

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТНИХ НАНОСТРУКТУР,  
СФОРМОВАНИХ НА ОСНОВІ ШАРУВАТОГО НАПІВПРОВІДНИКА  $p$ -GaSe  
І НАНОРОЗМІРНИХ ТРИВИМІРНИХ ВКЛЮЧЕНЬ  
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКА  $KNO_3$**

**А.П. Бахтінов, В.М. Водоп'янов, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринський, В.В. Нетяга**  
*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення  
Україна*

Надійшла до редакції 01.10.2012

Досліджено імпедансні спектри композитних наноструктур  $GaSe<KNO_3>$  без освітлення і при їх опроміненні світлом. Залежність імпедансних спектрів від прикладеної до структур постійної напруги при їх опроміненні світлом пов'язується з квантово-розмірними ефектами, які мають місце при наномасштабних деформаціях кристалу і при проявленні ефекту електронного флексоелектричного зв'язку на викривлених нанорозмірних ділянках його шарів, через які здійснюється вертикальний транспорт носіїв заряду. Встановлено значне зростання електричної ємності композитних наноструктур при їх освітленні. Це явище може бути обумовлене екрануванням спонтанної поляризації нанорозмірних сегнетоелектричних включень нерівноважними носіями заряду на границях розділу між включеннями і матрицею GaSe.

**Ключові слова:** сегнетоелектрик, шаруватий напівпровідник, селенід галія, імпеданс, композитна наноструктура.

Исследованы импедансные спектры композитных наноструктур  $GaSe<KNO_3>$  в темноте и при их облучении светом. Зависимость импедансных спектров от приложенного к структурам постоянного напряжения при их облучении светом связывается с квантово-размерными эффектами, которые проявляются при наномасштабных деформациях кристалла и вследствие проявления эффекта электронной флексоэлектрической связи на искривленных наноразмерных участках его слоев, через которые осуществляется вертикальный транспорт носителей заряда. Установлено значительное увеличение электрической емкости композитных наноструктур при их освещении. Это явление обусловлено экранированием спонтанной поляризации наноразмерных сегнетоэлектрических включений неравновесными носителями заряда на границах раздела между включениями и матрицей GaSe.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрик, слоистый полупроводник, селенид галлия, импеданс, композитная наноструктура.

Impedance spectra of the composite  $GaSe<KNO_3>$  nanostructures are investigated in dark and under illumination. Dependence of the impedance spectra of the composite  $GaSe<KNO_3>$  nanostructures on dc voltage under light illumination is associated with quantum-confinement effects under nanoscale deformation of crystal and due to electronic flexoelectricity effect in curved nanoscale layered-crystal regions through vertical transport of carriers occurs. We have found an essential increase of electrical capacity of the composite nanostructures under their illumination. This phenomenon is attributed with screening of spontaneous polarization inside the nanoscale ferroelectric inclusions by the non-equilibrium charge carriers at interfaces between inclusions and GaSe matrix.

**Keywords:** ferroelectric, layered semiconductor, gallium selenide, impedance, composite nanostructure.

**ВСТУП**

Наноструктури на основі сегнетоелектричних матеріалів перспективні для використання в інформаційних технологіях, сенсорах, конденсаторах, накопичувачах електричної енергії [1, 2]. Критичні розміри сегнетоелектричних наночастинок і критична товщина надтонких сегнетоелектричних шарів, при яких

зберігаються їх сегнетоелектричні властивості, можуть складати величину  $< 1$  нм [3]. Це відкриває можливості для створення різних наноструктур на основі сегнетоелектричних матеріалів. Розмірні і поверхневі ефекти, що мають місце в сегнетоелектричних надтонких плівках і наночастинках, впроваджених в матриці різних матеріалів, а також деформаційна взаємо-

дія, яка має місце між ними і матрицею, суттєво впливають на їх фазовий стан і фізичні властивості [4]. Інтерес до наноструктур типу “сегнетоелектрик-напівпровідник” пов’язаний з можливістю впливати на їх властивості за допомогою світла. Вплив оптичного опромінення на електричні властивості композитних наноструктур з 3D нанорозмірними включеннями, які сформовані на основі шаруватого напівпровідника і сегнетоелектрика, раніше практично не досліджувався. У даній роботі представлені результати дослідження впливу оптичного опромінення на імпедансні спектри композитних наноструктур GaSe<KNO<sub>3</sub>>.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для виготовлення наноструктур використовувались вирощені методом Бріджмена монокристали GaSe *p*-типу провідності (*e*-політип). Вони мали питомий опір  $10^3 \div 10^4$  Ом·см і концентрацію дірок  $p \sim 10^{14}$  см<sup>-3</sup> при  $T = 300$  К. Процес впровадження KNO<sub>3</sub> в простір між шарами кристалів проводили з розплаву цієї сполуки при температурі  $335 \pm 0,5$  °C [5]. Досліджувані в даній роботі композитні наноструктури були сформовані шляхом самоорганізації при протіканні хімічних реакцій між GaSe і рідкою фазою KNO<sub>3</sub>. Вони мали морфологію, яка приведена в [5]. Композитний матеріал GaSe<KNO<sub>3</sub>> являє собою монокристалічну матрицю GaSe, в яку вбудовані нанорозмірні 3D включення. Латеральні розміри для більшості цих включень не перевищували ~20 нм, а їх вертикальні розміри були близько 3 нм, що більше ширини ван-дер-ваальсівської щільності (~0,38 нм) і величини постійної ґратки ( $c = 15,95$  Å) для GaSe. Вони мали пірамідальну форму, яка обумовлена особливостями самоорганізації наноструктур на поверхнях шаруватих кристалів з молекулярним типом зв’язку [6, 7, 8]. Масиви включень характеризувались поверхневою густиною близько  $10^9 - 10^{10}$  см<sup>-2</sup> в базисній площині (0001) кристалу GaSe. Включення впорядковано розташовані в цих площинах вздовж кристалографічної вісі симетрії *C* гексагонального шаруватого кристалу, на що вказує стадійність процесу впровадження сегнетоелектрика в шаруватий кристал GaSe [9].

