

ФОРМУВАННЯ ГЕТЕРОФАЗНИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ СЕЛЕНІДУ ІНДІЮ, ЇХ ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МОЖЛИВОСТІ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

С.А. Войтович, І.І. Григорчак, О.І. Аксіментьєва*, М.М. Міцов**

Національний університет „Львівська політехніка”

Україна

**Львівський національний університет ім. Івана Франка*

Україна

***Концерн “HEFRA” (Дюссельдорф)*

Німеччина

Надійшла до редакції 04.10.2007

Отримано наноструктури селеніду індію, з включенням нанопрошарків нітриду натрію та наступним заміщенням їх на електроактивні полімерні прошарки. Проаналізовано зміну частотних залежностей питомого опору, діелектричної проникливості, тангенса кута втрат та параметрів домішкового енергетичного спектру.

ВСТУП

Сьогодні добре відомо [1], що значні зусилля, направлені на практичне застосування досягнень нанонауки і нанотехнологій неминуче наштовхуються на найсуттєвішу перепону – коагуляційні та агломераційні процеси, притаманні “вільним” наносистемам. Для її подолання пропонуються різноманітні підходи, такі як стабілізаційне тіолове капсулювання [2], блокування алкоксилановими містками [3] чи апіорний синтез в нанопористих мембранах [4]. Проте нам видається, що найбільш перспективним способом є інтеркаляційне формування наносистем [5]. Дійсно, забезпечуючи надійну матричну ізоляцію наносистем, воно передбачає не тільки цілеспрямовану зміну вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів низькорозмірних матеріалів-“господарів”, синтез у їхньому внутрікристалічному полі хімічних речовин, але і формування на атомно-молекулярному рівні певних структур, а в майбутньому і цілих функціональних блоків з вихідним інтегрованим “виходом” на макрокристал. Саме такий підхід є найцікавішим з точки зору бурхливого розвитку спінтроніки [6] та нанофотоніки [7], оскільки серед матеріалів-“господарів” є досить широкий клас фоточутливих структур з різним типом провідності. На жаль в доступних літературних джерелах практично відсутня інформація про

формування напівпровідникових наноструктур з гетерофазними нанопрошарками різної природи та їхню поведінку у зовнішніх фізичних полях. Тому метою даної роботи є заповнення до деякої міри цієї прогалини.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В експериментах як базовий об’єкт служив шаруватий напівпровідник селенід індію (InSe), який характеризується наявністю так званих “гостьових” позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі С областей дій слабих ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені внутрікристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [8]. Інтеркалати складу $\text{InSe} < \text{NaNO}_2 >$ отримані за схемою, наведеною на рис. 1, при температурі 300 °С та тривалості експонування 20 хвилин, і служили вихідною ланкою для подальшої інтеркаляційної кристалоінженерії.

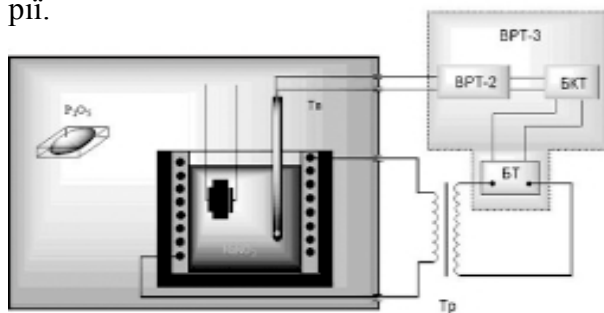


Рис. 1. Схема технологічного процесу формування інтеркалатних наноструктур.

Наступним кроком була деінтеркаляція нітриту натрію з кристалу шляхом екстрагування у дистильованій воді впродовж п'ятикратного 24-годинного циклу та висушуванням при температурі 110 °С при пониженому тиску.

