

В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, В.Б. Боледзюк,
В.І. Іванов, С.В. Гаврилук

Діелектричні і електричні властивості воденьмісних напівпровідникових наноматеріалів GaSe та InSe

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, Україна 58001, тел: 8 (+0372) 52-00-50, E-mail: chimsp@ukrpost.ua*

Приведені результати досліджень діелектричних характеристик наноматеріалів GaSe та InSe і їх воденьмісних інтеркалатів. Методом імпедансної спектроскопії встановлено, що діелектричний спектр досліджуваних нанокристалів відповідає степеневому закону діелектричного відклику. Для інтеркалатів HxGaSe встановлено збільшення ємності та низькочастотної діелектричної проникливості ϵ' з ростом концентрації впровадженого водню, для зразків HxInSe залежність даних величин від x має немонотонний характер. Отримані частотні залежності дійсної та уявної частин електропровідності, дисперсія яких обумовлена наявністю двовірних дефектів. Визначені електричні еквівалентні схеми досліджуваних нанокристалічних матеріалів.

Ключові слова: шаруватий кристал, інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, діелектричні характеристики, нанокристалічний матеріал.

Стаття постуила до редакції 16.12.2008; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Анізотропія фізичних властивостей напівпровідників A^3B^6 , що обумовлена особливостями шаруватої кристалічної структури, може бути суттєво підвищена при отриманні їх в нанокристалічному стані, а також в результаті топохімічних реакцій інтеркаляції (впровадження сторонніх атомів в міжшаровий простір структури). Впровадження водню в кристалічну ґратку шаруватих матеріалів дозволяє використовувати інтеркаляційні системи для створення воденьмісних матеріалів з підвищеним вмістом водню, водневих сенсорів, твердих електролітів з високою протонною провідністю [1,2]. Електричні і оптичні властивості воденьмісних кристалів GaSe та InSe вивчалися в роботах [3-5]. У даній роботі приведені результати досліджень діелектричних характеристик інтеркальованих воднем шаруватих нанокристалічних матеріалів GaSe та InSe.

І. Експериментальна частина

Вихідні монокристали GaSe та InSe вирощували методом Бріджмена. Методом Вайсенберга встановлено, що отримані кристали мають структуру ϵ -GaSe і γ -InSe. Нанокристалічні матеріали GaSe та InSe отримані за допомогою ультразвукової обробки

мікронних порошоків (розмір зерна ~ 75 мкм) в рідкому середовищі (ацетон, етиловий спирт) в кавітаційних режимах. Рентгенографічно встановлено, що середні розміри одержаних часток вздовж кристалографічного напрямку [001] склали $70 \div 75$ нм для GaSe і ~ 95 нм для InSe [6]. За даними рентгенівських досліджень нанокристалічні GaSe та InSe – гомогенні за типом наноструктури, не містять домішок сторонніх фаз. При диспергуванні мікронних порошоків в зазначених умовах структурний тип сполук залишається без змін, параметри елементарних комірок a, c отриманих наноструктур GaSe та InSe близькі до відповідних значень для мікронних порошоків та монокристалів [6]. Отримані нанопорошки пресували в шайби діаметром 9 мм і завтовшки 2,3 мм при тиску 100 атм, які використовували для подальших досліджень.

Процес інтеркаляції нанокристалічних матеріалів проводився методом “тягнутого” електричного поля з 0,1-N водного розчину HCl, при потенціалах, які не досягають потенціалу відновлення водню з даного розчину ($\phi = 0,36$ В відносно хлорсрібного електроду). Концентрація впроваджених протонів визначалася по кількості пройденної електрики через інтеркаляційну комірку, вимірюючи густину струму і час інтеркаляції [7]. Виміри імпедансу проводилися на автоматизованому імпедансному аналізаторі Solartron 1255 в частотному діапазоні $0,1-1 \cdot 10^6$ Гц і

