

**ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРКАЛАТНИХ НАНОСТРУКТУР
КОНФІГУРАЦІЇ НЕОРГАНІЧНИЙ
НАПІВПРОВІДНИК/СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИЙ РІДКИЙ КРИСТАЛ**

Т.М. Біщанюк, О.В. Балабан, І.І. Григорчак, А.В. Фечан

Національний університет "Львівська політехніка"

Україна

Надійшла до редакції 29.12.2012

Представлено результати дослідження характеристик селеніду галію з впровадженням між його шари сегнетоелектричним рідким кристалом (segnRK), що складається з ахірального смектика (похідна фенілбензоату) та хіральної компоненти. Встановлено характер змін частотної поведінки питомого імпедансу, діелектричної проникності та тангенса кута втрат при різних температурах та після ультразвукового опромінення протягом 5 та 15 хвилин. З'ясовано відмінність між впливом поля акустичної хвилі і температури на властивості наноструктури GaSe<segnRK>

Ключові слова: інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, GaSe, сегнетоелектричний рідкий кристал, ультразвукова модифікація.

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛАТНЫХ НАНОСТРУКТУР
КОНФИГУРАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ
ПОЛУПРОВОДНИК/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ**

Т.М. Бищанюк, О.В. Балабан, И.И. Григорчак, А.В. Фечан

Представлены результаты исследования характеристик селенида галлия с введенным между его слою сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (segnRK), состоящего из ахирального смектика (производная фенилбензоата) и хиральной компоненты. Установлен характер изменений частотного поведения удельного импеданса, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь при разных температурах и после ультразвукового облучения на протяжении 5 и 15 минут. Выяснено отличие между влиянием поля акустической волны и температуры на свойства наноструктуры GaSe<segnRK>

Ключевые слова: интеркаляция, импедансная спектроскопия, GaSe, сегнетоэлектрический жидкий кристалл, ультразвуковая модификация.

**FORMATION AND PROPERTIES OF INTERCALATED NANOSTRUCTURES OF
CONFIGURATION NONORGANIC SEMICONDUCTOR/FERROELECTRIC LIQUID
CRYSTAL**

T.M. Bischanyuk, O.V. Balaban, I.I. Grigorchak, A.V. Fechan

The results of the research of characteristics of gallium selenide with intercalated between the layers ferroelectric liquid crystals (segnRK) which consisted of an achiral smektyk (derivative of phenyl benzoate) and a chiral component were presented. The character of frequency behavior change of specific impedance, dielectric permittivity and tangent of angle's loss at different temperatures and after ultrasonic irradiation for 5 and 15 minutes was established. The difference between the influence of acoustic wave field and temperature for properties of nanostructure GaSe<segnRK> was revealed.

Keywords: intercalation, impedance spectroscopy, GaSe, ferroelectric liquid crystal, ultrasonic modification.

ВСТУП

Принципові суперечності між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур на їхній основі та бурхливим розвитком наноінженерії (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка), а також сучасними задачами автономної енергетики (створення надвисокоємких наногенераторів та іоністорів) скеровують все більшу увагу до супрамолекулярних структур як об'єк-

тів, з якими часто пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, почасти – парадоксальних [1, 2]. Власне один з їх різновидностей вирізняє новий принцип організації речовини – клатратний. Вагомим внеском у розвинення даного напрямку досліджень може послужити запропонована нами [3] концепція інтеркаляційного формування супрамолекулярних ансамблів, що, як очікується, дасть змогу суттєво

розширити варіабельність їхніх архітектур. В цьому контексті в даній роботі була сформована і досліджена інтеркалатна наноструктура конфігурації неорганічний напівпровідник/сегнетоелектричний рідкий кристал. Останній представляв собою двохкомпонентний матеріал, що складається з ахірального смектика С (похідна фенілбензоату з розмірами $33.5\text{Å} \times 5\text{Å}$) та хіральної компоненти (з розмірами $23.9\text{Å} \times 5\text{Å}$).

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом – “господарем”) виступав шаруватий напівпровідник селенід галію (GaSe). Вирощені методом Бріджмена–Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою з *p*-типом провідності. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 еВ. Як добре відомо [4], він характеризується наявністю так званих “гостьових” позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі *C* областей дії слабких Ван-дер-Ваальсових сил. Впровадження в означені внутрікристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [5]. Особливості кристалічної будови цього матеріалу не вимагають прецизійної механічної і хімічної обробки поверхонь, перпендикулярних до осі *C*, і зумовлюють їх підвищену інертність до адсорбції сторонніх атомів чи молекул. Відсутність обірваних зв'язків на цих поверхнях забезпечує дуже малу швидкість поверхневої рекомбінації.