При вимірах електричних характеристик структур використовувались омичні контакти In-Ga. Для зразків, які опромінювались світлом, на фронтальну поверхню конденсаторної структури вакуумним напиленням осаджувався тонкий (близько декількох десятків нм) шар In, який має високий коефіцієнт пропускання для падаючих на цю поверхню фотонів в області фундаментального поглинання GaSe. Цей метал є акцептором в *p*-GaSe і не створює випрямляючого бар’єру на його поверхні. Для запобігання процесу окислення цього шару на його поверхню наносився тонкий шар Au. Зразки під час вимірювання світлових електричних характеристик засвічувались немодульованим білим світлом. Інтегральна поверхнева густина світлового потоку не перевищувала 10 мВт/см<sup>2</sup>. Площа зразків в базисній площині кристалу не перевищувала  $0,2 \times 0,3$  см<sup>2</sup>, а їх товщина – 0,1 см. Імпедансні спектри композитних наноструктур досліджувались за допомогою частотного аналізатора Solartron FRA 1255 в діапазоні частот  $10^{-1} - 4 \cdot 10^6$  Гц при кімнатній температурі.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Частотні спектри імпедансу (ЧІ) композитних наноструктур GaSe<KNO<sub>3</sub>> сильно залежать від величини прикладеної до них постійної напруги зміщення (рис. 1). При збільшенні цієї напруги від 6 В до 9 В в низькочастотній області ЧІ спостерігаються різкі зміни величини повного комплексного модуля  $|Z|$  імпедансу. При зміні величини постійної напруги в інтервалі від 7 В до 9 В різка зміна  $|Z|$  має місце в інтервалі частот 1580 – 3160 Гц. При значенні напруги зміщення  $V = 10$  В різкі зміни модуля імпедансу не спостерігались. При такому значенні напруги, прикладеної до тонких сегнетоелектричних плівок KNO<sub>3</sub>, спостерігалось різке зменшення сегнетоелектричної поляризації [10]. В області напруг зміщення  $V = 6 - 9$  В в низькочастотній області ЧІ, де  $|Z|$  зменшується, зростають електрична ємність і активна провідність композитних структур. Цей ефект в композитній наноструктурі GaSe<KNO<sub>3</sub>> пов’язується з тунелюванням електронів між сусідніми квантовими ямами (КЯ), які розташовані вздовж вісі *C* кристалу. Таке вертикальне перенесення

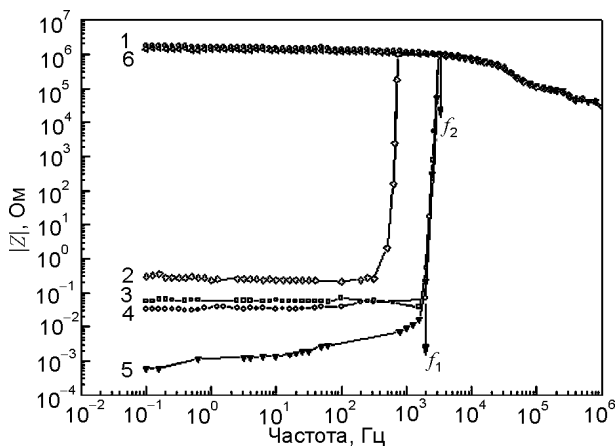


Рис. 1. Частотні залежності модуля повного комплексного імпедансу композитної наноструктури GaSe  $\langle$ KNO $_3$  $\rangle$ , які вимірювались при температурі  $T = 293$  К без опромінення структури світлом і при різних значеннях постійної напруги зміщення  $V$ : 1 – 0 В; 2 – 6 В; 3 – 7 В; 4 – 8 В; 5 – 9 В; 6 – 10 В.

заряду характерне для напівпровідникових структур з багаточисельними КЯ. КЯ були сформовані в GaSe в результаті деформаційної взаємодії, яка має місце між нанорозмірними включеннями і матрицею при прикладанні до структури постійної напруги, коли в сегнетоелектричних включеннях проявляється обернений  $p$ 'зоефект. При цьому змінюється геометрична форма ділянок шарів, які знаходяться між цими включеннями і через які протікає електричний струм. Пірамідальна форма включень забезпечує різкий градієнт напружень на границях між включеннями і шаруватою матрицею, що може призводити до прояву флексоелектричного ефекту в напівпровідниковій матриці GaSe [11]. На форму КЯ і тунельних бар'єрів, які існують між ними, впливає електрична поляризація. Вертикальне перенесення носіїв заряду в досліджуваних структурах проходить через велику кількість каналів. Вони розташовані між сегнетоелектричними включеннями в матриці  $p$ -GaSe. Канали мають нанорозмірний поперечний переріз і включені паралельно між собою. З цим пов'язана велика питома електрична ємність наноконкомпозитних структур. Вона має квантово-механічну природу і спостерігається внаслідок акумуляції електронів в КЯ. Відомо, що електричне поле, яке прикладене перпендикулярно до стінок КЯ, впливає на її електронний спектр і на хвильові функції носіїв заряду. Воно також призводить до зменшення перекриття хвильових функцій електронів і дірок в КЯ

[12]. Це зменшує ефективність протікання випромінювальних рекомбінаційних процесів з участю інжектованих електронів і дірок в КЯ, що призводить до збільшення електричної ємності композитних наноструктур GaSe  $\langle$ KNO $_3$  $\rangle$ . Електрична ємність таких макроскопічних конденсаторних структур обумовлена квантово-механічними ефектами, які мають місце в деформованих на наномасштабному рівні шаруватих кристалах. Для таких конденсаторів, які працюють в "квантовому режимі", електрична ємність може сильно відрізнятись від загальновідомої статичної макроскопічної "геометричної" ємності, яка залежить від площі обкладинок конденсатора, відстані між ними і від діелектричної постійної розташованого між обкладинками матеріалу [13].

