

## Нанокондитивний матерiал на основi шаруватих кристалiв GaSe та InSe, iнтеркальованих сегнетоелектриком RbNO<sub>3</sub>

З.Р. Кудринський\*, В.В. Нетяга

*Институт проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича Національної академії наук України,  
Чернівецьке відділення, вул. Ірини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна*

(Одержано 13.01.2013; опубліковано online 17.10.2013)

У даній роботі вперше встановлено, що монокристалічні зразки моноселенідів галію GaSe та індію InSe можуть бути iнтеркальовані молекулами сегнетоелектричної солі нітрату рубідію RbNO<sub>3</sub>. Досліджено кiнетику процесу iнтеркаляції в різних температурно-часових режимах. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структурні властивості iнтеркалатних нанокондитивів. Досліджувані структури можна представити як композиційні надґратки, які складаються з ґратки анізотропного шаруватого напівпровідника з вбудованими в неї шарами сегнетоелектрика. Встановлено, що нанокондитивний матерiал GaSe(RbNO<sub>3</sub>) володіє властивостями накопичення електричної енергії. Енергонакопичувальні властивості пов'язуються з поляризацією iнтеркальованого сегнетоелектрика під дією зовнішнього електричного поля. На основі нанокондитивного матерiалу GaSe(RbNO<sub>3</sub>) створено твердотілий накопичувач електричної енергії.

**Ключові слова:** Нанокондитивні матерiали, Шаруваті кристали, Сегнетоелектрик, Iнтеркаляція, Селенід галію, Селенід індію.

PACS numbers: 81.05.Hd, 64.70.K, 84.60.Ve

### 1. ВСТУП

На даний час відомий цілий ряд шаруватих кристалів [1], що володіють цікавими фізичними властивостями та важливим практичним застосуванням [2-4]. Серед вказаної групи матерiалів особливе місце займають шаруваті матерiали, зокрема моноселеніди галію GaSe та індію InSe. Володіючи високоякісною шаруватістю структури та іншими унікальними властивостями [1], вони знаходять все нові застосування [2-5]. Зокрема, увагу дослідників привертає можливість iнтеркаляції даних сполук [6-10]. Шаруватість кристалічної структури дає можливість в таких матерiалах-господарях створювати iнтеркалати з почерговими прошарками. З наукової точки зору, це дає унікальну можливість вивчати поведінку систем, в яких на молекулярному рівні чергуються напівпровідникові шари з прошарками інших речовин. З практичної – це можливість реалізації нових механізмів енерго- та заряднакопичення. Накопичений на сьогодні досвід констатує, що перспективність iнтеркалювання, як технологічної процедури, стимулює також розширення кола iнтеркалатів і всебічне дослідження фундаментальних властивостей iнтеркальованих напівпровідників з метою їх практичного застосування.

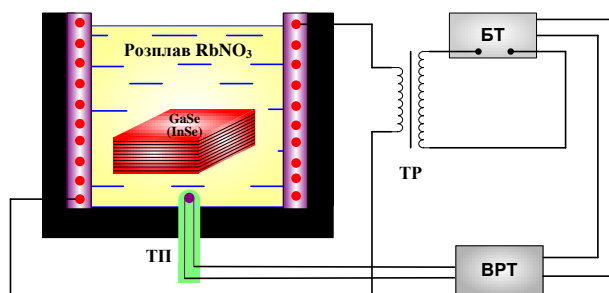
У даній роботі вперше показана можливість iнтеркаляції шаруватих напівпровідників GaSe та InSe сегнетоелектричною сіллю RbNO<sub>3</sub>, а також приведені результати дослідження кiнетики даного процесу і енергонакопичувальних властивостей одержаних нанокондитивних матерiалів.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Напівпровідникові монокристали GaSe вирощувалися методом Бріджмена зі стехіометричного складу компонент, а InSe – з нестехіометричного (In<sub>1,03</sub>Se<sub>0,97</sub>).

З великих злитків отриманих монокристалів механічним сколюванням, наприклад, лезом, відокремлювалися вздовж шарів пластинки розміром 3 мм × 3 мм × 1 мм.

Найбільш простим і зручним методом впровадження (iнтеркаляції) молекулярних гостей компонентів у шаруваті ґратки монокристалів є метод прямого експонування з розплавом. Згідно цього методу зразки монокристалів GaSe та InSe повністю занурювалися у розплав нітрату рубідію (RbNO<sub>3</sub>) при температурі, яка перевищувала температуру плавлення iнтеркалянта [11]. Принципова схема установки показана на рис. 1.



