

УДК 621.315.592

# Лазерно-стимулированная модификация примесного энергетического спектра селенида галлия, интеркалированного кобальтом

© И.И. Грыгорчак<sup>¶</sup>, А.И. Пелехович, Н.В. ВолынскаяНациональный университет „Львовская политехника“,  
79013 Львов, Украина

(Получена 31 июля 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Исследовано влияние лазерного облучения на примесный энергетический спектр интеркалированных структур на примере  $\langle \text{Co} \rangle_{0.015} \text{GaSe}$ . По изменениям частотных зависимостей удельного сопротивления, измеренного перпендикулярно слоям полученной структуры, и по трансформации диаграмм Найквиста, состоящих из двух последовательно соединенных параллельных  $R \parallel C$ -звеньев, сделан вывод о лазерно-стимулированной компенсации интеркалянта. Полученные величины действительной части диэлектрической проницаемости являются характерными для легированных полупроводников или их твердых растворов в радиочастотном диапазоне. Экспериментальные результаты показали, что импульсное лазерное облучение является эффективным способом влияния на энергетический примесный спектр интеркалированных соединений.

PACS: 71.20.Tx, 75.47.De, 72.20.Ee, 72.30.+q, 72.80.Ey

## 1. Введение

Сегодняшнее интенсивное развертывание исследований в области спинтроники [1] актуализировало проблему формирования наноструктур с поочередными полупроводниковыми и магнитоактивными прослойками. Как нами было показано в работах [2,3], прогресса в этом направлении можно достичь путем интеркаляции „гостевых“ атомов  $3d$ -элементов в области ван-дер-ваальсовых связей монокристаллов GaSe. Как выяснилось, величина и знак гигантского магниторезистивного (ГМР) эффекта для полученных интеркалированных структур  $\langle \text{Co} \rangle_x \text{GaSe}$  (где  $x$  — количество внедренных атомов кобальта, которое приходится на одну формульную единицу селенида галлия) тесно связаны с энергетической топологией примесных состояний. Более того, именно примесный энергетический спектр будет, очевидно, определять эффективность управления магнитными свойствами оптически или электрически. Поскольку величина магнитосопротивления коррелирует с поведением удельного сопротивления по концентрационной  $x$ -оси „гостевой“ нагрузки ( $\rho(x)$ ), целенаправленная коррекция примесного энергетического спектра при определенном значении  $x$  выходит на главное место, так как принципиальное наличие неконтролируемых дефектов в исходном материале-„хозяине“ будет приводить к разной энергетической топологии состояний интеркалянта.

Как следует из работ [4–6], наиболее технологическим способом влияния на примесную подсистему полупроводника является его лазерное облучение длиной волны, соответствующей энергии, меньшей ширины запрещенной зоны. При этом эффективность такого влияния зависит от ряда параметров, которые легко контролируются

длительностью лазерного облучения и его мощностью. По нашим данным, в литературных источниках отсутствуют сведения о применении такого подхода к интеркалированным структурам, полученным топохимическими реакциями. В этом случае такой подход должен был бы быть особенно эффективным, хотя бы через прогнозируемую на несколько порядков длительность действия лазера. Поэтому цель данной работы заключается в выяснении особенностей и механизмов влияния лазерного облучения на энергетический спектр интеркалированных структур на примере  $\langle \text{Co} \rangle_{0.015} \text{GaSe}$ , для которого значение магнитосопротивления было наивысшим.

## 2. Методика эксперимента

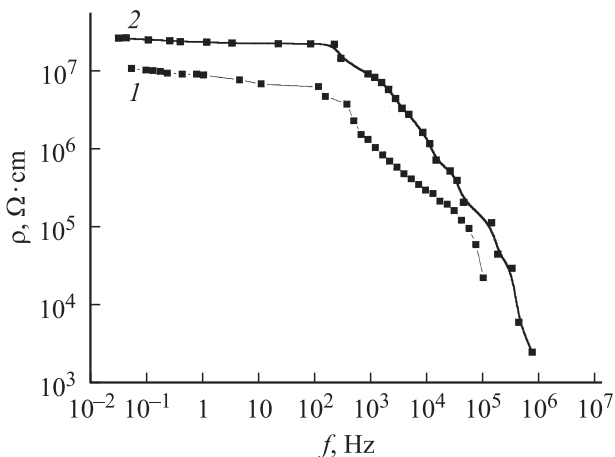
В экспериментах базовым объектом (материалом-„хозяином“) выступал селенид галлия. Выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера монокристаллы имели ярко выраженную слоистую структуру и  $p$ -тип проводимости. Ширина запрещенной зоны (по оптическим данным) составляла 2.02 эВ. Неконтролируемые собственные дефекты, которые обеспечивали проводимость в интервале температур 77–300 К, были лазерно-индифферентными. Облучение GaSe неодимовым лазером, который работал в режиме свободной генерации (длительность импульса составляла 2 мс, длина волны излучения  $\lambda = 1.06$  мкм, плотность энергии излучения  $9.5 \pm 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>), не вызывало каких-то заметных изменений в величине ни удельного сопротивления, ни мнимой части комплексного импеданса, измеренных перпендикулярно слоям, во всем исследованном частотном диапазоне ( $10^{-3}$ – $10^6$  Гц). Измерения осуществлялись с помощью комплекса „AUTOLAB“ фирмы „ECO CHEMIE“ (Голландия), укомплектованного компьютерными программами FRA-2 и GPES.