Частотні залежності модуля повного комплексного імпедансу  $|Z|$  композитної наноструктури GaSe  $\langle$ KNO $_3$  $\rangle$  при її опроміненні світлом, які вимірювались при різних значеннях прикладеної до структури постійної напруги, показані на рис. 2а. При опроміненні структури спостерігається зменшення величини  $|Z|$  в низькочастотній області спектру, що свідчить про генерацію нерівноважних носіїв в напівпровідниковій матриці. Як бачимо з рис. 2а, різкі зміни  $|Z|$  в низькочастотній області спектру спостерігаються при більш високих значеннях постійної напруги в порівнянні з тим, як це спостерігалось на рис. 1. Крім цього, при опроміненні структур світлом спостерігається зсув в область високих частот різкої границі, яка розділяє на частотних характеристиках імпедансу області з різними значеннями модуля імпедансу  $|Z|$  (рис. 2б).

Для досліджуваних структур GaSe  $\langle$ KNO $_3$  $\rangle$  різкі зміни імпедансу, які спостерігаються в певному інтервалі значень постійної напруги зміщення, пов'язані з протіканням струму через деформовані на наномасштабному рівні ділянки шаруватої напівпровідникової матриці. ЧСІ цих структур відрізняються за своєю формою від спектрів діелектричних композитних флексоелектричних наноструктур [14] і від спектрів невпорядкованих діелектричних сегнетоелектричних систем (полікристалів та композитів) [15]. Зміна форми ЧСІ при збільшенні напруги зміщення, яка спостерігається на рис. 1, пов'язана з деформацією. Вона

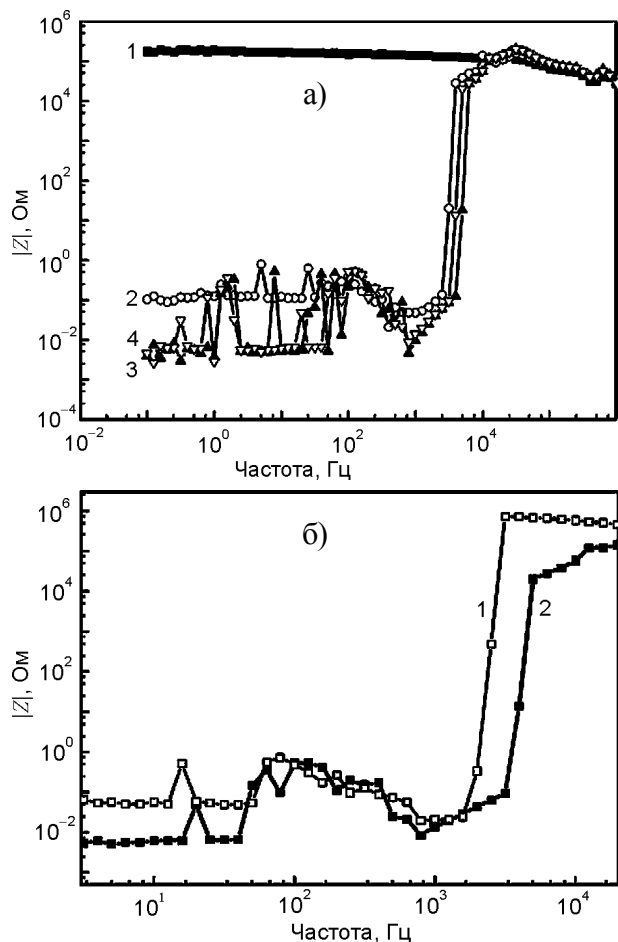


Рис. 2. Частотні залежності модуля повного комплексного імпедансу композитної наноструктури GaSe <KNO<sub>3</sub>> при температурі  $T = 293$  К. Спектри вимірювались при опроміненні структури світлом і при різних значеннях постійної напруги зміщення  $V$ : 1 – 6,7 В; 2 – 7,9 В; 3 – 9,2 В; 4 – 9,4 В (а) та при  $V = 9,2$  В без опромінення світлом (крива 1) і при опроміненні світлом (крива 2) (б).

впливає як на фізичні властивості напівпровідникової матриці GaSe, так і на геометричну форму нанорозмірних ділянок шарів матриці, яка визначає просторове обмеження руху електронів вздовж її вісі  $C$  [5]. На форму ЧСІ композитної наноструктури GaSe<KNO<sub>3</sub>> можна також впливати прикладанням слабкого ( $B < 500$  мТ) постійного магнітного поля. Це також призводить до зміщення різкої границі на ЧСІ вздовж вісі частот і навіть до зникнення особливостей в імпедансному спектрі структури [5]. Такий вплив магнітного поля може бути пов'язаний не тільки з магнітопластичним ефектом в нанорозмірних сегнетоелектричних включеннях, який впливає на деформаційну взаємодію між матрицею і включеннями. Механічні напруження, які виникають на поверхнях вбудованих в матри-

цю наночастинок, можуть призводити до прояву в них спонтанних п'єзомагнітних, п'єзоелектричних і магнітоелектричних ефектів [16]. Флексомагнітний ефект в структурі з градієнтом механічних напружень може ініціювати в ній ефект флексомагнітоелектричної взаємодії [17], який впливає на перенесення носіїв заряду в нанокompозитних структурах. Багаточарові наноструктури з "квантовою ємністю", до яких відноситься структура GaSe <KNO<sub>3</sub>>, можуть розглядатись як "високотемпературні штучні мультифероїки" [13]. В цих структурах на транспорт носіїв заряду можна впливати за допомогою електричного і магнітного поля при кімнатній температурі.