Деінтеркальована матриця за рахунок послаблених ван-дер-ваальсових зв'язків та модифікованих внутрікристалічних силових полів стала придатною до впровадження мономерної композиції – 0,1 М розчину аніліну в 0,5 М H_2SO_4 , що може застосовуватись для отримання електроактивних полімерних матеріалів, зокрема, поліаніліну, у хімічних джерелах струму [9]. Інтеркаляційне формування наноструктур з почерговими напівпровідниковими та електроактивними полімерними прошарками проводили методом прямого експонування при кімнатній температурі отриманої деінтеркальованої матриці в зазначеній композиції. Імпедансні виміри вздовж кристалографічної осі *C* (перпендикулярно до нанопрошарків) виконувалися в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ЕСО СХЕМІЕ” (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Амплітуда синусоїдального сигналу, що подавався на об'єкт, не перевищувала 5мВ.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2. показані частотні залежності питомого опору, перпендикулярного до шарів (ρ_{\perp})

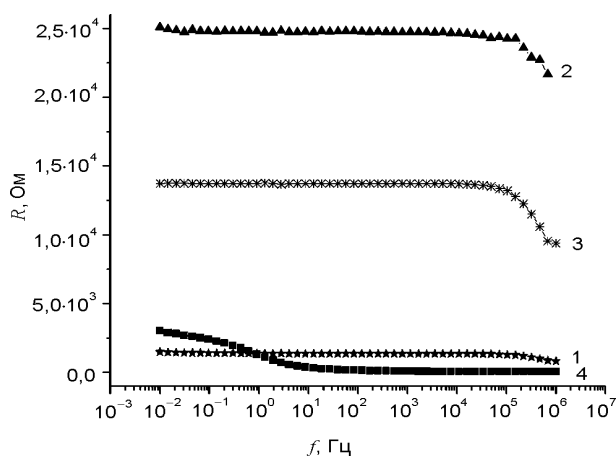


Рис. 2. Частотні залежності питомого опору вихідного монокристалічного InSe (1), інтеркалату InSe<NaNO₂> (2), деінтеркальованої структури (3) та деінтеркальованої структури з впровадженими нанопрошарками поліаніліну (4).

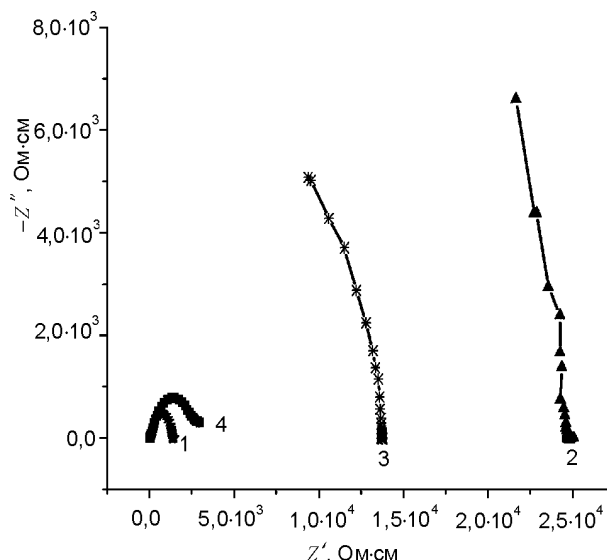


Рис. 3. Діаграми Найквіста для вихідного монокристалічного InSe (1), інтеркалату InSe<NaNO₂> (2), деінтеркальованої структури (3) та деінтеркальованої структури з впровадженими нанопрошарками поліаніліну (4).

вихідного монокристалічного селеніду індію (крива 1), та після кожного етапу кристалізації (криві 2 – 4), а на рис. 3 відповідні їм діаграми Найквіста.

В табл. 1 подаються вираховані згідно зміннострумової методики [10] параметри домішкового енергетичного спектру.

