

Транспорт носителей заряда в композитных наноструктурах на основе слоистого полупроводника p -GaSe и сегнетоэлектрика KNO_3

© А.П. Бахтинов[¶], В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, Д.Ю. Коноплянко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины,
Черновицкое отделение,
58001 Черновцы, Украина

(Получена 5 августа 2010 г. Принята к печати 25 августа 2010 г.)

Исследованы вольт-амперные характеристики и частотные зависимости импеданса композитных наноструктур, созданных на основе слоистого анизотропного полупроводника GaSe и сегнетоэлектрика KNO_3 . Многослойные наноструктуры формировались путем внедрения наноразмерных пирамидальных сегнетоэлектрических включений в слоистую матрицу GaSe. Обнаружены явления гистерезиса на вольт-амперных характеристиках и резкие изменения проводимости и емкости на частотных характеристиках импеданса структур. Они связаны с коллективным эффектом переключения электрической поляризации в наноразмерных 3D сегнетоэлектрических включениях в слоистой матрице, с особенностями ее локального деформирования и с политипными фазовыми переходами в этой матрице. Рентгеновские, АСМ исследования и исследования импеданса в слабом ($B < 400$ мТ) магнитном поле показывают, что электрические характеристики наноструктур связаны с проявлением эффекта Максвелла–Вагнера в наноструктурах, с формированием квантовых ям в GaSe при деформировании кристаллов в области локализации наноразмерных включений, с туннелированием носителей заряда в структурах.

1. Введение

Наноструктуры на основе сегнетоэлектрических материалов представляют интерес для использования в информационных технологиях в системах памяти высокой плотности (FeRAMs), где используется явление переключения поляризации внешним электрическим полем [1], а также в сенсорах, конденсаторах и накопителях электрической энергии [2,3]. Размеры и форма сегнетоэлектрических (СЭ) наночастиц, поле деполяризации, поверхностные эффекты и механические напряжения, возникающие в результате деформационного взаимодействия между наночастицами и матрицей, существенно влияют на фазовые состояния наночастиц и их физические свойства [4]. Слоистые полупроводники (ПП) обладают анизотропными свойствами и характеризуются молекулярным типом связи между слоями. Междуслойное пространство (ван-дер-ваальсовы щели) можно заполнить инородными атомами, ионами и молекулами, количество которых может быть сравнимо или превышать количество молекул вещества матрицы. Если способ введения инородного вещества (из паровой фазы, электролита, жидкости или из расплава) в область кристалла, где действуют молекулярные силы, позволяет осуществить этот процесс без протекания химического и деформационного взаимодействия между вводимым веществом и матрицей, то таким способом (интеркаляцией) можно сформировать многослойную наноструктуру. В этой структуре двумерные (2D) слои матрицы слоистого кристалла (СК) будут расположены между слоями нанометровой толщины интеркалянта. Электронные свойства таких интеркалированных кри-

сталлов (например, „графит–бром“ [5]) хорошо описываются моделью, в рамках которой они рассматриваются как набор независимых 2D объектов, расположенных вдоль кристаллографической оси симметрии C кристалла. При химическом и деформационном взаимодействии, которое может иметь место между вводимым в матрицу веществом и матрицей СК, на ван-дер-ваальсовых (ВдВ) поверхностях слоев формируются заполненные инородным материалом и разделенные между собой наноразмерные полости. Они охватывают несколько слоев СК и распространяются в глубину кристалла на расстояние около нескольких нанометров от ВдВ поверхности [6–8]. Такую композитную наноструктуру можно рассматривать как объемный СК (естественную сверхрешетку [9]), в который встроены трехмерные (3D) нанообразования (НО). В последние годы интенсивно исследовались СЭ свойства наночастиц NaNO_2 [10] и смешанных СЭ NaNO_2 – KNO_3 в условиях ограниченной геометрии в нанопористых силикатных молекулярных решетках MCM-41 [11] и диэлектрические свойства этих композитных структур [11,12]. Композитные наноструктуры, состоящие из наноразмерных слоев полупроводникового материала и СЭ включений, практически не изучены. В работах [13–15] исследовались электропроводность, диэлектрическая проницаемость и спектральное распределение фотопроводимости СК InSe и GaSe, интеркалированных нитритом натрия и калия. Температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости, а также спектры фотопроводимости этих кристаллов не удалось объяснить в рамках модели многослойной структуры, состоящей из чередующихся полупроводниковых слоев кристалла („хозяина“) и слоев с СЭ свойствами („гостевого“ вещества).

[¶] E-mail: chimsp@ukrpost.ua

При приложении электрического поля к композитной наноструктуре, которая содержит СЭ включения, в них происходит поляризация электрического поля. При этом в результате проявления обратного пьезоэффекта изменяются размеры этих включений, что может приводить к деформированию матрицы СК. Деформационное взаимодействие между включениями и матрицей зависит от упругих постоянных этих материалов, особенностей протекания деформационных процессов в анизотропном слоистом кристалле и в сегнетоэлектрике и от величины приложенного к структуре электрического напряжения. Это взаимодействие может изменяться также в результате проявления магнитоэлектрического эффекта в СЭ включениях при размещении структуры в слабом внешнем постоянном магнитном поле [16]. Деформирование СЭ включений влияет на их свойства [4] и изменяет морфологию СЭ наноструктур, от которой зависят процессы переключения электрической поляризации [17]. Деформации влияют на зонную структуру полупроводников, а в квантово-размерных структурах они определяют энергетический спектр носителей заряда. Они сильно влияют на люминесцентные, электрические, фотоэлектрические свойства полупроводниковых СК [18,19] и наноструктур на их основе [7]. Представляет интерес исследование процессов аккумуляции и переноса носителей заряда в композитных наноструктурах, созданных на основе СК и сегнетоэлектрика, при наличии деформационного взаимодействия между слоистой полупроводниковой матрицей и наноразмерными СЭ включениями. В настоящей работе приводятся результаты исследований электрических свойств композитных наноструктур, сформированных на основе „мягкого“ (в смысле механических свойств) полупроводникового СК GaSe и „жесткого“ СЭ кристалла KNO_3 [11], при различных значениях приложенного к ним напряжения и при помещении этих структур в слабое постоянное магнитное поле.

2. Образцы и методика эксперимента

Для изготовления структур использовались нелегированные кристаллы GaSe (ϵ -политип), которые были выращены методом Бриджмена. Удельное сопротивление этих кристаллов при $T = 300$ К составляло величину $\sim 10^3 - 10^4 \Omega \cdot \text{см}$, концентрация дырок $p \approx 10^{14} \text{см}^{-3}$. Процесс внедрения нитрата калия в междуслоевое пространство этих кристаллов проводился из расплава этого соединения при температуре $335 \pm 0.5^\circ\text{C}$ [20]. Рентгеноструктурный анализ проводился до изготовления структур и после их изготовления с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). В качестве омических контактов к исследуемым структурам при электрических измерениях использовались контакты In-Ga. Площадь исследованных образцов в базисной плоскости (0001) GaSe не превышала $0.2 \times 0.3 \text{ см}^2$, толщина ~ 0.1 см. Темно-

вые вольт-амперные характеристики (ВАХ) и импедансные спектры композитных наноструктур исследовались с использованием частотного анализатора Solartron FRA 1255 в диапазоне частот $10^{-1} - 4 \cdot 10^6$ Гц при температурах 220–420 К. Скорость изменения напряжения при измерениях квазистационарных ВАХ составляла $\sim 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Исследования поперечного ac -импеданса проводились при амплитуде переменного ac -сигнала $\sim 10 \text{ мВ}$ и различных напряжениях постоянного смещения, приложенного к расположенным вдоль оси C кристалла (0001) GaSe контактам In-Ga. Влияние магнитного поля на транспорт носителей заряда исследовалось при комнатной температуре после помещения структур между полюсами постоянного магнита (величина магнитной индукции $B < 500 \text{ мТ}$).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рентгенодифрактограмме слоистых кристаллов GaSe, полученных после вхождения KNO_3 в ВдВ щели (рис. 1), кроме интенсивных дифракционных линий, соответствующих отражениям от плоскостей (002), (004), (006), (008), (0010), (0012), (0014) слоистой матрицы ϵ -GaSe, наблюдаются линии слабой интенсивности на углах $2\theta = (16.65 \text{ и } 39.5^\circ)$. Они соответствуют отражениям от плоскостей (006) и (0014) соответственно для 4H δ -политипной модификации GaSe (параметры кристаллической решетки $a = 3.7551 \text{ \AA}$, $c = 31.9091 \text{ \AA}$). На этой дифрактограмме также присутствуют линии на углах $2\theta = (20.08, 23.50, 29.38, 29.68, 38.62 \text{ и } 41.17^\circ)$, которые соответствуют новой неидентифицированной фазе. Полученный результат свидетельствует о том, что формирование исследуемой структуры происходило в результате протекания химических реакций между KNO_3 и GaSe, а также при наличии деформационного взаимодействия между кристаллическими включениями

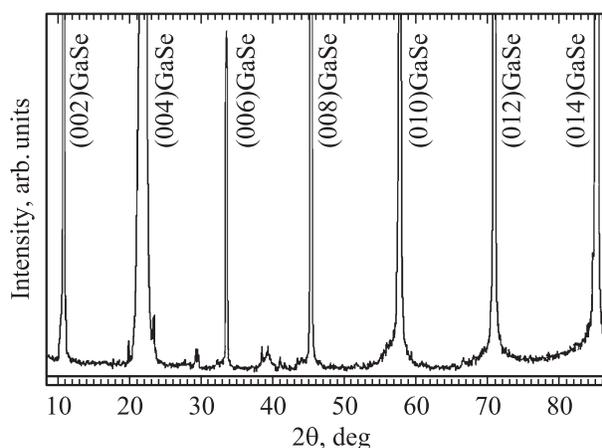


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма композитной структуры, сформированной после вхождения KNO_3 в ван-дер-ваальсовы щели слоистого кристалла GaSe.