<sup>¶</sup> E-mail: ivangr@rambler.ru

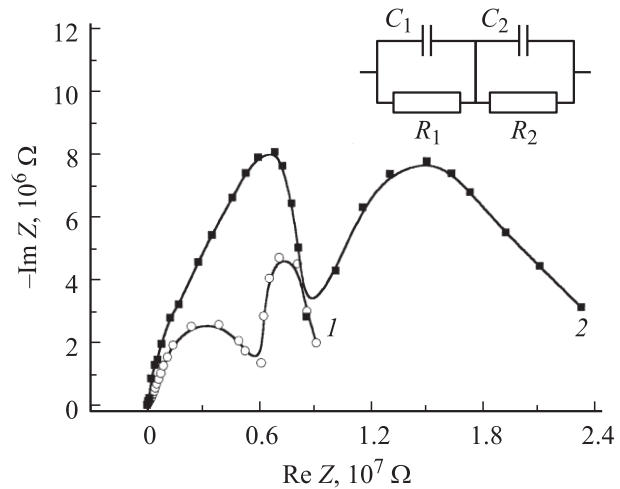
Как хорошо известно [7], селенид галлия характеризуется наличием так называемых „гостевых“ позиций — ориентированных перпендикулярно кристаллографической оси  $c$  областей действия слабых ван-дер-ваальсовых сил. Внедрение в отмеченные внутрикристаллические промежутки инородных ионов, атомов или молекул известно как явление интеркаляции [8]. Именно интеркаляционным способом были сформированы исследуемые структуры, в которых „гостевым“ компонентом выступает Co. Его внедрение достигалось электрохимическим методом [9], который одновременно позволяет контролировать термодинамические параметры процесса по методу электродвижущей силы [10]. Определенные ограничения на параметры режимов электрохимического способа интеркалирования  $d$ -элементами накладываются их невысоким потенциалом выделения (что сужает область регуляции процесса потенциалами, при которых невозможна металлизация поверхности или вход гидратированных комплексов). Они были учтены путем проведения процесса в гальваностатическом режиме очень низкими плотностями тока, которые не превышали  $70 \text{ нА/мм}^2$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены частотные зависимости удельного сопротивления, измеренного перпендикулярно слоям интеркалированной структуры  $\langle \text{Co} \rangle_{0.015} \text{GaSe}$  до и после лазерного облучения. Как видно, его значение достигает  $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , при котором применение формализма Больцмана—Блоха становится проблематичным (в частности, волновое число в направлении оси  $c$  уже нельзя считать полностью определенным) для всего спектра наблюдаемых кинетических явлений. В таких случаях механизмы переноса заряда наиболее вероятно считать прыжковыми. Перескоки электронов по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, сопровождающиеся испусканием и поглощением фононов, а так-



**Рис. 1.** Частотные зависимости удельного сопротивления  $\langle \text{Co} \rangle_{0.015} \text{GaSe}$  до (1) и после (2) лазерного облучения.



**Рис. 2.** Диаграмма Найквиста для  $\langle \text{Co} \rangle_{0.015} \text{GaSe}$  до (1) и после (2) лазерного облучения.

