

06

Полупроводниковые клатраты с периодически модулированной топологией гостевого сегнетоэлектрического жидкого кристалла в термическом, магнитном и световой волны полях

© Т.Н. Бищанюк, И.И. Григорчак, А.В. Фечан, Ф.О. Иващишин

Национальный университет „Львовская политехника“,
79013 Львов, Украина
e-mail: tetiana.bishchaniuk@gmail.com

(Поступило в Редакцию 2 августа 2013 г.)

Представлены результаты исследования характеристик селенида галлия с внедренным между его слоев сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (segnLC), состоящим из ахирального смектика (производная фенолбензоата) и хиральной компоненты. Установлен характер изменений частотного поведения удельного импеданса, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь при различных температурах, в магнитном поле и при освещении.

Введение

Бурное развитие работ в области супрамолекулярной химии за последнее десятилетие ярко проиллюстрировало важность и перспективность таких исследований. В то же время изучению физических свойств супрамолекулярных архитектур в общем и клатратов, в частности, посвящено существенно меньшее число публикаций. Их анализ позволил сделать вывод, что наиболее приближенными к практическому использованию являются результаты исследований полупроводниковых клатратов — фононных стекол, которые являются одними из наиболее перспективных термоэлектрических материалов. Практически найдено решение гипотезы Слэка [1,2] о формировании структур, в которых слабосвязанные атомы могут колебаться в ограниченном объеме, обеспечивая низкую теплопроводность при высокой электропроводности [3]. Что же касается других направлений, то в основном это работы, посвященные расчетам электронной структуры (см., например, [4]).

В настоящей работе нами синтезирован клатрат нового типа — наногибридизированную структуру II стадии эшелонирования [5,6] фоточувствительного полупроводника с сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (segnLC). Гостевой segnLC представлял собой двухкомпонентный материал, состоящий из ахирального смектика *C* (производная фенолбензоата с размерами 3.35×0.5 nm) и хиральной компоненты (с размерами 2.39×0.5 nm). Следует ожидать, что свойства клатратов GaSe⟨segnLC⟩ должны меняться при изменении стадии эшелонирования и, возможно, обогащаться новыми явлениями в термическом, магнитном и электромагнитном полях, которые будут представлять собой научный и практический интерес.

1. Методика эксперимента

Синтез клатрата проводился по трехстадийной реинтеркаляционной методике, описанной в [7]. Импедансные измерения как в направлении кристаллографической оси *C*, так и перпендикулярно к ней проводились в диапазоне частот $10^{-3} - 10^6$ Hz в температурном интервале 293–356 K с помощью измерительного комплекса AUTOLAB фирмы ECO CHEMIE (Голландия), укомплектованного компьютерными программами FRA-2 и GPES. Исследуемые образцы освещались видимым светом, или к ним прикладывалось постоянное магнитное поле перпендикулярно к нанопрослойкам напряженностью 2.75 kOe.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексного удельного импеданса (ReZ), перпендикулярного к плоскостям нанопрослоек GaSe⟨segnLC⟩ при различных условиях проведения эксперимента. Видно, что при комнатной температуре (293 K) без наложения внешних полей ReZ для исходной расширенной матрицы GaSe ведет себя обычным образом: низкочастотная ветвь переходит в ниспадающую при высоких частотах за счет вклада прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми или процессов возбуждения — захвата их в хвосты зон или в зоны делокализованных состояний [8,9]. Инкапсуляция segnLC вызывает неординарное поведение $ReZ(f)$ — появление сильных деформаций ее низкочастотной ветви. При повышении температуры до 303 K эти деформации сохраняются, однако в дальнейшем их наличие „осциллирует“: в температурном интервале 313–333 K и при 350 K они исчезают, а при 343, 353 и 356 K визуализируются снова. Иными словами, появление деформирующего среднечастотную