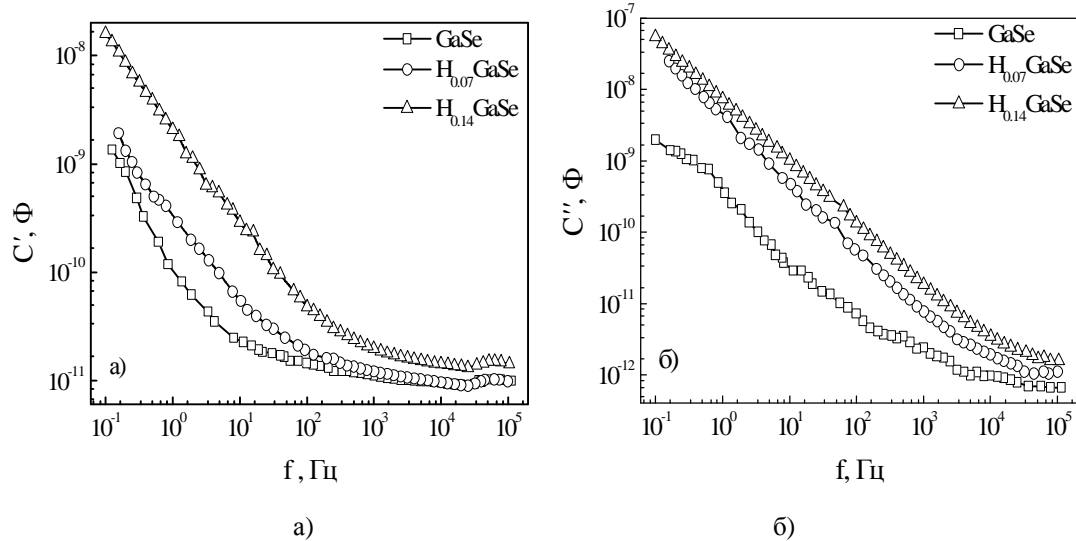


Рис. 1. Діелектричний спектр нанокристалічних матеріалів GaSe, H_{0,07}GaSe, H_{0,14}GaSe. Спектр представлений у формі комплексної ємності: а) дійсна частина, б) уявна частина.

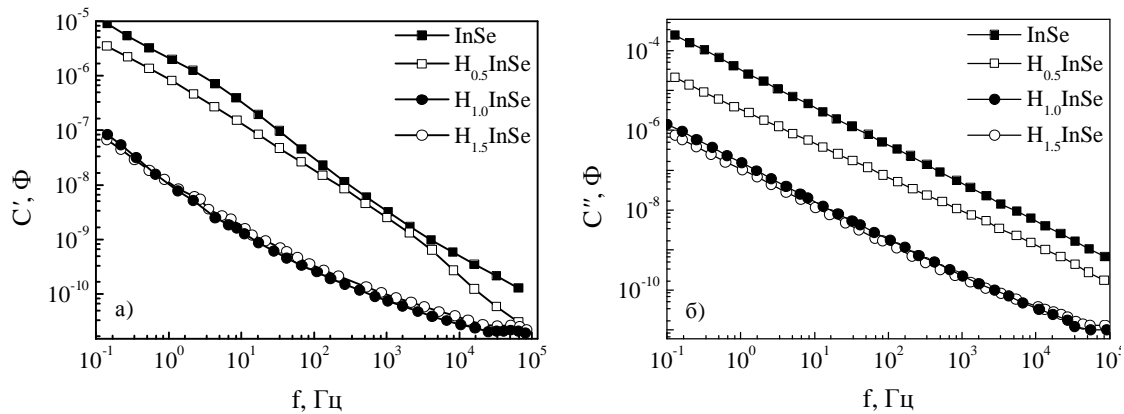


Рис. 2. Діелектричний спектр нанокристалічних матеріалів InSe, H_{0,5}InSe, H_{1,0}InSe, H_{1,5}InSe. Спектр представлений у формі комплексної ємності: а) дійсна частина, б) уявна частина.

амплітуді збуджуючого сигналу 100 мВ. Дослідження проводилися при кімнатній температурі.

II. Результати дослідження та їх обговорення

З проведених вимірів отримані частотні залежності C' , C'' , комплексної ємності $C^* = C' - jC''$ зразків GaSe, H_{0,07}GaSe, H_{0,14}GaSe (рис. 1), а також InSe, H_{0,5}InSe, H_{1,0}InSe, H_{1,5}InSe (рис. 2). У роботі [8] встановлено, що діелектричний спектр низькоомних монокристалів GaSe відповідає універсальному степеневому закону:

$$C^* = B(j\omega)^{n-1} = B \left\{ \sin \frac{n\pi}{2} - j \cos \frac{n\pi}{2} \right\} \omega^{n-1} \quad (1)$$

де $0 < n < 1$, B – константа.