же возможные процессы возбуждения или увеличения носителей заряда в хвосты зон или в зоны нелокализованных состояний, проявляюся, согласно теории Джеболла—Поллака [11], в частотной зависимости проводимости  $\sigma(\omega) \propto \omega^n$  при  $n \approx 0.8$ . Прыжковые механизмы переноса проявляются также в появлении емкости локализованных состояний в переменном электрическом поле и частотно-зависимого импеданса. Подтверждение этому видно из диаграммы Найквиста (рис. 2), которой соответствует эквивалентная электрическая схема, состоящая из двух последовательно соединенных параллельных  $R \parallel C$ -цепей (см. вставку к рис. 2). Согласно [12], каждой дуге диаграммы отвечает некоторый релаксационный процесс с распределенным временем релаксации. При этом высокочастотная  $R_1 \parallel C_1$ -цепь отображает процессы, связанные с перенесением заряда через потенциальный рельеф исходного (кривая 1) и облученного интеркалированного кристалла (кривая 2). А среднечастотная  $R_2 \parallel C_2$ -цепь показывает вклад введенных интеркалянтном дополнительных барьеров или свидетельствует (кривая 2) о формировании нового потенциального рельефа за счет перезарядки состояний „гостевой“ примеси. Увеличение диаметра высокочастотной дуги после облучения как раз и отображает лазерно-стимулируемую компенсацию интеркалянта  $\langle \text{Co} \rangle_{0.015} \text{GaSe}$ . При этом следует заметить, что существенное превышение реальной части импеданса над его мнимой частью в низкочастотной области после лазерного облучения свидетельствует о слабом перекрытии волновых функций и сильной локализации носителей. Ее природа чаще всего обуславливается появлением энергетической щели из-за модуляции поверхности Ферми ионами интеркалянта или увлечением уровня Ферми полосой локализованных состояний, которая в свою очередь появляется в результате образования ковалентных квазимолекул или за счет экранирования электронами проводимости кулоновского потенциала интеркалянта и

Параметры энергетического спектра носителей заряда

Материал	$N_F, 10^{24} \text{ Дж}^{-1} \text{ м}^{-3}$	$R, 10^{-8} \text{ м}$	$J, 10^{-22} \text{ Дж}$	$N_t, 10^{22} \text{ м}^{-3}$
$(\text{Co})_{0.015} \text{ GaSe}$ (до облучения)	2.8056	3.0305	0.6060	1.7003
$(\text{Co})_{0.015} \text{ GaSe}$ (после облучения)	1.0187	3.0873	1.5927	1.6225

возникновения виртуальных связанных состояний. Базируясь на данных рентгеноструктурного анализа об увеличении расстояния между слоями после интеркаляции и принимая во внимание полученные результаты термодинамического анализа, согласно которым на концентрационной  $x$ -оси „гостевой“ нагрузки при  $x = 0.015$  изменение энтропии растворения кобальта в селениде галлия не имеет локального минимума, преимущество следует предоставить последнему механизму локализации. Анализ частотной зависимости проводимости согласно выше упомянутой теории Джеболла–Поллака дал возможность вычислить (см. таблицу) плотность состояний на уровне Ферми ( $N_F$ ) и разброс ловушек ( $J$ ) около него, расстояние прыжка ( $R$ ) и реальную концентрацию глубоких ловушек ( $N_t$ ) (значение фоновой частоты и постоянной убывания волновой функции взяты из работы [13]).

Если прыжки электронов происходят между дефектами, основное состояние которых нейтрально, то в результате прыжка появляются диполи. Последнее должно привести к дополнительной поляризации, дисперсия которой может быть описана с помощью следующего соотношения для диэлектрической проницаемости [14]:

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

где  $f$  — частота. Видно, что при  $\alpha < -2$  дисперсия будет аномальной. И действительно, такая область экспериментально обнаружена (рис. 3) в частотном интервале 100 Гц–1 МГц, в котором значение тангенса

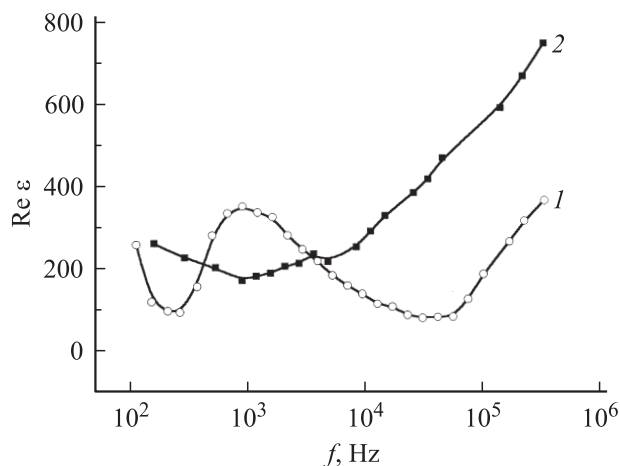


Рис. 3. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $(\text{Co})_{0.015} \text{ GaSe}$  до (1) и после (2) лазерного облучения.

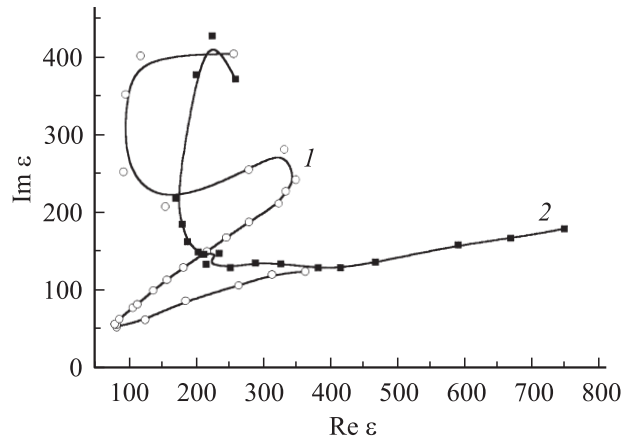


Рис. 4. Диаграмма Кол–Кола для  $(\text{Co})_{0.015} \text{ GaSe}$  до (1) и после (2) лазерного облучения.