Квантово-механічна природа походження різких змін, що спостерігаються на ЧСІ при прикладанні до композитної наноструктури GaSe<KNO<sub>3</sub>> постійної напруги (рис. 1), була встановлена на основі результатів досліджень транспорту носіїв заряду в гібридній бар'єрній наноструктурі, яка була сформована на вандер-ваальсівській поверхні цього нанокompозитного матеріалу [18]. Ця структура складалася з двох послідовно з'єднаних наноструктур: композитної наноструктури з багаточисельними сегнетоелектричними КЯ (GaSe <KNO<sub>3</sub>>) і спінового поляризатора Au/Ni/<C>/n-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. У цій структурі при кімнатній температурі одночасно здійснювалося вертикальне перенесення неполяризованих і спінополяризованих електронів через КЯ, які розташовані в матриці GaSe. Вольт-амперні характеристики цієї структури мали вигляд, характерний для вертикального транспорту носіїв заряду в наноструктурах з багаточисельними КЯ [18]. На ЧСІ цих структур одночасно спостерігались дві різкі зміни імпедансу в різних частотних діапазонах спектру. Для неполяризованих носіїв вони спостерігались в низькочастотній області спектру (як це спостерігається на рис. 1), а для спінополяризованих – в області високих частот. Це пов'язано з різними значеннями часу релаксації для неполяризованих і спінополяризованих носіїв. При певній полярності, яка відповідає режиму екстракції спінополяризованих електронів, і при різних значеннях прикладеної до наноструктури постійної напруги зміщення на ЧСІ гібридної структури спостерігались також

особливості в вигляді “сходинок”, які мають місце при тунелюванні акумульованих в структурі спін-поляризованих електронів через квантоворозмірні рівні в КЯ [12].

Резонансне тунелювання носіїв заряду в наноструктурах з багаточисельними КЯ здійснюється шляхом їх послідовного тунелювання між сусідніми КЯ в умовах неоднорідного розподілу електричного поля вздовж вісі росту наноструктури і при акумулюванні електричного заряду в КЯ. В наноструктурах GaSe <KNO<sub>3</sub>>, які не опромінювались світлом, спостерігається значна низькочастотна електрична ємність (10<sup>-2</sup> – 10<sup>0</sup> Ф/мм<sup>2</sup> при  $f < 3$  кГц) (рис. 3, крива 1), яка обумовлена неполяризованими носіями [5, 18]. Така “квантова” електрична ємність може бути також “від’ємною” і на декілька порядків перевищувати за своєю величиною “геометричну” ємність, як це спостерігалось, наприклад, для інфрачервоних фотодетекторів з квантовими ямами [19].

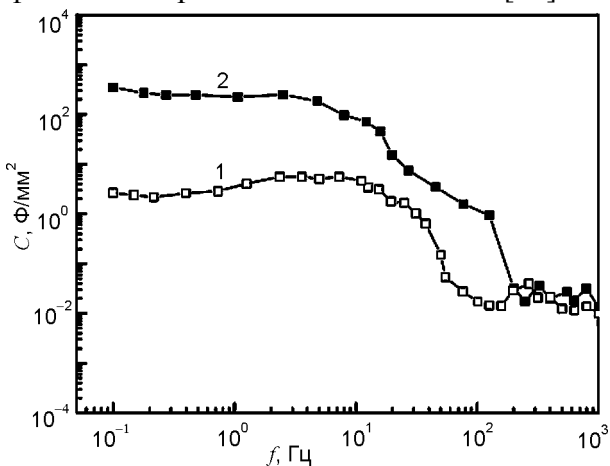


Рис. 3. Частотна залежність ємності композитної наноструктури GaSe<KNO<sub>3</sub>> при температурі  $T = 293$  К і при значенні постійної напруги зміщення  $V = 7$  В: 1 – без опромінення структури світлом, 2 – при опроміненні структури світлом.

Наноструктура GaSe<KNO<sub>3</sub>> відноситься до штучно створених багатошарових структур, повна макроскопічна електрична ємність яких включає в себе не тільки “геометричну” ємність, але й інші складові. Вони пов’язані з кінетичною енергією електронів, їх обмінною енергією, кореляційною енергією міжелектронної взаємодії і енергією електрон-фононної взаємодії [13]. При розгляді макроскопічної електричної ємності такої конденсаторної структури враховують електронну систему окремих обкладинок наноконденсаторів (шарів).

Для плоских наноконденсаторів, обкладинки яких представляють собою систему з 2D електронним газом, кореляційний ефект між рядами електронів на протилежних обкладинках може призводити до гігантського збільшення електричної ємності [20]. Величина такої ємності сильно залежить від відстані між обкладинками. Аналіз “обмінної” і “кореляційної” складових повної електричної ємності, а також складової, яка обумовлена електрон-фононною взаємодією, показує, що вони можуть значно перевищувати за абсолютною величиною “геометричну” ємність [13]. Сумарна електрична ємність для таких структур може бути “від’ємною” [13], що спостерігалось для ємності, обумовленої тунелюванням спін-поляризованих носіїв через КЯ в гібридних наноструктурах на основі композитного матеріалу GaSe<KNO<sub>3</sub>> [18].

Освітлення композитних наноструктур GaSe<KNO<sub>3</sub>>, до яких була прикладена постійна напруга зміщення, призводить до значного збільшення їх низькочастотної ємності до величини, яка може складати близько 10<sup>-2</sup> – 10<sup>2</sup> Ф/мм<sup>2</sup> при  $f < 3$  кГц (рис. 3, крива 2). Дослідження фотоелектричних властивостей нанокompозитного матеріалу GaSe<KNO<sub>3</sub>> показали, що при його освітленні спостерігається фотовольтаїчний ефект, аналогічний тому, який спостерігався раніше для GaSe<NaNO<sub>2</sub>> [9]. В спектрі фото-ерс нанокompозитного матеріалу GaSe<KNO<sub>3</sub>> (рис. 4), який вимірювався при нульовому зміщенні, спостерігається зсув максимуму, який зазвичай спостерігається в спектрах fotocутливості структур на основі GaSe в області краю фундаментального оптичного поглинання ( $E_g \sim 2$  еВ, при  $T = 300$  К), в область менших енергій фотонів ( $h\nu \sim 1,8$  еВ). Такий зсув також спостерігався раніше в спектрах фотолюмінесценції монокристалів GaSe, які вимірювались в сильному зовнішньому електричному полі, і пов’язувався з проявом ефекту Франца-Келдиша [21]. Спектральна залежність фото-ерс наноструктур GaSe<KNO<sub>3</sub>> (рис. 4) має вигляд, характерний для вертикального транспорту в фотодетекторах з багатьма шарами вертикально зв’язаних квантових точок (КТ). Вони складаються з шарів напівпровідникових КТ, що розділені між собою тонкими суцільними