**Рис. 1** – Схема iнтеркаляції методом прямого експонування з розплавом: ТП – термопара; ВРТ – високоточний регулятор температури; БТ – блок тиристорів; Тр – трансформатор

Розплав знаходився в порцеляновому тиглі, хімічно інертному до розплавленого нітрату рубідію. Температура розплаву автоматично підтримувалася високоточним регулятором температури ВРТ з точністю ± 0,1 °С. Процес iнтеркалювання, а також виміри "in-situ" проводилися в герметичному боксі в сухій атмосфері, осушеній Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>.

\* kudrynskyi@gmail.com

На відміну від інтеркаляції електрохімічним методом [8, 10], тут кількість впровадженого інтеркалянту (нітрату рубідію) визначається швидкістю інтеркаляції і часом експонування:

$$x \propto v_i \cdot t_i, \quad (1)$$

де  $x$  – кількість впровадженого  $\text{RbNO}_3$  (мг),  $v_i$  – швидкість інтеркаляції (мг/хв),  $t_i$  – час експонування (хв).

Дослідження кристалічної структури інтеркальованих зразків проводилися методом рентгеноструктурного аналізу на установці ДРОН-3, зібраній за схемою Брегг-Брентано, в монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$  – випромінюванні (довжина хвилі  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Для обробки отриманих дифрактограм використовували програмне забезпечення LATTEK-KARTA.

Динаміка зміни маси зразків в процесі інтеркаляції відслідковувалася зважуванням на аналітичних терезах WA-21 (точність до 0,1 мг). Розміри зразків визначалися за допомогою стереоскопічного мікроскопа МБС-9 (точність до 0,1 мм).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1 Інтеркаляція моноселеніду галію

Інтеркаляція зразків  $\text{GaSe}$  нітратом рубідію ( $\text{RbNO}_3$ ) проходила в двох режимах – при різній температурі розплаву  $T_{\text{розп}}$ :  $365 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $411 \text{ }^\circ\text{C}$ . Залежності маси і товщини зразків  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  від часу інтеркалювання представлено на рис. 2 ( $T_{\text{розп}} = 365 \text{ }^\circ\text{C}$ ) і рис. 3 ( $T_{\text{розп}} = 411 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Як видно з рис. 2 та 3, дані залежності мають немонотонний характер з чітко виділеними ділянками різної швидкості впровадження інтеркалянта та зміни товщини зразка. Для обох режимів інтеркаляції спільним є те, що спостерігається трьохстадійний процес. Варто відзначити, що стадійність процесу інтеркаляції є характерною для шаруватих кристалів  $\text{InSe}$  та  $\text{GaSe}$ .

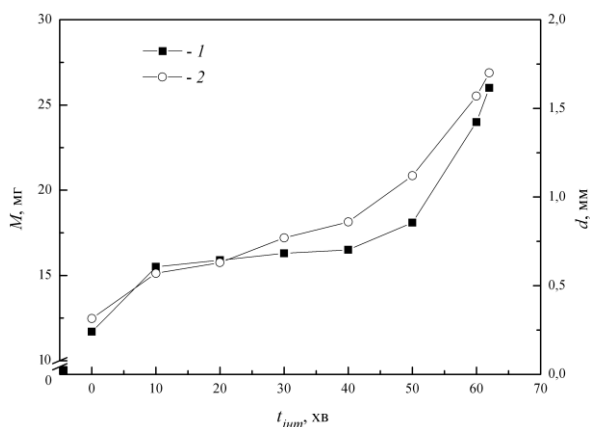


Рис. 2 – Залежність маси (1) і товщини зразка  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  вздовж кристалографічної осі С (2) від часу інтеркалювання при температурі розплаву  $365 \text{ }^\circ\text{C}$

На кінетичних кривих, що характеризують інтеркаляцію при  $T_{\text{розп}} = 365 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 2), можна виділити наступні 3 ділянки: 1)  $0 \div 10$  хв; 2)  $10 \div 40$  хв; 3)  $40 \div 62$  хв. При  $T_{\text{розп}} = 411 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3), також можна виділити 3 ділянки: 1)  $0 \div 4$  хв; 2)  $4 \div 8,4$  хв; 3)  $8,4 \div 11,2$  хв.

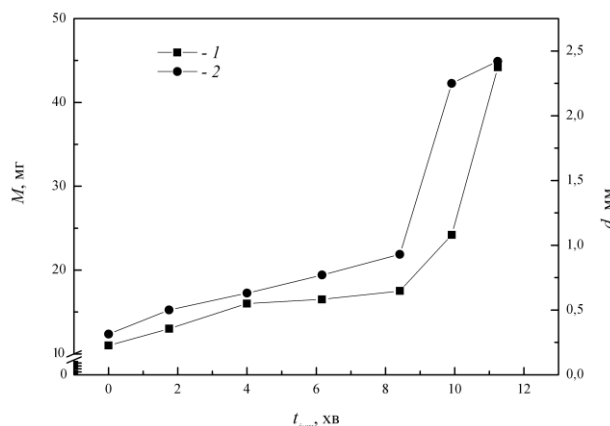


Рис. 3 – Залежність маси (1) і товщини зразка  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  вздовж кристалографічної осі С (2) від часу інтеркалювання при температурі розплаву  $411 \text{ }^\circ\text{C}$

У таблиці 1 наведено швидкості зростання маси та товщини зразків на кожній стадії процесу інтеркаляції.

