

КВАНТОВА ЄМНІСТЬ ТА ПРОЦЕСИ НАКОПИЧЕННЯ ЗАРЯДУ В НАНОСТРУКТУРАХ З ПОЧЕРГОВИМИ 2D-ЕЛЕКТРОННИМИ І 2D-ІОННИМИ ПРОШАРКАМИ

І.І. Григорчак, С.А. Войтович

Національний університет “Львівська політехніка”

Україна

Надійшла до редакції 16.11.2010

Синтезовано наноструктури GaSe та InSe з включенням нанопрошарків нітриту натрію та наступним заміщенням їх на електролітичні полімерні прошарки. Проаналізовано зміну частотних залежностей питомого опору, діелектричної проникливості, тангенса кута втрат при різних напругах зміщення прикладених до зразків. Побудована еквівалентна схема електричних процесів у таких системах.

Ключові слова: GaSe, InSe, інтеркалатні наноструктури; імпедансна спектроскопія, ієрархічні структури.

Синтезировано наноструктуры GaSe и InSe с включением нанослоев нитрита натрия и следующим замещением их на электролитические полимерные слои. Проанализировано изменение частотных зависимостей удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь при разных напряжениях смещения приложенных к образцам. Построена эквивалентная схема электрических процессов в этих системах.

Ключевые слова: GaSe, InSe, интеркаляционные наноструктуры; импедансная спектроскопия, иерархические структуры.

GaSe and InSe nanostructures with inserted Sodium Nitrite nanolayers were synthesized. Then NaNO_2 nanolayers were substituted by electrolytic polymer layers. The change in frequency dependences of specific resistance, permittivity and tangent of loss angle at different bias voltages applied to samples was analyzed. The equivalent circuit of electric processes in these systems was presented.

Keywords: GaSe, InSe, intercalation nanostructures, impedance spectroscopy, hierarchic structures.

ВСТУП

З недавнього часу формування гетероструктурованих неорганічно/неорганічних, неорганічно/органічних і біо/неорганічних нанокомпозитних матеріалів приковує все пристальнішу увагу як спосіб отримання структур з широким спектром нових, невідомих досі властивостей [1, 2]. Однак відомі методи їх отримання, такі як вакуумне нанесення, фотолітографія, синтетична техніка Ленгмюра-Блоджетт мають певні застереження, пов'язані з обмеженою варіабельністю у виборі різноманітних гетероінгредієнтів та проблематичністю синтезу конфігурацій “господарність”. Але саме в останніх системах можна досягати не тільки спрямованої зміни вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів матеріалів-“господарів”, синтезу у їхньому внутрікристалічному полі хімічних речовин, але і формувати на атомно-молекулярному рівні певні структури, а в майбутньому і цілі функціональні блоки. Здійснити

це можна інтеркаляцією – впровадженням гостьових компонентів в кристалоструктурні області дії ван-дер-ваальсових сил матеріалів-господарів. Саме інтеркаляційні технології покликані створювати задані складні атомно-молекулярні комплекси, користуючись певною послідовністю хімічних реакцій, забезпечуючи одночасно надійну антикоагуляційну матричну ізоляцію наносистем [3].

Успіхи, досягнуті на цьому шляху, ще не можна вважати вражаючими. Поки що накопичений лише незначний досвід і зроблені тільки перші кроки [4 – 6]. Більше того, сьогоднішнє інтенсивне розгортання досліджень в галузі наноелектроніки, на жаль, не спряжене з таким важливим питанням як формування наногенераторів чи нанонакопичувачів енергії, які би були придатними для акомодування їх як функціональних блоків у наноструктури, що формуються за висхідною технологією, забезпечуючи, таким чином автономне живлення наночіпів чи наномашин.

Взагалі кажучи, зазначена проблема сьогодні постає в більш широкому аспекті і зумовлена пошуком новітніх технологічних підходів до створення матеріалів для ефективного безпосереднього генерування та акумулювання в них електричної енергії. Тому метою даної роботи і є спроба в деякій мірі заповнити прогалину в зазначеній галузі досліджень.

КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом-“господарем”) служили шаруваті напівпровідники селенід галію (GaSe) та селенід індію (InSe). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і *p* та *n*-типом провідності, відповідно. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 еВ для першого виду монокристалів та 1,22 еВ – для другого. Як добре відомо [7 – 8], вони характеризуються наявністю так званих “гостьових” позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі *C* областей дій слабких ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені внутрікристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [9]. Особливості кристалічної будови цих матеріалів не вимагають прецизійної механічної і хімічної обробки поверхні і зумовлюють підвищену інертність до адсорбції сторонніх атомів чи молекул. Відсутність обірваних зв'язків на його поверхні забезпечує дуже малу швидкість поверхневої рекомбінації. Крім того, їм властива висока фоточутливість у видимій області спектру.

З іншого боку сьогодні широкого практичного застосування набули полімерні електроліти (ПЕ), які володіють цікавими фізичними властивостями [10 – 11]. А тому мультишарова конфігурація такої наноструктури може забезпечити не тільки можливість виявлення нових ефектів, але і відкрити нові грані їх практичного застосування.

Оскільки безпосередньо молекули полімерного електроліту, полівініліденфторид-(ПВДФ)+1M LiClO₄+ацетонітрил, безпосередньо ні в GaSe, безпосередньо ні в GaSe, ні у InSe не впроваджується, то для формування

інтеркалатних наноструктур була застосована наступна трьохстадійна схема “кристалоінженерії” (рис. 1). На першій стадії у вихідну матрицю напівпровідникового монокристалу впроваджується нітрит натрію методом прямого експонування з розплаву при температурі 300 °С впродовж 5 ÷ 10 хвилин. В результаті *n*-стадійного упорядкування [12, 13] відстань між відповідними шарами суттєво зростає (рис. 1).

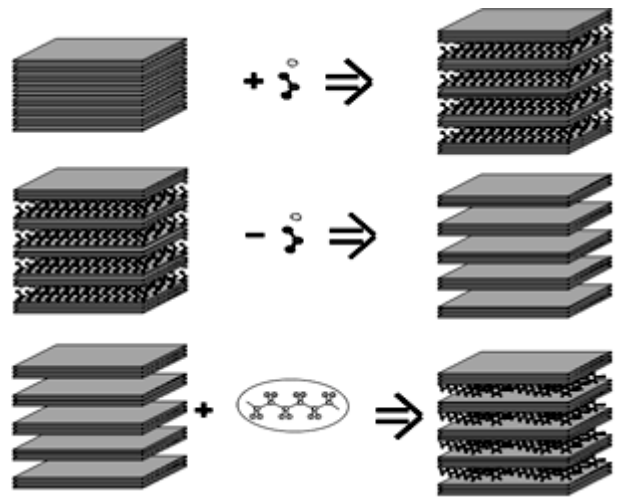


Рис. 1. Стадії формування гібридних мультишарових наноструктур GaSe<ПЕ> та InSe<ПЕ>. На вставці представлена хімічна структура ПВДФ.

Наступним кроком була деінтеркаляція нітриту натрію з кристалу шляхом його екстрагування водою впродовж п'ятикратного 24-годинного циклу та висушуванням при температурі 110 °С і пониженому тиску. Деінтеркальовані матриці за рахунок послаблених ван-дер-ваальсових зв'язків та модифікованих внутрікристалічних силових полів стали придатними до впровадження молекул полімерного електроліту.

Тому на третій стадії проводили інтеркаляцію полімерного електроліту в розширену кристалічну ґратку методом прямого експонування в ньому отриманої деінтеркальованої матриці при кімнатній температурі впродовж 48 годин. Далі на обидві грані (перпендикулярні до кристалографічної осі *C*) отриманої наноструктури наносили контакти.

Імпедансі виміри в напрямку кристалографічної осі *C* виконані в діапазоні частот 10⁻² ÷ 10⁵ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія), укомплектованого комп'ю-

терними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Усім досліджуваним «розширеним» зразкам до впровадження в них полімеру була властива лінійна вольтамперна характеристика в діапазоні напруг $-3 \text{ В} \div +3 \text{ В}$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 наведені частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до площин шарів ($\rho(\omega)$) наноструктури GaSe<ПЕ> при різних значеннях сталої напруги зміщення, та вихідної розширеної матриці і полімерного електроліту (поміщеного між двома блокуючими електродами). Видно, що формування електролітних прошарків у реінтеркаляційно розширених ван-дер-ваальсових областях викликає не тільки зменшення $\rho(\omega)$ більше як в десять разів (при нульовому зміщенні), але і суттєво збільшує дисперсію низькочастотної (<100 Гц) вітки у відповідності до характеру частотної залежності полімерного електроліту, поміщеного між двома блокуючими електродами. Те що в струмопроходженні вздовж кристалографічної осі C отриманої наноструктури GaSe<ПЕ> суттєвий вклад вносить іонна підсистема, добре видно з сильної залежності