Як видно з приведених даних (рис. 1-2) для досліджуваних воденьмісних наноматеріалів GaSe, InSe частотні залежності C' і C'' також описуються степеневим законом з $0 < n < 1$, що обумовлене колективною взаємодією локалізованих носіїв заряду в напівпровідниках [8]. Для залежностей C'

інтеркалатів GaSe у високочастотній області спектру спостерігаються лінійні ділянки з тангенсом кута нахилу рівним 0 для яких визначені значення діелектричної проникності ϵ' . Отримані значення ϵ' в області $f \sim 10^5$ Гц дорівнюють 40, 42 і 82 для нанокристалічних матеріалів GaSe, H_{0,07}GaSe і H_{0,14}GaSe відповідно, а також 54, 306, 53, 49, для InSe, H_{0,5}InSe, H_{1,0}InSe, H_{1,5}InSe. Відзначимо, що одержані значення ϵ' (у області $f \sim 10^5$ Гц) для монокристалів GaSe і InSe склали 14 і 19 відповідно. У досліджуваній низькочастотній області значення ϵ' перевищують значення ϵ_∞ , що обумовлене вкладом в поляризованість α , досліджуваних нанопорошків, різних її складових: електронною, іонною, дипольною і об'ємно-зарядною. Збільшення ϵ' для інтеркальованих нанопорошків, в порівнянні з початковими GaSe, InSe, пов'язано із зміною поляризаційних процесів в даних матеріалах. При низьких частотах для залежностей C'' (GaSe) отримані лінійні ділянки з тангенсом кута нахилу -1, що визначається провідністю зразків на постійному струмі.

На рисунку 3а приведені залежності уявної частки імпедансу від дійсної досліджуваних

наноматеріалів GaSe, особливістю яких є наявність деформованих напівкіл в області високих частот (криві 2, 3) для інтеркальованих зразків $H_{0,07}GaSe$, $H_{0,14}GaSe$ і подвійних деформованих напівкіл для $InSe$, $H_{1,5}InSe$. З приведених даних визначені електричні еквівалентні схеми досліджуваних зразків

(рис. 3 б-д), а також параметри елементів еквівалентних схем (таблиця 1), де величини Y_1 , Y_2 і визначають відповідно чисельні значення елементів ланцюжка, CPE і характер поведінки (резистивний ($n = 0$) або ємнісний ($n = 1$) даного елементу, C_0 – геометрична ємність досліджуваного зразка).

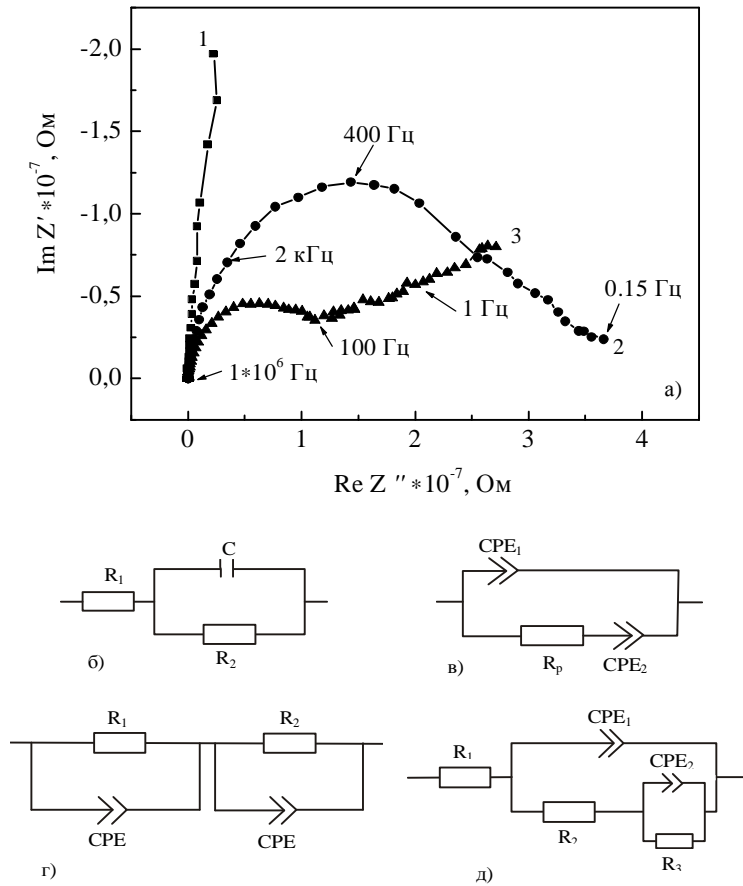


Рис. 3. Залежність уявної Z'' частини імпедансу від дійсної Z' зразків GaSe, $H_{0,07}GaSe$, $H_{0,14}GaSe$ (а) та еквівалентні схеми нанокристалічних матеріалів GaSe, H_xGaSe , $InSe$, $H_{1,5}InSe$ (б-д відповідно).