Таблиця 1 – Швидкості зростання маси та товщини зразків у процесі інтеркаляції

Стадія	Інтеркаляція при $T_{\text{розп}} = 365 \text{ }^\circ\text{C}$		Інтеркаляція при $T_{\text{розп}} = 411 \text{ }^\circ\text{C}$	
	Швидкість зростання маси зразка $v_m$ , мг/хв	Швидкість зростання товщини зразка $v_d$ , мм/хв	Швидкість зростання маси зразка $v_m$ , мг/хв	Швидкість зростання товщини зразка $v_d$ , мм/хв
1	0,38	0,0256	1,25	0,079
2	0,03	0,0097	0,34	0,068
3	0,43	0,038	9,5	0,53

Як видно з таблиці 1, на 1-й стадії інтеркаляції спостерігається різке збільшення маси та товщини зразка  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$ . Проте на 2-й стадії залежності виходять на насичення і має місце лише незначне збільшення даних параметрів. На 3-й стадії відбувається різке зростання маси та товщини зразків, що в кінцевому результаті призводить до руйнування зразка.

Вирази (2) і (3) визначають відношення між швидкостями збільшення маси та товщини зразків на різних стадіях інтеркаляції при  $T_{\text{розп}} = 365 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$v_{m1} : v_{m2} : v_{m3} = 12,7 : 1 : 14,3 \quad (2)$$

$$v_{d1} : v_{d2} : v_{d3} = 2,6 : 1 : 3,9 \quad (3)$$

Вирази (4) і (5) визначають відношення між швидкостями збільшення маси та товщини на різних стадіях інтеркаляції при  $T_{\text{розп}} = 411 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$v_{m1} : v_{m2} : v_{m3} = 3,7 : 1 : 27,9 \quad (4)$$

$$v_{d1} : v_{d2} : v_{d3} = 1,2 : 1 : 7,8 \quad (5)$$

Варто відмітити, що зі збільшенням температури розплаву нітрату рубідію, процес інтеркаляції шаруватих кристалів  $\text{GaSe}$  значно пришвидшується. Се-

редня швидкість зростання маси зразка в процесі інтеркаляції при  $T_{розп} = 411\text{ }^\circ\text{C}$  більша в 12,8 разів, ніж при  $T_{розп} = 365\text{ }^\circ\text{C}$ . Середня швидкість зростання товщини зразка в процесі інтеркаляції при  $T_{розп} = 411\text{ }^\circ\text{C}$  більша в 8,4 разів ніж при  $T_{розп} = 365\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Інтеркаляція моноселеніду індію

Інтеркаляція зразків InSe нітратом рубідію ( $\text{RbNO}_3$ ) проходила в двох режимах – при різній температурі розплаву  $T_{розп}$ :  $370\text{ }^\circ\text{C}$  і  $420\text{ }^\circ\text{C}$ . Залежності маси і товщини зразків  $\text{InSe}(\text{RbNO}_3)$  від часу інтеркалювання представлено на рис. 4 ( $T_{розп} = 370\text{ }^\circ\text{C}$ ) і рис. 5 ( $T_{розп} = 420\text{ }^\circ\text{C}$ ).

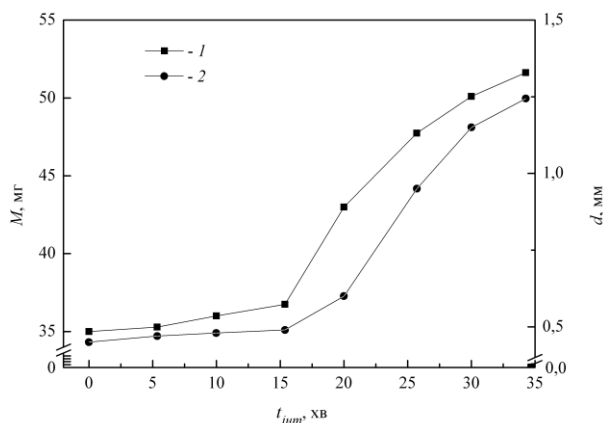


Рис. 4 – Залежність маси (1) і товщини зразка  $\text{InSe}(\text{RbNO}_3)$  вздовж кристаліграфічної осі C (2) від часу інтеркалювання при температурі розплаву  $370\text{ }^\circ\text{C}$