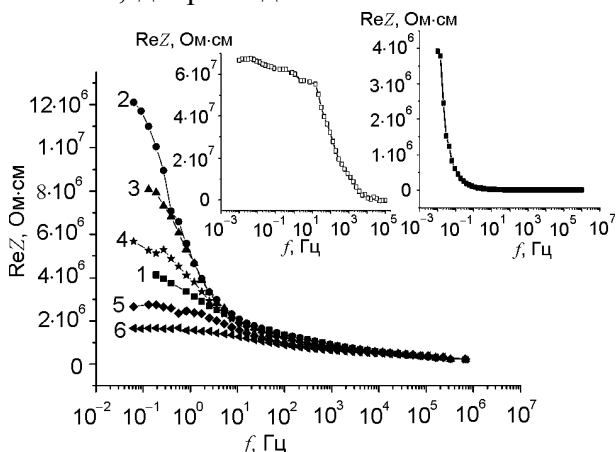


Рис. 2. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<ПЕ> при напругах зміщення: 0 В – 1); 0,25 В – 2); 0,50 В – 3); 0,75 В – 4); 1,0 В – 5); 1,25 В – 6). На вставках частотні залежності ReZ для вихідної розширеної матриці (ліворуч) та полімерного електроліту (праворуч).

$\rho(\omega)$ від невеликої за величиною сталої напруги зміщення. Її немонотонна залежність власне і вказує на відчутні іонно-поляризаційні ефекти, що супроводжуються електрохімічними процесами.

На рис. 3 наведені діаграми Найквіста досліджуваних об'єктів – відображення повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин – $\text{Re}Z - \text{Im}Z$. Зі вставки до рисунка видно що для вихідної розширеної кристалічної матриці годограф імпедансу є симбіозом по меншій мірі трьох дуг. Високо- і середньочастотна відображать перенесення заряду через напівпровідникові шари (чи систему шарів при n -стадіюванні [13]), а низькочастотна ілюструє тунельний бар'єр розширених ван-дер-ваальсових проміжків. Варто зауважити, що виражена частотна дисперсія годографу імпедансу напівпровідникових нанопрошарків найімовірніше пов'язана з дискретизацією енергетичного спектру в напрямку кристалографічної осі C . Характер діаграми Найквіста для синтезованої наноструктури GaSe<ПЕ> на відміну від такого для полімерного електроліту, який практично відповідає дифузійному імпедансу Варбурга [14], формується кристалічною матрицею (вставка до рис. 3). Для структури з таким енергетичним рельєфом слід очікувати сильного зростання діелектричної проникності в напрямку, перпендикулярному до електронно-іонних нанопрошарків за рахунок максвелл-вагнерівської поляризації.

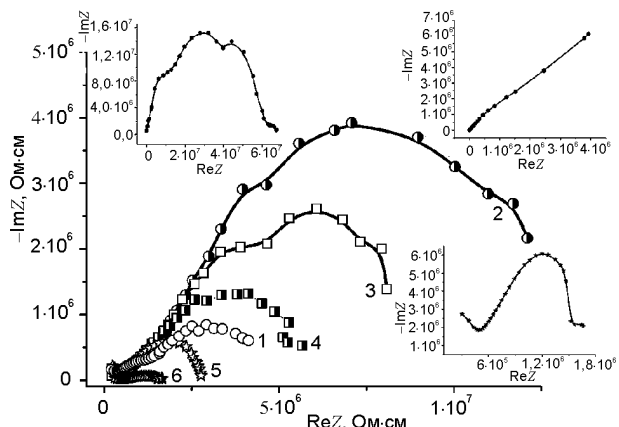


Рис. 3. Діаграми Найквіста перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<ПЕ> при напругах зміщення: 0 В – 1); 0,25 В – 2); 0,50 В – 3); 0,75 В – 4); 1,0 В – 5); 1,25 В – 6). На вставках діаграми Найквіста для вихідної розширеної матриці – а), полімерного електроліту – б) та збільшений вигляд (6) – в).