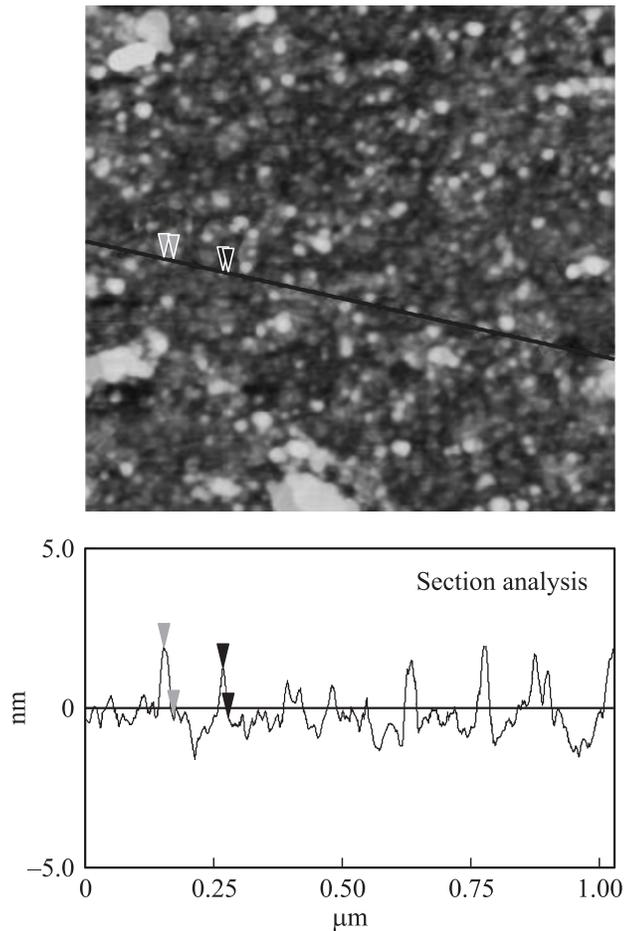


Рис. 2. Двумерное (2D) АСМ-изображение поверхности (0001) слоев GaSe после формирования композитной наноструктуры. На рисунке приведено распределение отклонений этой поверхности по высоте вдоль указанной на 2D изображении линии.

(продуктом химических реакций) и слоистой матрицей. Отметим, что этот процесс, как и процесс внедрения в GaSe сегнетоэлектрика KNO_3 [14,15], сопровождался выделением большого количества тепловой энергии. В результате исследования кинетики процесса внедрения KNO_3 в GaSe установлено, что этот процесс носит „стадийный“ характер [20], характерный для упорядоченного вхождения вводимого вещества в ВдВ щели вдоль оси C слоистого кристалла [21]. Известно, что GaSe состоит из слоев, которые состоят из атомных плоскостей Se–Ga–Ga–Se. В зависимости от количества таких слоев в элементарной ячейке и от их взаимной ориентации СК может существовать в различных (ϵ -, γ -, β и δ -) политипных модификациях [22]. Вследствие высокой анизотропии упругих свойств GaSe ($C_{11}/C_{44} > 10$, $C_{11}/C_{33} > 3$) релаксация напряжений в этом кристалле сопровождается смещением слоев относительно друг друга [23]. Политипные модификации СК описываются различными группами симметрии. Они могут быть образованы за счет изменения ориентации слоев по отно-

шению друг к другу при деформировании СК. Линии, соответствующие δ -политипу GaSe, наблюдались ранее также на рентгенограммах барьерных наноструктур Ni–GaSe [24] и нанопористых кристаллов GaSe [25], формирование которых сопровождалось деформацией кристаллической решетки кристаллов ϵ -GaSe. На изображении поверхности гибридной структуры GaSe(KNO_3) (рис. 2), полученном при помощи атомного силового микроскопа (АСМ) Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments) в режиме Tapping mode, в базисных плоскостях (0001) GaSe, наблюдается большое количество НО. Исследовалась поверхность, которая получалась в результате скалывания образцов вдоль слоев при температуре синтеза структур ($T \approx 335^\circ\text{C}$) после внедрения KNO_3 в межслоевое пространство. Исследования морфологии поверхности проводилось на воздухе после охлаждения образцов до комнатной температуры. Латеральные размеры подавляющего количества НО не превышают ~ 20 нм, а вертикальные размеры (менее 2.5 нм) значительно превышают расстояние между слоями для GaSe (~ 0.38 нм) [22]. Распределение отклонения поверхности по высоте для исследуемых образцов свидетельствует о наличии на ней выпуклостей и впадин (высота ~ 1 –2 нм, латеральные размеры ~ 120 –150 нм), которые содержат НО. Такая форма поверхности (сложный гофр) характерна для слоистых кристаллов с молекулярным (слабым) типом связи между слоями при наличии на поверхности большого количества включений инородного материала или наноразмерных впадин. Гофрирование поверхности происходит в результате релаксации напряжений, возникающих при деформационном взаимодействии между дефектами и слоями кристалла [6–8,24,25].

ВАХ композитных структур — нелинейные (рис. 3). На них наблюдается гистерезис тока. Этот эффект наблюдался на ВАХ „СЭ диодов Шоттки“ [26] и связы-

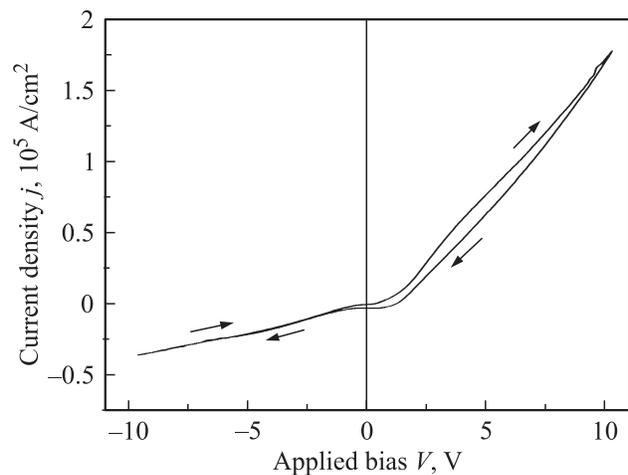


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики композитной наноструктуры при температуре $T = 293$ К. Стрелками показано направление изменения напряжения смещения структуры.

вался с переключением электрической поляризации в сегнетоэлектрике. Исследование механизмов протекания тока в этих структурах проводилось на основе анализа импедансных спектров $Z'' = f(Z')$, где Z' и Z'' — соответственно действительная и мнимая части полного комплексного импеданса структуры $Z^* = Z' - jZ''$. Для этой цели использовались также частотные зависимости модуля импеданса $|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$ и фазового угла $\theta = f(\log f)$ (где $\theta = \text{Arctg}(Z''/Z')$, f — частота). При проведении анализа релаксационных процессов, которые протекают в структурах в условиях высокой электропроводности, использовались частотные зависимости фазового угла [27]. Из сравнения диаграмм Найквиста для композитной структуры и чистого кристалла (в который не вводился СЭ) видно, что введение KNO_3 в GaSe приводит к уменьшению активной проводимости СК (рис. 4, *a*, кривые 1 и 2). На частотной зависимости фазового угла для композитной структуры наблюдается релаксационный процесс (указан стрелками на вставке на рис. 4, *b*, кривая 1), который не наблюдается на диаграммах Боде для чистого СК (рис. 4, *b*, кривая 2). Он отображается кривой, которая имеет асимметричную форму и включает в себя прямолинейный участок в диапазоне частот от $f_1 = 2.52 \cdot 10^4$ Гц до $f_2 = 3.16 \cdot 10^4$ Гц. Отметим, что релаксационные процессы в барьерных структурах на основе СК [24], процессы, связанные с максвелл–вагнеровской (междуслойной) поляризацией [27], и с участием примесных уровней [28] отображаются на диаграммах Боде в виде симметричных кривых с широкими максимумами. Релаксационный процесс, который наблюдается для чистого СК и композитной структуры в более высокочастотной области спектра ($f > 10^5$ Гц) (рис. 4, *b*), может быть связан с релаксацией носителей заряда в GaSe вблизи контактов [28]. Диаграмма Найквиста для композитной структуры в низкочастотной области спектра ($f < 10^5$ Гц) (рис. 4, *a*, кривая 1) отражает протекание двух процессов, которым соответствует разная форма импедансных диаграмм. Релаксационный процесс, который имеет асимметричную форму (рис. 4, *b*, кривая 1), наблюдается в исследованном интервале температур 220–420 К как при приложении к структуре постоянного напряжения смещения V_{dc} , так и при $V_{dc} = 0$. Он практически не смещается вдоль оси частот при изменении температуры. Величина фазового угла в этой области частот зависит от амплитуды переменного напряжения измерительного сигнала V_{ac} . Это процесс может быть связан с релаксацией доменных стенок в наноразмерных СЭ НО, расположенных в матрице GaSe . Время зарождения доменов для СЭ материалов $\sim 10^{-6} - 10^{-9}$ с [1], а скорости движения доменных стенок, с которыми связано переключение поляризации в СЭ конденсаторах, достаточно высоки [2]. Известно, что объемные кристаллы KNO_3 могут существовать в трех фазах (α, β, γ). При комнатной температуре является стабильной α -фаза, которая характеризуется ромбической симметрией. При нагревании кристаллов вблизи $T \approx 130^\circ\text{C}$ происходит

