нормальної до площини шарів. У ролі блокуючих контактів використовували дискові сегнетоелектричні конденсатори з зішліфованими з одного боку металічними обкладками [8, 9]. Діелектричний спектр таких обкладок не характеризується помітною дисперсією у досліджуваному частотному діапазоні, а їхня ємність при затисканні без зразка є досить високою (> 50 пФ) для того, щоб можна було очікувати домінування імпедансу досліджуваного зразка. Кристали для вимірювань вирошували методом

Бріджмена–Стокбаргера; зразки, товщиною приблизно 1 мм, сколювали вздовж шарів. Вимірювання діелектричних спектрів на частотах до 100 кГц проводили методом перетворення комплексної ємності у пропорційну змінну напругу. Перетворювач комплексної ємності, виготовлений на основі операційного підсилювача, дозволяє виключити вплив ємності з’єднувальних кабелів на результати вимірювань. У процесі вимірювання до зразка по чергово прикладали змінну синусоїдальну напругу різної частоти з майже однаковим кроком у логарифмічному масштабі в заданому частотному діапазоні з діючим значенням 100 мВ. Діюче значення сигналу на виході перетворювача вимірювали за допомогою цифрового вольтметра, а зсув фаз між вхідною і вихідною (пропорційною до струму через зразок) напругами за допомогою цифрового вимірювача різниці фаз. Попередня корекція вимірювального устаткування за допомогою еталонних елементів дозволяє усунути систематичну похибку.

Оскільки, імпеданс діелектричних обкладок спадає з частотою за законом $\sim 1/\omega$ (випадок ідеальної ємності), а імпеданс високоомних кристалів GaSe в області домінування струмів зміщення, як очікується, пропорційний до ω^{-s} , де $s \approx 0,2$, то в інтервалі частот, вищих за деяку критичну частоту, буде домінувати діелектричний спектр самого зразка. Домінування діелектричного спектра досліджуваного зразка у комірці з діелектричними обкладками вдавалось спостерігати лише на високоомних кристалах GaSe.

3. Результати та обговорення

На рис. 1 показані частотні залежності діелектричної проникності високоомного кристала GaSe при різних значеннях одноісного тиску, які відповідають за дійсні складові поляризації (синфазні відносно прикладеного електричного поля). Їх можна спостерігати на частотах понад $\sim 4 \cdot 10^3$ Гц, що пов’язано з обмежувальним впливом ємностей діелектричних обкладок вимірювальної комірки, які електрично ввімкнені послідовно. Лінійна залежність діелектричної проникності від частоти у подвійних логарифмічних координатах вказує на відповідність спектра універсальному степеневому закону $\sim \omega^{-(1-n)}$, де $1 - n \approx 0,2$. Спостереження дисперсії у високоомних кристалах GaSe, за умови відсутності наскрізного протікання струму, є ще одним підтвердженням об’ємного характеру досліджуваного явища поляризації.

Як видно з рис. 2, дисперсна діелектрична проникність кристалів GaSe лінійно зростає при збіль-

шенні одновісного тиску з досить високим коефіцієнтом пропорційності, який дорівнює, наприклад, $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ на частоті 63 кГц. Оскільки, спектр відповідає степеневому закону, то, не враховуючи незначну зміну показника степеня n від тиску, можна вважати, що відношення відносної зміни діелектричної проникності до зміни одновісного тиску $\Delta\epsilon/(\epsilon\Delta p) = 8 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$ є незалежною від частоти величиною, яка характеризує чутливість частотно-залежної діелектричної проникності до одновісного тиску у високоомних кристалах GaSe. Значення показника степеня $1 - n$ можна отримати як з нахилу частотної залежності $\epsilon_1(\omega)$ у подвійних логарифмічних координатах, так і з відношення уявної та дійсної складових діелектричної проникності, яке, відповідно до універсального степеневого закону [11], є величиною, незалежною від частоти для конкретного процесу поляризації:

$$\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)} = \text{ctg} \left(\frac{n\pi}{2} \right). \quad (2)$$

У таблиці показано величини $1 - n$, отримані як з відношення дійсної і уявної частин діелектричної проникності (колонка 3), так і з нахилу залежності діелектричної проникності від частоти у подвійних логарифмічних координатах (колонка 4). Близькі значення $1 - n$, отримані двома різними методами, підтверджують той факт, що в діапазоні високих частот на спектрі домінує діелектричний відгук досліджуваного кристала GaSe. Також, наведені в таблиці результати дають змогу стверджувати, що показник степеня $1 - n$ незначно зростає при підвищенні одновісного тиску.