Для впровадження сегнетоелектричного рідкого кристалу (segnRK) між шари GaSe застосовувалася трьохстадійна схема “кристаліноінженерії”. На першій стадії у вихідну матрицю впроваджували нітрит натрію при температурі 573 К впродовж 5 ÷ 10 хвилин. На другій стадії проводили його деінтеркаляцію з кристалу шляхом екстрагування впродовж п'ятикратного 24-годинного циклу з висушуванням при температурі 383 К і пониженому тиску. На завершальній стадії здійснювали інтеркаляцію сегнетоелектричного рідкого кристалу в розширену кристалічну ґратку GaSe прямим експонуванням протягом 2 годин при температурі 353 К. Сформовані наногібридизо-

вані структури піддавали впливу ультразвуку впродовж 5 та 15 хвилин при постійній частоті 20 кГц.

Імпедансні виміри в напрямку кристалографічної осі *C* виконані в діапазоні частот $10^{-2} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведені частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків GaSe <segnRK> ($\rho(\omega)$) при різних температурах, значеннях прикладеної постійної напруги зміщення вздовж кристалографічної осі *C*, а також після ультразвукового опромінення.

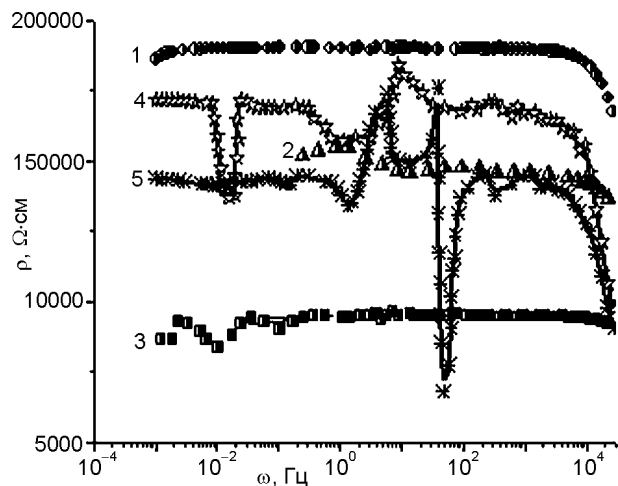


Рис. 1. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<segnRK>, виміряні без прикладання напруги зміщення (1), при напрузі зміщення $U = 1$ В (2), після ультразвукового опромінення при напрузі зміщення $U = 1$ В (3), а також при температурах 310 К (4) та 320 К (5) без напруги зміщення.

Видно, що при кімнатній температурі без накладання зовнішніх полів $\rho(\omega)$ веде себе звиклим чином: низькочастотна вітка переходить у низспадаючу при високих частотах за рахунок вкладу перескокової провідності по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процесів збудження – захоплення їх у хвості зон чи в зони делокалізованих станів. Підвищення температури викликає неординарну поведінку дійсної складової питомого імпедансу – сильні деформації її низькочастотної вітки. Деформуюча спектр $\rho_{\perp}(\omega)$ дія підви-

щеного температурного поля, як і акустичної хвилі, зумовлюється появою індуктивного відгуку [6] при дії зазначених чинників. Наявність елемента індуктивності у побудованій відповідній заступній електричній схемі (вставка до рис. 2) при певних співвідношеннях значень її параметрів може візуалізувати прояв так званого [7] явища “від’ємної” ємності. Підтвердження цього отримуємо при відображенні повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин $-\text{Re}Z - \text{Im}Z$ (рис. 2). Видно, що при підвищенні температури та після ультразвукового опромінення низькочастотна вітка діаграми Найквіста переходить у IV “індуктивний” квадрант комплексної площини. Комп’ютерна параметрична ідентифікація заступної електричної схеми в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дала значення $L_1 = 5,5 \cdot 10^6$ Гн/см² для GaSe<segnRK> після ультразвукового опромінення. Воно перевищує відповідне значення, характерне для сонячних елементів, більш як в 50 разів [7]. Підвищення температури до 320 К забезпечує менше значення індуктивності: $L_1 = 1,5 \cdot 10^5$ Гн/см². Зауважимо, що для побудови імпедансної моделі був використаний структурний елемент CPE, який відображає розподіленість ємності [8]. Водночас синтетичний (трьохдуговий) характер годографів імпедансу відображає процеси перенесення заряду відповідно через прошарки матриці, сегнетоелектричного кристалу та міжфазну межу між ними (ланки $\text{CPE}_1 \parallel R_1$, $\text{CPE}_2 \parallel R_2$ та $\text{CPE}_3 \parallel R_3 \parallel L_1$ на заступній електричній схемі). Природа виникнення явища “від’ємної” ємності в цьому разі найімовірніше полягає в інжекції носіїв у квантові ями, утворені на міжфазних межах прошарків GaSe та segnRK, їх захопленні і утриманні впродовж часу, співмірного з півперіодом синусоїдального сигналу.