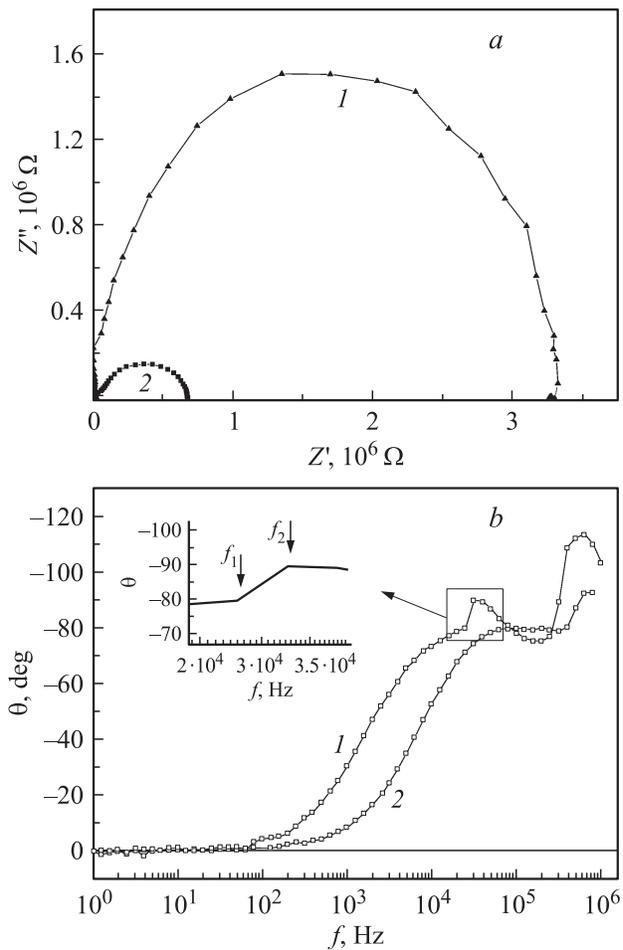


Рис. 4. Импедансные спектры композитной наноструктуры (1) и монокристалла p -GaSe (2), измеренные при температуре $T = 293$ К при нулевом смещении ($V = 0$). *a* — диаграммы Найквиста $Z'' = f(Z')$; *b* — частотные зависимости фазового угла θ . На вставке при увеличении показан асимметричный по форме релаксационный процесс, связанный с деформационным взаимодействием между слоистой матрицей и сегнетоэлектрическими наноразмерными образованиями (НО), возникающими при приложении к структуре переменного напряжения измерительного сигнала V_{ac} .

переход α -фазы в β -фазу, которая обладает ромбоэдрической симметрией. При охлаждении кристаллов переход из β -фазы в γ -фазу происходит вблизи $T \approx 124^\circ\text{C}$, а переход в α -фазу происходит вблизи $T \approx 110^\circ\text{C}$. Объемные кристаллы обладают СЭ и полупроводниковыми свойствами в γ -фазе [29]. Размерные и поверхностные эффекты существенно влияют на электрические свойства наноразмерных систем [4,10–12]. Анизотропные механические напряжения, возникающие при деформационном взаимодействии между НО и матрицей, могут приводить к возникновению СЭ состояния в материалах в условиях ограниченной геометрии (например, в KTAO_3 [4]). Наличие градиента упругих напряжений или деформаций на границе раздела между НО и матрицей приводит к проявлению прямого флексоэлек-

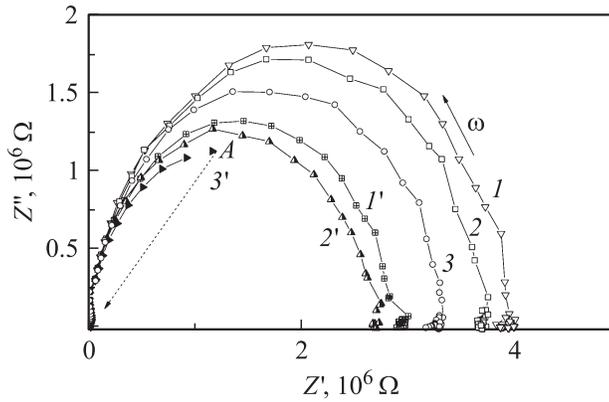


Рис. 5. Импедансные спектры композитной наноструктуры, измеренные при нулевом смещении $V_{dc} = 0$ (1,2,3) и при смещении $V_{dc} = 7$ В (1',2',3') при температурах T , К: 1,1' — 240, 2,2' — 245, 3,3' — 251. Полярность приложенного к структуре напряжения смещения соответствует положительному смещению при измерении ВАХ (рис. 3).

трического эффекта [4]. Он состоит в возникновении поляризации (электрического поля) в НО и может наблюдаться при формировании в объеме анизотропной слоистой матрицы GaSe наноразмерных включений, которые имеют пирамидальную форму. Известно, что процессы переключения поляризации в конденсаторных СЭ структурах в однородном электрическом поле начинаются в отдельных локальных центрах (центрах зарождения поляризации) и затем распространяются на макроскопические области (\sim десятков мкм) [2]. При изменении направления электрического поля возможно как „сжатие“ объема уже сформированных доменов, так и зарождение СЭ доменов с противоположной полярностью [2]. Экспериментально показано, что движущиеся доменные стенки взаимодействуют с зародышами СЭ доменов в объеме наноразмерного материала [30]. Подвижные доменные стенки в СЭ включениях влияют на свойства окружающей их матрицы СК посредством дальнедействующих полей (электростатического и поля упругих напряжений) [30]. Поэтому их динамика при приложении к структуре переменного напряжения V_{ac} может проявляться на частотных характеристиках импеданса композитных структур (рис. 4, *b*, кривая 1).

Релаксационный процесс, который имеет симметричную форму и наблюдается в низкочастотной области на диаграммах Найквиста (рис. 4, *a*) в виде большой полуокружности, связан с протеканием носителей заряда в слоистой матрице GaSe. Он характеризуется временем релаксации $\tau = R \cdot C$ и моделируется параллельным ($R \parallel C$) контуром, где емкость C — емкость матрицы, сопротивление R — сопротивление матрицы. При увеличении температуры (рис. 5) центры полуокружностей смещаются вдоль оси Z' в область высоких частот, а их диаметры уменьшаются, что связано с увеличением активной проводимости полупроводниковой матрицы GaSe [24]. Температурная зависимость этой проводимо-