Виміряне відношення відносної зміни частотно-залежної діелектричної проникності до одновісного тиску у шаруватих кристалах GaSe значно перевищує відомі коефіцієнти п'єзопровідності для найбільш поширених напівпровідникових матеріалів [14]. Оскільки зміну опору кристалів під дією тиску переважно пояснюють трансформацією зонних енергетичних спектрів та зміною ефективних мас носіїв заряду, то можна зробити висновки, що зміна частотно-залежної діелектричної проникності у кри-

Залежність від одновісного тиску тангенса діелектричних втрат і показника степеня $1 - n$ кристала GaSe на частоті 40 кГц

$p, \text{ Па}$	$\text{tg}\delta, 40 \text{ кГц}$	$1 - n$	$1 - n$
0	0,21	0,132	0,129
$1,2 \cdot 10^5$	0,223	0,139	0,139
$2,4 \cdot 10^5$	0,237	0,148	0,144

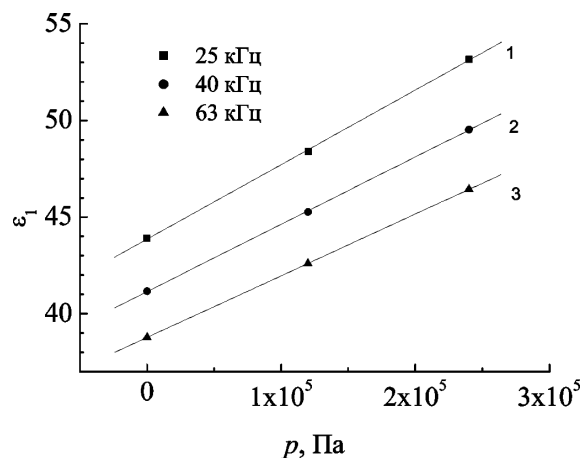


Рис. 2. Залежності діелектричної проникності високоомного кристала GaSe від прикладеного одновісного тиску вздовж осі c , виміряної на різних частотах: 1 – 25 кГц, 2 – 40 кГц, 3 – 63 кГц

сталах GaSe не пов'язана з цими процесами. Надалі оцінимо можливі зміни діелектричної проникності в рамках моделі стрибків локалізованих носіїв заряду в жорстких подвійних потенціальних ямах, що відображає відсутність взаємодії між зарядами. Наприклад, частоту стрибків, зумовлену фактором тунелювання, можна записати у вигляді $f = f_0 \exp(-2\alpha R)$, де f_0 – частота спроб, α – стала спаду хвильової функції, R – відстань між центрами локалізації. Зміна відстаней між двома центрами на величину ΔR приведе до відносної зміни частоти стрибків $\Delta f/f = -2\alpha\Delta R = \ln(f/f_0)(\Delta p/B_3)$, де B_3 – модуль пружності кристала GaSe вздовж осі c . За модуль пружності B_3 можна вважати складову, зумовлену зміною міжшарових відстаней кристала [15], яка значно менша за складову, пов'язану зі зміною відстаней між атомами всередині шарів. Але навіть тоді, відносна зміна частоти стрибків при прикладанні тиску $2,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$ дорівнюватиме величині порядку 10^{-4} , що в результаті приведе до ще меншої відносної зміни діелектричної проникності. Тому модель незалежних стрибків носіїв заряду у подвійних потенціальних ямах, відстані між мінімумами енергії яких змінюються пропорційно до відносної зміни міжшарових відстаней кристала, також неспроможна забезпечити спостережувану зміну частотно-залежної діелектричної проникності кристалів під дією одновісного тиску.

