

# НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{GaSe}(\text{MeNO}_2)$ ( $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$ ) И БИИНТЕРКАЛАТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В. В. Нетяга, И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины Черновицкого отделения, 274001, Черновцы, Украина  
(Получено 9 июля 1992 г. Принято к печати 12 февраля 1993 г.)

В работах [1, 2] нами была установлена принципиальная возможность интеркаляции моноселенида галлия нитритом натрия. Изучение процесса интеркалирования позволило установить основные закономерности образования интеркалатов  $\text{GaSe}(\text{NaNO}_2)$  и кинетические параметры внедрения. Цель настоящей работы — исследование физических свойств полученного соединения и в первую очередь явлений переноса, фотоэлектрических процессов и поляризационных свойств.

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления перпендикулярно слоям исследуемых материалов. Внедрение нитрита натрия приводит не только к количественному изменению удельного сопротивления  $\rho_{\perp}$ , но происходит и кардинальное изменение характера функции  $\rho_{\perp}(T)$ . Например, если в интервале температур  $-40 \div +60^\circ\text{C}$  в образцах  $\text{GaSe}$  удельное электросопротивление изменяется не более чем в десять раз, то после интеркалирования  $\rho_{\perp}(-40^\circ\text{C})/\rho_{\perp}(+60^\circ\text{C})$  достигает тысячекратного значения. Примечательным является то, что интеркаляция приводит к новому, не наблюдаемому в исходных кристаллах, в рассматриваемом диапазоне температур явлению — изменению знака температурного коэффициента электросопротивления  $\rho_{\perp}$ . Для моноселенида галлия соответствующая особая точка лежит в области  $50^\circ\text{C}$ . Монокристаллические образцы  $\text{GaSe}(\text{KNO}_2)$  получить не удалось, так как процесс интеркаляции происходит практически мгновенно с выделением большого количества тепла и сопровождается полным разрушением образца.

Из-за экспериментальных трудностей, связанных с корректным определением для полученных соединений параметров эффекта Холла, и неправомочности использования стандартных аппроксимаций, хорошо используемых для традиционных материалов, все же можно предположительно выделить некоторые основные закономерности.

1. Учитывая, что  $\text{GaSe}$  — полупроводник дырочного типа проводимости, внедренный  $\text{NaNO}_2$  проявляет донорный характер.

2. Интеркаляция нитритом натрия приводит не только к увеличению количества донорных уровней вблизи зоны проводимости, но и изменяет их плотность, т. е. энергетическую топологию.

3. Сочетание чередующихся на молекулярном уровне слоев с полупроводниковыми свойствами кристалла — «хозяина» и слоев с сегнетоэлектрическими свойствами гостевого вещества придает нелинейность поляризационным характеристикам и приводит к появлению «мягкой» моды, ответственной за сильное электрон-фононное взаимодействие.

Подтверждением последнему могут служить результаты измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости, представленной на рис. 2. Видно, что кроме значительного (в 7 раз) для  $\text{GaSe}$  увеличения  $\epsilon_{\perp}$  после интеркаляции, появляются участки  $\epsilon_{\perp}(T)$ , характерные для поведения диэлектрической проницаемости в окрестностях точек Кюри. При сравнении результатов измерений  $\rho_{\perp}(T)$  и  $\epsilon_{\perp}(T)$  заметно хорошее совпадение особых точек

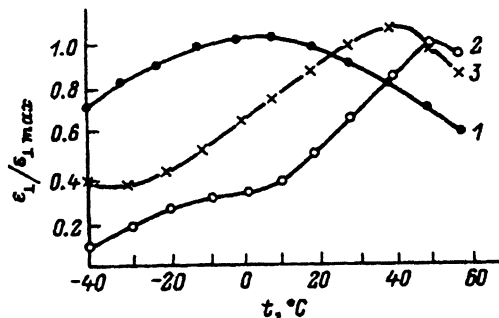
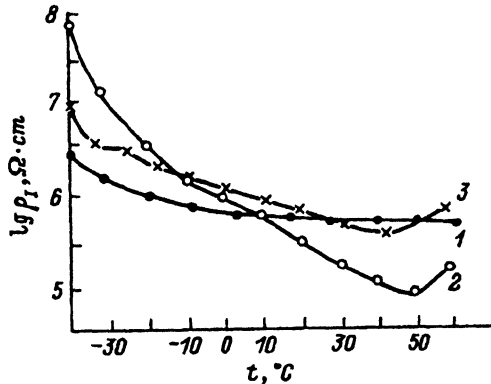


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho$  перпендикулярно слоям: 1 — GaSe, 2 — GaSe(NaNO<sub>2</sub>), 3 — GaSe(NaNO<sub>2</sub>+CuSO<sub>4</sub>).

Рис. 2. Температурные изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в направлении, перпендикулярном слою: 1 — GaSe, 2 — GaSe(NaNO<sub>2</sub>), 3 — GaSe(NaNO<sub>2</sub>+CuSO<sub>4</sub>).