сти для композитной структуры, измеренная при $V = 0$, имеет активационный характер. Величина энергии активации $E_{1a} = 0.12$ эВ определялась из температурной зависимости удельного сопротивления $\rho \propto \exp(E_a/kT)$ композитной наноструктуры при нулевом смещении. Эта величина отличается от значения $E_a = 0.31$ эВ для чистых монокристаллов GaSe [24]. Неожиданным является уменьшение диаметров полуокружностей (увеличение активной проводимости матрицы GaSe), которое наблюдается при приложении к композитной наноструктуре постоянного напряжения смещения $V_{dc} > 6$ В (рис. 5, кривые 1', 2', 3'). Этот эффект проявляется в исследуемом интервале температур для композитных структур и не наблюдается для чистых СК. При $T = 251$ К и $V_{dc} = 7$ В происходит сильная трансформация импедансного спектра в узком диапазоне частот ω (в окрестности точки А на диаграмме Найквиста), которая показана стрелкой на рис. 5 (кривая 3). При понижении температуры ($T = 245$ К) такие изменения в импедансном спектре наблюдаются при более высоком значении приложенного напряжения $V_{dc} \approx 8$ В. Этот эффект отчетливо проявляется на частотных зависимостях модуля импеданса композитной наноструктуры, измеренных при разных V_{dc} при $T = 300$ К (рис. 6, *a*). При значениях напряжения смещения $V_{dc} = 6-9$ В в низкочастотной области импедансного спектра наблюдаются сильные изменения действительной (рис. 6, *b*) и мнимой (рис. 6, *c*) частей полного комплексного импеданса. В низкочастотной области этого спектра, где значения $|Z|$ резко уменьшаются, возрастают емкость и активная проводимость структур. Диапазон частот, в котором происходят резкие изменения импеданса, смещается при увеличении напряжения смещения от $V_{dc} = 6$ В до $V_{dc} = 7$ В в высокочастотную область импедансного спектра. При изменении напряжения смещения в интервале $V_{dc} \approx 7-9$ В границы этого диапазона ($f_1 \approx 1580$ Гц и $f_2 \approx 1360$ Гц, показаны на рис. 6, *a* стрелками) остаются неизменными. При дальнейшем увеличении напряжения ($V_{dc} > 9$ В) резкие изменения на частотных зависимостях импеданса в области низких частот не наблюдаются. Импедансные спектры, измеренные при $V_{dc} = 10$ В и при $V_{dc} < 6$ В, практически совпадают (рис. 6). При изменении напряжения смещения в обратном направлении ($V_{dc} < 10$ В) низкочастотные емкость и активная проводимость структуры достигают своих максимальных значений при $V_{dc} \approx 6-8$ В. Зависимость емкости композитной наноструктуры от величины напряжения постоянного смещения V_{dc} , измеренная при $T = 300$ К на частоте $f = 500$ Гц, приведена на рис. 6, *d*. На рис. 6, *c* видно, что измеренная при $V_{dc} = 7-9$ В емкость композитной структуры монотонно увеличивается в низкочастотной области спектра (10 Гц $< f < 3160$ Гц) с уменьшением частоты (значения Z'' уменьшаются). Такое поведение емкости характерно для эффекта Максвелла–Вагнера (М–В), который имеет место для гетерогенных сегнетоактивных структур [31]. Он проявляется для тонкопленочных BiFeO_3 и Si МОП конденсаторов [32,33], композитных нанострук-

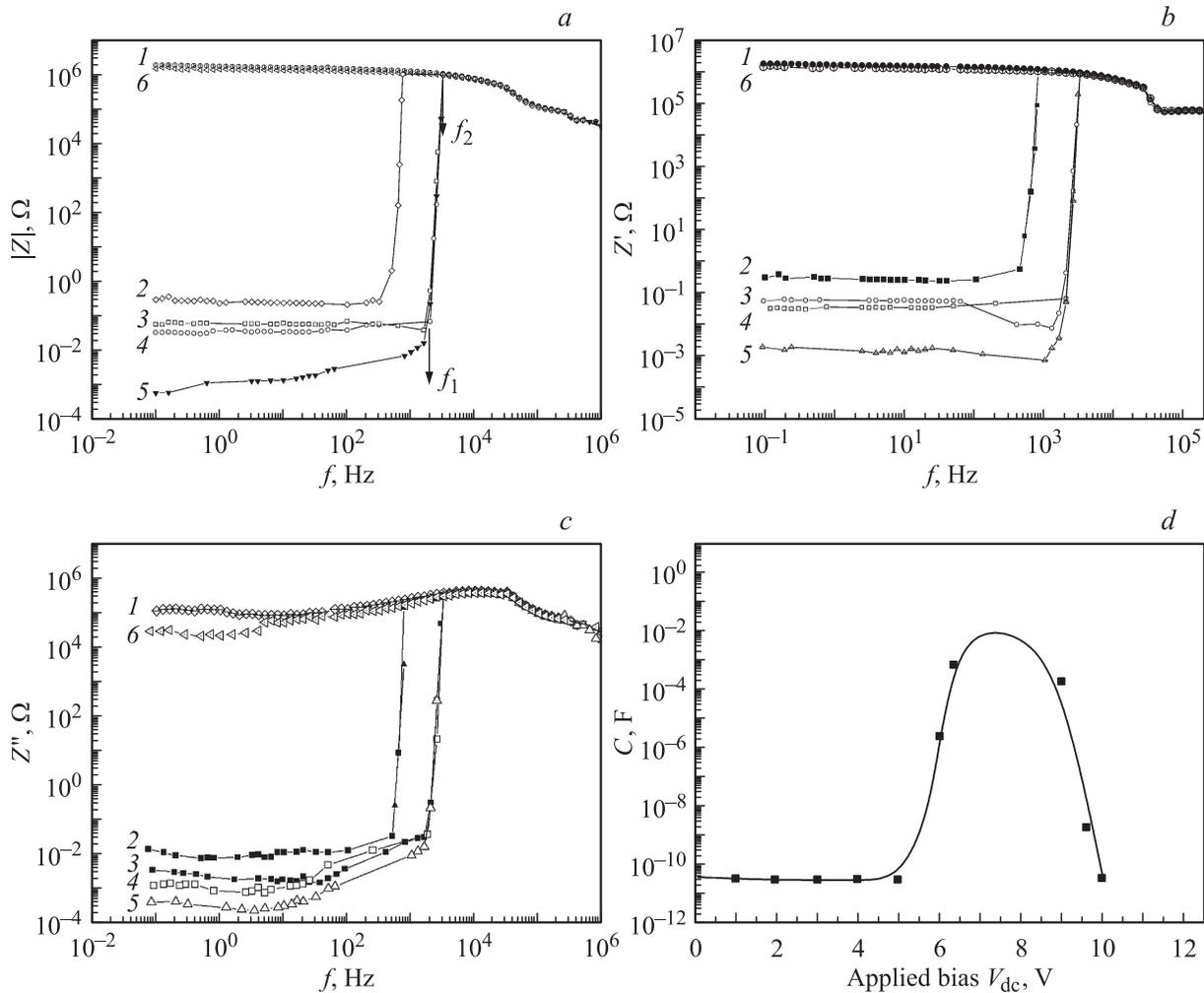


Рис. 6. Частотные зависимости импеданса композитной наноструктуры (*a,b,c*), измеренные при температуре $T = 293$ К при разных значениях напряжения смещения V_{dc} , В: 1 — 0, 2 — 6, 3 — 7, 4 — 8, 5 — 9, 6 — 10. Полярность приложенного к структуре напряжения смещения соответствует положительному смещению при измерении ВАХ (рис. 3). *a* — частотные зависимости модуля импеданса. Стрелками указаны границы частотного диапазона, в котором происходят резкие изменения модуля импеданса при $V_{dc} = 7-9$ В. *b* — частотные зависимости действительной части Z' полного комплексного импеданса; *c* — частотные зависимости мнимой части Z'' полного комплексного импеданса; *d* — зависимость емкости композитной наноструктуры от напряжения смещения V_{dc} .

тур на основе мезопористой диэлектрической матрицы MCM-41 и включений NaNO_2 [12]. Эффект М-В связан с накоплением электрического заряда на границе раздела разных материалов, которые характеризуются различными временами релаксации заряда. Аккумуляция зарядов на границах тонких слоев наблюдалась для СЭ сверхрешеток на основе $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ при приложении внешнего напряжения в перпендикулярном к слоям направлении [34]. Накопление зарядов на границе раздела двух сред, одна из которых обладает СЭ свойствами, зависит от электрической поляризации СЭ. Это явление используется в полевых транзисторах с СЭ затвором [2]. При контакте сегнетоэлектрика и полупроводника возможно возникновение большого „собственного“ поверхностного поля, которое приводит к сильному изгибу зон вблизи поверхности полупроводника и к возникновению

области аккумуляции/обеднения пространственного заряда на границе раздела [35]. Для слоистой системы, состоящей из компонент с разными электрическими параметрами, теория М-В предсказывает возрастание активной проводимости с ростом частоты. Для гетерогенных сегнетоактивных неупорядоченных композитных структур частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости и эффективной проводимости носят монотонный характер [31]. Емкость конденсаторов на основе тонких пленок BiFeO_3 [32], для которых наблюдается эффект М-В на границах раздела между кристаллитами и обедненными слоями Шоттки, монотонно уменьшается при увеличении V и частоты в широком диапазоне частот 10^4-10^6 Гц, что связано с изменением ширины области обеднения вблизи границы раздела. Немонотонный ха-

