

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.35.Ct, 68.37.Ps, 71.20.Tx, 77.84.Lf, 81.16.Be

Нові нанокompозитні сегнетоелектричні матеріали — шаруваті кристали $n\text{-InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ та $p\text{-GaSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$

А. П. Бахтінов, В. М. Водоп'янов, З. Д. Ковалюк, В. В. Нетяга,
І. Г. Ткачук

*Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. І. Вільде, 5,
58001 Чернівці, Україна*

В даній роботі було створено нанокompозит — шаруватий кристал-сегнетоелектрик. В якості йонної солі використовувався нітрат рубідію. Нітрат рубідію має найвищу йонну провідність серед нітратів. Тому, використовуючи цей матеріал з відносно невисокою температурою топлення, можна виготовити нанокompозитні матеріали при різних температурах і, досліджуючи їхні електричні властивості, встановити внесок йонної провідності нанорозмірних включень із вертикальними розмірами порядку ширини Ван-дер-Ваальсової щілини у загальну провідність структури. Дослідження морфології поверхні зразків нанокompозитних матеріалів здійснювалося за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ) Nanoscope III a Dimension™ 3000 (Digital Instruments).

In this work, a new nanocomposite—layered ferroelectric crystal is fabricated. As ionic salt, rubidium nitrate is used. Rubidium nitrate has the highest ionic conductivity of nitrates. Therefore, using this material with a relatively low melting point, nanocomposite materials can be fabricated at various temperatures and, examining their electrical properties, it is possible to determine the contribution of ionic conductivity of nanoscale particles with vertical dimensions of the order of Van der Waals gap width in the overall conductivity of a structure. Study of the surface morphology of nanocomposite-materials' samples is carried out using an atomic force microscope (AFM) Nanoscope III a Dimension™ 3000 (Digital Instruments).

В данной работе был создан нанокompозит — слоистый кристалл-сегнетоэлектрик. В качестве ионной соли использовался нитрат рубидия. Нитрат рубидия имеет самую высокую ионную проводимость среди нитратов. Поэтому, используя этот материал с относительно невысокой температурой плавления, можно изготовить нанокompозитные

материалы при различных температурах и, исследуя их электрические свойства, установит вклад ионной проводимости наноразмерных включений с вертикальными размерами порядка ширины Ван-дер-Ваальсовой щели в общую проводимость структуры. Исследование морфологии поверхности образцов нанокompозитных материалов осуществлялось с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) Nanoscope III a Dimension™ 3000 (Digital Instruments).

Ключові слова: нітрат рубідію, шаруватий кристал, сегнетоелектрик, селенід індію, селенід галію.

Key words: nitrate rubidium, layered crystal, ferroelectric, indium selenide, gallium selenide.

Ключевые слова: нитрат рубидия, слоистый кристалл, сегнетоэлектрик, селенид индия, селенид галлия.

(Отримано 28 листопада 2016 р.)

1. ВСТУП

Інтерес до композитних нанойонних структур пов'язаний з високою йонною провідністю цих структур, яка виникає при змочуванні йонними солями наночастинок широкозонних оксидів, які мають розміри < 10 нм. Цей ефект спостерігався для матеріалів «йонна сіль $MeNO_3$ -оксид (Al_2O_3, SiO_2)», де (Me — Li, K, Na, Rb), які перспективні для виготовлення паливних елементів і накопичувачів електричної енергії, і створення нового класу метаматеріалів [1]. Ван-дер-Ваальсова поверхня шаруватих кристалів характеризується малими значеннями поверхневої енергії і погано змочується йонними солями. Оксиди мають велику поверхневу енергію ($\sim 10^3$ Ерг·см $^{-1}$), що забезпечує високу енергію адгезії при взаємодії між ними і розтопом йонної солі [1]. Оксидні наноструктури з характеристичними розмірами елементів < 10 нм і різною морфологією можуть бути сформовані шляхом самоорганізації при окисненні дефектних поверхонь (з дефектами в атомних площинах халькогену) шаруватих кристалів GaSe та InSe [2, 3]. Використовуючи ці властивості шаруватих кристалів, можна шляхом самоорганізації створити новий клас нанокompозитних матеріалів на основі шаруватих напівпровідників, оксидів і йонних солей при втіленні розтопів йонних солей у Ван-дер-Ваальсові щілини шаруватих кристалів [4].