Таблиця 1

Параметри еквівалентних схем зразків нанокристалічних матеріалів GaSe і $InSe$, а також їх воденьмісних інтеркалатів

Зразки	CPE_1		R_p Ом·см ²	CPE_2		R_1 Ом·см ²	C_0 Ф/см ²	R_2 Ом·см ²	R_2 Ом·см ²
	Y_1 См·с ^{n₁/см²}	n_1		Y_2 См·с ^{n₂/см²}	n_2				
GaSe	-	-	-	-	-	$2,4 \cdot 10^5$	$9,3 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^8$	-
$H_{0,07}GaSe$	$3,52 \cdot 10^{-11}$	0,92	$6,1 \cdot 10^6$	$4,49 \cdot 10^{-8}$	0,21	-	-	-	-
$H_{0,14}GaSe$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0,05	0,16	$2,95 \cdot 10^{-11}$	0,9	-	-	-	-
$InSe$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	0,24	-	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,08	$1,4 \cdot 10^5$	-	-	-
$H_{1,5}InSe$	$2,55 \cdot 10^{-9}$	0,61	-	$1,67 \cdot 10^{-6}$	0,083	$2,43 \cdot 10^{-5}$	-	$5,58 \cdot 10^5$	$2,28 \cdot 10^{19}$

Як випливає з приведених даних, із збільшенням концентрації впровадженого водню, параметр Y_1 елемента CPE_1 змінює ємнісний характер на резистивний, а для Y_2 характерна зворотна тенденція. Опір R_p значно зменшується \sim в 10^8 разів для зразка $H_{0,14}GaSe$ в порівнянні із $H_{0,07}GaSe$. Це свідчить що ланцюжок ($CPE_1 (R_p-CPE_2)$) визначає електричні властивості “об’єму” пористих зразків нанокристалічних матеріалів H_xGaSe .

Еквівалентна схема InSe (рис. 3г) складається з двох послідовно сполучених ланцюжків R_c , що відображає відповідно об’ємну і поверхнево-бар’єрну провідність наноматеріалів. Для зразків $H_{1,5}InSe$ (рис. 3д), внаслідок впровадження водню в наноматеріал, в електричному колі з’являється додатковий R_3-CPE_2 ланцюжок.

Наявність слабого Ван-дер-Ваальсівського зв’язку між шаровими пакетами в шаруватих сполуках і сильного іонно-ковалентного всередині них, зумовлює можливість впровадження протонів H^+ в тетраедричні і октаедричні порожнечі міжшарового простору кристалу. Згідно закону щільних упаковок [9], на кожен атом селену доводиться одна октаедрична і дві тетраедричні порожнечі. Крім того, в пресованих інтеркальованих зразках (на відміну від монокристалів) можлива локалізація водню в порах. Низькочастотна лінійна ділянка (рис. 3а, крива 3) для $H_{0,14}GaSe$, яка

найімовірніше характеризує електричні властивості впровадженого в пори водню, є наслідком утворення просторового заряду поблизу контактних електродів внаслідок міграції протонів адсорбованого електроліту до електродів. Оскільки релаксація процесів міграції іонів відбувається достатньо повільно, то вона домінує в імпедансі при низьких частотах. Для досліджуваних зразків отримані значення часу релаксації τ , які склали $4 \cdot 10^{-4}$, $2,6 \cdot 10^{-4}$, $5,5 \cdot 10^{-7}$, $5,8 \cdot 10^{-5}$ с відповідно для зразків $H_{0,07}GaSe$, $H_{0,14}GaSe$, InSe, $H_{1,5}InSe$, що характерно для матеріалів з іонною і дипольною видами поляризованості [10].

На рисунку 4-5 приведені частотні залежності дійсної σ' і уявної σ'' частин провідності початкових і інтеркальованих зразків нанокристалічних матеріалів GaSe, InSe. Збільшення σ' і σ'' із частотою для вихідних зразків моноселенідів галію і індію може бути пояснено наявністю двовимірних дефектів (дефектів упаковки), що створюють потенційні бар’єри, які можуть приводити до частотної дисперсії провідності [11, 12]. Нелінійний характер частотних залежностей σ' і σ'' можливо обумовлений впливом міжкристалічних меж на процеси електропереносу в нанокристалічних пресованих зразках GaSe та InSe.

