

УДК 538.9

PACS number: 71.20.Tx

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КАЛІЮ НІТРАТОМ <KNO₃> МОНОСЕЛЕНІДІВ ІНДІЮ ТА ГАЛІЮ

Д. Коноплянко

*Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України
вул. Ірини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна
e-mail: chimsp@ukrpost.ua*

Синтезовані методом інтеркалювання з розплаву нові інтеркалатні наноструктурні сполуки InSe<KNO₃> і GaSe <KNO₃>. Досліджено частотні залежності імпедансу та діелектричної проникності у діапазоні частот 10⁻¹–10⁷ Гц при 293–433 К. З'ясовано, що для неінтеркальованих зразків дисперсія модуля імпедансу $|z|$ зумовлена наявністю геометричної ємності зразків, частотна залежність ϵ'' свідчить про домінуючу роль кризної провідності. В інтеркальованих зразках простежується збільшення діелектричної проникності ϵ' в декілька разів. Механізм поляризації інтеркальованих зразків пояснюють у рамках теорії макроструктурної поляризації Максвелла–Вагнера.

Ключові слова: інтеркаляція, наноструктура, імпеданс, діелектрична проникність.

Анізотропія фізичних властивостей шаруватих халькогенідів сполук A³B⁶ визначається особливостями їхньої електронної будови і кристалічної структури і може бути значно змінена унаслідок реакції інтеркаляції – впровадження сторонніх атомів або молекул у міжшаровий простір структури, де діють слабкі вандерваальсові сили. Технологія інтеркалювання разом з утворенням нанорозмірного стану відкривають нові можливості цілеспрямованої зміни властивостей, у тому числі й діелектричних. На їхній основі можуть бути створені нові наноструктурні функціональні матеріали різного призначення, наприклад: матеріали для перетворювачів енергії (катодні матеріали для літєвих хімічних джерел струму, фотокатоли для електрохімічних перетворювачів сонячної енергії, сонячні батареї); водородсорбційні матеріали з підвищеним вмістом водню; водневі сенсори; суперіонні провідники з високою іонною провідністю. Тому дослідження фізичних властивостей наноструктурних сполук на прикладі інтеркальованих шаруватих сполук A³B⁶ – актуальні та своєчасні.

В статті було проведено інтеркалювання молекулами калію нітрату (KNO₃), який належить до кристалічних сполук з сегнетоелектричними властивостями. Синтез інтеркалатів здійснювався за методом прямого експонування монокристалів GaSe та InSe у розплаві KNO₃ за температури 334±0,5 °С. Процес інтеркалювання, а також виміри проводились в герметичному боксі в сухій атмосфері, осушеній P₂O₅. Контакти до зразків напаявали зі сплаву Pb-Sb.

Виміри та аналіз частотних залежностей комплексного опору (імпедансу) $z^*(\omega) = z' - jz''$ і діелектричної проникності $\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - j\epsilon''$ (де z' і ϵ' – дійсні частини, z'' і ϵ'' – уявні частини, відповідно) проводили на комп'ютеризованому частотному аналізаторі спектра “Solartron 1255” і програми “ZView 3.0” у діапазоні частот $10^{-1} \div 10^7$ Гц і температур 293–433 К.

Як було встановлено залежність z'' від z' у комплексній площині (діаграма Найквіста) для неінтеркальованого GaSe і InSe має вигляд єдиного напівкола (рис. 1), що відповідає еквівалентній схемі з паралельним з'єднанням R і C . Тому залежність $z^*(\omega)$ у діапазоні частот $10^{-1} - 10^3$ Гц відповідає значенням об'ємного опору, а у діапазоні $10^5 - 10^7$ Гц наближається до значення імпедансу геометричної ємності зразка (рис. 2). Частотна залежність ϵ'' для монокристалів GaSe та InSe має вигляд прямої з кутом нахилу $\varphi = -1$ у подвійних логарифмічних координатах (рис. 3), що свідчить про домінуючу роль кризної провідності σ у діелектричних втратах, яка описується рівнянням Дебая з урахуванням провідності середовища (1) [2]. Отримані великі значення ϵ' на низьких частотах пов'язані з утворенням просторового заряду у напівпровіднику поблизу контактів до зразків.