2. МЕТОДИКА

Напівпровідникові монокристали GaSe вирощувалися методом

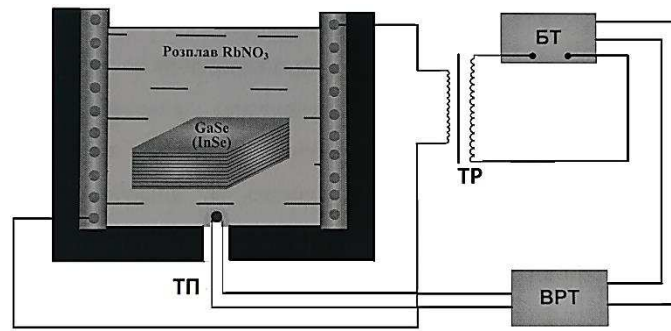


Рис. 1. Схема інтеркаляції методом прямого експонування з розтопу. ТП — термопара, ВРТ — високоточний регулятор температури, БТ — блок тиристорів, ТР — трансформатор.¹

Бріджмена з стехіометричного складу компонента, а InSe — нестехіометричного ($\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$). Найбільш простим і зручним методом втілення (інтеркаляції) молекулярних гостей компонентів у шаруваті ґратниці монокристалів є метод прямого експонування з розтопу (рис. 1). Згідно з цим методом зразки монокристалів GaSe та InSe повністю занурювались в розтоп нітрату рубідію (RbNO_3) при температурі, яка перевищувала температуру топлення інтеркалянта.

Розтоп знаходився у порцеляновому тиглі, хімічно інертному до розтопу нітрату рубідію. Температура розтопу автоматично підтримувалася високоточним регулятором температури з точністю $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Процес інтеркалювання, а також виміри *in-situ* проводилися у герметичному боксі в сухій атмосфері, осушеній P_2O_5 .

На відміну від інтеркаляції електрохімічним методом, тут кількість втіленого інтеркалянта (нітрату рубідію) визначається швидкістю інтеркаляції і часом експонування: $x = v_i t_i$, де x — кількість втіленого RbNO_3 (мг); v_i — швидкість інтеркаляції (мг/хв); t_i — час експонування (хв).

Нітрат рубідію має найвищу йонну провідність серед нітратів. Для цього матеріалу спостерігається серія фазових переходів в діапазоні температур 437–583 К, які супроводжуються різкими змінами йонної провідності. Тому, використовуючи цей матеріал з відносно невисокою температурою топлення, можна виготовити нанокмпозитні матеріали при різних температурах і, досліджуючи їх електричні властивості, встановити вклад йонної провідності нанорозмірних включень з вертикальними розмірами ~ ширини Ван-дер-Ваальсові щілини у загальну провідність структури. Для нанокмпозитних структур, виготовлених при високих температурах розтопу ($T > 653$ К), коли має місце термічний розпад розтопу і деформування Ван-дер-Ваальсових поверхонь та їх

ТАБЛИЦЯ. Характеристики досліджуваних нанокompatитних матеріалів.²

№ зразка	Матеріал	Температура синтезу, К	Час процесу, хв.	GaSe (InSe) склад, %	RbNO ₃ склад, %
1	<i>p</i> -GaSe<RbNO ₃ >	638	15	75	25
2	<i>p</i> -GaSe<RbNO ₃ >	600	10	91	9
3	<i>p</i> -GaSe<RbNO ₃ >	684	4	76	24
4	<i>n</i> -InSe<RbNO ₃ >	643	8	98,6	1,4
5	<i>n</i> -InSe<RbNO ₃ >	643	16	94,6	5,4

окиснення, можна виготовити нові композитні нанойонні матеріали. Дослідження морфології поверхні зразків нанокompatитних матеріалів здійснювалося за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ) Nanoscope III a Dimension™ 3000 (Digital Instruments). Вимірювання проводилися після вирощування зразків за кімнатних умов на повітрі (*ex situ*) в режимі періодичного контакту (Tapping mode™). Відомо, що йонна сіль RbNO₃ добре розчиняється в воді. Тому для проведення досліджень використовувалися поверхні нанокompatитних матеріалів, які одержувались як після сколювання кристалів вздовж площин (0001), так і після промивання поверхонь в дистильованій воді. Перед вимірюваннями проводилося просушування зразків у вакуумі при температурі $\cong 60^\circ\text{C}$ протягом 6 годин. Для встановлення хімічного складу втіленої в кристал йонної солі проводилося дослідження оптичного поглинання в інфрачервоній області спектру за допомогою спектрофотометра ІКС-31. Оптичні спектри вимірювалися при нормальному падінні світла до площини (0001) кристалів. Характеристики досліджуваних зразків наведено в табл.