Таблиця 1

Параметри домішкового енергетичного спектру

Структура	$N_F \cdot 10^{-44},$ $Дж^{-1}М^{-3}$	$R \cdot 10^8, м$	$J \cdot 10^{23}, Дж$	$N_F \cdot 10^{-22},$ $М^{-3}$
InSe	7,02	4,61	6,95	4,87
InSe <NaNO ₂ >	1,05	4,27	5,84	6,13
Деінтеркальована	3,73	4,61	1,31	4,87

Порівняння характеру зміни густини станів на рівні Фермі з поведінкою ρ_{\perp} для InSe, InSe<NaNO₂> та екстрагованої структури дає змогу зробити висновок, що спостережувані зміни пов'язані не тільки зі зменшенням концентрації носіїв струму, але і зі зменшенням рухливості. Оскільки для деінтеркальованої структури таке зменшення природньо пов'язати зі зменшенням перекриття хвильових функцій сусідніх шарів (розширення кристалічної ґратки в напрямку осі *C*), то для випад-

ку міжшаровоєквідистантної структури з впровадженими прошарками нітриту натрію слід зробити детальніший аналіз. Для цього, насамперед, зауважимо те, що перенесення заряду крім обумовленого дрейфом зонних електронів забезпечується і стрибками по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Це підтверджує дугоподібний характер діаграм Найквіста (рис. 3.), який можна змодельювати паралельною $R||C$ ланкою. Незавершені дуги у високочастотній області для $\text{InSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ та деінтеркальованої структури – це початкові ділянки кіл достатньо великих радіусів, так як характерні частоти релаксаційних процесів, що їм відповідають і які необхідні для завершення дуг, лежать в області фононних частот кристалу. При цьому переважання дійсної частини імпедансу над уявною у низькочастотній області свідчить про слабе перекриття хвильових функцій і сильну локалізацію носіїв.

Оскільки молекула нітриту натрію є полярною, то напрям її дипольного моменту в принципі може бути орієнтованим двояко – вздовж або перпендикулярно до кристалографічної осі C . Переважний спосіб розташування NaNO_2 у ван-дер-ваальсових областях залежить від технологічних режимів отримання (які задають ступінь блокування їх обертового руху) і відрізнятиметься значенням діелектричної проникливості, в напрямку, перпендикулярному до шарів (ϵ_{\perp}). Саме значення останньої в отриманих зразках, а також наявність неспареного електрона на атомі азоту вказує на антисегнетоелектричне впорядкування в достатньо розширеній (за даних технологічних умов) кристалічній ґратці. В цьому випадку схематично структуру $\text{InSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ можна зобразити у вигляді, показаному на рис. 4. Для такої моделі гамільтоніан системи може бути записаний як:

$$H_{el} = \sum_{L,f} [E \cdot a_{f,L}^+ \cdot a_{f,L} + V(a_{f,L}^+ \cdot a_{f,L+1} + h \cdot e) + t(a_{f,L}^+ \cdot a_{f-1,L} + h \cdot e)] + J \sum_{L,f} [s_{f,L}^z \cdot s_{f,L+1}^z + p \cdot s_f^x + U \cdot s_{f,L}^z \cdot a_{f,L}^+ \cdot a_{f,L} - U \cdot s_{f+1,L}^z \cdot a_{f,L}^+ \cdot a_{f,L}] + I \sum_{f,L} s_{f+1,L}^z \cdot s_{f,L}^z. \quad (1)$$

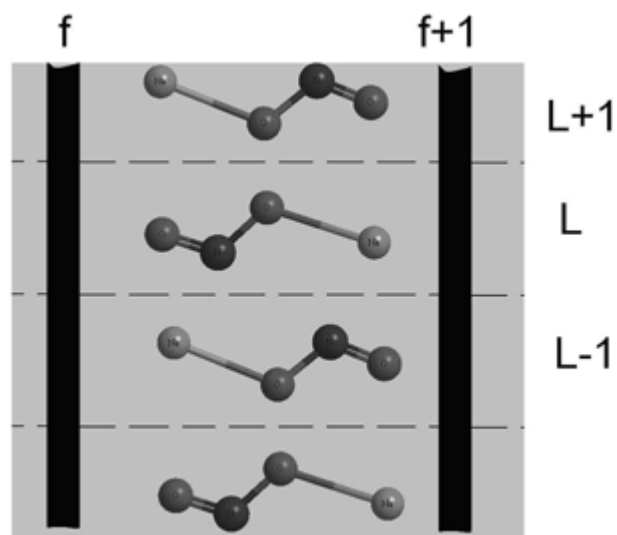


Рис. 4. Схематичне зображення структури $\text{InSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ з антисегнетоелектричним впорядкуванням нітриту натрію.