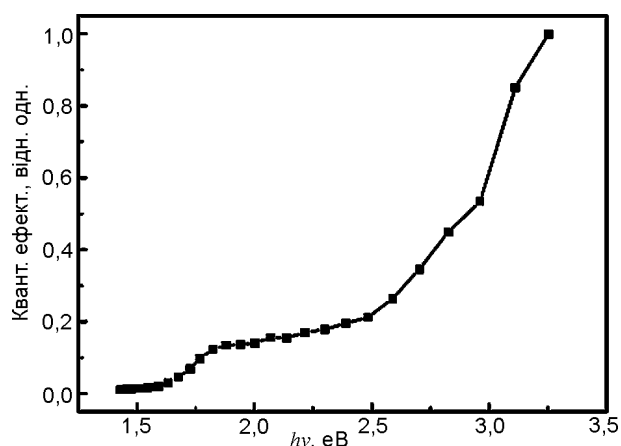


Рис. 4. Спектральна залежність поверхневої фото-ерс композитної наноструктури  $\text{GaSe}\langle\text{KNO}_3\rangle$  при  $T = 293 \text{ К}$ .

шарами іншого напівпровідника, через які здійснюється тунелювання електронів між КТ [22]. В цих структурах електрони і дірки, які генеровані при поглинанні світла в напівпровіднику, розділяються внутрішніми електричними полями бар'єрів. В залежності від товщини тунельних бар'єрів і величини наномасштабних деформацій, які мають місце при деформаційній взаємодії між КТ і суцільними шарами, оптичні переходи між квантово-розмірними рівнями КТ можуть спостерігатися при кімнатній температурі в довгохвильовій області спектрів поверхневої фото-ерс [22]. Композитна наноструктура  $\text{GaSe}\langle\text{KNO}_3\rangle$  подібна до напівпровідникових фотодетекторів з вертикально зв'язаними КТ завдяки впорядкованому розташуванню нанорозмірних включень вздовж вісі  $C$  гексагонального кристалу  $\text{GaSe}$ . Однак в досліджуваній структурі  $\text{GaSe}\langle\text{KNO}_3\rangle$ , на відміну від таких фотодетекторів, вертикальне перенесення носіїв заряду не здійснюється через нанорозмірні сегнетоелектричні 3D включення. Носії заряду в цій структурі переносяться через викривлені ділянки, шаруватого напівпровідникового кристалу, які розташовані між сегнетоелектричними включеннями.

Базисна і пірамідальна пластична плинність дислокацій в шаруватих кристалах  $A_{III}B_{VI}$  сильно впливають на оптичні і фотоелектричні властивості цих кристалів і структур, створених на їх основі. При пірамідальній плинності дислокацій лінії в спектрах фотолюмінесценції деформованих кристалів  $\text{GaSe}$ , які пов'язані з випромінювальним розпадом

екситонів, проявляються в довгохвильовій області оптичного спектру [23]. В спектрах фоточутливості різних бар'єрних наноструктур на основі шаруватих кристалів  $\text{InSe}$  і  $\text{GaSe}$ , які були сформовані шляхом самоорганізації при деформаційних процесах "пірамідального" типу [23], також спостерігався зсув максимуму фоточутливості в довгохвильову область спектру [6, 24]. В таких структурах напруженість електричного поля на малих за площею ділянках границі розділу між різними матеріалами, де формуються бар'єрні наноструктури, може досягати високих значень при прикладанні до структури невисокої напруги (близько декількох В). Відомо, що електричне поле, яке прикладене перпендикулярно до шарів гетероструктури, змінює форму КЯ з прямокутника на трапецію, впливає на енергію резонансних рівнів в зоні провідності і в валентній зоні напівпровідника, а також ефективну ширину забороненої зони напівпровідника [12]. При цьому змінюється положення екситонної лінії в оптичних і фотоелектричних спектрах, а самі екситонні спектри можуть спостерігатись не тільки при низьких, але й при кімнатній температурі [12], як це спостерігалось в спектрах фотопровідності наноструктур  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-InSe}$  [24]. Аналіз спектрального розподілу фото-ерс композитних структур (рис. 4) показує, що зміщення локального максимуму в спектрі в область менших енергій фотонів ( $h\nu \sim 1,8 \text{ eV}$ ), пов'язане з протіканням струму через деформовані нанорозмірні ділянки  $\text{GaSe}$ , які знаходяться в сильному електричному полі. Фото-ерс, яка спостерігається на рис. 4 в довгохвильовій області спектру при енергіях фотонів  $h\nu < 1,8 \text{ eV}$ , може бути пов'язана з оптичними переходами між різними квантово-розмірними рівнями КЯ [22]. Для фотодетекторів з КЯ можливість оптичних переходів між різними квантово-розмірними рівнями КЯ, або між локальними рівнями і континуумом станів над КЯ забезпечується при нормальному падінні світла для структур, які виготовлені на основі анізотропного напівпровідникового матеріалу [12]. Ця умова виконується для досліджуваних нанокompозитних структур  $\text{GaSe}\langle\text{KNO}_3\rangle$ . Спектри поверхневої фото-ерс в вертикальних багатшарових наноструктурах з КЯ обумовлені оптичним поглинанням у напівпровіднико-