Однак, відповідно до сучасних уявлень, процеси поляризації в конденсованих середовищах не можна розглядати як рух незалежних диполів, які змінюють свою орієнтацію у жорстких подвійних або з більшою кількістю мінімумів енергії потенціаль-

них ямах [11, 16]. Зміна положення кожного локалізованого носія заряду, яка еквівалентна до обертання елементарного електричного диполя, приводить до змін у розміщенні великої кількості сусідніх локалізованих зарядів в межах певного радіуса. Тобто макроскопічні параметри, виміряні у процесі поляризації конденсованого середовища, характеризують властивості не стільки окремих диполів, скільки властивості певних утворень на основі елементарних диполів. Про характер поведінки та розміри цих утворень на даний час відомо дуже мало. Вони характеризуються своїми ефективними дипольними моментами та часами релаксації, які відрізняються від властивостей елементарних диполів, і переважно приводять до розподілу часів релаксації у широкому часовому діапазоні. Значну чутливість діелектричної проникності кристалів GaSe до механічного напруження можна пояснити присутністю у системі утворень елементарних диполів, обертання яких еквівалентні стрибкам локалізованих носіїв електричного заряду. У результаті цього кожний елементарний локалізований заряд перебуває не в усередненому, а у відмінному для кожного заряду локальному електричному полі, яке сформоване конкретним розміщенням оточуючих електричних зарядів, встановленим на даний момент часу у процесі формування утворень. Встановлення розподілу локального електричного поля та формування утворень елементарних диполів є процесами випадковими, проте значно залежними від попередніх покрокових змін в дипольній системі, і тому сильно чутливими до дефектів кристалічної структури кристала та різних зовнішніх факторів, зокрема одновісного тиску. Незначний вплив деяких зовнішніх факторів, в результаті зміни імовірності переорієнтації поодиноких диполів з близькими значеннями імовірності перебування в різних положеннях, може надалі, в результаті послідовних процесів, привести до значних змін параметрів утворень елементарних диполів, що в нашому випадку відображається на зміні низькочастотної діелектричної проникності під дією одновісного тиску.

4. Висновки

Дослідження низькочастотних діелектричних спектрів високоомних кристалів GaSe, затиснутих між діелектричними обкладками плоского конденсатора, показали домінування діелектричного спектра типу ω^{n-1} , де ω — кутова частота, а показник степеня

$n \approx 0,8$, який характерний для стрибкового переміщення носіїв електричного заряду. Встановлено, що дисперсна діелектрична проникність високоомних кристалів GaSe лінійно залежить від одновісного тиску і може характеризуватися частотно незалежним коефіцієнтом $\Delta\epsilon/(\epsilon\Delta p) = 8 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$; показник степеня $1 - n$ незначно збільшується при збільшенні одновісного тиску. Виявлена значна залежність низькочастотної діелектричної проникності високоомних кристалів GaSe від одновісного тиску пов'язується з формуванням у кристалі утворень елементарних диполів, обертання яких еквівалентні стрибкам локалізованих носіїв електричного заряду. Встановлені закономірності залежності дисперсної діелектричної проникності від одновісного тиску можуть бути використані як для вивчення особливостей формування утворень диполів у твердих тілах, так і для створення сенсорів одновісного тиску на основі нових фізичних явищ.

1. J.C.J.M. Terhell and R.M.A. Lieth, Phys. Stat. Sol. A **10**, 529 (1972).
2. J.L. Brebner, S. Jandl, and B.M. Powell, Solid State Commun. **13**, 1555 (1973).
3. А.И. Балицкий, А.С. Крочук, И.М. Стахира, А.В. Франив, ФТТ **24**, 76 (1982).
4. R.H. Bube and E.L. Lind, Phys. Rev. **115**, 1159 (1959).
5. A.G. Kyazym-zade, R.N. Mekhtieva and A.A. Akhmedov, Sov. Phys.-Semicond. **25**, 840 (1991).
6. D. Errandonea, A. Segura, F.J. Manjon, A. Chevy, E. Machado, G. Tobias, P. Ordejon, and E. Canadell, Phys. Rev. B **71**, 125206 (2005).
7. О. Флунт, А. Жоншер, Я. Стахира, in *Proceedings of the International Conference on Dielectric and Related Phenomena, Bialsko-Biala, Poland, 1998*, p. 134.
8. А.Г. Яковенко, Е.А. Шелонин, В.И. Фистуль, ФТП **17**, 345 (1983).
9. L.G. Meiners, J. Appl. Phys. **59**, 1611 (1986).
10. A.K. Jonscher, J. Phys. D: Appl. Phys. **32**, R57 (1999).
11. A.K. Jonscher, *Universal Relaxation Law* (Chelsea Diel. Press, London 1996).
12. K. Maschke and H. Overhof, Phys. Rev. B **15**, 2058 (1977).
13. S. Nusse, P. Haring Bolivar, H. Kurz, V. Klimov, and F. Levy, Phys. Stat. Sol. (b) **204**, 98 (1997).
14. К. Зеергер, *Физика полупроводников* (Мир, Москва, 1977).
15. M. Gauthier, A. Polian, J.M. Besson, and A. Chevy, Phys. Rev. B **40**, 3837 (1989).

