

Интеркалатные гетероструктурированные наногбриды конфигурации полупроводник—нематик: формирование, свойства, применение

© Ф.О. Иващишин, И.И. Григорчак

Национальный университет „Львовская политехника“,
Львов, Украина

E-mail: ivangr@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2010 г.)

С помощью интеркаляционных технологий сформирована мультислойная структура с чередующимися полупроводниковыми (InSe) и молекулярно-нематическими (MN) нанопрослойками. Описаны стадии формирования структур InSe(MN) и представлены результаты исследования их физических свойств методом импедансной спектроскопии. Предложены структуры импедансных моделей и обоснована перспективность их использования как сверхвысокоемких варикондов и наноструктурированных элементов линий задержки, которые непосредственно могут быть инкорпорированы в наночипы.

1. Введение

В последнее время формирование гетероструктурированных неорганически/неорганических, неорганически/органических и био/неорганических наноконструктивных материалов привлекает все большее внимание как способ получения структур с широким спектром новых, неизвестных до сих пор свойств [1,2]. Однако известные методы их изготовления, такие как вакуумное нанесение, фотолитография, синтетическая техника Ленгмюра–Блоджетт, имеют определенные ограничения, связанные с небольшой вариабельностью выбора разнообразных гетероингредиентов и проблематичностью синтеза конфигураций хозяин—гость. Тем не менее именно в последних системах можно достигать не только заданного изменения исходной атомно-молекулярной структуры и силовых полей материалов-хозяев, синтеза в их внутрикристаллическом пространстве химических соединений, но и формирования на атомно-молекулярном уровне определенных структур, а в будущем — и целых функциональных блоков. Осуществить это можно интеркаляцией — внедрением гостевых компонентов в кристаллоструктурные области действия ван-дер-ваальсовых сил материалов-хозяев. Именно технологии интеркаляции призваны создавать заданные сложные атомно-молекулярные комплексы при использовании определенной последовательности химических реакций, обеспечивая одновременно надежную антикоагуляционную матричную изоляцию наносистем [3].

Успехи, достигнутые на этом пути, еще нельзя признать впечатляющими. Пока накоплен лишь незначительный опыт и сделаны только первые шаги [4–6]. Поэтому целью настоящей работы и является попытка в некоторой степени заполнить пробел в данной области исследований.

2. Концептуальные положения и методика эксперимента

В экспериментах базовым объектом служил слоистый полупроводник селенид индия InSe, который

характеризуется наличием так называемых гостевых позиций — ориентированных перпендикулярно кристаллографической оси *C* областей действия слабых ван-дер-ваальсовых сил [7,8]. Внедрение в отмеченные внутрикристаллические промежутки чужеродных ионов, атомов или молекул известно как явление интеркаляции [9]. Особенности кристаллического строения этого материала не требуют прецизионной механической и химической обработки поверхности и предопределяют повышенную инертность к адсорбции посторонних атомов или молекул. Отсутствие оборванных связей на его поверхности обеспечивает очень малую скорость поверхностной рекомбинации. Кроме того, ему свойственна высокая фоточувствительность в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

С другой стороны, в настоящее время широкое практическое применение нашли жидкие кристаллы, которые обладают интересными физическими свойствами [10,11]. А потому мультислойная *hard-soft*-конфигурация наноструктур может обеспечить не только возможность выявления новых эффектов, но и открыть новые области их практического приложения.

Поскольку непосредственно молекулы нематика (MN) *p-n*-бутил-*n*-метокси-азоксибензола в InSe не внедряются, для формирования интеркалатных наноструктур InSe(MN) была применена следующая трехстадийная схема интеркаляционной кристаллоинженерии (рис. 1).

На первой стадии в исходную матрицу был внедрен нитрит натрия методом прямого экспонирования в его расплаве полупроводникового монокристалла InSe при температуре 300°C на протяжении 5 min. В результате *n*-стадийного упорядочения [12,13] расстояние между соответствующими слоями существенно выросло (рис. 1).

Следующим шагом была деинтеркаляция нитрита натрия из кристалла путем его экстрагирования в процессе пятикратного 24-часового цикла и высушивания при температуре 110°C и пониженном давлении. Деинтеркалированная матрица за счет ослабленных ван-дер-ваальсовых связей и модифицированных внутрикристаллических силовых полей стала пригодной для внедрения молекул нематика.