Спостережуваний факт сильнішого впливу на процеси струмопроходження в GaSe <segnRK> ультразвукового опромінення, ніж підвищення температури на 25° можна пояснити його резонансною взаємодією з домішковими комплексами прошарків напівпровідникової матриці GaSe (які, до речі, забезпечують дрейфову провідність селеніду галія в досліджуваному температурному діапазоні), ініціюючою їх розпади чи асоціації, які при-

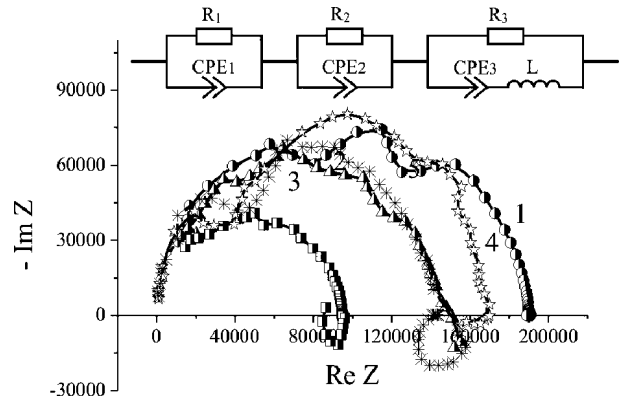


Рис. 2. Діаграми Найквіста для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<segnRK>, вимірянні без прикладання напруги зміщення (1), при напрузі зміщення $U = 1$ В (2), після ультразвукового опромінення при напрузі зміщення $U = 1$ В (3), а також при температурах 310 К (4) та 320 К (5) без напруги зміщення. На вставці заступна електрична схема, що відповідає годографам 3 і 5.

зводять до зміни домішкового енергетичного спектру. Підтвердження цьому знаходимо з опрацювання отриманих експериментальних даних $\sigma = \sigma(\omega)$ за теорією Джеболла-Поллака [9], взявши сталу спаду хвильової функції та значення фоновної частоти з роботи [10]. Дійсно, як бачимо з табл. 1, густина станів на рівні Фермі (N_F), розкид пасток (J) в його околі та реальна концентрація глибоких пасток (N_I) після ультразвукового опромінення міняється сильніше, ніж при підвищенні температури.

Таблиця 1
Параметри енергетичного спектру носіїв заряду

Спосіб модифікації	$N_F, 10^{46}$, Дж ⁻¹ ·м ⁻³	$J, 10^{-24}$, Дж	$N_I \cdot 10^{22}$, м ⁻³
GaSe<segnRK>, виміри при $T = 285$ К	1,69	7,17	1,14
GaSe<segnRK>, виміри при $T = 285$ К і напрузі зміщення $U = 1$ В	1,67	7,05	1,18
GaSe<segnRK>, виміри при $T = 310$ К	1,89	6,85	1,14
GaSe<segnRK>, виміри при $T = 320$ К	6,44	0,93	0,89
Ультразвукове опромінення протягом 5 хв. виміри при $T = 285$ К і напрузі зміщення $U = 1$ В	36,7	0,14	0,52
Ультразвукове опромінення протягом 15 хв. виміри при $T = 285$ К і напрузі зміщення $U = 1$ В	46,6	0,10	0,50

Цікавим є те, що на відміну від струмопроходження ультразвукове опромінення слабо міняє поляризаційні процеси (рис. 3). Натомість підвищення температури лише на 15° значно підвищує діелектричну проникність, перпендикулярну до нанопрошарків. Особливу зацікавленість з практичної точки зору приковує до себе частотний діапазон $10^5 \div 10^6$ Гц, в якому діелектрична проникність сягає гігантських значень при низьких (< 1) величинах тангенса кута електричних втрат. Механізми, які спричиняють це можуть бути застосовані до створення квантових конденсаторів – нової альтернативи хімічним джерелам струму. У всякому разі незаперечним є позитивний практичний аспект для технології радіочастотних конденсаторів – поєднання високого значення діелектричної провідності з низьким значенням тангенса кута втрат у радіочастотному діапазоні.