вих КЯ, часом життя носіїв в делокалізованому стані (вивільненням носіїв з КЯ) і їх розділенням електричним полем [12,22]. В досліджуваних структурах при контакті нанорозмірних сегнетоелектричних включень з напівпровідниковою матрицею має місце внутрішній ефект поля, який призводить до формування шару поверхневого заряду біля поверхні напівпровідника і до викривлення його енергетичних зон [25]. Нерівноважні носії заряду, які генеруються при поглинанні оптичного випромінювання в напівпровіднику, екранують спонтанну поляризацію в нанорозмірних включеннях. При цьому змінюється шар поверхневого заряду на границях розділу між напівпровідниковою матрицею і нанорозмірними сегнетоелектричними включеннями. Знак заряду екрануючих носіїв визначається напрямком поляризації в області, де відбувається екранування [25]. Цей поверхневий заряд робить спонтанну поляризацію у включеннях більш однорідною. Він ефективно зменшує поле деполіризації і відповідно зменшує вільну енергію всієї системи [25]. Перенесення носіїв в вертикальних фотодетекторах з КТ (КЯ) в сильних електричних полях здійснюється за тунельним механізмом [22]. Електрична поляризація впливає на енергетичний спектр КЯ, хвильові функції носіїв заряду в КЯ і на форму тунельних бар'єрів, через які переносяться носії в напівпровідникових структурах з багаточисельними КЯ [12, 18]. Рівні розмірного квантування в структурах з КЯ ведуть себе як глибокі центри захоплення в напівпровіднику [12] і проявляються в низькочастотній області імпедансних спектрів цих структур. Оптичне опромінення структур впливає на акумуляцію зарядів і електричну поляризацію в КЯ, а також на процеси тунелювання носіїв між сусідніми КЯ. Це проявляється в зсуві різких границь в низькочастотній області імпедансного спектру композитних наноструктур при різних значеннях напруги постійного зміщення (рис. 2). Акумуляція нерівноважних носіїв на границях між напівпровідниковою шаруватою матрицею і діелектричними включеннями призводить до збільшення низькочастотної електричної ємності композитних структур при їх освітленні (рис. 3, крива 2). Систему, яка складається з

шару поверхневого заряду електронів (або дірок) і поверхні сегнетоелектричного включення з іонною провідністю, можна розглядати як наноконденсатор з подвійним електричним шаром [20]. З великою кількістю таких наноконденсаторів може бути пов'язане збільшення електричної ємності композитної наноструктури  $\text{GaSe}\langle\text{KNO}_3\rangle$  при освітленні, яке спостерігається в області низьких електричних частот ( $f < 200\text{Гц}$ ) (рис. 3, крива 2).

## ВИСНОВКИ

Електричні властивості шаруватих напівпровідникових кристалів  $A_{III}B_{VI}$ , як і іншого шаруватого кристалу – графіту, сильно залежать від деформацій, які виникають при деформуванні цих кристалів на нанорозмірному масштабі рівні. Наномасштабні деформації впливають на перенесення носіїв заряду в перпендикулярному до площини шарів напрямку, що знаходить своє відображення в низькочастотній області імпедансних спектрів цих кристалів. Особливості, які при цьому спостерігаються в спектрах кристалів  $\text{InSe}$  і  $\text{GaSe}$ , залежать від характеру протікання деформаційних процесів. При деформаційних процесах “базисного” типу, які пов'язані з виникненням і взаємодією точкових дефектів в атомних площинах халькогену, спостерігається монотонна нелінійна залежність уявної частини модуля імпедансу кристалів від частоти. При наномасштабних деформаціях “пірамідального” типу, які поширюються в глибину шаруватого кристалу на відстань до декількох параметрів кристалічної ґратки  $c$  від ван-дер-ваальсівської поверхні і супроводжуються зміщенням окремих шарів кристалу один щодо другого, на частотних характеристиках повного комплексного модуля імпедансу спостерігаються різкі зміни. Вони мають місце при певних значеннях прикладеної до деформованих кристалів постійної напруги. В імпедансних спектрах деформованих на наномасштабному рівні шаруватих кристалів це проявляється в вигляді різкої границі, яка спостерігається в вузькому діапазоні частот і розділяє на частотних характеристиках області з різними значеннями модуля повного комплексного імпедансу. Активна провідність шаруватих кристалів в цих областях може відрізнятися в  $10^6$  разів.

Перенесення носіїв електричних зарядів вздовж вісі  $C$  в наноструктурах з 3D нанорозмірними дефектами (або з 3D включеннями різних матеріалів), які були створені шляхом самоорганізації дефектів при плинності дислокацій вздовж пірамідальних кристалографічних площин шаруватих кристалів GaSe (InSe), характерне для вертикального транспорту в наноструктурах з багатьма КЯ. В даній роботі досліджені імпедансні спектри композитних наноструктур GaSe<KNO<sub>3</sub>>. Різкі зміни модуля імпедансу, які виникають на цих характеристиках при прикладанні до композитної наноструктури невисокої (до 10 В) постійної напруги, пов'язані з тунелюванням електронів між розташованими вздовж вісі  $C$  шаруваті матриці багаточисельними КЯ. Квантово-розмірні ефекти в цих структурах проявляються при вертикальному перенесенні носіїв заряду через нанорозмірні деформовані (викривлені) ділянки шарів кристалу, які знаходяться між сегнетоелектричними включеннями. Транспорт носіїв заряду в композитній наноструктурі здійснюється при існуванні градієнту деформацій, який створюється в шаруватому кристалі вздовж його вісі симетрії  $C$  і призводить до проявлення флексоелектричного ефекту в матриці GaSe. Деформації в шаруватому кристалі виникають в результаті деформаційної взаємодії, яка має місце між включеннями і матрицею GaSe при прикладанні до композитної наноструктури постійної напруги. Вони пов'язані з проявленням оберненого п'єзоефекту в пірамідальних сегнетоелектричних включеннях.