угла потерь лежало в пределах 0.2–0.7. При этом полученные величины действительной части диэлектрической проницаемости являются характерными для легированных полупроводников или их твердых растворов в отмеченном частотном интервале [15]. Естественно, что такой характер частотной дисперсии диэлектрической проницаемости обусловит вид диаграмм Кол–Кола, отличающийся от привычных для дебаевского или йончеровского механизмов релаксации [16]. Действительно (рис. 4), мы получаем многозначную зависимость  $\text{Im } \varepsilon = f(\text{Re } \varepsilon)$ .

#### 4. Заключение

Представленные в работе экспериментальные результаты убедительно показали, что импульсное лазерное облучение является эффективным способом влияния на энергетический примесный спектр интеркалированных соединений. Поскольку в последних „растворение“ примеси происходит путем внедрения ее в промежутки между структурными фрагментами материала-„хозяина“, а не входа в состав структурных фрагментов, вызванная этим слабость химических связей примеси приводит к многократному уменьшению необходимого времени для лазерно-стимулируемой компенсации электрически активных акцепторных центров по сравнению с легированными полупроводниками.

Механизм лазерно-стимулированной компенсации связан, вероятнее всего, с появлением в поле лазерной волны донорных дефектов в результате распада дискретных nanoостровков (скоплений) „гостевого“ компонента. Последние, по-видимому, возникли за счет деформационных полей, вызванных несогласованностью решеток матрицы и интеркалянта.

## Список литературы

- [1] Б.П. Захарченя, В.Л. Коренев. УФН, **175** (6), 629 (2005).
- [2] I. Grygorchak, B. Lukiyanets, A. Pidluzhna, N. Pokladok, M. Matvijiv, I. Bordun. *Proc. Int. Workshop on Nanostructured Materials „Nanomaterials 2006“* (Turkey) p. 83.
- [3] Н.Т. Покладок, И.И. Грыгорчак, Б.А. Лукиянец, Д.И. Попович. ФТТ, **49** (4), 681 (2007).
- [4] С.В. Пляцко, Л.В. Рашковецкий. ФТП, **40** (3), 287 (2006).
- [5] Yu.S. Gromovoj, F.F. Sizov, S.V. Playtsko, S.D. Darchuk, J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 6625 (1989).
- [6] В.П. Кладько, С.В. Пляцко. Письма ЖТФ, **22** (2), 32 (1996).
- [7] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier. Phys. Status Solidi A, **31**, 469 (1975).
- [8] W.R. McKinnon, R.R. Haering. Modern Aspects of Electrochem., **15**, 235 (1983).
- [9] И.И. Грыгорчак. Physics and chemistry of Sol. St., **2** (1), 7 (2001).
- [10] A.G. Thompson. Phys. B+C, **99B** (1–4), 100 (1980).
- [11] M. Pollak, T.H. Geballe. Phys. Rev., **6**, 1743 (1961).
- [12] Б.В. Щепетильников, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов. ФТТ, **29** (3), 790 (1987).
- [13] С.Н. Мустафаева, М.М. Аседов. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **24** (6), 917 (1988).
- [14] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю. Шостак, Ю. Сидоренко, А. Родзик. ФТП, **34** (10), 1174 (2000).
- [15] А.Е. Кожанов, А.В. Никорич, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. ФТП, **40** (9), 1047 (2006).
- [16] А. Вест. *Химия твердого тела* (М., Мир, 1988) ч. 2.

Редактор Т.А. Полянская

## Laser-stimulated modification of energy spectrum of impurities in the gallium selenide intercalated by cobalt

I.I. Grygorchak, A.I. Pelekhovich, N.V. Volyn's'ka

Lvov Polytechnical National University,  
79013 Lvov, Ukraine

**Abstract** Influence of laser irradiation on the energy spectrum of intercalary structures on an example  $(\text{Co})_{0.015}\text{GaSe}$  has been investigated. After the change of frequency dependencies of resistivity perpendicular to the layers of the got structure and transformation of diagrams of Niquist, consisting of two consistently united parallel  $R \parallel C$ -links, has been done a conclusion about the laser stimulated modification of intercalary structure. The obtained sizes of actual part of the dielectric penetrability are characteristic for the doped semiconductors or their hard solutions in a radio-frequency range. The experimental results showed that the impulsive laser irradiation is the effective method of influence on the energy spectrum of impurities in intercalary structures.