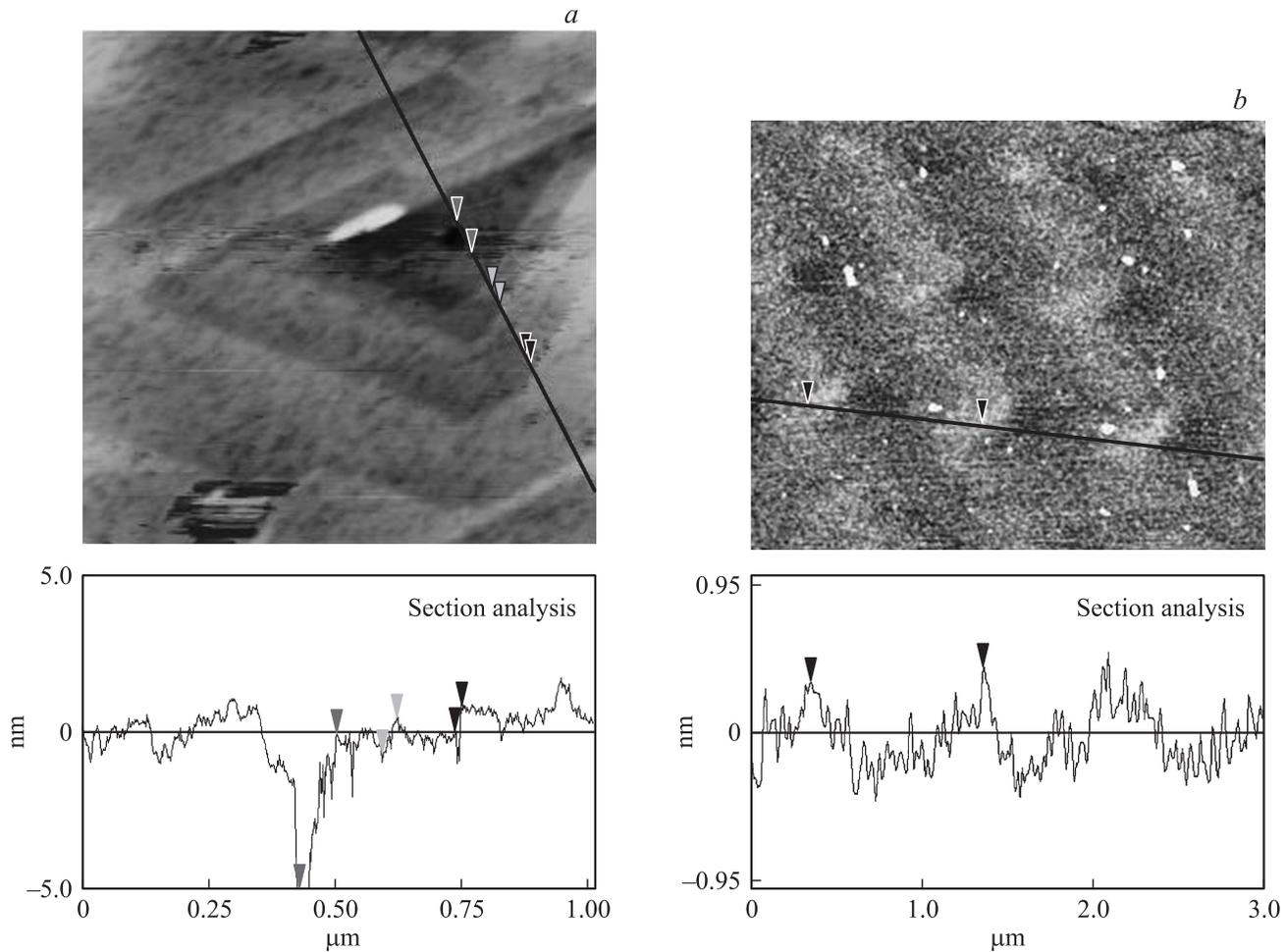


Рис. 7. АСМ-изображения дефектной поверхности (0001) слоистых кристаллов GaSe и InSe [6,7]. *a* — 2D изображение нанополости, образованной на ван-дер-ваальсовой поверхности (0001) в результате протекания деформационных процессов вдоль пирамидальных кристаллографических плоскостей кристалла; *b* — 2D изображение гофрированной поверхности слоистого кристалла, которая содержит наноразмерные дефекты (нанополости). На рисунке приведено распределение отклонений этой поверхности по высоте вдоль указанной на 2D изображении линии.

рактически частотных зависимостей импеданса композитных наноструктур GaSe < KNO₃ (рис. 6) при определенных значениях приложенного к ним напряжения V_{dc} может быть связан с переключением электрической поляризации в СЭ наноразмерных образованиях (НО), а также с перестройкой структуры слоистой матрицы в области локализации НО. При этом вследствие проявления обратного пьезоэффекта в СЭ НО в результате деформационного взаимодействия между НО и матрицей происходит изменение структуры участков GaSe, через которые происходит перенос носителей заряда.

При протекании химических реакций на ВдВ поверхности, молекулы и ионы внедряемого вещества входят в структуру слоев из жидкой фазы (расплава) в дефектных областях (нанополостях) на этой поверхности СК [7,8]. Нанополости образуются в результате протекания деформационных процессов в базисных (0001) и в пирамидальных кристаллографических плоскостях СК [18] при высоких температурах (более 573 К) после разрыва хи-

мических связей между атомами кристалла [6]. В плоскости слоя (0001) дефекты имеют гексагональную (форму шестиугольника) или треугольную форму. Поверхностные дефекты с гексагональным латеральным поперечным сечением распространяются в глубину кристалла в пределах одного монослоя [6]. Нанополости с треугольным поперечным сечением имеют форму остrokонечной или срезанной пирамиды, вершина которой направлена в глубь кристалла (параллельно гексагональной оси симметрии СК). Такие дефекты распространяются в глубину кристалла на расстояние около нескольких постоянных кристаллической решетки и охватывают несколько слоев кристалла [6,7,25] (рис. 7, *a*). 3D наноразмерные включения, сформированные после протекания химических реакций на ВдВ поверхности, заполняют эти дефекты [7,8]. Поверхностные дефекты на ВдВ поверхностях деформированных кристаллов и эпитаксиальных слоев СК наблюдались на изображениях, полученных методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [36] и

атомной силовой микроскопии (АСМ) [6,7,24,25]. Они могут быть упорядоченно расположены на ВдВ поверхности вдоль кристаллографических направлений осей СК (рис. 7, *b*) или расположены случайным образом на этой поверхности. После релаксации напряжений в слоях СК, которые содержат наноразмерные полости или инородные включения, может наблюдаться простая гофрированная поверхность СК [7,24] с периодическим чередованием максимумов (рис. 7, *b*) и сложная гофрированная поверхность, которая наблюдается для исследуемых наноструктур GaSe(KNO₃) (рис. 2). Наноструктуры с гофрированной поверхностью, полученные на основе сверхтонких напряженных полупроводниковых пленок (InAs, InGaAs/GaAs, SiGe/Se), рассматривались как система квантовых ям [37].

Деформации сильно влияют на поперечную (в перпендикулярном к плоскостям слоев направлении) проводимость слоистых кристаллов. При формировании нанополостей (рис. 7, *a*) и гофрированных поверхностей происходит смещение отдельных слоев СК относительно друг друга [6–8,25]. При этом в СК происходят политипные фазовые переходы, которые сопровождаются перестройкой электронного и фононного спектра СК с образованием волн зарядовой плотности (ВЗП). ВЗП в 2D слоистых дихалькогенидах связываются со смещением атомов из положения равновесия в гексагональной решетке и с изменением электронной плотности [22]. Они наблюдались в интеркалированных бромом слоистых кристаллах графита [5] и на СТМ образах дефектных поверхностей GaSe вблизи гетерограницы GaSe/Si(111) [36]. Смещение атомов отдельных слоев СК относительно атомов других слоев приводило к сильным периодическим изменениям протекающего вдоль оси *C* кристалла туннельного тока, которые наблюдались при СТМ исследованиях деформированной поверхности (0001) GaSe [38]. С формированием ВЗП, которые возникали в результате происходящих в InSe политипных структурных фазовых переходов Пайерлса, связаны аномалии статической и динамической проводимости [19] и отрицательное тепловое расширение [39] этих СК. Смещение слоев GaSe относительно друг друга, которое происходило при течении пластической деформации вдоль пирамидальных кристаллографических плоскостей в процессе термостимулированной десорбции молекулярного водорода из нанопористых кристаллов GaSe, приводило к сильным изменениям поперечной проводимости в низкочастотной области импедансного спектра этих кристаллов [25].