І дійсно, воно спостерігається на рис. 4 у досить широкій низькочастотній області. Беручи до уваги, що в такому частотному діапазоні величини тангенса кута втрат є дещо вищими від одиниці, проте вони відповідають регламентованим значенням таких серійних конденсаторів, як К53-30 [15]. Тоді зважаючи на колосальне зростання $\epsilon(\omega)$, можемо констатувати, що запропоновані наноструктури, а найперше концептуальний підхід є перспективним для розробки радіочастотних конденсаторів надвеликої ємності.

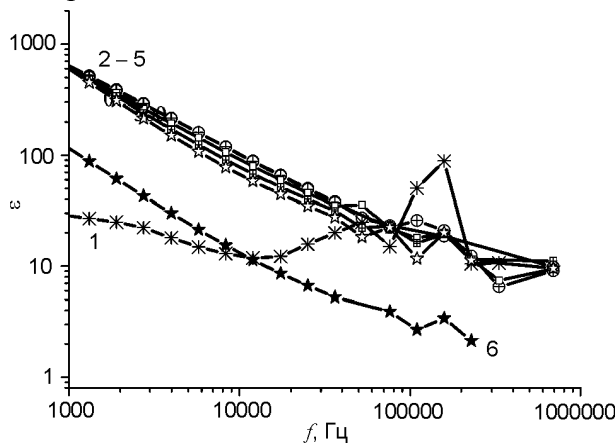


Рис. 4. Частотні залежності діелектричної проникності, перпендикулярної до шарів наноструктури GaSe <PE> при напругах зміщення: 0 В – 1); 0,25 В – 2); 0,50 В – 3); 0,75 В – 4); 1,0 В – 5); 1,25 В – 6).

Для з'ясування природи процесів у сформованій наноструктурі при накладанні сталої напруги зміщення була побудована циклічна вольтамперограма при швидкості розгортки потенціалу вздовж кристалографічної осі C 0,002 В/сек. (рис. 5). Бачимо, що її вигляд властивий фарадеєвським зворотнім процесам при $U < -0,5$ В та $U > 0,5$ В. Область потенціалів $-0,5$ В $< U < 0,5$ В відповідає безфарадеєвському струмопроходженню, а характерним гістерезисом, який найімовірніше відображає як процеси накопичення заряду так і “деформацію” електронних станів, тобто квантову ємність [16].

Аналізуючи немонотонну залежність $\rho(U)$ у низькочастотній області, слід очікувати набуття наноструктурою якісно нових властивостей струмопроходження і зарядонакопичення насамперед в області досліджених значень напруг зміщення $0,75$ В $< U \leq 1,25$ В. Зокрема, при значеній напрузі сталого зміщення $1,25$ В $\rho(\omega)$ стає суттєво меншою у

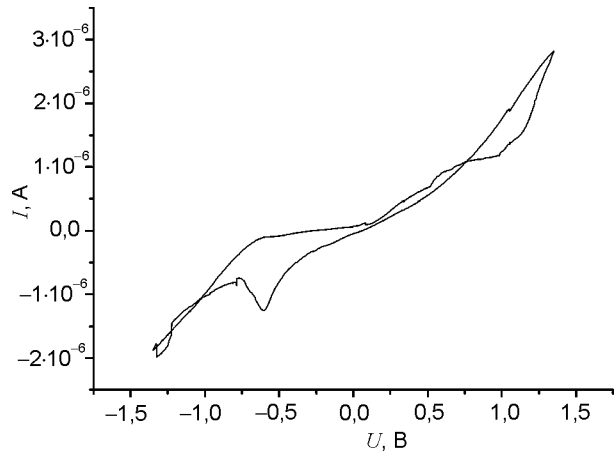


Рис. 5. Циклічна вольтамперограма виміряна в напрямку перпендикулярному до нанопрошарків GaSe<PE>.