Тут: E – енергія електрона на вузлі; V – енергія гібридизації між двома сусідніми вузлами в шарі; t – матричний елемент перескоку електрона між двома шарами; J – дипольна енергія між двома сусідніми диполями в одній ван-дер-ваальсовій щілині; p – енергія реорієнтації диполя; I – енергія взаємодії між двома диполями в сусідніх ван-дер-ваальсових щілинах; U – енергія взаємодії диполя з електроном на вузлі. Видно, що в цьому разі перехід електрона з шару на шар супроводжується обертанням NaNO_2 -диполя, що і є сутністю додаткового порівняно з еквідистантною деінтеркальованою структурою вкладу в опір перенесення заряду, візуалізований на рис. 2. Зазначений надлишковий потенціальний бар’єр можна трактувати як такий, що зумовлений “обертаним” поляроном. Така ситуація, у свою чергу, закономірно викличе зменшення вкладу об’ємно-зарядової складової поляризованості в порівнянні з деінтеркальованою структурою, що добре узгоджується з вимірними даними частотної залежності діелектричної проникливості (рис. 5). При цьому слід зазначити, що не спостерігається ріст частотної дисперсії, оскільки молекула нітриту натрію, знаходячись в областях дії слабких ван-дер-ваальсових сил, може повертатися з невеликою затратою енергії.

На рис. 6 наведені температурні залежності діелектричних проникливостей наноструктур $\text{InSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ та $\text{InSe}\langle\text{полімер}\rangle$, ви-

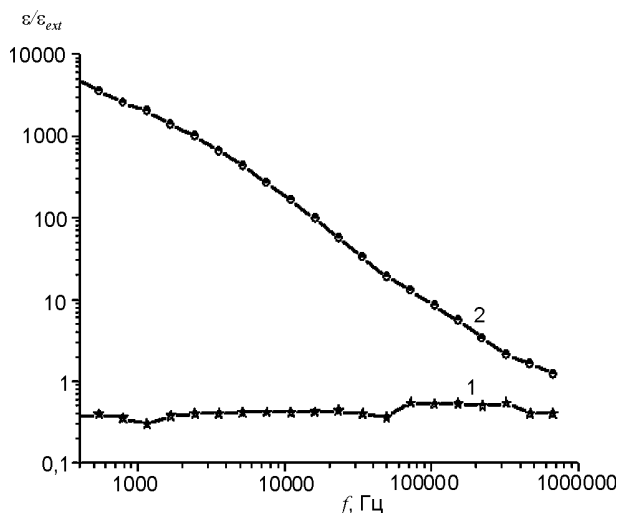


Рис. 5. Частотна залежність відношення діелектричної проникливості структури InSe<NaNO₂> (1) та InSe<полімер> (2) до діелектричної проникливості деінтеркальованої структури.

мірянні в напрямку, перпендикулярному до шарів. Бачимо, що в першому випадку маємо характерну поведіку, властиву антисегнетоелектричному впорядкуванню [11], а в другому – “квазіступінчате” спадання, яке часто трактують як наявність фазових переходів [12].

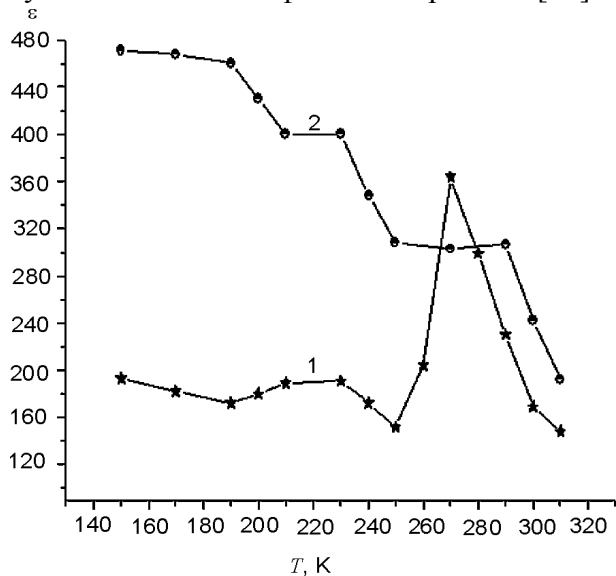


Рис. 6. Температурна залежність діелектричної проникливості структури InSe<NaNO₂> (1) та InSe<полімер> (2).