При импедансных исследованиях композитных наноструктур к омическим контактам, расположенным на плоскостях (0001) GaSe, прикладывалось напряжение $V = V_{dc} + V_{ac} \cdot \cos \omega t$, где V_{dc} — постоянное напряжение смещения, V_{ac} — амплитуда переменного напряжения измерительного сигнала, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота измерительного сигнала. При изменении V изменяется электрическая поляризация в СЭ НО. Вследствие проявления явления обратного пьезоэффекта происходит

периодическое сжатие и расширение НО. Этот эффект используется в силовой микроскопии пьезоэлектрического ответа (PFM) для исследования локальной динамики поляризации в сегнетоэлектрических нанокристаллах и пленках, а также в сегнетоэлектрических конденсаторах [2]. Слои СК можно рассматривать как мембраны (мембранная модель И.М. Лифшица [22]). Изменение деформационного взаимодействия между НО и слоями матрицы СК при приложении напряжения V может приводить к гофрированию слоев, а также к изменению сегнетоэлектрических свойств НО [4]. Исследуемую в настоящей работе композитную структуру можно представить как полупроводниковую структуру с многочисленными квантовыми ямами (MQW structure) и как сверхрешетку с вертикальным транспортом, при котором имеет место последовательное туннелирование между соседними квантовыми ямами [40]. Характерный для таких структур транспорт носителей заряда наблюдался при комнатной температуре для слоистых кристаллов In₂Se₃ с узкозонными наноразмерными включениями In₆Se₇ [41]. КЯ в матрице GaSe могут быть сформированы наноразмерными СЭ включениями (если они обладают полупроводниковыми свойствами), а также в результате гофрирования слоев СК. Особенность рассматриваемой композитной структуры состоит в том, что при приложении к структуре напряжения V вследствие проявления обратного пьезоэффекта в СЭ НО может изменяться геометрическая форма наноразмерных участков СК, расположенных между соседними НО в базисной плоскости (0001) СК. При этом также изменяются электрическая поляризация СЭ включений и локализованное в области расположения КЯ электрическое поле.

Увеличение проводимости композитных структур GaSe(KNO₃) при определенных значениях V_{dc} может быть связано с туннелированием носителей между различными квантовыми ямами, расположенными вдоль оси симметрии *C* гексагонального кристалла GaSe. Сильное увеличение активной проводимости (уменьшение диаметров полуокружностей), которое наблюдается при приложении $V_{dc} = 7$ В на рис. 5, характерно для импедансных спектров туннельных барьерных структур [24]. Известно, что для барьерных полупроводниковых структур с одиночной КЯ полный импеданс структуры зависит от частоты [42]. Значение измеряемой емкости C_m такой структуры уменьшается при увеличении частоты за счет последовательного сопротивления структуры R_s , что приводит к росту амплитуды сигнала проводимости G_m . Частотные зависимости C_m и G_m для этих структур монотонные. Частотные зависимости импеданса композитных структур GaSe(KNO₃) при $V_{dc} \approx 6–9$ В немонотонные. Резкие изменения проводимости и емкости этих структур, которые наблюдаются при увеличении частоты измерительного сигнала (рис. 6), могут быть связаны с проявлением деформационного взаимодействия между слоистой матрицей и СЭ НО. Изменение такого взаимодействия между компонентами композит-

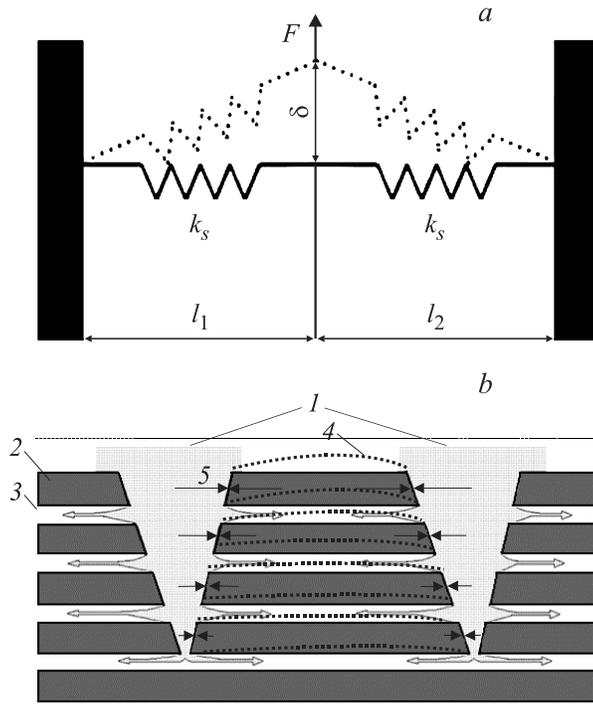


Рис. 8. *a* — схема деформирования слоя слоистого кристалла [45]: F — деформирующая сила; δ — прогиб слоя; l_1, l_2 — расстояния от точки закрепления слоя до точки приложения силы F ; k_s — коэффициент жесткости пружин. *b* — схематическое изображение участка исследуемых композитных структур: 1 — наноразмерные сегнетоэлектрические образования (СЭ НО), 2 — слой GaSe при отсутствии сильного деформационного взаимодействия между включениями и матрицей ($V_{dc} < 6$ В), 3 — междуслоевое пространство в кристаллах GaSe, 4 — изогнутые слои GaSe при приложении напряжения смещения $V_{dc} = 6-9$ В, 5 — силы деформационного взаимодействия между СЭ НО и матрицей GaSe.

ных наноструктур (например, вследствие проявления магнестрикционного эффекта в наночастицах Ni в наноструктурах BaTiO₃-Ni [43]) приводит к таким же изменениям формы диаграмм Найквиста, какие наблюдаются на рис. 5 при приложении $V_{dc} > 6$ В. Резкое изменение импедансного спектра структуры при определенной частоте ω (или в узком диапазоне частот) (рис. 5, кривая 3') характерно для структурных фазовых переходов, которые происходят при деформации полупроводниковых кристаллов [44].

Механические свойства СК со слабым междуслоевым взаимодействием (GaSe) при упругой деформации на наноразмерном масштабном уровне могут быть описаны моделью, которая основана на определяющей роли взаимодействия между атомами в плоскости (0001) слоя [45]. Деформируемую ВдВ поверхность, упругие свойства которой определяются n межуатомными взаимодействиями, можно представить, согласно этой модели, в виде n соединенных между собой пружин (рис. 8, *a*). При малых нагрузках (менее 1 мН), приложенных вдоль оси C

кристалла, зависимость деформации GaSe от нагрузки представляет собой последовательность наклонных прямолинейных участков (соответствующих упругой деформации). Они разделены горизонтальными участками, которые соответствуют пластической деформации [23]. Переход от одного типа деформации к другому происходит практически мгновенно при определенных значениях нагрузки („pop-in events“ [23]) и сопровождается сдвигом (скольжением) слоев относительно друг друга. В исследуемых композитных структурах слои GaSe, которые закреплены между СЭ НО, испытывают изгиб при приложении к структуре напряжения V_{dc} (рис. 8, *b*). Прогиб этих слоев δ зависит от характера деформационного взаимодействия между НО и матрицей СК и их упругих постоянных. Он зависит от величины нормальной составляющей деформирующей силы F , расстояния между НО и от изгибной жесткости слоев. Изогнутые тонкие слои GaSe испытывают вынужденные колебания при приложении к композитной структуре переменного напряжения $V_{ac} \cdot \cos \omega t$.

Можно допустить, что при увеличении напряжения V происходит переключение электрической поляризации в ансамбле СЭ НО. Этот эффект для рассматриваемой структуры происходит при значениях напряжения $V_{dc} \approx 6-7$ В. При этом происходит накопление зарядов на границах раздела между СЭ НО и GaSe и увеличивается прогиб участков GaSe, которые расположены между НО. При изгибе СК происходит смещение отдельных слоев относительно друг друга (политипные фазовые переходы) с образованием ВЗП, которые влияют на проводимость композитной структуры. В кристалле может сформироваться структура, которая образована прослойками политипов и КЯ, разделенных туннельными барьерами, между которыми возможно туннелирование носителей заряда. Существование в СК ϵ -GaSe кристаллических включений различных политипов (γ, β, δ) подтверждается результатами измерений фотолуминесценции [46]. Образование локальных областей с разным политипным составом и областей с остаточными механическими напряжениями в этих кристаллах проявлялось при исследованиях спектров комбинационного рассеяния после их облучения и деформации в поле мощного лазерного излучения [47].

Распределение электрического поля вдоль оси C и перераспределение зарядов между КЯ влияют на вертикальный транспорт в структурах с многочисленными КЯ [40], а также на оптические и фотоэлектрические свойства таких структур. Ранее было обнаружено, что внешнее электрическое поле, направленное в плоскости слоев GaSe, сильно влияет на интенсивность и спектральное распределение фотолуминесценции этих кристаллов [46]. Наблюдаемые особенности в спектральном распределении фотопроводимости структур GaSe(NaNO₂) [14,15] могут быть связаны с наличием в этих наноструктурах встроенного электрического поля в местах локализации сегнетоэлектрических наноразмерных включений.

Сильное уменьшение емкости в структурах GaSe(KNO₃) при увеличении $V_{dc} > 9$ В (рис. 6, *d*) можно связать с подавлением режима ВЗП в матрице СК под действием электрического поля [19,38]. Отметим, что при этом релаксационный процесс, который наблюдается на диаграммах Боде (рис. 4, *b*, кривая 1) и связывается с релаксацией доменных стенок СЭ НО, не изменяется. Это свидетельствует о незначительном влиянии приложенного электрического поля на СЭ свойства НО. Монотонный характер импедансного спектра в низкочастотной области при $V_{dc} = 10$ В (рис. 6, *a-c*, кривая *b*) может быть также связан с изменением структуры СК при увеличении V_{dc} в результате быстрого перехода от режима упругой деформации СК к режиму пластической деформации („pop-in events“ [23]). При этом изменяется форма гофрированной поверхности наноразмерных участков СК, расположенных между НО. Можно предположить, что в этом случае формируется структура, для которой не происходит накопление зарядов на границах раздела между СЭ НО и GaSe и туннелирование носителей заряда вдоль оси *C* кристалла. Активная поперечная проводимость и низкочастотная емкость такой композитной структуры резко уменьшаются.