16. L. Dissado, in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, edited by S. Kasap and P. Capper (Springer, New York, 2006).

Одержано 25.11.10

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО ДАВЛЕНИЯ
НА НИЗКОЧАСТОТНУЮ ДИСПЕРСИЮ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
В ВЫСОКООМНЫХ КРИСТАЛЛАХ GaSe

И.М. Стахира, О.Е. Флунт, Я.М. Фицла

Резюме

Проведены исследования низкочастотной диэлектрической проницаемости высокоомных кристаллов GaSe на частотах до 100 кГц с использованием блокирующих для носителей электрического заряда (изолирующих) контактов. Измерения проводили при приложении к образцу небольшого одноосного давления до $2,4 \cdot 10^5$ Па вдоль оси c , нормальной к плоскости слоев кристалла. Установлено, что диэлектрический спектр высокоомных кристаллов GaSe с блокирующими электродами подчиняется универсальному степенному закону $\sim \omega^{n-1}$, где ω — угловая частота, $n \approx 0,8$, который ранее наблюдали на высокоомных образцах с контактами с наплавленного индия. Одинаковая форма диэлектрического спектра на кристаллах с разными типами контактов (омическими и блокирующими) подтверждает объемный характер наблюдаемого явления поляризации, которое связывается с прыжкообразным перемещением квазилокализованных носителей электрического заряда. Установлено, что диэлектрическая проницаемость линейно возрастает с величиной приложенного одноосного давления с коэффициентом $\Delta\epsilon/(\epsilon\Delta p) = 8 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$. Наблюдается незначительное увеличение показателя степени $1-n$ при увеличении давления, что приводит к усилению дисперсии диэлектрической проницаемости. Сильная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости от одноосного давления в высоко-

омных кристаллах GaSe связывается с формированием образованных диполей, вращения которых эквивалентны прыжкам локализованных носителей электрического заряда.

EFFECT OF UNIAXIAL STRESS ON LOW-FREQUENCY
DISPERSION OF DIELECTRIC CONSTANT
IN HIGH-RESISTIVITY GaSe CRYSTALS

J.M. Stakhira, O.Ye. Flunt, Ya.M. Fiyala

Ivan Franko National University of L'viv
(50, Dragomanov Str., L'viv 79005, Ukraine;
e-mail: flunt@electronics.wups.lviv.ua)

Summary

Low-frequency dielectric spectra of high-resistivity GaSe layered crystals have been studied on the samples clamped between two insulating parallel plates at frequencies up to 100 kHz. The measurements have been carried out at different uniaxial stresses up to 2.4×10^5 Pa applied along the c -axis normal to crystal layer's plane. It is revealed that the dielectric spectra of high-resistivity GaSe layered crystals with insulating plates obey a universal power law $\sim \omega^{n-1}$, where ω is the angular frequency and $n \approx 0.8$, earlier observed on high-resistivity GaSe crystals with indium-soldered contacts. The same type of spectra on the crystals with different types of contacts (insulating and ohmic) confirms the bulk character of the observed polarization caused by hopping charge carriers. It is shown that the frequency-dependent dielectric constant increases linearly with the uniaxial stress characterized by the coefficient $\Delta\epsilon/(\epsilon\Delta p) = 8 \times 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$. A slight increase of power $1-n$ with the stress is observed, that leads to a stronger dielectric dispersion. The strong stress dependence of the low-frequency dielectric constant in high-resistivity GaSe crystals may be referred to the presence of the formations of elementary dipoles, rotations of which correspond to hops of localized charge carriers.