Кристали GaSe з концентрацією дірок $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ мали високий питомий опір при кімнатній температурі ($\sim 10^3\text{--}10^9 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Кристали InSe мали опір $< 2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і концентрацію електронів $\cong (2\text{--}4)\cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при кімнатній температурі. Процентний склад для досліджуваних матеріалів визначався за допомогою зважування зразків до і після втілення йонної солі у Ван-дер-Ваальсові щілини кристалів. Досліджувані кристали до проведення процесів інтеркаляції мали розміри 4 мм×4 мм×0,5 мм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

На АСМ-зображеннях Ван-дер-Ваальсової поверхні GaSe<RbNO₃> (зразок № 2, табл.), синтезованих при температурах, менших температури розкладу йонної солі ($\cong 653 \text{ К}$) (рис. 2, б), спостеріга-

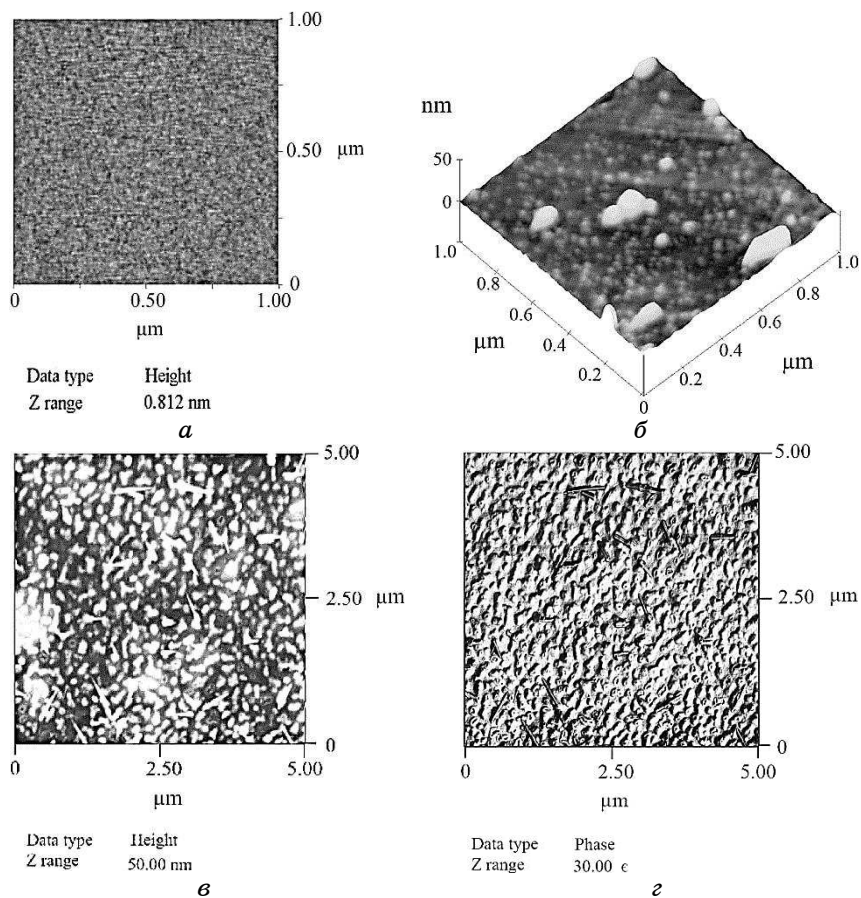


Рис. 2. АСМ-зображення Ван-дер-Ваальсової поверхні нанокompозитного матеріалу $\text{GaSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$. *а* — топографічне АСМ-зображення Ван-дер-Ваальсової поверхні (0001) кристалу GaSe до втілення йонної солі RbNO_3 ; *б* — топографічне АСМ-зображення Ван-дер-Ваальсової поверхні нанокompозитного матеріалу $\text{GaSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ (зразок № 1, табл.); *в* — топографічне АСМ-зображення Ван-дер-Ваальсової поверхні нанокompозитного матеріалу $\text{GaSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ (зразок № 3, табл.); *г* — АСМ-зображення в режимі фазового контрасту Ван-дер-Ваальсової поверхні нанокompозитного матеріалу $\text{GaSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ (зразок № 3, табл.).³

ються 3D-острівці йонної солі. Сферична рівноважна форма острівців характерна для наноструктур, вирощених з рідкої фази. Самоорганізація таких структур, сформованих на поверхнях з малою поверхневою енергією, визначається електричною та диполь-дипольною взаємодією між острівцями і підкладкою [2, 4].