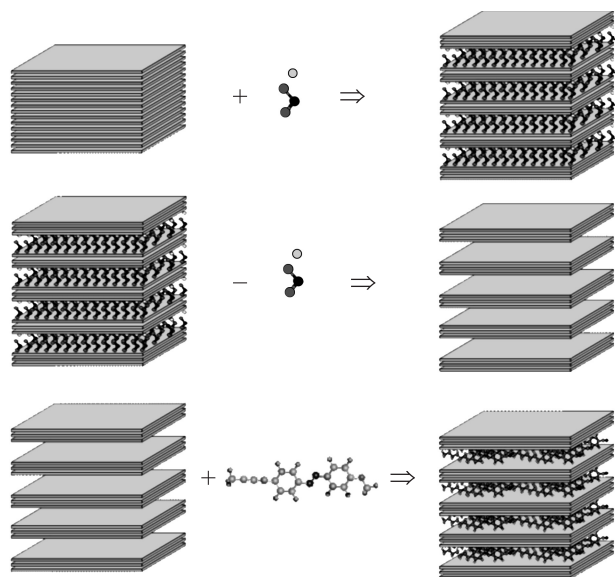


Рис. 1. Стадии формирования гетероагрегатных мультислойных наноструктур InSe(MN).

Поэтому на третьей стадии проводилась интеркаляция молекул нематика в расширенную кристаллическую решетку методом прямого экспонирования в нем полученной деинтеркалированной матрицы при комнатной температуре на протяжении 48 h. Далее на обе грани (перпендикулярные кристаллографической оси *C*) указанной наноструктуры наносились омические контакты.

Импедансные измерения в направлении кристаллографической оси *C* были выполнены в диапазоне частот 10^{-2} – 10^5 Hz при значениях постоянного напряжения смещения в этом направлении от 0 до 1 V с помощью измерительного комплекса „AUTOLAB“ фирмы „ECO Chemie“ (Нидерланды), укомплектованного компьютерными программами FRA и GPES. Частотные зависимости комплексного импеданса Z анализировались графоаналитическим методом с использованием программного пакета Zview 2.3 (Scribner Associates). Погрешности аппроксимации не превышали 4%. Всем исследуемым „расширенным“ образцам была свойственна линейная вольт-амперная характеристика в диапазоне напряжений -3 – $+3$ V.

3. Результаты и их обсуждения

Из приведенных на рис. 2 частотных зависимостей действительной составляющей комплексного удельного импеданса, перпендикулярного плоскостям слоев $\rho(\omega)$, следует, что внедрение в селенид индия молекул жидкого кристалла приводит к увеличению удельного сопротивления вдоль кристаллографической оси *C* и появлению его высокочастотной дисперсии. Почти трехкратный рост $\rho(\omega)$ во всей частотной области в целом может быть обусловлен изменением как степени

перекрытия волновых функций соседних слоев полупроводника, так и энергетической топологии состояний вблизи уровня Ферми. Подтверждением последнего и служит собственно появление ниспадающей ветви $\rho(\omega)$, которая, согласно [14], свидетельствует о росте вклада в общую проводимость прыжков носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

Для электропроводности σ такой характер поведения описывается соотношением [15]

$$\sigma = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (1)$$

где σ_{dc} — измеренная на постоянном токе удельная электропроводность, обусловленная зонными носителями тока, A и n — параметры, которые зависят от температуры и состава. Второй член в (1) представляет собой поляризационную компоненту полной электропроводности, которую, в частности, формируют прыжки носителей заряда по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми, или процессы возбуждения — захвата их в хвосты зон или в зоны нелокализованных состояний. Этот механизм предусматривает появление емкостного отклика локализованных состояний и собственно частотозависимого импеданса [16]. Подтверждение этого было получено при отображении полного импеданса в комплексной плоскости с координатными осями его действительной и мнимой частей $\text{Re } Z$ – $\text{Im } Z$ (вставка к рис. 2). Видно, что при внедрении молекул жидкого кристалла диаграмма Найквиста, построенная в указанной плоскости зависимости мнимой части полного импеданса от его действительной части, трансформируется от незавершенного в высокочастотной (фононной) области однодугового характера к двухдуговому. Появление дополнительной низкочастотной дуги, которая имеет сложную (синтетическую) структуру, как раз и отображает