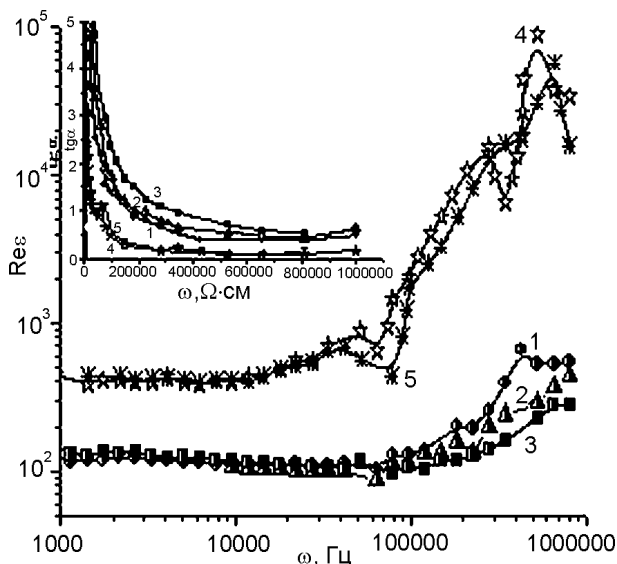


Рис. 3. Частотні залежності реальної складової діелектричної проникності, перпендикулярної до шарів наноструктури GaSe<segnRK>, виміряні без прикладання напруги зміщення (1), при напрузі зміщення $U = 1$ В (2), після ультразвукового опромінення при напрузі зміщення $U = 1$ В (3), а також при температурах 310 К (4) та 320 К (5) без напруги зміщення. На вставці – відповідні криві для тангенса кута електричних втрат.

У дослідженій області температур не вдалося отримати діаграми Коул-Коула у вигляді простих монотонних залежностей уявної частини комплексної діелектричної проникності від її дійсної частини – $\text{Im} \epsilon(\text{Re} \epsilon)$. В роботі [11] такий факт пов'язують з суттєвою відмінністю параметрів великого числа релаксаторів. В

якості останніх можуть, ймовірно, бути дипольні молекули сегнетоелектричного рідкого кристалу. Те, що таке припущення не позбавлене експериментального підґрунтя можна бачити з рис. 4 і рис. 5. Видно, що ні ультразвукове опромінення, ні підвищення температури не міняють характер діаграм Коул-Коула. Він є досить цікавим, оскільки репрезентує маловідомий факт – індуковану частотою електричного поля зміну поляризаційних механізмів. Дійсно, у частотній області (41,9 кГц \div 1 МГц для температури 320 К та 281,2 кГц \div 1 МГц після ультразвукового опромінення) залежності $\text{Im} \epsilon(\text{Re} \epsilon)$ на комплексній площині не виглядають як класичне півколо, а близькі до лінійних, або ж можуть бути апроксимовані лемніскатоподібною дугою, що описується виразом:

$$\frac{1}{\epsilon^\gamma} = (1 + i\omega\tau)^\gamma, \quad (1)$$

де ω – кругова частота, γ – параметр, який трактується як міра взаємодії дипольних структурних одиниць [12], τ – час релаксації. Такий вид залежностей можна описати в рамках універсального закону Йончера. Натомість, у відповідних низькочастотніших інтервалах ми можемо спостерігати перехід до максвелл-вагнерівського механізму, що у нашому випадку на рис. 4 і рис. 5 можна апроксимувати незавершеною у інфранизькій частотній області дугою. Суттєве зміщення мінімуму діа-