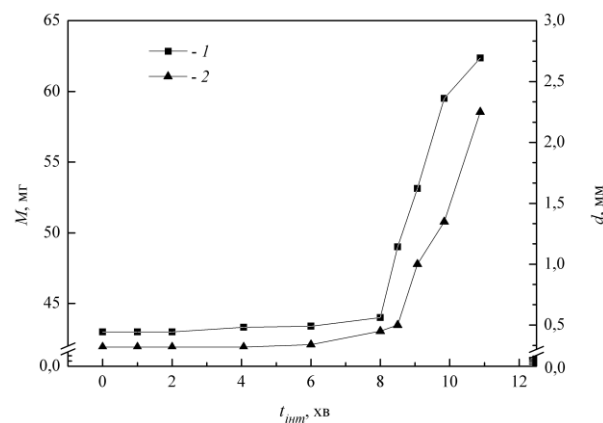


Рис. 5 – Залежність маси (1) і товщини зразка  $\text{InSe}(\text{RbNO}_3)$  вздовж кристаліграфічної осі C (2) від часу інтеркалювання при температурі розплаву  $420\text{ }^\circ\text{C}$

Як видно з рис. 4 та 5, дані залежності мають не-монотонний характер з чітко виділеними ділянками різної швидкості впровадження інтеркалянта та зміни товщини зразка. Для обох режимів інтеркаляції спільним є те, що спостерігається двостадійний процес.

На кінетичних кривих, що характеризують інтеркаляцію при  $T_{розп} = 370\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4), можна виділити наступні 2 ділянки: 1)  $0 \div 15$  хв; 2)  $15 \div 35$  хв. При  $T_{розп} = 420\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 5), можна виділити наступних 2 ділянки: 1)  $0 \div 8$  хв; 2)  $8 \div 11$  хв.

У таблиці 2 наведено швидкості зростання маси

та товщини зразків на кожній стадії процесу інтеркаляції.

Таблиця 2 – Швидкості зростання маси та товщини зразків  $\text{InSe}(\text{RbNO}_3)$  у процесі інтеркаляції

Стадія	Інтеркаляція при $T_{розп} = 370\text{ }^\circ\text{C}$		Інтеркаляція при $T_{розп} = 420\text{ }^\circ\text{C}$	
	Швидкість зростання маси зразка $v_m, \text{мг/хв}$	Швидкість зростання товщини зразка $v_d, \text{мм/хв}$	Швидкість зростання маси зразка $v_m, \text{мг/хв}$	Швидкість зростання товщини зразка $v_d, \text{мм/хв}$
1	0,113	0,003	0,125	0,016
2	0,75	0,0375	6	0,6

Як видно з таблиці 2, на 1-ій стадії інтеркаляції спостерігається лише незначне збільшення маси та товщини зразка  $\text{InSe}(\text{RbNO}_3)$ . Проте на другій стадії спостерігається різке зростання маси та товщини зразків, що в кінцевому результаті призводить до руйнування зразка.

Вирази (6) і (7) визначають відношення між швидкостями збільшення маси та товщини на різних стадіях інтеркаляції при  $T_{розп} = 370\text{ }^\circ\text{C}$ :

$$v_{m2}:v_{m1} = 6,6 : 1 \tag{6}$$

$$v_{d2}:v_{d1} = 12,5 : 1 \tag{7}$$

Вирази (8) і (9) визначають відношення між швидкостями збільшення маси та товщини на різних стадіях інтеркаляції при  $T_{розп} = 420\text{ }^\circ\text{C}$ :

$$v_{m2}:v_{m1} = 48 : 1 \tag{8}$$

$$v_{d2}:v_{d1} = 37,5 : 1 \tag{9}$$

Варто відмітити, що, як і у випадку інтеркаляції  $\text{GaSe}$ , зі збільшенням температури розплаву нітрату рубідію значно пришвидшується процес інтеркаляції шаруватих кристалів  $\text{InSe}$ . Середня швидкість зростання маси зразка в процесі інтеркаляції при  $T_{розп} = 420\text{ }^\circ\text{C}$  більша в 3,6 разів, ніж при  $T_{розп} = 370\text{ }^\circ\text{C}$ . Середня швидкість зростання товщини зразка в процесі інтеркаляції при  $T_{розп} = 420\text{ }^\circ\text{C}$  більша в 7,4 разів, ніж при  $T_{розп} = 370\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.3 Структурні властивості інтеркалатних матеріалів

На рис. 6 представлена дифрактограма сегнетоелектричного матеріалу  $\text{RbNO}_3$ , який використовувався в якості інтеркалянта. Параметри кристалічної ґратки використовуваного нітрату рубідію складали  $a = 10,4352\text{ \AA}$  та  $c = 7,3710\text{ \AA}$ , що узгоджується з літературними даними [12].