Розглянуте розташування NaNO₂ в “розширеній” кристалічній структурі селеніду індію повинно призвести і до інших наслідків, зумовлених наведеними молекулами нітриту натрію “модулюючим” потенціалом. Наприклад, розглянемо транспорт електронів в напрямку кристалографічної осі *a*. Тоді гамільтоніан (1) може бути приведений до вигляду:

$$\begin{aligned} & \Sigma E_f c_f^+ c_f + V(c_f^+ c_{f+\delta} + h \cdot c) + \\ & + J \Sigma_{f,\delta} s_f^z s_{f+\delta}^z + U \Sigma_f c_f^+ c_f s_f^z. \end{aligned} \quad (2)$$

Очевидно, що антисегнетоелектричне впорядкування призведе до перенормування енергетичного спектру носіїв заряду “модулюючим” потенціалом *U*. Якщо ввести позначення:

$$\begin{aligned} A = E + U, \quad B = E - U, \quad a_k = (1/\sqrt{N}) \Sigma_f a_f e^{-ikf} \\ \text{та} \quad b_k = (1/\sqrt{N}) \Sigma_f b_f e^{-ikf}, \end{aligned} \quad (3)$$

то за допомогою трансформацій можна діагоналізувати H_{el} . При цьому отримується двозонна система. Зона провідності під впливом псевдоспінової підсистеми розщепляється на дві підзони і:

$$\begin{aligned} H_{el} = \Sigma_{L,f} B a_{fl}^+ a_{fl} + \Sigma_{L,f} A b_{fl}^+ b_{fl} + \\ + t \Sigma_{L,f} (a_k^+ \cdot b_k + b_k^+ \cdot a_{k+1} + h \cdot e). \end{aligned} \quad (4)$$

У цьому разі закон дисперсії набуде вигляду:

$$E_k = E \pm \frac{1}{2} [4U^2 + 8V^2(1 + \cos k\delta)]^{1/2}, \quad (5)$$

$$\text{або} \quad E_k = E \pm U [1 + 2\gamma^2(1 + \cos k\delta)]^{1/2}, \quad (6)$$

$$\text{де} \quad \gamma = (V/U). \quad (7)$$

Двозначний характер $E(k)$ відображає явище розщеплення енергетичної зони в напрямку кристалографічної осі *a*. З (5) і (6) легко бачити, що з умови

$$\gamma \approx \frac{m_e^{неінтр}}{m_e^{інтр}} \ll 1 \quad (8)$$

слідuje зростання ефективної маси електрона в зазначеному напрямку для інтеркалатної наноструктури InSe<NaNO₂>. Аналогічна ситуація може мати місце і вздовж кристалографічної осі *c*. При цьому різна швидкість “поважчення” електрона по двох розглянутих напрямках впродовж впровадження NaNO₂, яка може бути зумовлена різною концентрацією останнього та стадійністю інтеркалату, мала би призвести до унікального явища – ротації осі анізотропії електропровідності, коли:

$$k_{неінтр} = \frac{\sigma_a^{неінтр}}{\sigma_c^{неінтр}} \gg 1, \quad \text{а} \quad k_{інтр} = \frac{\sigma_a^{інтр}}{\sigma_c^{інтр}} < 1. \quad (9)$$

І дійсно, як показали окремо проведені експерименти, можна досягнути значення $k_{im} = 0,063$.