Наноструктури з такою морфологією можуть бути сформовані на Ван-дер-Ваальсових поверхнях, на яких відсутні поверхневі

дефекти. Окремі острівці мають висоту < 10 нм. Середнє квадратичне відхилення їх висоти від середнього значення для ансамблю цих острівців не перевищує $0,1$ нм, що характерне для гладких Ван-дер-Ваальсових поверхонь (рис. 2, а). Цей результат свідчить про відсутність деформацій на поверхнях шарів GaSe, після втілення йонної солі у шаруватий кристал при температурі 600 К протягом 10 хв. Наявність йонної солі RbNO_3 у Ван-дер-Ваальсових щілинах GaSe після її втілення при $T < 653$ К підтверджується результатами досліджень оптичного поглинання зразків № 1 і № 2 (табл.) за кімнатної температури.

Ван-дер-Ваальсові поверхні нанокompatитних матеріалів $\text{GaSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ і $\text{InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$, виготовлених при однакових умовах, відрізняються за своєю морфологією. Топографічні АСМ-зображення наноструктур $\text{InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$, синтезованих при температурі $T = 643$ К і різних значеннях часу втілення йонної солі (зразки № 4–5, табл.) наведено на рис. 3. Висота наноелементів

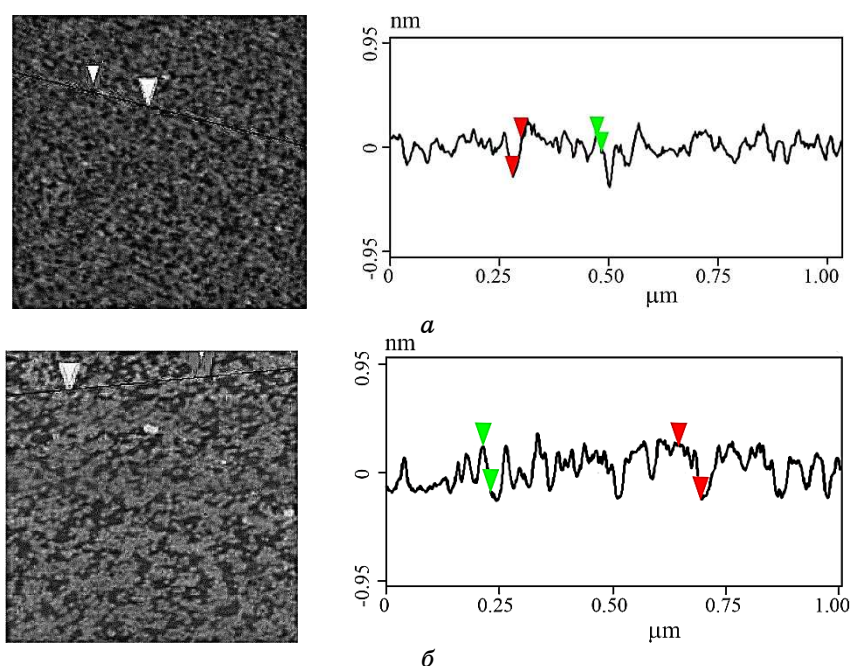


Рис. 3. АСМ-зображення Ван-дер-Ваальсової поверхні нанокompatитного матеріалу $\text{InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$, синтезованого при температурі $T = 643$ К і різних значеннях часу втілення йонної солі. *a* — топографічне АСМ-зображення Ван-дер-Ваальсової поверхні нанокompatитного матеріалу $\text{InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ (зразок № 4, табл.); *б* — топографічне АСМ-зображення Ван-дер-Ваальсової поверхні нанокompatитного матеріалу $\text{InSe}\langle\text{RbNO}_3\rangle$ (зразок № 5, табл.).⁴