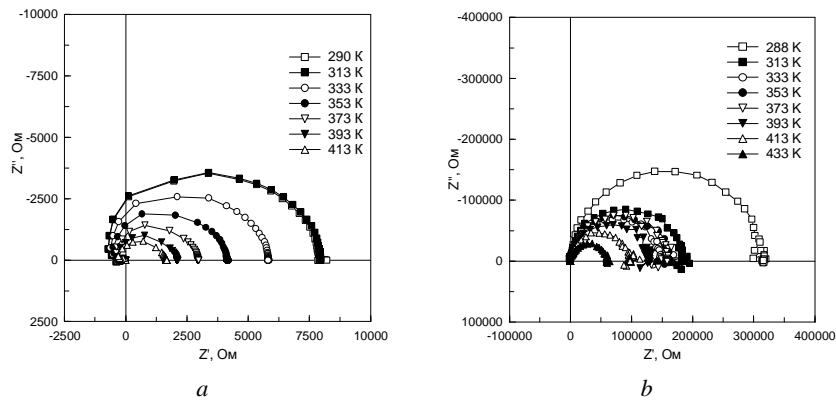


Рис. 1. Частотні залежності уявної частини z'' від дійсної частини z' імпедансу шаруватих монокристалів InSe (a) і GaSe (b) у напрямі \parallel кристалографічній осі С за різних температур

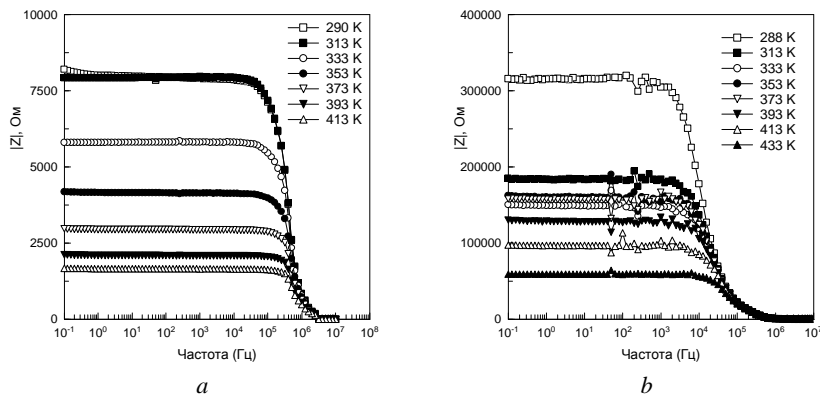


Рис. 2. Частотна залежність модулю імпедансу $|z|$ шаруватих монокристалів InSe (a) і GaSe (b) у напрямі \parallel кристалографічній осі С за різних температур

$$\epsilon'' = \sigma / \epsilon_0 \omega + \Delta\epsilon \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (1)$$

де σ – питома електропровідність при низьких частотах, ϵ_0 – електрична постійна, $\Delta\epsilon = \epsilon_c - \epsilon_\infty$, ϵ_c – значення дійсної частини ϵ' на низьких частотах ($\omega < 1/\tau$), ϵ_∞ – для високих частот ($\omega > 1/\tau$), τ – час релаксації та ω – частота прикладеного змінного поля.

На рис. 1, a від'ємні значення дійсної частини імпедансу z' в області високих частот пов'язані з впливом вимірних провідників до зразка, які мали паразитну ємність та індуктивність.