Результаты моделирования процессов переключения электрической поляризации в наноразмерных СЭ объектах показывают, что существует сильная зависимость величины напряжения переключения поляризации от морфологии наноструктур [17]. Эффект сильного увеличения низкочастотной емкости композитных наноструктур GaSe(KNO₃), которые содержали разные по размерам НО, наблюдался при разных значениях напряжения постоянного смещения ($V_{dc} < 10$ В). Это может быть связано с зависимостью процессов переключения электрической поляризации в этих структурах от размеров, формы и статистических характеристик ансамбля НО.

При помещении композитной структуры, к которой было приложено электрическое смещение $V_{dc} = 6.5$ В, в слабое магнитное поле наблюдался сдвиг области частот, где происходят сильные изменения модуля импеданса (рис. 9, *a*), в область высоких частот. Этот эффект наблюдался при $T = 300$ К в определенном интервале значений индукции магнитного поля ($B = 85-340$ мТ). При $B = 400$ мТ резкие изменения импеданса от частоты не наблюдались (рис. 9, *a*, кривая 4). Зависимость модуля импеданса при этом носит монотонный характер, как для композитных наноструктур при $V_{dc} = 0$ (рис. 6, *a*, кривая 1). Магнитное поле влияет на релаксационный процесс, который связан с колебаниями доменных стенок СЭ. Это видно из сравнения частотных зависимостей фазового угла (рис. 9, *b*) для исследуемой структуры, измеренных при $B = 0$ (кривая 1) и при $B = 85$ и 340 мТ (кривые 2 и 3 соответственно). При $B = 400$ мТ этот релаксационный процесс на частотной зависимости фазового угла композитных структур не наблюдается (рис. 9, *b*, кривая 4). Полученный результат можно объяснить магнитопластическим эффектом, который имеет место для СЭ кристаллов [16] и немагнитных

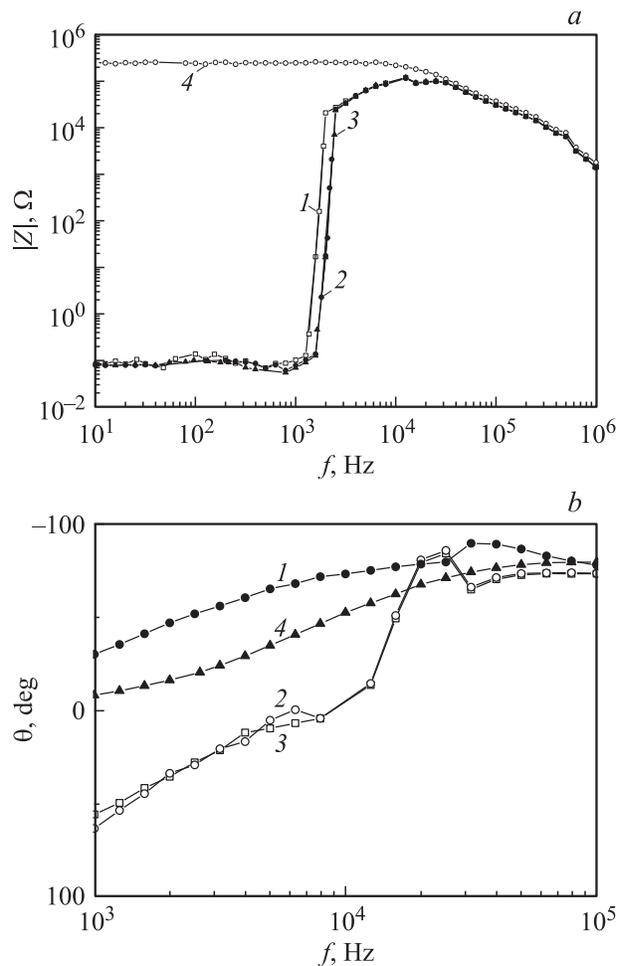


Рис. 9. Частотные зависимости модуля импеданса (*a*) и фазового угла (*b*) композитной наноструктуры, измеренные при температуре $T = 293$ К при напряжении смещения $V_{dc} = 6.5$ В и при значениях магнитной индукции приложенного внешнего магнитного поля B , мТ: 1 — 0, 2 — 85, 3 — 340, 4 — 400. Полярность приложенного к структуре напряжения смещения соответствует положительному смещению при измерении ВАХ (рис. 3).

кристаллов при совместном действии электрического и магнитного полей [48]. Он объясняется в рамках концепции спин-зависимых электронных переходов во внешнем магнитном поле, которые приводят к снижению взаимодействия примесных центров в СЭ кристаллах с дислокациями. Магнитопластический эффект в этих кристаллах проявляется в значительном увеличении скорости пластической деформации нагруженного образца при включении магнитного поля [16]. В результате этого понижается предел текучести, уменьшается микротвердость и изменяются акустические параметры (внутреннее трение) материалов. Приложение постоянного магнитного поля к композитной наноструктуре приводит к изменению деформационного взаимодействия между СЭ НО и матрицей СК. При этом изменяются сегнетоэлектрические свойства наноразмерных включений [4] и

происходит изменение структуры матрицы СК в области локализации НО на наноразмерном масштабном уровне. Это влияет на процессы переноса и аккумуляции зарядов в композитных структурах GaSe(KNO₃) и проявляется в импедансных спектрах этих структур (рис. 9).

4. Заключение

Прогресс в создании наноструктур, в которых используется сочетание полупроводникового канала для переноса носителей заряда и наноразмерных сегнетоэлектрических слоев (нанокристаллов), связан с необходимостью разработки новых технологий. Они должны обеспечить высокое качество границы раздела „полупроводник–сегнетоэлектрик“ и возможность переключения электрической поляризации в наноразмерных сегнетоэлектрических элементах при низких значениях приложенного к структурам напряжения (менее 10 В). Высокая плотность состояний, которая возникает на границах раздела слоев при формировании гетероструктур методом послойного выращивания материалов с сильно рассогласованными решетками (полупроводника и сегнетоэлектрика), приводит к экранированию спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике. Использование технологии введения сегнетоэлектрических материалов в междуслойное пространство слоистых полупроводниковых кристаллов, для которых поверхность слоев с молекулярным типом связи характеризуется низкой плотностью поверхностных состояний ($\leq 10^{10}$ см⁻²), открывает новые возможности для изготовления композитных наноструктур с управляемыми сегнетоэлектрическими свойствами. В настоящей работе показано, что при помощи такой технологии могут быть сформированы композитные наноструктуры, которые состоят из кристаллической полупроводниковой слоистой матрицы GaSe и из упорядоченно расположенных вдоль оси симметрии *C* этого кристалла 3D наноразмерных кристаллических сегнетоэлектрических включений. Транспорт носителей заряда в этих наноструктурах зависит от поляризации и величины приложенного к ним постоянного напряжения. Он связан с переключением электрической поляризации в ансамбле наноразмерных сегнетоэлектрических включений и с возникновением встроенного в локальных областях GaSe электрического поля. Он определяется также деформационным взаимодействием, которое имеет место между наноразмерными включениями и матрицей слоистого кристалла. На транспорт носителей заряда в этих структурах можно влиять приложением внешнего напряжения, величина которого не превышает ~ 10 В, и слабого постоянного магнитного поля ($B < 400$ мТ). При комнатной температуре на ВАХ исследуемых структур обнаружен гистерезис, связанный с переключением электрической поляризации в наноразмерных включениях, что открывает возможность для применения этих структур в качестве устройств памяти в информационных технологиях. После переключения

электрической поляризации наблюдается сильное увеличение емкости композитных наноструктур в низкочастотной области импедансного спектра, которое связывается с проявлением эффекта Максвелла–Вагнера. Это явление может быть использовано для создания эффективных накопителей электрической энергии и фильтровых конденсаторов на основе этих наноструктур. Установлено, что величина напряжения переключения электрической поляризации зависит от морфологии наноструктур. Зависимость импедансных спектров композитных структур от напряжения и магнитного поля связана с проявлением квантово-размерных эффектов при протекании тока через структуру в условиях изменения деформационного взаимодействия, которое имеет место между слоистой матрицей и наноразмерными сегнетоэлектрическими включениями при приложении электрического и магнитного полей. Это взаимодействие может изменяться в результате проявления обратного пьезоэффекта и магнитоэлектрического эффекта во включениях. При этом в слоистой матрице GaSe могут происходить политипные структурные фазовые переходы Пайерлса и изменяться геометрическая форма поверхности слоев на наноразмерных участках СК, через которые осуществляется вертикальный перенос носителей заряда.