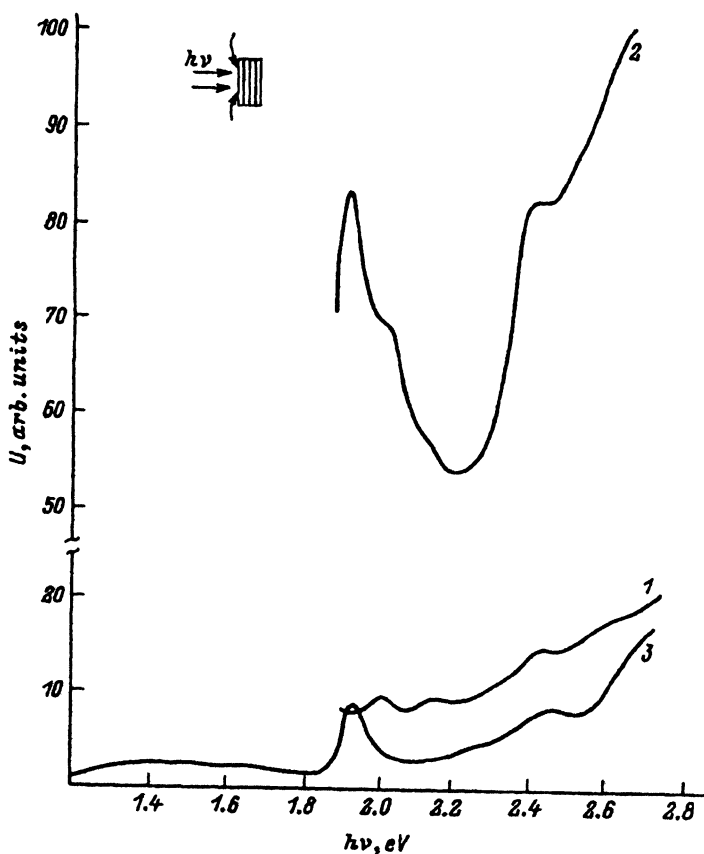


Рис. 3. Спектральная зависимость фотопроводимости  $U$ : 1 — GaSe, 2 — GaSe(NaNO<sub>2</sub>), 3 — GaSe(NaNO<sub>2</sub>+CuSO<sub>4</sub>).

на этих кривых. Интересным является то, что основной вклад в «формирование» этих точек вносит кристалл—«хозяин», так как для гостевого компонента NaNO<sub>2</sub>  $T_C = 160^\circ \text{C}$ .

Исходя из научного и практического интереса к фотоэлектрическим явлениям в сегнетоэлектриках—полупроводниках, была измерена спектральная зависимость фотопроводимости интеркалата  $\text{GaSe}(\text{NaN}_2\text{O}_2)$ . Контакты наносились на поверхность образца, совпадающую с плоскостью скола (рис. 3, вставка), и затемнялись для предотвращения попадания излучения в приконтактную область. Из рис. 3 следует, что, во-первых, значительно (в 10 раз) увеличивается фотопроводимость после интеркаляции нитритом натрия и, во-вторых, радикально меняется спектральное распределение. За увеличение фотопроводимости, по всей видимости, отвечают: возрастание коэффициента поглощения вследствие привнесения «очувствляющих» примесных уровней, увеличение квантового выхода и изменение времени жизни неравновесных носителей заряда. Последнее, вероятно, связано с большим приповерхностным изгибом зон, вызванным экранированием спонтанной поляризации [3]. Немонотонный характер спектрального распределения может быть связан с «включением» механизмов поверхностной рекомбинации, конкурирующих с пространственным разделением электронно-дырочных пар.

Интеркалирование моноселенида галлия другими гостевыми веществами позволило бы расширить понимание наблюдаемых эффектов, однако, как нами уже сообщалось, такие попытки пока не увенчались успехом. Тем не менее в ходе исследований был получен следующий важный результат. Если непосредственно некоторое вещество А не может быть интеркалировано в  $\text{GaSe}$ , то его внедрения можно добиться методом совместной интеркаляции. В нашем случае таким образом было получено биинтеркалатное соединение формулы  $\text{GaSe}(\text{NaN}_2\text{O}_2 + \text{A})$ . В качестве вещества А был выбран сульфат меди  $\text{CuSO}_4$ . Из рис. 1, 2 следует, что соинтеркаляция сульфата меди в определенной степени «нейтрализует» действие  $\text{NaN}_2\text{O}_2$  на свойства моноселенида галлия, одновременно сдвигая особую точку  $T_C$  на  $10^\circ\text{C}$  в низкотемпературную область.

В заключение необходимо отметить, что полученные первые результаты указывают на необходимость дальнейших исследований в этом интересном и практически важном направлении создания новых соединений с заранее заданными физическими свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] И. И. Григорчак, В. В. Нетяга, И. Д. Козьмик, К. Д. Товстюк, З. Д. Ковалюк, Б. П. Бахматюк, С. Я. Голубь. Письма ЖТФ, 15, 87 (1989).
- [2] С. В. Гаврилюк, В. В. Нетяга, И. И. Григорчак, С. Я. Голубь, В. И. Витковская, З. Д. Ковалюк. В кн.: Тез. докл. III Всес. совещ. по Всесоюзной межвузовской комплексной целевой программе «Рентген», 187. Черновцы (1989).
- [3] В. М. Фридкин. Сегнетоэлектрик—полупроводник, 408. М. (1976).

Редактор Т. А. Полянская

ФТП, том 27, вып. 7, 1993

### ЛОКАЛЬНОЕ ГЕТТЕРИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА СЛОЕМ МЕТАЛЛА, НАПЫЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТЬ КРЕМНИЯ

К. П. Абдурахманов, Х. С. Далиев, Г. С. Куликов, А. А. Лебедев,  
Ш. Б. Утамурадова, Ш. А. Юсупова

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получено 10 февраля 1993 г. Принято к печати 12 февраля 1993 г.)

В работе [1] было показано, что слой марганца, нанесенный на поверхность кремниевой пластины, является геттером для железа, предварительно введенного в пластину диффузионным способом. В настоящей работе установлено, что