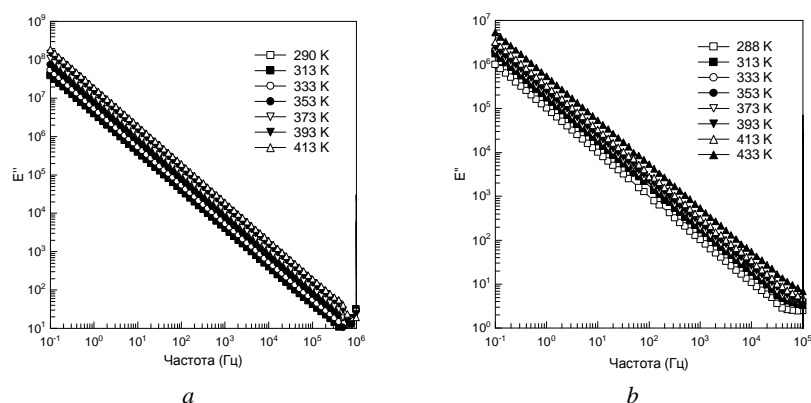


Рис. 3. Частотна залежність уявної частини діелектричної проникності ϵ'' шаруватих монокристалів InSe (*a*) і GaSe (*b*) у напрямі \parallel кристалографічної осі С при різних температурах

Інтеркаляція калію нітратом приводить до збільшення товщини зразків GaSe та InSe вздовж осі С до 10 разів залежно від часу інтеркалювання від 5 до 30 хв при цьому електричний опір в тому ж кристалографічному напрямі зростає у декілька разів. Температурні залежності від 293 К до 433 К засвідчили збереження напівпровідникового характеру і типу провідності після інтеркалювання, при цьому енергія активації $W_{ак}$ становила 0,114 і 0,064 еВ для інтеркальованих та 0,099 і 0,179 еВ для неінтеркальованих монокристалів GaSe і InSe, відповідно. Впровадження KNO_3 спричинює збільшення дійсної частини діелектричної проникності ϵ' (рис. 4) у декілька разів.

На рис. 5, зростання електропровідності інтеркальованих сполук з ростом частоти властиве поведінці шаруватих систем неоднорідних в електричному відношенні. Така поведінка добре модулюється у рамках теорії макроструктурної поляризації Максвелла–Вагнера [3], яка розглядає електричну поляризацію як накопичення вільних зарядів на границях розділу компонент з різними електричними параметрами. У цьому випадку властивості системи з декількома плоскими шарами з різними значеннями електричних параметрів можуть бути представлені простою еквівалентною схемою яка складається з послідовно з'єднаних паралельних між собою елементів R і C.

Отже, синтезовані нові наноструктурні інтеркаляційні сполуки можна використовувати для створення високоємних конденсаторів у накопичувальних або фільтрових пристроях сучасної наноелектроніки.

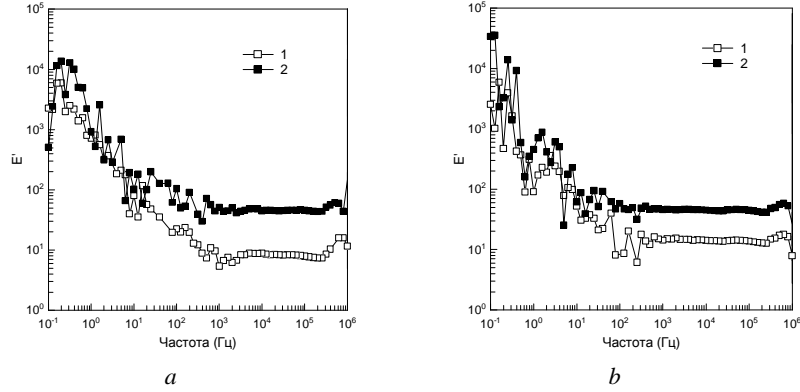


Рис. 4. Частотна залежність дійсної частини діелектричної проникності ϵ' монокристалів InSe-1, InSe<KNO₃>-2 (a) і GaSe-1, GaSe<KNO₃>-2 (b) у напрямі \parallel кристалографічної осі C