RbNO_3 , сформованих на Ван-дер-Ваальсової поверхні InSe при даних умовах, не перевищує ширини Ван-дер-Ваальсової щілини для цього матеріалу ($\cong 0,38$ нм). Поверхнева густина острівців InSe зростає при збільшенні часу втілення розтопу RbNO_3 у шаруватий кристал. Деформування поверхонь InSe не відбувається при малих значеннях часу втілення ($\cong 5\text{--}8$ хв.) (рис. 3, а). Електрична взаємодія між наночастинками йонної солі в умовах слабкої взаємодії між ними і поверхнею кристалу приводить до формування на ній нанорозмірних йонних кільцевих структур (рис. 3, б). Розрив хімічних зв'язків між атомами Селену й Індію має місце в окремих шарах кристалу, які контактують з розтопленою сіллю. Відсутність атомів Селену на Ван-дер-Ваальсовій поверхні створює нанопорожнини, в яких збираються атоми Індію, зв'язані між собою ковалентним зв'язком. Металеві нанокраплі легко окиснюються при температурі синтезу, а летючі компоненти (окиси селену) мають високу пружність парів і випаровуються з Ван-дер-Ваальсових щілин у процесі виготовлення нанокompозитного матеріалу.

4. ВИСНОВОК

Досліджено зв'язок між провідністю, морфологією та хімічним складом нанокompозитних матеріалів на основі йонної солі $\text{RbNO}_3\text{--GaSe}$ і InSe . Встановлено, що для цих матеріалів йонна провідність вздовж шарів кристалів спостерігається при малих розмірах кристалічних включень йонних солей ($< 0,4$ нм), що відповідає розмірам Ван-дер-Ваальсової щілини шаруватих кристалів. Показано, що найбільша за величиною йонна провідність в цьому напрямку спостерігається для матеріалів GaSe--RbNO_3 . Вона пов'язана зі структурою дефектів на гетеромежах між поверхнею шарів і йонною сіллю.

Монокристалічні зразки моноселенідів галію GaSe , інтеркальовані молекулами йонної солі нітрату рубідію RbNO_3 при температурах $T > 653$ К, можна представити як композиційні надґратниці, які складаються з ґратниці анізотропного шаруватого напівпровідника, шари якого залишаються неушкодженими після процесу інтеркаляції, з вбудованими в неї шарами сегнетоелектрика.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. N. F. Uvarov, *J. Solid State Electrochem.*, CV, No. 11: 367 (2011).
2. А. И. Дмитриев, В. В. Вишняк, Г. В. Лашкарев и др., *ФТТ*, 53, № 3: 579 (2011); A. I. Dmitriev, V. V. Vishnyak, G. V. Lashkaryov et al., *Fiz. Tverd. Tela*, 53, No. 3: 579 (2011).
3. А. Р. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. R. Kudrynskiy et al., *Phys. Status*

Solidi A, **211**, No. 2: 342 (2014).

4. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, Z. R. Kudrynskyi et al., *Solid State Ionics*, **273**, No. 5: 59 (2015).

*Chernivtsi Division of the I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
5, Iryna Vilde Str.,
UA-58001 Chernivtsi, Ukraine*

¹ Fig. 1. The scheme of intercalation by direct exposure from the melt. ТП—thermocouple, BPT—high-precision temperature regulator, БТ—thyristor block, ТР—transformer.

² TABLE. Characteristics of the studied nanocomposite materials.

³ Fig. 2. AFM image of the van der Waals surface of the GaSe<RbNO₃> nanocomposite material. (a) Topographic AFM-image of the van der Waals surface (0001) of GaSe crystal before introduction of ionic salt RbNO₃; (б) topographic AFM image of the van der Waals surface of the GaSe<RbNO₃> nanocomposite material (sample No. 1, table); (в) topographical AFM image of the van der Waals surface of the GaSe<RbNO₃> nanocomposite material (sample No. 3, table); (г) the phase-contrast-mode AFM image of the van der Waals surface of the GaSe<RbNO₃> nanocomposite material (sample No. 3, table).

⁴ Fig. 3. AFM image of the van der Waals surface of the InSe<RbNO₃> nanocomposite material synthesized at $T = 643$ K and various values of time of introduction of the ionic salt. (a) Topographic AFM image of the van der Waals surface of the InSe<RbNO₃> nanocomposite material (sample No. 4, table); (б) topographical AFM image of the van der Waals surface of the InSe<RbNO₃> nanocomposite material (sample No. 5, table).