низькочастотному інтервалі порівняно з вихідною розширеною матрицею. Діелектрична проникливість також різко міняє свою поведінку. Та найцікавішою є трансформація діаграми Найквіста: при $U = 1,25$ В (вставка до рис. 3) яка стає властивою для полімерних електролітів з добре екранованим потенціалом шару Гельмгольца, що досягається ущільненням подвійного електричного шару прикладеною напругою зміщення. Еквівалентна електрична схема в цьому випадку буде мати вигляд, наведений на рис. 6.

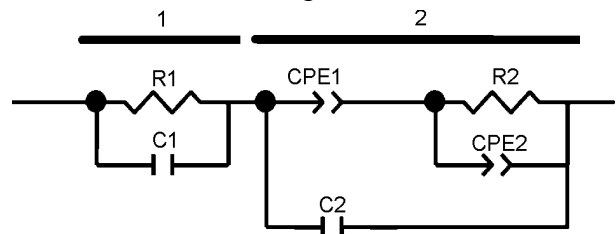


Рис. 6. Еквівалентна електрична схема структури GaSe<PE>.

На ній паралельна RC ланка 1 відображає перенесення заряду через напівпровідникові прошарки, а ланка 2 – це імпедансна модель Дж. Макдональдса [14]. Комп'ютерна параметрична ідентифікація імпедансної моделі дала змогу визначити її параметри, значення елементів схеми представлені в табл. 1. Таким чином можна запропонувати гіпотезу, що зокрема при напрузі постійного зміщення $1,25$ В 2D-іонна підсистема „конденсується” у класичну полімерноелектролітну фазу з властивими їй фарадеїфськими процесами на межі розділу з неблокуючими електродами.

Елемент	R1	C1	CPE1-T	CPE1-P	R2	CPE1-T	CPE1-P	C2
Значення	$5,0 \cdot 10^4$	$3,12 \cdot 10^{-12}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	0,065	$2,2 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	0,49061	$3,3510^{-11}$

Щоб пересвідчитися в цьому, були досліджені гальваностатичні поляризаційні криві (рис. 7). Видно, що при $U > 0,75$ В спостерігається зростання в часі напруги поляризації, що є властивим для іоністорів з ємнісним чи псевдоємнісним (фарадеєвським) накопиченням енергії. В досліджуваних зразках ємність на заряді складала 0,385 та 3,713 Ф/см³ для GaSe<ПЕ> та InSe<ПЕ> відповідно.

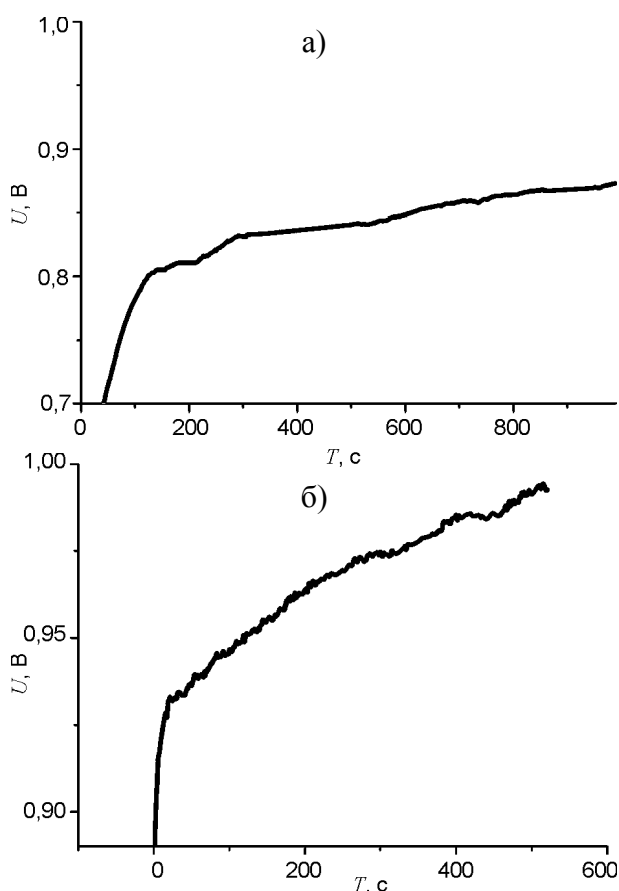


Рис. 7. Гальваностатичний заряд наноструктур GaSe<ПЕ> струмом 1 мкА – а) та InSe<ПЕ> струмом 8 мкА – б).