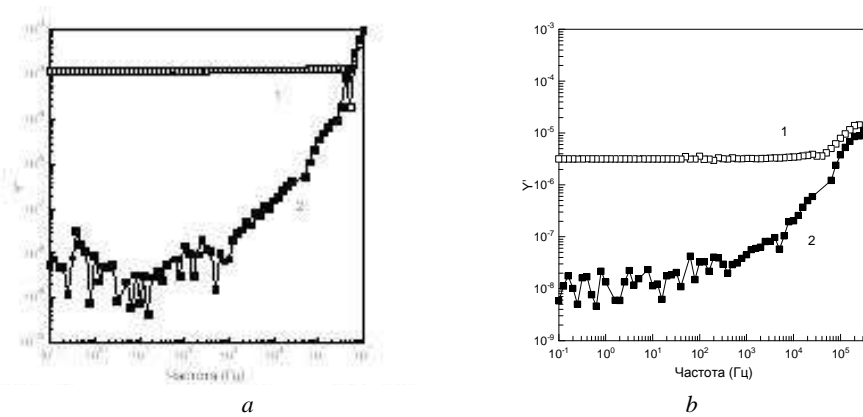


Рис. 5. Частотна залежність дійсної частини електропровідності σ' (Y') монокристалів InSe-1, InSe<KNO₃>-2 (a) і GaSe-1, GaSe<KNO₃>-2 (b) у напрямі \parallel кристалографічної осі C

1. Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение / К. Д. Товстюк. – К. : Наукова думка, 1984. – 264 с.
2. Богатин А.С. Влияние сквозной проводимости на определение процессов релаксационной поляризации / А.С. Богатин, И.В. Лисица, С.А. Богатина // – Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, № 18. – С. 61–66.
3. Фрѐлих Г. Физика диэлектриков / Г. Фрѐлих. – М. : ИЛ, 1960. – 251 с.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ELECTRIC CHARACTERISTICS
INTERCALATES WITH $\langle \text{KNO}_3 \rangle$ InSe AND GaSe****D. Konoplyanko**

*Chernivtsi Department of the Frantsevich Institute for Problems of Materials Science
of the National Academy of Science of Ukraine
Iryna Vilde Str., 5, UA-58001 Chernivtsi, Ukraine
e-mail: chimsp@ukrpost.ua*

New nanostructured intercalate compounds InSe $\langle \text{KNO}_3 \rangle$ and GaSe $\langle \text{KNO}_3 \rangle$ compounds are synthesized by the method of intercalation from a melt. Frequency dependences of impedance and permittivity are investigated in the frequency range 10^{-1} to 10^7 Hz at temperatures 293–433 K. It is established that for the initial samples the dispersion of impedance modulus $|z|$ is caused by the presence of geometric capacitance of the samples, and the frequency dependence of ϵ'' indicates on the dominant role of conductivity. In intercalated samples the dielectric permittivity ϵ' increases by several times. The mechanism of polarization for the intercalated samples is explained on the basis of the Maxwell–Vagner theory of macrostructured polarization.

Key words: intercalation, impedance, nanostructures, permittivity.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ КАЛИЯ НИТРАТОМ $\langle \text{KNO}_3 \rangle$ МОНОСЕЛЕНИДОВ
ИНДИЯ И ГАЛИЯ****Д. Коноплянко**

*Черновицкое отделение Института проблем материаловедения НАН Украины
ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина
e-mail: chimsp@ukrpost.ua*

Синтезированные методом интеркалирования из расплава новые интеркалатные наноструктурные соединения InSe $\langle \text{KNO}_3 \rangle$ и GaSe $\langle \text{KNO}_3 \rangle$. Исследованы частотные зависимости импеданса и диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 10^{-1} – 10^7 Гц при 293–433 К. Установлено, что для неинтеркалированных образцов дисперсия модуля импеданса $|z|$ обусловлена наличием геометрической емкости образцов, частотная зависимость свидетельствует о доминирующей роли сквозной проводимости. В интеркалированных образцах наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости в несколько раз. Механизм поляризации интеркалированных образцов объясняется в рамках теории макроструктурной поляризации Максвелла–Вагнера.

Ключевые слова: интеркаляция, наноструктура, импеданс, диэлектрическая проницаемость.

Стаття надійшла до редколегії 29.05.2009

Прийнята до друку 07.06.2010