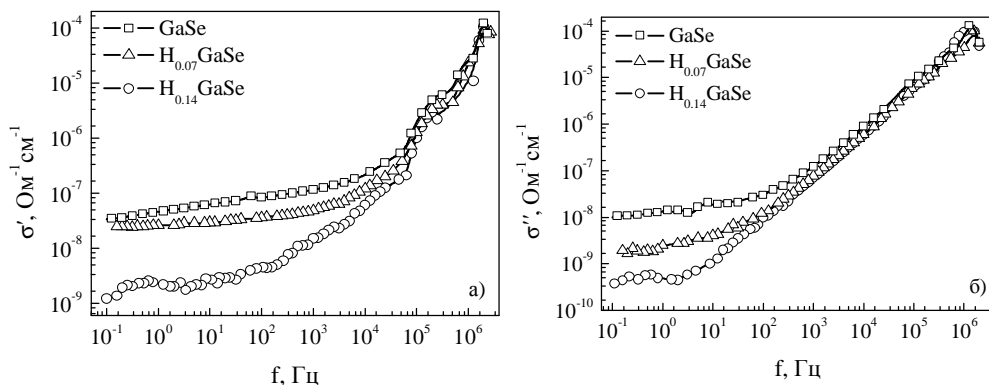


Рис. 4. Частотні залежності дійсної σ' (а) і уявної σ'' (б) частин провідності наноматеріалу GaSe і його воденьмісних інтеркалатів.

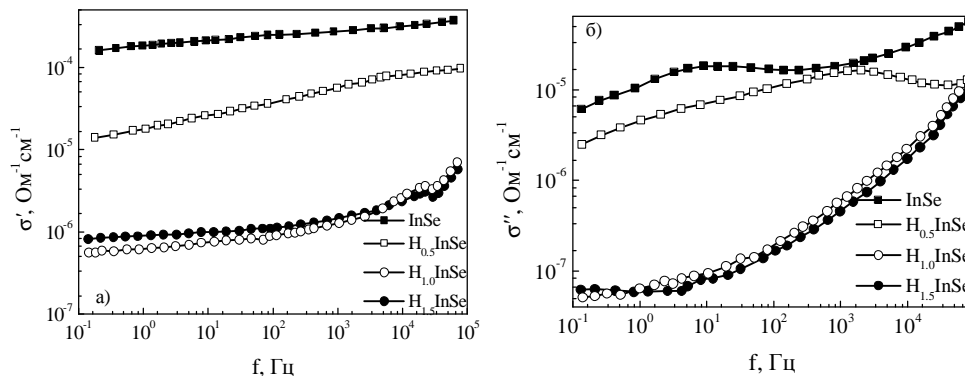


Рис. 5. Частотні залежності дійсної σ' (а) і уявної σ'' (б) частин провідності наноматеріалу InSe і його воденьмісних інтеркалатів.

Зменшення дійсної і уявної частин електропровідності для інтеркальованих зразків GaSe (рис. 4) пов'язане з ростом площі потенційних бар'єрів в областях контактів між наночастками, а також із зменшенням рухливості носіїв заряду внаслідок деформації наноматеріалу. В процесі інтеркаляції впроваджені протони деформують кристалічну ґратку GaSe, що підтверджується рентгенівськими дослідженнями по уширенню кривих кочення відбивання (004), отриманих в схемі двокристалного спектрометру.

Для інтеркалатів $H_x\text{InSe}$ частотні залежності σ' і σ'' від x (рис. 5) мають немонотонний характер: при $x = 0,5$, встановлено зростання дійсної і уявної часток електропровідності за рахунок збільшення концентрації вільних носіїв заряду, і зменшення електропровідності для зразків $H_{1,0}\text{InSe}$, $H_{1,5}\text{InSe}$, як в випадку $H_{0,07}\text{GaSe}$, $H_{0,14}\text{GaSe}$.

Висновки

Встановлено, що частотні залежності комплексної ємності воденьмісних шаруватих наноматеріалів GaSe та InSe описуються степеневим

законом з показником $0 < n < 1$.