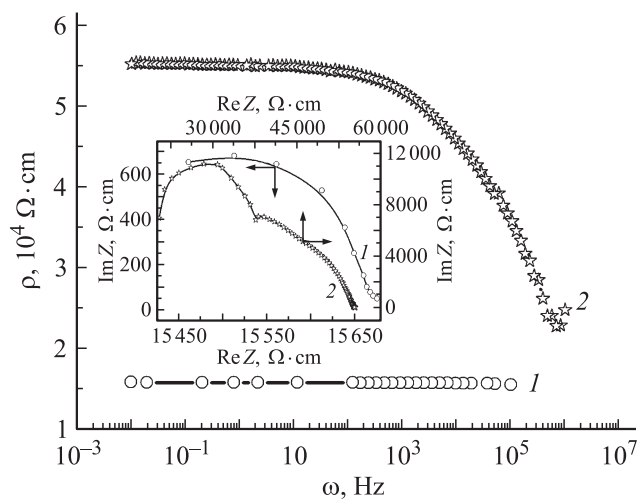


Рис. 2. Частотные зависимости действительной составляющей удельного импеданса, перпендикулярного слоям InSe, до (1) и после (2) внедрения молекул MN. На вставке — соответствующие диаграммы Найквиста: мнимая $\text{Im } Z$ (1) и действительная $\text{Re } Z$ (2) части полного импеданса.

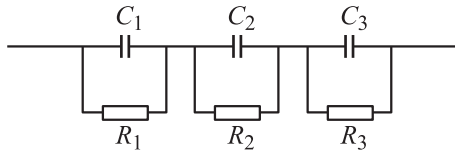


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема для наноструктуры InSe(MN), отвечающая кривой 2 на вставке к рис. 2.

перенесение заряда через прослойку гостевого нематика и энергетический межфазный барьер хозяин–гость. Как результат эквивалентная схема, которая моделирует соответствующий годограф импеданса в соответствии с подходом Войта [17], будет содержать последовательные соединения трех параллельных $R \parallel CPE$ — звеньев $CPE_M \parallel R_M$, $CPE_N \parallel R_N$ и $CPE_{IF} \parallel R_{IF}$, которые отображают процессы переноса заряда соответственно через материал матрицы, нематик и межфазную границу матрица||нематик (молекулярная прослойка) (рис. 3). В ней элемент постоянной фазы CPE, импеданс которого в комплексной плоскости выражается как

$$Z_{CPE} = K^{-1}(j\omega)^{-\gamma} \quad (2)$$

(где K — коэффициент пропорциональности, γ — степенной показатель, который обозначает фазовое отклонение), отображает распределение емкости для каждого релаксационного процесса.

С целью детализации физических механизмов токопрохождения в синтезированной наноструктуре был проанализирован температурно-зависимый импеданс. Из рис. 4, *a* видно, что частотная дисперсия его действительной части сильно зависит от температуры, причем изменяется качественно даже вид зависимости.

В первую очередь это касается существенной деформации низкочастотной ветви и появления ярко выраженного высокочастотного максимума при понижении температуры. Нетривиальным фактом является появление второго высокочастотного максимума лишь при температуре 250 К из исследованного температурного интервала. В результате немонотонность зависимости $Re Z(\omega)$ приведет к тому, что соответствующие диаграммы Найквиста для температур $T \leq 250$ К в целом будут представлять собой многозначные функции мнимой части комплексного импеданса от его реальной части в одном квадранте комплексной плоскости, как это и видно из рис. 4, *b*. С точки зрения системного анализа этот факт сильно усложняет построение структуры импедансной модели и ее параметрическую идентификацию. Однако наблюдаемая в этом случае общая закономерность должна была бы дать основания для определенного понимания природы физических процессов в синтезированной наноструктуре. Речь идет о переходе низкочастотных веток диаграмм Найквиста при всех температурах $T \leq 250$ К в IV (индуктивный) квадрант комплексной плоскости и формировании так называемого отклика отрицательной емкости.