Вивчено вплив оптичного опромінення на процеси акумуляції і вертикального перенесення носіїв заряду в композитних наноструктурах GaSe<KNO<sub>3</sub>>. При опроміненні наноструктур світлом на частотних характеристиках повного комплексного імпедансу спостерігається частотний зсув різкої границі, яка пов'язана з тунелюванням носіїв заряду між сусідніми КЯ. При цьому також виявлено значне збільшення низькочастотної електричної ємності композитних наноструктур. Ці ефекти пов'язуються з акумуляцією в КЯ нерівноважних носіїв електричного заряду, які генеруються при поглинанні світла в напівпровідниковій матриці GaSe і екранують спонтанну

поляризацію в сегнетоелектричних включеннях. Перерозподіл електричного заряду, який при цьому має місце на границях розділу між включеннями і напівпровідниковою матрицею, впливає на процеси тунелювання і акумуляції носіїв електричного заряду в композитних наноструктурах GaSe<KNO<sub>3</sub>> з багаточисельними КЯ, форма і енергетичний спектр яких залежать від поляризації і величини електричного поля в області локалізації сегнетоелектричних включень.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Kalinin S.V., Morozovska A.N., Chen L.Q., and Rodriguez B.J. Local polarization dynamics in ferroelectric materials//Rep. Prog. Phys. – 2010. – Vol. 73. – P. 056502.
2. Rodriguez B.J., Jesse S., Alexe M., Kalinin S.V. Spatially Resolved Mapping of Polarization Switching Behavior in Nanoscale Ferroelectrics //Adv. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 109-114.
3. Фридкин В.М., Гайнутдинов Р., Дюшарм С. Сегнетоэлектрические нанокристаллы и их переключение//УФН. – 2010. – Т. 180. – С. 209-217.
4. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Morozovska A.N. //Ukr. J. Phys. Reviews. – 2009. – Vol. 5. – P. 34-60.
5. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В., Коноплянко Д.Ю. Транспорт носителей заряда в композитных наноструктурах на основе слоистого полупроводника  $p$ -GaSe и сегнетоэлектрика KNO<sub>3</sub>//ФТП. – 2011. – Т. 45. – С. 348-359.
6. Drapak S.I., Bakhtinov A.P., Gavrylyuk S.V., Kovalyuk Z.D., Lytvyn O.S. The formation of organic (propolis films)/inorganic (layered crystals) interfaces for optoelectronic applications//Superlattices and Microstructures. – 2008. – Vol. 44. – P. 563-570.
7. Дмитриев А.И., Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Ковалюк З.Д., Бахтинов А.П. Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла InSe //ФТТ. – 2011. – Т. 53. – С. 579-589.
8. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слинко Е.И., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001)// Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33. – С.80-88.
9. 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. Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. L191-195.
10. Scott J.F. Ferroelectric memories//Science. – 1989. – Vol. 246. – P. 1400-1405.
  11. Kalinin S.V. and Meunier V. Electronic flexoelectricity in low-dimensional systems//Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 033403.
  12. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем. – СПб.: Наука, 2001. – 155 с.
  13. Kopp T. and Mannhart J. Calculation of the capacitances of conductors: Perspectives for the optimization of electronic devices//J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – P. 064504.
  14. Chu B., Zhu W., Li N., and Cross L.E. Flexure mode flexoelectric piezoelectric composites//J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – P. 104109.
  15. Турик А.В., Радченко Г.С., Чернобабов А.И., Турик С.А., Супрунов В.В. Диэлектрические спектры неупорядоченных сегнетоактивных систем: поликристаллы и композиты//ФТТ. – 2006. – Т.48. – С.1088-1090.
  16. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Glinchuk M.D., Zaulychny V.Y., Skorokhod V.V., Blinc R. Surface-induced piezomagnetic, piezoelectric, and linear magnetoelectric effects in nanosystems//Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 085408.
  17. Eliseev E.A., Glinchuk M.D., Khist V., Skorokhod V.V., Blinc R., and Morozovska A.N. Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics//E-print arXiv. – 2011. – P. 1103.5206.
  18. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Нетьяга В.В., Кудринский З.Р., Литвин О.С. Морфология поверхности и электрические свойства гибридных структур, сформированных на основе слоистого полупроводника с наноразмерными сегнетоэлектрическими включениями Au/Ni/ $\langle C \rangle$ /n-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-GaSe<KNO<sub>3</sub>>//ФТП. – 2012. – Т. 46. – С. 356-368.
  19. Ershov M., Liu H.C., Li L., Buchanan M., Wasilewski Z.R., and Ryzhii V. Unusual capacitance behavior of quantum well infrared photodetectors //Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 70. – P. 1828.
  20. Skinner B. and Shklovskii B.I. Anomalously large capacitance of a plane capacitor with a two-dimensional electron gas//Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 155111.
  21. Fan Y., Bauer M., Kador L., Allakhverdiev K.R., and Salaev E.Yu. Photoluminescence frequency up-conversion in GaSe single crystals as studied by confocal microscopy//J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 1081.
  22. Chan C.H., Chen H.S., Kao C.W., Hsu H.P., Huang Y.S., and Wang J.S. Surface photovoltage spectroscopy and photoluminescence study of vertically coupled self-assembled InAs/GaAs quantum dot structures//J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 064301.
  23. Беленький Г.Л., Гончаров В.А., Негрий В.Д., Осипьян Ю.А., Сулейманов Р.А. Спектры излучательной рекомбинации пластически деформированного селенида галлия//ФТТ. – 1984. – Т. 26. – С.3144-3149.
  24. Бахтинов А.П., Ковалюк З.Д., Сидор О.Н., Катеринчук В.Н., Литвин О.С. Формирование нанобразований на поверхности слоистого полупроводника InSe в процессе термического окисления//ФТТ. – 2007. – Т. 49. – С. 1497-1503.
  25. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Svechnikov S.V., Krutov A.D., Shur V.Y., Borisevich A.Y., Maksymovych P., and Kalinin S.V. Finite size and intrinsic field effect on the polar-active properties of ferroelectric-semiconductor heterostructures //Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 205308.