Отримані значення низькочастотної діелектричної проникності ϵ' і часу релаксації τ підтверджують існування різних видів поляризованості в досліджуваних матеріалах в низькочастотній області спектру.

Поведінка частотних залежностей дійсної і уявної частини електропровідності обумовлена наявністю ростових двовимірних дефектів в GaSe і InSe, впливом міжкристалічних меж і деформацій наноструктур (при впровадженні протонів водню) на процеси електропереносу в досліджуваних зразках.

Камінський В.М. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Ковалюк З.Д. – доктор фізико-математичних наук, професор;

Нетяга В.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

Болезюк В.Б. – молодший науковий співробітник;

Іванов В.І. – молодший науковий співробітник;

Гаврилюк С.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник;

- [1] D.O'Hara. Inorganic Intercalation Compounds, *Inorganic Compounds*, London: Wiley (1996).
- [2] R. Shöllhorn. Intercalation Systems as Nanostructured Functional Materials // *Chem. Mater.* **8**, pp 1747-1757 (1996).
- [3] V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, M.N. Pyrlya, S.V. Gavrilyuk, V.V. Netyaga. Properties of Hydrogenated GaSe Crystals // *Inorganic materials*, **41** (7), pp. 793-795 (2005).
- [4] Л.М. Куликов, А.А. Семенов-Кобзарь, Н.Б. Кениг, Л.Г. Аксельруд, В.Н. Давыдов, В.М. Каминский, М.Н. Пырля, В.В. Нетяга. Интеркаляция водородом монокристаллов галлия селенида // *Доповіді Національної академії наук України*, **1**, сс. 102-107 (2006).
- [5] A.V. Zasloukin, V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, I.V. Mintyanskiy, M.V. Tovarnitskii. Electrical Properties of Hydrogenated InSe Crystals // *Inorganic materials*, **42** (12), pp. 1308-1310 (2006).
- [6] В.Б. Болезюк, В.М. Каменський, З.Д. Ковалюк, Л.М. Куликов, Н.Б. Кьоніг, С.В. Гаврилюк, В.В. Нетяга. Одержання та фізичні властивості нанокристалічних селенідів галію та індію // *Нові технології*, **12**, сс. 90-93 (2006).
- [7] С.І. Драпак, В.М. Камінський, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, В.Б. Орлецький. Вплив водню на електричні властивості контакту Sn-p-InSe // *Фізика і хімія твердого тіла*, **4** (4), сс. 656-658 (2003).
- [8] Й. Стахіра, О. Флюнт, Я. Фіяла. Низькочастотний діелектричний спектр низькоомних кристалів GaSe // *Журнал фізичних досліджень*, **2** (1) сс. 136-138 (1998).
- [9] Г.Б. Бокій. *Кристаллохимия*. Изд-во МГУ, М. 357 с. (1960).
- [10] Б.М. Тареев. *Физика диэлектрических материалов*. Высш. шк., М. 328 с. (1973).
- [11] П.Т. Орешкин. *Физика полупроводников и диэлектриков*. Высш. шк., М. 448 с (1977).
- [12] Г.В. Лашкарев, А.И. Дмитриев, А.А. Байда, З.Д. Ковалюк, М.В. Кондрин, А.А. Пронин. Аномалии статической и динамической проводимости моноселенида индия // *Физика и техника полупроводников*, **37**(2), сс 145-150 (2003).

V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, V.B. Boledzyuk,
V.I. Ivanov, S.V. Gavrylyuk

Dielectric and Electrical Properties of Hydrogen Containing Nanopowders of GaSe and InSe

*I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Chernivtsi Department, тел: 8 (+0372) 52-00-50, E-mail: chimsp@ukrpost.ua*

Results of investigations of dielectric characteristics of GaSe and InSe nanomaterials and their hydrogen intercalates are presented. By using the impedance spectroscopy method it is established that dielectric spectra of investigated nanocrystals corresponds to an exponent law of dielectric response. It is found there is an increase of the capacity and the low-frequency dielectric capacitance ε' for H_x GaSe intercalants with increase concentration of intercalated hydrogen, dependence of these quantities from x has nonmonotonic character for H_x InSe samples. We have obtained frequency dependences of the conductivity real and imaginary parts the dispersion of which is due to the presence of two-dimensional defects. Equivalent electrical circuits of the investigated nanomaterials are proposed.

Key words: layered crystals, intercalation, impedance spectroscopy, dielectric characteristics, nanocrystalline material.