Явление „отрицательной“ емкости достаточно хорошо известно из литературных источников, хотя его механизм окончательно не выяснен. По-видимому, он не имеет единственной природы [18–20]. Чаще всего его связывают с процессом захвата инжектированных носителей и их удержания центрами прилипания на протяжении времени, соизмеримого с полупериодом синусоидального сигнала [21,22]. По второму, более мощному механизму индуктивное поведение возникает даже тогда, когда заряд вводится в слои малых или сверхмалых размеров, т.е. диапазона нескольких нанометров [23]. Следует заметить, что явление отрицательной емкости имеет не только чисто научный, но и практический интерес. Структуры с „отрицательной“ емкостью позволят эффективно решить проблему формирования линий задержки в наноприборах, ограниченная наноразмерами геометрия которых исключает применение катушек индуктивности *a priori*.

Собственно появление индуктивного отклика предусматривает применение в эквивалентных электрических схемах (для температур $T \leq 250$ К) элемента индуктив-

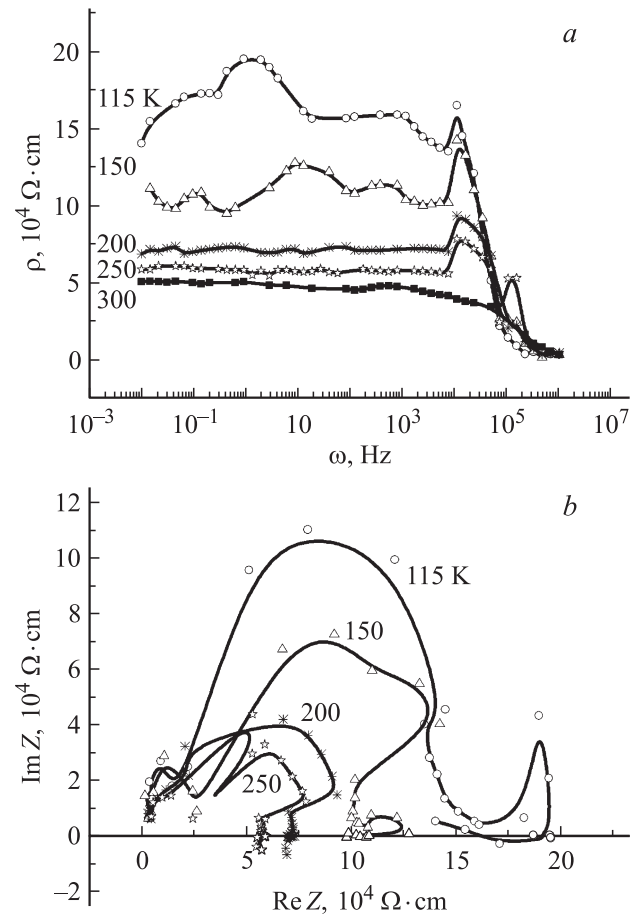


Рис. 4. *a*) Частотные зависимости действительной части комплексного импеданса, перпендикулярного слоям наноструктуры InSe(MN), при различных температурах. *b*) Диаграммы Найквиста, построенные для направления, перпендикулярного слоям наноструктуры InSe(MN), при различных температурах.

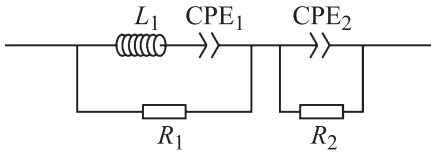


Рис. 5. Модельная эквивалентная схема для расчета.

ности L . Его наличие даже в самой простой структуре импедансной модели (рис. 5) приведет к появлению экстремумов в действительной части импеданса. Расчет схемы (рис. 5) методом комплексных амплитуд дает следующий вид для действительной части ее импеданса:

$$Z = \frac{R_1}{(1 - \omega^2 L_1 C_1)^2 + (\omega C_1 R_1)^2} + \frac{R_2}{1 + \omega^2 C_2^2 R_2^2}. \quad (3)$$

Введя обозначение $L_1 C_1 \equiv a$, $C_1^2 R_1^2 \equiv b$, $C_2^2 R_2^2 \equiv c$ и $\omega^2 = x$, получим

$$Z = \frac{R_1}{(1 - ax)^2 + bx} + \frac{R_2}{1 + cx}. \quad (4)$$

Приравняв производную

$$\frac{\partial Z}{\partial \omega} = 2\omega \left[-\frac{R_1}{((1 - ax)^2 + bx)^2} (-2a(1 - ax) + b) - \frac{cR_2}{(1 + cx)^2} \right] \quad (5)$$