В області низьких потенціалів $0 < U < 0,5$ В слід вважати що ПЕШ не міститиме щільної частини (довжина екранування Дебая є більшою товщини електролітного прошарку), так що в електричному полі він (як і дирочний газ GaSe) будуть деформуватися, забезпечуючи переважаючий вплив квантової ємності.

ВИСНОВКИ

1. Використовуючи реінтеркаляційний підхід до монокристалів GaSe та InSe було сформовано почергові напівпровідникові і електролітичні прошарки, що викликало не тільки зменшення $\rho(\omega)$, але і суттєво збільшило дисперсію низькочастотної вітки у відповідності до характеру частотної залежності полімерного електроліту. Для таких структур низькочастотна дисперсія імпедансу найімовірніше пов'язана з дискретизацією енергетичного спектру в напрямку кристалографічної осі С.
2. Представлені в роботі експериментальні результати переконливо показали, перспективність запропонованого концептуального підходу, для розробки наноіоністорів надвеликої ємності. Адже тільки перші кроки в зазначеному напрямку дали змогу досягнути зарядної ємності $\sim 3,7$ Ф/см³, що на сьогодні перевищує об'ємну ємність певних видів електрохімічних суперконденсаторів, наприклад VEC 2R5 305 MG фірми VINA TECHNOLOGY.
3. Колосальне значення діелектричної проникності (~ 1000) при невисокому значенні тангенса кута втрат, засвідчує функціональну гібридність синтезованої структури GaSe<ПЕ> як і радіочастотного конденсатора з надвисокою питомою ємністю, яка в ~ 10 разів перевищує питому ємність таких серійних конденсаторів, як K53-30, в перерахунку для зразків мікронної товщини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Choy J.H., Kwon S.J., Park G.S., Intercalative Route to Heterostructured Nanohybrids//Science. – 1998. – Vol. 280. – P. 1589-1592.
2. Choy J.H., Kwak S.Y., Park J.S., Jeong Y.J., Portier J. Intercalative Nanohybrids of Nucleoside Monophosphates and DNA in Layered Metal Hydroxide//J. Am. Chem. Soc.– 1999. – Vol. 121. – P. 1399-1400.

3. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях//Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 55-83.
4. Grygorchak I.I., Seredyuk B.O., Tovstyuk K.D., Bakhmatyuk B.P. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation//New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. – Paris: Kluwer acad. publ. – 2002. – С. 543 - 545.
5. Voitovych S. Grygorchak I., Aksimentyeva O. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application//Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – Vol. 497. – P. 55-64.
6. Choy Jin-Ho, Peak Seung-Min, Oh Jae-Min, Jang Eue-Soon. Intercalative route to heterostructured nanohybrids//Current Applied Physics. – 2002. – Vol. 2. – P. 489-495.
7. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal structure and interatomic distance in GaSe//Phys. Status Sol. – 1975. – Vol. A31. – P. 469-475.
8. Chevy A., Kuhn A., Martin M.S. Large InSe monocrystals grown a non-stoichiometric melt// Journ. Cryst. Growth. – 1977.– Vol. 38, №1. – P. 118-122.
9. Friend R.H., Yoffe A.D. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides//Adv. Phys. –1987. – № 1. – P. 1-94.
10. Song J.Y., Cheng C.L., Wang Y.Y., Wan C.C. Microstructure of polyvinylidene fluoride-based polymer electrolyte and Its effect on transport properties//Journ. of The Electrochemical Soc. – 2002. – Vol. 149 (9). – P. A1230-A1236
11. Song J.Y., Wang Y.Y., Wan C.C. Conductivity Study of Porous Plasticized Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride) A Comparison with Polypropylene Separators//Journ. of The Electrochemical Soc. – 2000. – Vol. 147 (9). – P. 3219-3225.
12. Safran S. A. Stage ordering in intercalation compounds//Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. – 1987. – Vol. 40. – P. 246-312.
13. Grigorchak I.I., Netyaga V.V., Kovalyuk Z.D. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics //J. Phys.: Condens. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. L191-L195.
14. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
15. Горячева Г. А., Добромыслов Е. Р. Конденсаторы: Справочник. – М.: Радио и связь, 1984. – 88 с.
16. Luryi Serge. Quantum capacitance devices// Appl. Phys. Lett.–1988.– Vol. 52 (6).–P. 501-503.