Дані рентгеноструктурного аналізу підтверджують впровадження молекул інтеркалянта  $\text{RbNO}_3$  в шаруваті матриці моноселенідів галію та індію, а також вказують на отримання нанокмпозитних матеріалів  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  (рис. 7) та  $\text{InSe}(\text{RbNO}_3)$  (рис. 8) у результаті інтеркаляції.

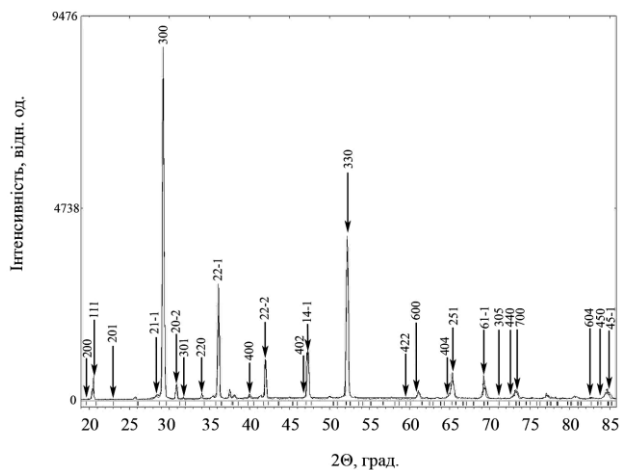


Рис. 6 – Дифрактограма матеріалу RbNO<sub>3</sub>

На дифрактограмі інтеркалатного матеріалу GaSe<RbNO<sub>3</sub>> (рис. 7) спостерігається відбиття від кристалографічних площин (001) матриці ε-4H-модифікації GaSe, а також лінії з великою напівшириною, які відповідають нанокристалічній фазі RbNO<sub>3</sub>. Внаслідок деформаційної взаємодії інтеркалянта RbNO<sub>3</sub> і матриці, відбувається фазовий перехід ε-2H-модифікації GaSe в ε-4H-модифікацію зі збільшенням параметра ґратки *c* від 15,948 до 15,9643 Å і збереженням параметра *a*, рівним 3,7551 Å.

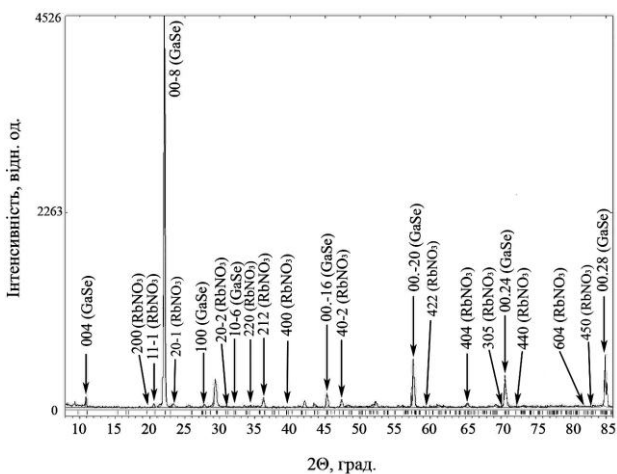


Рис. 7 – Дифрактограма інтеркалатного матеріалу GaSe<RbNO<sub>3</sub>>

На рис. 8 наведена дифрактограма інтеркалатного матеріалу InSe<RbNO<sub>3</sub>>, на якій спостерігається відбиття від кристалографічних площин (001) матриці γ-3R-модифікації InSe, а також лінії з великою напівшириною, які відповідають нанокристалічній фазі RbNO<sub>3</sub>. У результаті інтеркаляції відбувається збільшення параметра ґратки *c* від 2,4946 до 2,9641 Å зі збереженням параметра *a*, рівним 4,002 Å. Зміна параметра ґратки *c* пов'язується з виникненням деформаційних потенціалів, спричинених входженням молекул інтеркалянта RbNO<sub>3</sub> в ван-дер-ваальсівські щілини шаруватого напівпровідника InSe та їх взаємодією з матрицею.

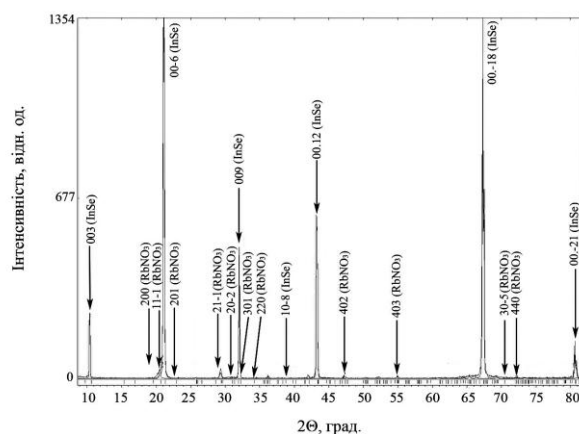


Рис. 8 – Дифрактограма інтеркалатного матеріалу InSe<RbNO<sub>3</sub>>

Оскільки розміри ван-дер-ваальсівських щілин GaSe та InSe складають 0,3 ÷ 0,4 нм, то інтеркалянт (сегнетоелектричний матеріал RbNO<sub>3</sub>) входить в матрицю цих шаруватих кристалів у виді нанорозмірних включень. Структури, що розглядаються можна представити як композиційні надґратки, які складаються з ґратки анізотропного шаруватого напівпровідника з вбудованими в неї шарами сегнетоелектрика.