Список литературы

- [1] В.М. Фридкин, Р.В. Гайнутдинов, С. Дюшарм. УФН, **180**, 209 (2010).
- [2] S.V. Kalinin, A.N. Morozovska, L.Q. Chen, B.J. Rodriguez. Rep. Progr. Phys., **73**, 056 502 (2010).
- [3] B.J. Rodriguez, S. Jesse, M. Alexe, S.V. Kalinin. Adv. Matter., **20**, 109 (2008).
- [4] M.D. Glinchuk, E.A. Eliseev, A.N. Morozovska. Ukr. J. Phys/Reviews, **5**, 34 (2009).
- [5] F. Batallan, I. Rosenman, Ch. Simon, G. Furdin. Mater. Rec. Soc. Symp. Proc., **20**, 129 (1983).
- [6] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. Письма ЖТФ, **33** (2), 80 (2007).
- [7] S.I. Drapak, A.P. Bakhtinov, S.V. Gavrylyuk, Z.D. Kovalyuk, O.S. Lytvyn. Superlat. Microstruct., **44**, 563 (2008).
- [8] С.И. Драпак, С.В. Гаврилюк, В.М. Каминский, З.Д. Ковалюк. ЖТФ, **78**, 112 (2008).
- [9] A.I. Dmitriev, Z.D. Kovalyuk, G.V. Lashkarev, V.I. Lazorenko, M.Yu. Gusev, A.N. Zyuganov, P.S. Smertenko. Sol. St. Commun. **75**, 465 (1990).
- [10] С.В. Барышников, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная, Cheng Tien, M.K. Lee, W. Bohlmann, D. Michel. ФТТ, **48**, 551 (2006).
- [11] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский, Е.В. Стукова, Cheng Tien, W. Bohlmann, D. Michel. ФТТ, **51**, 1172 (2009).
- [12] С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Cheng Tien, M.K. Lee, D. Michel, Н.П. Андриянова, Е.В. Стукова. ФТТ, **49**, 751 (2007).
- [13] В.В. Нетяга, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк. ФТТ, **34**, 3608 (1992).
- [14] В.В. Нетяга, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк. ФТП, **27**, 1220 (1993).

- [15] I.I. Grigorochak, V.V. Netyaga, Z.D. Kovalyuk. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, L191 (1997).
- [16] Б.И. Смирнов, Н.Н. Песчанская, В.И. Николаев. *ФТТ*, **43**, 2154 (2001).
- [17] R. Ahluwalia, Nathaniel Ng, D.J. Srolovitz. *Nanotechnology*, **20**, 445 709 (2009).
- [18] Г.Л. Беленький, В.А. Гончаров, В.Д. Негрий, Ю.А. Осипьян, Р.А. Сулейманов. *ФТТ*, **26**, 3144 (1984).
- [19] Г.В. Лашкарев, А.И. Дмитриев, А.А. Байда, З.Д. Ковалюк, М.В. Кондрин, А.А. Пронин. *ФТП*, **37**, 145 (2003).
- [20] И.И. Григорчак, В.В. Нетьага, И.Д. Козьмик, К.Д. Товстюк, З.Д. Ковалюк, Б.П. Бахматюк, С.Я. Голубь. *Письма ЖТФ*, **15** (), 87 (1989).
- [21] D. Kaluagachchi, R.F. Frindt. *Phys. Rev. B*, **28**, 3663 (1983).
- [22] Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов. *УФН*, **155**, 89 (1988).
- [23] D.H. Mosca, N. Mattoso, C.M. Lepienski, W. Veiga, I. Mazza, V.H. Etgens, M. Eddrief. *J. Appl. Phys.* **91**, 140 (2002).
- [24] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетьага, О.С. Литвин. *ФТП*, **44**, 180 (2010).
- [25] Z.D. Kovalyuk, A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, A.V. Zaslonskin, V.V. Netyaga. In: *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*, ed. by B. Baranowski, S.Yu. Zaginichenko, D.V. Schur, V.V. Skorokhod, A. Veziroglu (Springer Netherlands. 2009).
- [26] P.w.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillessen, M.P.C. Krijn. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2107 (1994).
- [27] А.С. Богатин, И.В. Лисица, С.А. Богатина. *Письма ЖТФ*, **28** (18), 61 (2002).
- [28] Y.Y. Proskuryakov, K. Durose, B.M. Taelle, S. Oelting. *J. Appl. Phys.*, **102**, 024 504 (2007).
- [29] B. Erdinc, H. Akkus. *Physica Scripta*, **79**, 025 601 (2009).
- [30] V.R. Aravind, A.N. Morozovska, I. Grinberg, S. Bhattacharyya, Y. Li, S. Jesse, S. Choudhury, P. Wu, K. Seal, E.A. Eliseev, S.V. Svechnikov, D. Lee, S.R. Phillpot, L.Q. Chen, A.M. Rappe, V. Gopalan, S.V. Kalinin. *arXiv:1004.0797*.
- [31] А.В. Турик, Г.С. Радченко, А.И. Чернобабов, С.А. Турик, В.В. Супрунов. *ФТТ*, **48**, 1088 (2006).
- [32] G.Z. Liu, C. Wang, C.-C. Wang, J. Qiu, M. He, J. Xing, K.-Jin, H.-B. Lu, G.-Z. Yang. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 122 903 (2008).
- [33] K.B. Jinesh, Y. Lamy, J.H. Klootwijk, W.F.A. Besling. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 122 903 (2009).
- [34] D.O'Neill, R.M. Bowman, J.M. Gregg. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1520 (2000).
- [35] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики-полупроводники* (М., Наука, 1976).
- [36] T. Ohta, A. Klust, J.A. Adams, Q. Yu, M.A. Olmstead, F.S. Ohuchi. *Phys. Rev. B*, **69**, 125 322 (2004).
- [37] А.В. Vorob'ev, V.Ya. Prinz, Yu.S. Yukecheva, A.I. Toropov. *Physica E*, **23**, 171 (2004).
- [38] A. Humberta, F. Salvana, C. Moutteta. *Surf. Sci.*, **181**, 307 (1987).
- [39] А.И. Дмитриев, В.М. Каминский, Г.В. Лашкарев, П.Е. Буторин, З.Д. Ковалюк, В.И. Иванов, А.И. Бескровный. *ФТТ*, **51**, 2207 (2009).
- [40] O.V. Pupyshcheva, A.V. Dmitriev, A.A. Farajian, H. Mizuseki, Y. Kawazoe. *J. Appl. Phys.*, **100**, 033 718 (2006).
- [41] С.И. Драпак, С.В. Гаврилюк, З.Д. Ковалюк. *Письма ЖТФ* **35** (12), 66 (2009).
- [42] P.N. Brounkov, T. Benyattou, G. Guillot, S.A. Clarc. *J. Appl. Phys.*, **77**, 240 (1995).
- [43] L. Qiao, X. Bi. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 214 101 (2008).
- [44] C. He, C. Gao, Y. Ma, M. Li, A. Hao, X. Huang, B. Liu, D. Zhang, C. Yu, G. Zou, Y. Li, H. Li, X. Li, J. Liu. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 092 124 (2007).
- [45] J. Fraxedas, S. Garcia-Manyes, P. Gorostiza, F. Sanz. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 5228 (2002).
- [46] Y. Fan, M. Bauer, L. Kador, K.R. Allakhverdiev, E.Yu. Salaev. *J. Appl. Phys.*, **91**, 1081 (2002).
- [47] А. Байдуллаева, З.К. Власенко, Б.К. Даулетмуратов, Л.Ф. Кузан, П.Е. Мозоль. *ФТП*, **39**, 405 (2005).
- [48] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, Н.Н. Беккауер, А.Е. Смирнов. *ФТТ*, **42**, 267 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

Carrier transport in layered semiconductor (*p*-GaSe) — ferroelectric (KNO₃) composite nanostructures

A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, D.Yu. Konoplyanko

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Chernivtsi Branch
National Academy of Sciences of Ukraine,
58001 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Current — voltage characteristics and impedance frequency dependences are investigated for composite nanostructures fabricated on the basis of anisotropic layered semiconductor GaSe and ferroelectric KNO₃. Multilayer structures were obtained due to insertion of nanoscale pyramidal ferroelectric inclusions into the layer host of GaSe. We have found hysteresis in current — voltage characteristics and abrupt changes of *ac* conductivity and capacitance in the impedance frequency dependences. They are related to the collective effect of a polarization switching of ferroelectric 3D nanoscale inclusions in the layer host and peculiarities of its local deformation and polytype phase transitions in this host as well. The X-ray, AFM investigations and impedance studies at low ($B < 400$ mT) applied magnetic field demonstrate that the electrical characteristics of the nanostructures are related to the Maxwell-Vahner effect in nanostructures, the formation of quantum well in GaSe because of the deformation of the crystals in the range of the nanoscale inclusions, as well as due to carrier tunneling in these nanostructures.