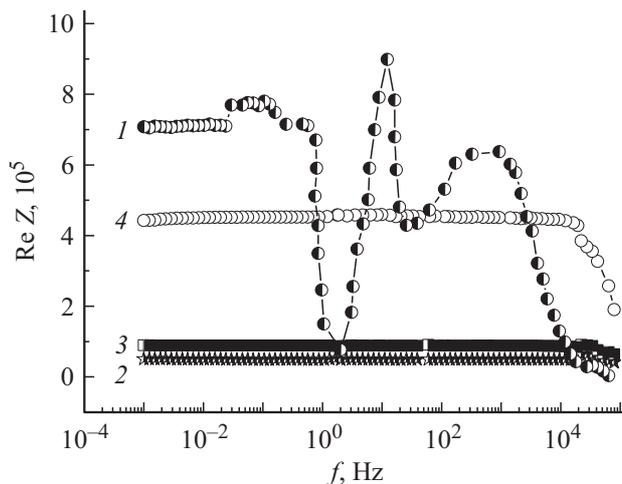


Рис. 1. Частотные зависимости реальной составляющей удельного импеданса, перпендикулярного к слоям расширенной матрицы GaSe с инкапсулированным *segnLC*, измеренного при температуре 293 К в темноте (1), при освещении (2) и при наложении постоянного магнитного поля вдоль кристаллографической оси *C* (3). (4) — расширенная кристаллическая матрица.

ветвь $\text{Re}Z(f)$ воздействия температуры является немонотонной температурной функцией. В работе [10] нами было показано, что немонотонное изменение действительной составляющей комплексного импеданса вызывается появлением индуктивного отклика исследуемого объекта. Это в свою очередь при определенных соотношениях параметров его эквивалентной электрической схемы, содержащей индуктивность, может визуализировать преобладающий в соответствующем частотном интервале индуктивный отклик системы, или проявление так называемого явления „отрицательной“ емкости. Подтверждение этого получаем при отображении полного импеданса в комплексной плоскости с координатными осями его действительной и мнимой частей (рис. 2). Видно, что среднечастотная ветвь диаграммы Найквиста переходит в IV-„индуктивный“ квадрант комплексной плоскости (кривая 1). В этом случае эквивалентная электрическая схема, моделирующая соответствующий годограф импеданса для нашего случая в соответствии с подходом Войта [11], будет содержать последовательное соединение $R_1 \parallel \text{CPE}_1$, $R_3 \parallel \text{CPE}_3$ и $R_2 \parallel \text{CPE}_2 - L$ звеньев (вставка к рис. 2), которые отображают процессы переноса заряда соответственно через прослойки матрицы, сегнетоэлектрического жидкого кристалла и их межфазные границы. В ней элемент постоянной фазы CPE моделирует распределенность емкости для каждого релаксационного процесса. Компьютерная параметрическая идентификация эквивалентной электрической схемы в среде программного пакета ZView 2.3 (Scribner Associates) дала значение $L_1 = 9.5 \cdot 10^6 \text{ Н/см}^2$. Оно почти на два порядка превышает соответствующее значение, характерное для солнечных элементов [12].

Попутно отметим, что явление „отрицательной“ емкости достаточно хорошо известно из литературных источников, хотя его механизм окончательно не выяснен и, видимо, он не имеет единой природы [13,14]. По наиболее общему механизму, индуктивное поведение возникает тогда, когда заряд вводится в слои малых или сверхмалых размеров, т.е. диапазона нескольких нанометров [12]. В этом контексте следует отметить, что при комнатной температуре указанные деформации исчезают при освещении видимым светом или в магнитном поле, приложенном вдоль кристаллографической оси *C*, как это видно из рис. 1. При этом в первом случае сопротивление уменьшается на 1.5 порядка, а во втором — почти в 8 раз, демонстрируя тем самым колоссальное магнитосопротивление фоточувствительной структуры при комнатных температурах в слабом магнитном поле, что может найти свое применение в спинтронике.

В синтезированном клатрате неординарными оказались и поляризационные характеристики. Так, на рис. 3 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (измеренной на частоте 800 кГц), перпендикулярной к нанопрослойкам. Видно, что в окрестности температуры 313 К наблюдается резко немонотонное изменение ϵ , которое хорошо напоминает сегнетоэлектрическое поведение. В пользу этого механизма может служить обнаруженное появление тока термостимулированной деполяризации величиной в максимуме $\sim 10^{-7} \text{ А/см}^2$ собственно в этой температурной окрестности. Однако в этом случае следует предположить,