### 3.4 Накопичувач електричної енергії на основі нанокompозитного матеріалу GaSe (RbNO<sub>3</sub>)

Отримані сполуки на основі шаруватого напівпровідника (GaSe та InSe), інтеркальованого молекулами сегнетоелектричної солі RbNO<sub>3</sub>, можуть бути використані в якості енергонакопичувального матеріалу в пристроях накопичення електричної енергії.

Після інтеркаляції до отриманих зразків GaSe<RbNO<sub>3</sub>> на площини перпендикулярні кристалографічній осі *C* наносили омичні контакти, і весь зразок зі всіх сторін герметизували за допомогою силіконового герметика. Приготовлені таким чином зразки були використані як накопичувачі електричної енергії. На рис. 9 представлена конструкція лабораторного зразка твердотілого накопичувача електричної енергії на основі нанокompозитного матеріалу GaSe(RbNO<sub>3</sub>).

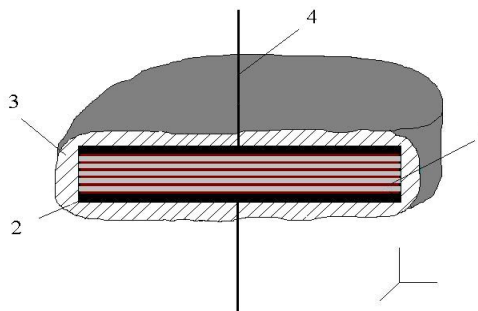


Рис. 9 – Конструкція твердотілого накопичувача електричної енергії на основі нанокompозиту GaSe(RbNO<sub>3</sub>): 1 – енергонакопичувальний матеріал GaSe(RbNO<sub>3</sub>); 2 – струмопровідні контакти; 3 – герметична оболонка; 4 – струмовиводи

До контактів зразка прикладалося постійне електричне поле напруженістю 200 В протягом 10 хвилин. У результаті, після припинення дії зовнішнього електричного поля, на обкладинках зразка зберігалася напруга  $\approx 19,5$  В. Енергонакопичувальні властивості даного матеріалу пов'язуються з поляризацією інтеркальованого сегнетоелектрика під дією зовнішнього електричного поля.

Питома віддавана енергія такого пристрою складала 105,4 кДж/кг. Питома енергія становила 29,1 Вт-год/кг. Запропонований нанокондитивний накопичувач електричної енергії працює у діапазоні робочих напруг: 50...200 В. Діапазон робочих температур:  $-40...+50$  °С.

У таблиці 3 наведено дані порівняння енергетичних характеристик запропонованого нанокондитивного накопичувача електричної енергії з іншими джерелами струму. Як видно з таблиці 3, розроблений у даній роботі накопичувач електричної енергії володіє конкурентноздатними параметрами в порівнянні в комерційними аналогами.

У таблиці 4 проводиться порівняння енергетичних характеристик запропонованого пристрою з іншими типами накопичувачів електричної енергії.

### 3.5 Обговорення

Шаруваті кристали відносяться до матеріалів зі значною анізотропією хімічного зв'язку. Молекулярний характер зв'язку між сусідніми шарами дозволяє шляхом інтеркаляції заповнювати міжшарові щілини сторонніми («гостьовими») атомами, іонами або молекулами, кількість яких може бути співрозмірною з числом молекул основної речовини або перевищувати його.

На рис. 10 показано механізм утворення розглянутих інтеркалюваних сполук. Впровадження протікає за допомогою дифузії через ребра шарів, причому спочатку реагують приповерхневі шари, а на наступних етапах – шари в об'ємі монокристалу.

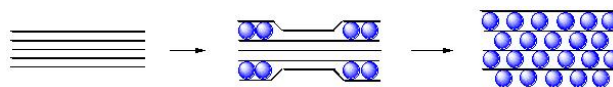


Рис. 10 – Механізм утворення шаруватих інтеркальованих сполук GaSe(InSe)(RbNO<sub>3</sub>)

Зростання швидкості протікання процесу інтеркаляції зі збільшенням температури розплаву нітрату рубідію пов'язується зі збільшенням середньокінетичної енергії молекул інтеркалянта, що у свою чергу підвищує ймовірність їх входження в міжшаровий простір (ван-дер-ваальсівські щілини) шаруватого кристалу.