При впровадженні в деінтеркальовану структуру селеніду індію нанопрошарків провідного полімеру (поліаніліну) питомий опір падає, як і слід було очікувати, за рахунок високопровідних міжшарових “місточків” (рис. 2, крива 4). При цьому спостерігається сильний ріст діелектричної проникливості такої наноструктури в напрямку кристалографічної осі *C* особливо у низькочастотній області (рис. 5, крива 2). Аномальне зростання є можна зрозуміти, якщо прийняти до уваги, що синтезовану гетерофазну наноструктуру з почерговими напівпровідниковими та полімерними прошарками можна віднести до систем, які складаються з частин, що мають різну провідність і діелектричні властивості. Якраз для таких структур властиве аномально високе значення ефективної діелектричної проникливості ϵ_{ef} за рахунок максвелл-вагнерівської поляризації [13]. Оскільки в нашому випадку провідність деінтеркальованої матриці (σ_{extr}) є значно менша провідності прошарків поліаніліну (σ_{el}) ($\sigma_{extr} \gg \sigma_{el}$) можна показати виходячи з [13, 14], що приведена діелектрична проникливість ($\epsilon_{ef}/\epsilon_{extr}$) запишеться, як:

$$\frac{\epsilon_{ef}}{\epsilon_{extr}} = \frac{\epsilon_{el}}{\epsilon_{extr}} + \frac{d_{el}}{d_{extr}} \frac{1}{1 + \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_{extr}^2 d_{el}^2 / \sigma_{el}^2 d_{extr}^2}, \quad (10)$$

де: ϵ_{el} – діелектрична проникливість провідного полімеру у ван-дер-ваальсових щілинах, ϵ_{extr} – діелектрична проникливість деінтеркальованої матриці, d_{el} , d_{extr} розміри відповідно товщини полімерного та напівпровідникових прошарків ($d_{el} > d_{extr}$), ω – частота на якій проводилося вимірювання, ϵ_0 – електрична стала.

З іншого боку, застосовуючи підхід Ліхтенекера [15] та результати роботи [14], вираз для приведеної діелектричної проникливості запишеться як:

$$, \quad (11)$$

де x – об’ємна концентрація електроактивного полімеру. Видно, що співвідношення (10) і (11) якісно пояснюють частотну залежність ϵ_{ef} гетерофазної наноструктури InSe<полі-

мер> і вказують на те, що за зростання діелектричної проникливості відповідальне співвідношення $d_{el} > d_{extr}$, та високе значення σ_{el} . Однак колосальне значення відношення $\epsilon_{ef}/\epsilon_{extr}$ (рис. 4, крива 2) на низьких частотах за вище наведеними двома підходами напевне вимагатиме допущення сильного зростання діелектричної проникливості речовини при її переході до наномасштабної форми. Як впливає з [16, 17], останнє дійсно має місце.

З практичної точки зору заслуговує на увагу той факт, що на “промисловій” частоті 50 Гц абсолютне значення $\text{tg}\delta$ для наноструктури InSe<полімер> не перевищує одиниці. Це демонструє той факт, що така наноструктура може служити високодобротним зміннострумовим конденсатором з надвисокою питомою ємністю. Питома електрична ємність накопиченого заряду (рис. 7) в дослідженій гетеронаноструктурі в гальваностатичному режимі (що відповідає нульовій частоті) сягає високого значення ~ 500 Ф/см³, що по крайній мірі у 10 – 20 разів перевищує відомі на сьогоднішній день системи накопичувальних конденсаторів.

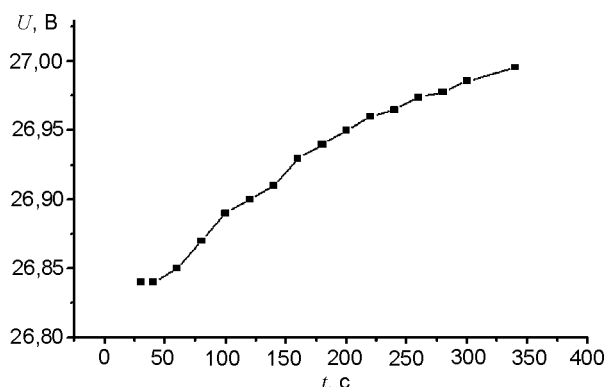


Рис. 7. Залежність зміни напруги на зразку (InSe<полімер>) при гальваностатичному заряді струмом 15 мА.