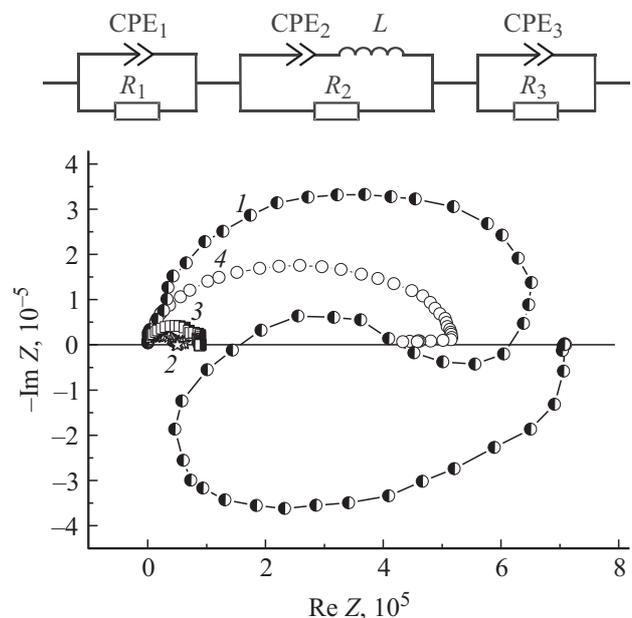


Рис. 2. Диаграммы Найквиста для направления, перпендикулярного к слоям расширенной матрицы GaSe с инкапсулированным *segnLC*, измеренные при температуре 293 К в темноте (1), при освещении (2) и при наложении постоянного магнитного поля вдоль кристаллографической оси *C* (3). (4) — расширенная кристаллическая матрица. На вставке эквивалентная электрическая схема.

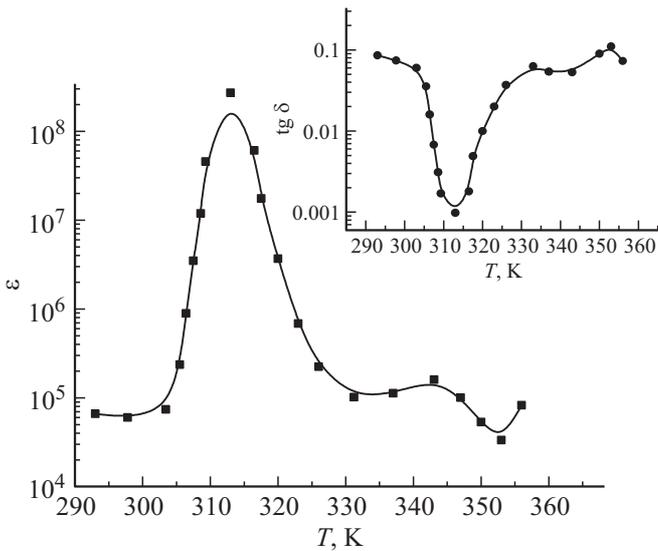


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости GaSe (segnLC) вдоль кристаллографической оси C на частоте 800 kHz. На вставке — соответствующая зависимость для тангенса угла электрических потерь.

что температура Кюри для сегнетоэлектрического жидкого кристалла в условиях нанограниченной геометрии снизилась с 350 К (для макроструктурированного) до 313 К. Подобную тенденцию находим в литературных источниках. Так, в [15] было обнаружено понижение температуры на 10 К фазового перехода сегнетовой соли, инкапсулированной в поры Al_2O_3 .

Анализ литературных данных [16–18] позволяет резюмировать и возможную альтернативную природу диэлектрической проницаемости (к сожалению, отсутствуют в них данные по тангенсу угла электрических потерь) следующим образом. Гиперколоссальное значение диэлектрической проницаемости может быть связано с особым состоянием электронной подсистемы, а именно перераспределением носителей заряда между нанослойками таким образом, что соседние пары различных фаз заряжены противоположным знаком и их можно рассматривать как диполи, которые за счет зарядовой поляризации вносят существенный вклад в диэлектрическую проницаемость. Механизм распределения между различными фазами может быть обусловлен: — различными значениями химпотенциала фаз, — туннелированием, при котором время жизни электронов на определенных прослойках может быть достаточно большим, и система будет заряжена. Как правило, сопротивление при этом падает, что и наблюдается в эксперименте.