Відомо, що далеко не всі шаруваті кристали можуть інтеркалюватися. Наприклад, нами експериментально встановлено, що по методиці інтеркалювання, застосованій у даній роботі, шаруваті кристали TiS<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, PbJ<sub>2</sub> та SnS<sub>2</sub> не інтеркалювалися. Той факт, що кристали GaSe і InSe піддаються інтеркаляції, дає підставу більш широко розглянути явище інтеркаляції. Дійсно, поряд з традиційним механізмом інтеркалювання, що полягає в зв'язку між здатністю молекул до інтеркалювання та їх іонізаційним потенціалом [13], варто визнати й іншу природу інтеркаляції для певного кола матеріалів (в нашому випадку – гомеополарну). По аналогії з фізичними процесами, які мають місце при зародженні нанорозмірних острівців на поверхнях шарів при ван-дер-ваальсівській епітаксії [14], можна вважати, що інтеркаляційні процеси в шаруватих кристалах суттєво залежать від електронної структури ван-дер-ваальсівських поверхонь.

### 4. ВИСНОВКИ

Вперше встановлено, що монокристалічні зразки моноселенідів галію GaSe та індію InSe можуть бути інтеркальовані молекулами сегнетоелектричної солі нітрату рубідію RbNO<sub>3</sub>. Дослідження кінетики інтеркаляції показують, що для обох досліджуваних

Таблиця 3 – Порівняльні енергетичні характеристики нанокондитивного накопичувача електричної енергії з іншими джерелами струму

	620ИКЭ108/400 ТехноКор	120ВМОD0063- P125 Maxwell	100x10ЭК303 ЭЛТОН	SuperCap MC Wima	Запропонований нанокондитивний накопичувач електричної енергії
Питома віддавана енергія, кДж/кг	2	7	15	4,7	105,4
Діапазон робочих напруг, В	800-400	810-405	800-400	14	50-200
Робоча температура, °С	$-45...+50$	$-40...+65$	$-50...+70$	$-30...+65$	$-40...+50$

Таблиця 4 – Порівняння енергетичних характеристик запропонованого пристрою з іншими типами накопичувачів електричної енергії

Тип накопичувача	Акумулятори			Електрохімічні конденсатори		Запропонований нанокондитивний накопичувач електричної енергії
	Кислотні	Лужні	Літій-іонні	промисло-ві	експериментальні	
Питома енергія, Вт-год/кг	20...40	15...80	80...220	2...10	48...85	29,1
Ресурс, циклів	100...400	300...2000	500...2500	$> 10^6$	$> 10^6$	$> 10^6$

монокристалів даний процес являється багатостадійним, а саме залежності мають немонотонний характер з чітко виділеними ділянками різної швидкості впровадження інтеркалянта та зміни товщини зразків.

Показано, що зі збільшенням температури розплаву інтеркалянта значно зростає швидкість протікання процесу інтеркаляції, що пов'язується зі збільшенням середньо-кінетичної енергії молекул сегнетоелектричної солі, що у свою чергу підвищує ймовірність їх входження в міжшаровий простір (ван-дер-ваальсівські щілини) шаруватого кристалу.

Результати рентгеноструктурного аналізу засвідчують входження молекул  $\text{RbNO}_3$  в нанорозмірні міжшарові (ван-дер-ваальсівські) щілини шаруватого кристалу. На дифрактограмах одержаних інтеркалянтних нанокompatитів, піки нітрату рубідію характеризуються великою напівшириною, що свідчить про його нанокристалічну фазу. Варто відмітити, що внаслідок деформаційної взаємодії інтеркалянта  $\text{RbNO}_3$  і матриці шаруватих кристалів, як для  $\text{GaSe}$ , так і для  $\text{InSe}$ , відбувається збільшення параметра ґратки  $c$  зі збереженням параметра  $a$  незмінним.

Дані досліджувані структури можна представити як композиційні надґратки, які складаються з ґратки анізотропного шаруватого напівпровідника з вбудованими в неї шарами сегнетоелектрика.

Встановлено, що нова сполука  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  володіє властивостями накопичення електричної енергії. На відміну від неінтеркальованого моноселеніду галію, при прикладанні постійного електричного поля перпендикулярно шарам сполуки  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  відбувається накопичення енергії, що проявляється в виникненні напруги після «заряджання» від зовнішнього джерела. Енергонакопичувальні властивості пов'язуються з поляризацією інтеркальованого сегнетоелектрика під дією зовнішнього електричного поля. Нанокompatитний матеріал  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  розширює арсенал нових енергонакопичувальних сполук. На його основі створено твердотільний накопичувач електричної енергії з наступними параметрами: питома віддавана енергія 105,4 кДж/кг, діапазон робочих напруг 50-200 В, питома енергія 29,1 Вт-год/кг, ресурс  $> 10^6$  циклів.