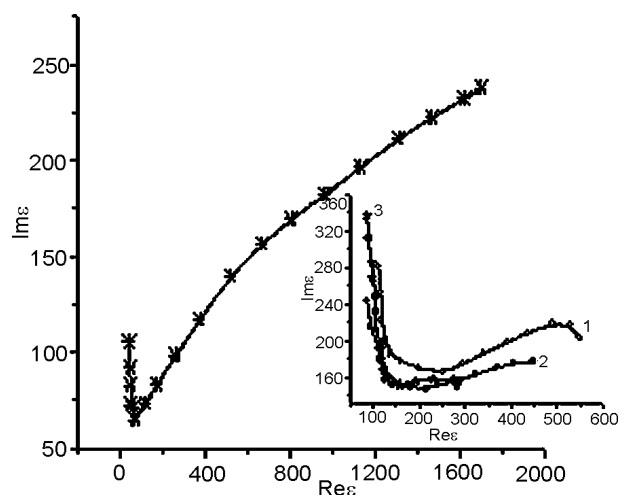


Рис. 4. Діаграми Коул-Коула для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<segnRK>, виміряні при 320 К. На вставці – виміряні при 300 К (1), при напрузі зміщення $U = 1$ В (2) та після ультразвукового опромінення при напрузі зміщення $U = 1$ В (3).

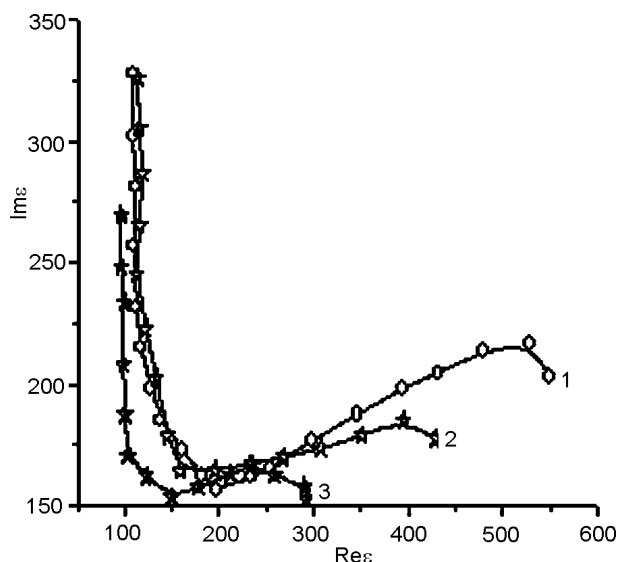


Рис. 5. Діаграми Коул-Коула для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<segnRK> без ультразвукового опромінення (1) та після ультразвукового опромінення впродовж 5 хв. (2) і 15 хв. (3).

грам Коул-Коула у низькочастотну область при підвищенні температури може свідчити про “вмикання” доменного механізму релаксації.

Якщо порівняти діаграми Коул-Коула на рис. 4 і рис. 5, то можна дійти висновку, що ультразвукове опромінення у більшій степені міняє міру взаємодії дипольних структурних одиниць і, мабуть, ініціює появу електретного стану, так як посилення відхилення від лінійного закону, згідно [11] свідчить на користь цього.

ВИСНОВКИ

1. Ультразвукове опромінення сильніше, ніж температура, впливає на процеси струмопроходження в наноструктурі GaSe <segnRK>, але слабше міняє поляризаційні процеси. В той же час підвищення температури на частотах $10^5 \div 10^6$ Гц дає гігантські значення діелектричної проникності при значеннях тангенса кута електричних втрат менших від 1.
2. В наноструктурі GaSe<segnRK> при підвищенні температури та після ультразвукового опромінення на діаграмі Найквіста низькочастотна вітка відображається у IV “індуктивному” квадранті комплексної площини, що свідчить про явища “від’ємної” ємності.