#### LITERATURA

1. Kalinin S.V., Morozovska A.N., Chen L.Q. and Rodriguez B.J. Local polarization dynamics in ferroelectric materials//Rep. Prog. Phys. – 2010. – Vol. 73. – P. 056502.
2. Rodriguez B.J., Jesse S., Alexe M., Kalinin S.V. Spatially Resolved Mapping of Polarization Switching Behavior in Nanoscale Ferroelectrics //Adv. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 109-114.
3. Fridkin V.M., Gajnutdinov R.V., Dyusharm S. Segnetoelektricheskie nanokristally i ih pereklyuchenie//UFN. – 2010. – Т. 180. – С. 209-217.
4. Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Morozovska A.N. //Ukr. J. Phys. Reviews. – 2009. – Vol. 5. – P. 34-60.
5. Bahtinov A.P., Vodopyanov V.N., Kovalyuk Z.D., Netyaga V.V., Konoplyanko D.Yu. Transport nositelej zaryada v kompozitnyh nanostrukturah na osnove sloistogo poluprovodnika  $p$ -GaSe i segnetoelektrika KNO<sub>3</sub>//FTP. – 2011. – Т. 45. – С. 348-359.
6. Drapak S.I., Bakhtinov A.P., Gavrylyuk S.V., Kovalyuk Z.D., Lytvyn O.S. The formation of organic (propolis films)/inorganic (layered crystals) interfaces for optoelectronic applications//Superlattices and Microstructures. – 2008. – Vol. 44. - P. 563-570.
7. Dmitriev A.I., Vishnyak V.V., Lashkarev G.V., Karbovskij V.L., Kovalyuk Z.D., Bahtinov A.P.

- Issledovanie morfologii van-der-vaalsovoj poverhnosti monokristalla InSe//FTT. – 2011. – T. 53. – S. 579-589.
8. Bahtinov A.P., Vodopyanov V.N., Slin'ko E.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Samoorganizaciya nanostruktur telluridov svinca i olova na Van-der-Vaalsovoj poverhnosti selenida galliya (0001)// Pisma v ZhTF. – 2007. – T. 33. – S.80-88.
  9. 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. Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. L191-195.
  10. Scott J.F. Ferroelectric memories//Science. – 1989. – Vol. 246. – P. 1400-1405.
  11. Kalinin S.V. and Meunier V. Electronic flexoelectricity in low-dimensional systems//Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 77. – P. 033403.
  12. Shik A.Ya., Bakueva L.G., Musihin S.F., Rykov S.A. Fizika nizkorazmernih sistem. – SPb.: Nauka, 2001. – 155 s.
  13. Kopp T., Mannhart J. Calculation of the capacitances of conductors: Perspectives for the optimization of electronic devices//J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – P. 064504.
  14. Chu B., Zhu W., Li N., and Cross L.E. Flexure mode flexoelectric piezoelectric composites//J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – P. 104109.
  15. Turik A.V., Radchenko G.S., Chernobabov A.I., Turik S.A., Suprunov V.V. Dielektricheskie spektry neuporyadochennyh segnetoaktivnyh sistem: polikristally i kompozity//FTT. – 2006. – T.48. – S. 1088-1090.
  16. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Glinchuk M.D., Zaulychny B.Y., Skorokhod V.V. and Blinc R. Surface-induced piezomagnetic, piezoelectric, and linear magnetoelectric effects in nanosystems//Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 085408.
  17. Eliseev E.A., Glinchuk M.D., Khist V., Skorokhod V.V., Blinc R., and Morozovska A.N. Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics //E-print arXiv. – 2011. – P. 1103.5206.
  18. Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Netyaga V.V., Kudrinskij Z.R., Litvin O.S. Morfologiya poverhnosti i elektricheskie svoystva gibridnyh struktur, sformirovannyh na osnove sloistogo poluprovodnika s nanorazmernymi segnetoelektricheskimi vkluchenyami Au/Ni/<C>/n-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-GaSe <KNO<sub>3</sub>>//FTP. – 2012. – T. 46. – S. 356-368.
  19. Ershov M., Liu H.C., Li L., Buchanan M., Wasilewski Z.R., and Ryzhii V. Unusual capacitance behavior of quantum well infrared photodetectors //Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 70. – P. 1828.
  20. Skinner B., Shklovskii B.I. Anomalously large capacitance of a plane capacitor with a two-dimensional electron gas//Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 155111.
  21. Fan Y., Bauer M., Kador L., Allakhverdiev K.R., and Salaev E.Yu. Photoluminescence frequency up-conversion in GaSe single crystals as studied by confocal microscopy//J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91. – P. 1081.
  22. Chan C.H., Chen H.S., Kao C.W., Hsu H.P., Huang Y.S., Wang J.S. Surface photovoltage spectroscopy and photoluminescence study of vertically coupled self-assembled InAs/GaAs quantum dot structures//J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 100. – P. 064301.
  23. Belenkij G.L., Goncharov V.A., Negrij V.D., Osipyanyu Yu.A., Sulejmanov R.A. Spektry izluchatelnoj rekombinacii plasticheski deformirovannogo selenida galliya//FTTT. – 1984. – T. 26. – S. 3144-3149.
  24. Bahtinov A.P., Kovalyuk Z.D., Sidor O.N., Katerinchuk V.N., Litvin O.S. Formirovanie nanoobrazovaniy na poverhnosti sloistogo poluprovodnika InSe v processe termicheskogo okisleniya//FTTT. – 2007. – T. 49. – S. 1497-1503.
  25. Morozovska A.N., Eliseev E.A., Svechnikov S., Krutov A.D., Shur V.Y., Borisevich A.Y., Maksymovych P., and Kalinin S.V. Finite size and intrinsic field effect on the polar-active properties of ferroelectric-semiconductor heterostructures //Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 205308.