ВИСНОВКИ

1. Шляхом інтеркаляції NaNO_2 у монокристал InSe з наступною його деінтеркаляцією активуються “гостьові” позиції для монотипної композиції. Впровадження останньої у розширену кристалічну структуру InSe і формування електропровідного полімеру в прошарках селеніду індію призводить до більш як п’ятидесятикратного падіння її питомого опору вздовж кристалографічної осі та аномального росту діелектричної проникливості за рахунок максвелл-вагнерівської поляризації.

2. При антисегнетоелектричному впорядкуванні нітриту натрію в “розширеній” структурі селеніду індію спостерігається поява “оберткового полярона” вздовж кристаллографічної осі *C* та ротація осі анізотропії електропровідності за рахунок розщеплення енергетичних зон.

3. Отримані гетеронаноструктури з впровадженням електропровідного полімеру в шаруваті кристали напівпровідника виявляють здатність до аномально високого накопичення заряду, що є перспективним для створення надвисокоємнісних наноіоністорів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях//Успехи физ. наук.– 1998.– Т. 168, № 1.– С. 55
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
3. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурированные материалы. – К.: Академперіодика, 2001. – 587 с.
4. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов//Серия: Синергетика от прошлого к будущему. – М.:, 2006. – 592 с.
5. Григорчак І.І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи//Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 1. – С. 7.
6. Захарченя Б.П., Коренев В.Л. Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику//Успехи физ. наук. – 2005. – Т. 175, № 6. – С. 629.
7. Сухоруков Ю.П., Гижевский Б.А., Мостовщикова Е.В., Ермаков А.Е., Тугушев С.Н., Козлов Е.А. Нанокристаллический CuO-материал для селективных поглотителей солнечной энергии//Письма в ЖТФ. – 2006.– Т. 32, Вып. 3. – С. 81.
8. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical mechanisms of intercalation//Modern Aspects of Electrochemistry (New York).– 1983.– № 15. – P. 235.
9. Аксиментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу і провідність спряжених полімерів.– Львів: Світ, 1998. – 154 с.
10. Pollak M., Geballe T.H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon//Phys. Rev. – 1961. – Vol. 6. – P. 1743.
11. Кенциг В., Сегнетоелектрики и антисегнетоелектрики/пер. с англ. Б. Н. Мацонашвили. Под ред. С. В. Богданова. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. – 234 с.
12. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат., 1982. – 320 с.
13. Thompson A.G. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides//Phys. B + C. – 1980. – Vol. 99B, № 1-4. – P. 100.
14. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия//Физ. тверд. тела.– 2006. – Т. 48. – С. 551.
15. Барышников С.В., Чарная Е.В. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненных NaNO₂//Физ. тверд. тела.– 2007. – Т. 49. – С. 751.
16. Глинчук М.Д., Морозовская А.Н. Радиоспектроскопия и диэлектрический свойства наноматериалов//Физ. тверд. тела.– 2003.– Т. 45.– С. 1510.
17. Григорчак О.І. Розмірні ефекти в діелектричних спектрах нанодисперсного діоксиду кремнію//Тези допов. Міжнар. наук. конф. студентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика-2005” (Львів). – 2005. – С. 78.

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ИНДИЯ, ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

С.А. Войтович, І.І. Григорчак,
Е.І. Аксиментьєва, М.М. Мицов

Получены наноструктуры селенида индия, с включением нанослоев нитрида натрия и последующим замещением их на электроактивные полимерные прослойки. Проанализировано изменение частотных зависимостей удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь и параметров примесного энергетического спектра.

GETEROPHASE NANOSTRUCTURES FORMATION BASED ON InSe, THEIR PHYSICAL PROPERTIES AND POSSIBILITYTIES OF PRACTICAL APPLICATIONS

S.A. Voitovych, I.I. Grygorchak,
O.I. Aksimentyeva, M. Micov

In Se nanostructures with NaNO₂ nanolayers impurities and their sequent substitution by electroactive polymer layers were obtained. The variation of frequency dependence of the specific resistance, the permittivity, the tangent of loss angle and impurity energetic spectrum parameters has been studied.