### Нанокompatитний матеріал на основі слоистих кристалів $\text{GaSe}$ і $\text{InSe}$ , інтеркальованих сегнетоелектриком $\text{RbNO}_3$

З.Р. Кудринський, В.В. Нетяга

*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина*

В настоящей работе впервые установлено, что монокристаллические образцы моноселенида галлия  $\text{GaSe}$  и индия  $\text{InSe}$  могут быть интеркальрованы молекулами сегнетоэлектрической соли нитрата рубидия  $\text{RbNO}_3$ . Исследована кинетика процесса интеркаляции в разных температурно-временных режимах. Методом рентгеноструктурного анализа исследованы структурные свойства интеркалянтных нанокompatитов. Исследуемые структуры можно представить как композиционные сверхрешетки, которые состоят из решетки анизотропного слоистого полупроводника со встроенными в нее слоями сегнетоэлектрика. Установлено, что нанокompatитный материал  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  владеет свойствами накопления электрической энергии. Энергонакапливающие свойства связываются с поляризацией интеркальованого сегнетоэлектрика под действием внешнего электрического поля. На основе нанокompatитного материала  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  создан твердотельный накопитель электрической энергии.

**Ключевые слова:** Нанокompatитные материалы, Слоистые кристаллы, Сегнетоэлектрик, Интеркаляция, Селенид галлия, Селенид индия.

### Nanocomposite Material Based on $\text{GaSe}$ and $\text{InSe}$ Layered Crystals Intercalated by $\text{RbNO}_3$ Ferroelectric

Z.R. Kudrynskyi, V.V. Netyaga

*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Department, 5, Iryny Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

In the present study, we established for the first time that single-crystal samples of gallium  $\text{GaSe}$  and indium  $\text{InSe}$  selenides can be intercalated by molecules of  $\text{RbNO}_3$  ferroelectric salt rubidium nitrate. We investigated kinetics of the intercalation process at different temperature-time regimes. Structural properties of the intercalate nanocomposites were studied by X-ray diffraction. The studied structures can be presented as composite superlattices which consist of a lattice of anisotropic layered semiconductor with embedded ferroelectric layers. We established that  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  nanocomposite material exhibits electric energy storage properties. Energy storage properties are associated with polarization of the intercalated ferroelectric under external electric field. We developed a solid state electric energy storage device on the basis of  $\text{GaSe}(\text{RbNO}_3)$  nanocomposite material.

**Keywords:** Nanocomposite materials, Layered crystals, Ferroelectric, Intercalation, Gallium selenide, Indium selenide.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. К.Д. Товстюк, *Полупроводниковое материаловедение* (Киев: Наук. думка: 1984).
2. M. Tonouchi, *Nature Photonics* **1**, 97 (2007).
3. Pu Zhao, Srinivasa Ragam, Y.J. Ding, I.B. Zotova, *Appl. Phys. Lett.* **98** No13, 131106 (2011).
4. Tadao Tanabe, Ken Suto, Jun-ichi Nishizawa, Tetsuo Sasaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 155 (2004).
5. K.R. Allakhverdiev, M.Ö. Yetis, S. Özbek, T.K. Baykara, E.Yu. Salaev, *Laser Phys.* **19**, 1092 (2009).
6. A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, V.V. Netyaga, Z.R. Kudrynskiy, O.S. Lytvyn, *Semiconductors* **46** No3, 342 (2012).
7. A.P. Bakhtinov, V.N. Vodopyanov, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, D.Yu. Konoplyanko, *Semiconductors* **45** No3, 338 (2011).
8. Z.D. Kovalyuk, V.B. Boledzyuk, V.V. Shevchyk, V.M. Kaminskii, A.D. Shevchenko, *Semiconductors* **46** No8, 971 (2012).
9. Yu. Zhirko, V. Trachevsky Z. Kovalyuk, *Hydrogen storage* (Ed. Jianjun Liu) (InTech: 2012).
10. В.Б. Боледзюк, А.Д. Шевченко, З.Р. Кудринський, *Ж. нано-електрон. фіз.* **4** №3, 03017 (2012) (V.V. Boledzyuk, A.D. Shevchenko, Z.R. Kudrynskiy, *J. Nano-Electron. Phys.* **4** No 3, 03017 (2012)).
11. З.Д. Ковалюк, Д.Ю. Коноплянко, В.В. Нетяга, А.П. Бахтінов, Пат. 97269, Україна, МПК(2006): H01G4/06, опубл. 25.01.2012, бюл. № 2/2012.
12. В.Е. Плющев, Б.Д. Степин, *Химия и технология соединенной лития, рубидия и цезия* (Москва: Химия: 1970).
13. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30** No2, 139 (1981).
14. W. Jaegermann, A. Klein, C. Pettenkofer, *Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures* (Ed. H.P. Hughes, H.I. Starnberg) (Netherlands: Kluwer Academic Publishers: 2002).