Разумеется, что для окончательного понимания природы наблюдаемых явлений необходимы дальнейшие углубленные как экспериментальные, так и теоретические исследования. И они будут того стоить, поскольку с практической точки зрения сочетание сверхвысокого значения ϵ с низким значением $\text{tg } \delta$ является важным для формирования надвысокоемких радиочастотных

конденсаторов, причем с высокой чувствительностью к видимому свету и магнитному полю (уменьшение диэлектрической проницаемости при действии первого фактора более, чем 200-кратное, а второго — почти в 40 раз на частоте 800 kHz), а также как подход к созданию квантовых конденсаторов — новейшей альтернативы химическим источникам тока.

Выводы

1. Инкапсуляция segnLC в GaSe вызывает деформацию низкочастотной ветви $\text{Re}Z(f)$ и визуализацию явления „отрицательной“ емкости. Появление этих осцилляций наблюдается только при определенных температурах, а освещение образца видимым светом и приложения магнитного поля при комнатной температуре их подавляют. С практической точки зрения такое поведение дает возможность для создания активных элементов нанометрических линий задержки с оптическим и магнитным управлением.

2. В слабом (2.75 kOe) магнитном поле при комнатной температуре наблюдается колоссальное магнитосопротивление фоточувствительной структуры GaSe(segnLC), что может найти свое применение в спинтронике.

3. Значение диэлектрической проницаемости вдоль кристаллографической оси C в GaSe(segnLC) II стадии эшелонирования в окрестности 313 К растет более чем на 3 порядка, достигая колоссального значения $\sim 10^8$ при низком значении (< 0.1) тангенса угла электрических потерь, что представляет интерес для создания надвысокоемких радиочастотных конденсаторов и квантовых аккумуляторов.

Список литературы

- [1] Slack G.A. // CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. by D.M. Rowe. Boca Raton: CRC Press, 1995. P. 407–440.
- [2] Slack G.A. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 478. / Eds by T.M. Tritt, M.G. Kanatzidis, H.B. Lyon, Jr., G.D. Mahan. Warrendale, Pennsylvania: MRS Press, 1997. P. 47–54.
- [3] Шевельков А.В., Кельм Е.А., Оленев А.В., Кульбачинский В.А., Кытин В.Г. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 1454–1458.
- [4] Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 5. С. 590–594.
- [5] Safran S.A. // Sol. Stat. Phys. Adv. Res. Appl. 1987. Vol. 40. P. 246–312.
- [6] Grigor'chak I.I., Netyaga V.V., Kovalyuk Z.D. // J. Phys.: Condens. Mater. 1997. Vol. 9. P. L191–L195.
- [7] Grygor'chak I., Ivashchynshyn F., Shvets R., Pokladok N., Stotsko Z. // Przetworstwo Tworzyw. 2012. N 3. P. 200–204.
- [8] Pollak M. // Phys. Rev. 1961. Vol. 6. P. 1743–1753.
- [9] Олехнович Н.М., Мороз И.И., Пушкарев А.В., Радоши Ю.В., Салак А.Н., Вышатко Н.П., Ferreira V.M. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 3. С. 472–478.
- [10] Pokladok N.T., Grigor'chak I.I., Grigor'chak O.I., Ivashchynshyn F.O., Stakhira P.I. // Sensor electronics and microsystem technologies. 2010. Т. 1(7). № 4. С. 69–78.

- [11] Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. by E. Barsoukov, J.R. Macdonald. Canada: Wiley interscience, 2005. 585 p.
- [12] *Mora-Sero I., Bisquert J.* // Nano Lett. 2006. Vol. 6. N 4. P. 640–650.
- [13] *Пенин Н.А.* // ФТП. 1996. Т. 30. Вып. 4. С. 630–635.
- [14] *Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G.* // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 51. P. 627–640.
- [15] *Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В., Милинский А.Ю., Cheng Тен.* // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 7. С. 1347–1350.
- [16] *Нагаев Э.Л.* // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 49–124.
- [17] *Болтаев А.П., Пудонин Ф.А.* // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. Вып. 3(9). С. 587–594.
- [18] *Беляев Б.А., Дрокин Н.А.* // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 2. С. 340–346.