3. На отриманих діаграмах Коул-Коула видно, що ультразвукове опромінення та підвищення температури суттєво не міняють їх характер. Діаграми представляють собою індуковану частотою електричного поля зміну поляризаційних механізмів. У низькочастотному інтервалі спостерігаємо максвелл-вагнерівський, а у високочастотному – кооперативний (йончерівський) механізм релаксації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы/Пер. з англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. – 334 с.
2. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия/Пер. с англ. – М: ИКЦ “Академкнига”, 2007. – 896 с.
3. Ivashchyshyn F., Grygorchak I., Stakhira P., Cherpak V., Micov M. Nonorganic semiconductor – Conductive polymer intercalate nanohybrids: Fabrication, properties, application//Current Applied Physics. – 2012. – Vol. 12. – P. 160-165.
4. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal structure and interatomic distance in GaSe//Phys. Status Sol. – 1975. – Vol. A31. – P. 469-475.
5. Friend R. H., Yoffe A. D. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides//Adv. Phys. – 1987. – № 1. – P. 1-94.
6. Покладок Н.Т., Григорчак І.І., Григорчак О.І., Івашишин Ф.О., Стахіра П.Й. Наноструктури GaSe<FeCl₃> з магнітовпорядкованими “гостьовими” конфігураціями в температурному та електромагнітному полях//Sensor electronics and microsystem technologies. – 2010. – Т. 1(7), № 4. – С. 69-78.
7. Mora-Sero I., Bisquert J. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells //Nano Letters.–2006.–Vol. 6, № 4.– P. 640-650.
8. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application/Ed. Barsoukov E. and Macdonald J.R. – Canada: Wiley interscience, 2005. – 585 p.
9. Pollak M., Geballe T. H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon//Phys. Rev. – 1961. – Vol. 6. – P. 1743-1753.
10. Мустафаева С.Н., Асєєдов М.М. Прыжковая проводимость в монокристаллах p-GaSe//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, Вып. 6. – С. 917-920.

11. Панченко Т.В., Карпова Л.М., Дуда В.М. Ди-
электрическая релаксация в кристаллах
 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Cr}$ //Физика твердого тела. – 2000. –
Т. 42, Вып. 4. – С. 671-675.
 12. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. – К.:
Вища школа, 1980. – 397 с.
- LITERATURA**
1. Len Zh.-M. Supramolekulyarnaya himiya. Kon-
ceptii i perspektivy//Per. z angl. – Novosibirsk:
Nauka. Sib. predpriyatie RAN, 1998. – 334 s.
 2. Stid Dzh.V., Etvud Dzh.L. Supramolekulyarnaya
himiya//Per. s angl. – M: IKC “Akademkniga”,
2007. – 896 s.
 3. Ivashchyshyn F., Grygorchak I., Stakhira P.,
Cherpak V., Micov M. Nonorganic semicondu-
ctor – Conductive polymer intercalate nanohy-
brids: Fabrication, properties, application//Current
Applied Physics.– 2012. – Vol. 12. – P. 160-165.
 4. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal struc-
ture and interatomic distance in GaSe//Phys. Status
Sol. – 1975. – Vol. A31. – P. 469-475.
 5. Friend R. H., Yoffe A. D. Electronic Properties
of intercalation complexes of the transition metal
dichalcogenides//Adv. Phys. – 1987. – № 1. –
P. 1-94.
 6. Pokladok N.T., Grigorchak I.I., Grigorchak O.I.,
Ivaschishin F.O., Stahira P.J. Nanostrukтури
GaSe$\langle\text{FeCl}_3\rangle$ z magnitovporyadkovanimi “gos-
tovimi” konfiguracijami v temperaturnomu ta
elektromagnitnomu polyah//Sensor electronics
and microsystem technologies. – 2010. – Т. 1
(7), № 4. – S. 69-78.
 7. Mora-Sero I., Bisquet J. Implications of the Ne-
gative Capacitance Observed at Forwards Bias
in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells
//Nano Letters.–2006.–Vol. 6, № 4.– P. 640-650.
 8. Impedance spectroscopy. Theory, experiment
and application//Ed. Barsoukov E. and Macdo-
nald J.R. – Canada: Wiley interscience, 2005. –
585 p.
 9. Pollak M., Geballe T. H. Low frequency conduc-
tivity due to hopping processes in silicon//Phys.
Rev. – 1961. – Vol. 6. – P. 1743-1753.
 10. Mustafaeva S.N., Assedov M.M. Pryzhkovaya
provodimost v monokristallah *p*-GaSe//Izv. AN
SSSR. Neorgan. materialy. – 1988. – Т. 24,
Vyp. 6. – С. 917-920.
 11. Panchenko T.V., Karpova L.M., Duda V.M.
Dielektricheskaya relaksaciya v kristallah
 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Cr}$ //Fizika tverdogo tela. – 2000. –
Т. 42, Vyp. 4. – S. 671-675.
 12. Poplavko Yu.M. Fizika dielektrikov. – К.: Vischa
shkola, 1980. – 397 s.