к нулю, получаем следующее уравнение для нахождения точек экстремумов функции (3):

$$x^4 + Bx^3 + Cx^2 + Dx + E = 0, \quad (6)$$

где

$$B = 2 \frac{cR_1 + R_2(b - 2a)}{R_2 a^2},$$

$$C = \frac{R_1(c(b - 2a) + 2a^2) + R_2(2a^2 + (b - 2a)^2)}{R_2 a^4},$$

$$D = 2 \frac{R_1(c(b - 2a) + a^2) + c(b - 2a)R_2}{cR_2 a^4},$$

$$E = \frac{R_1(b - 2a) + cR_2}{cR_2 a^4}. \quad (7)$$

Решение этого уравнения совпадает с корнями двух следующих квадратных уравнений:

$$x^2 + (B + A) \frac{x}{2} + \left(y + \frac{By - D}{A} \right) = 0, \quad (8)$$

$$x^2 + (B - A) \frac{x}{2} + \left(y - \frac{By - D}{A} \right) = 0, \quad (9)$$

в которых $A = \sqrt{8y + B^2 - 4C}$, а y — произвольный действительный корень кубического уравнения

$$8y^3 - 4Cy^2 + (2BD - 8E)y + E(4C - B^2) - D^2 = 0. \quad (10)$$

Легко убедиться, что в отсутствие индуктивного отклика ($L_1 = 0$) уравнение (6) не имеет действительных корней, а следовательно, и минимумов в $\text{Re } Z(\omega)$.

Наличие действительных корней и их количество зависит от соотношений значений параметров L , C_1 , R_1 , C_2 , R_2 и задается следующими соотношениями:

если

$$\frac{(B + A)^2}{4} - 4 \left(y + \frac{By - D}{A} \right) \geq 0, \quad (11)$$

то существуют два действительных корня,

если

$$\frac{(B - A)^2}{4} - 4 \left(y - \frac{By - D}{A} \right) \geq 0,$$

то также существуют два действительных корня.

Таким образом, синтезированную наноструктуру $\text{InSe}\langle \text{MN} \rangle$ можно представить как систему последовательно соединенных квантовых ям, процессы захвата, удерживания и высвобождения носителей тока из которых во многом и определяют механизм токопрохождения, особенно при низких температурах. Подтверждение этого можно найти на основе данных температурно-зависимого импеданса, приведенных на рис. 6 в аррениусовских координатах.

В первую очередь видно существенное различие механизмов переноса заряда в исходной матрице и наноструктуре. В последнем случае термический активационный характер проводимости наблюдается во всей исследованной температурно-частотной области. Тогда, принимая во внимание полученные зависимости $\rho(\omega, T)$ (а собственно, уменьшение его величины и частотной дисперсии с повышением температуры), приходим к выводу о наличии резонансных уровней в квантовых ямах с большой постоянной времени. Наиболее низко расположенный уровень, принимающий участие в процессе токопрохождения, при повышении температуры опустошается и при 300 К его вклад нивелируется на фоне вклада носителей, возбужденных в хвосты зон, или в зоны нелокализованных состояний.

В свою очередь предложенная модель предусматривает изменение импеданса экранированных пространственным зарядом квантовых ям во внешнем электро-

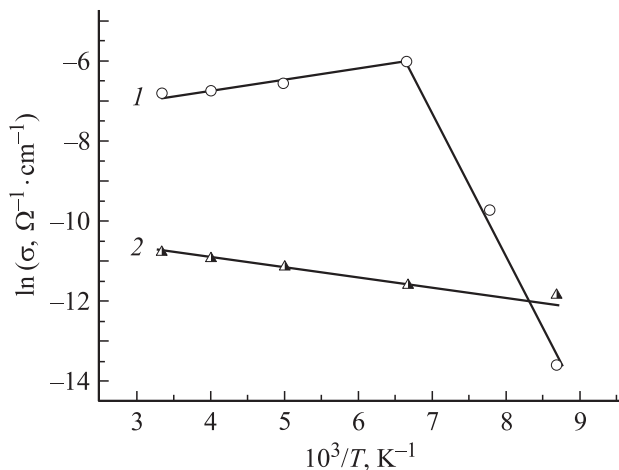


Рис. 6. Зависимость $\ln \sigma(T^{-1})$ для исходной матрицы InSe (1) и наноструктуры $\text{InSe}\langle \text{MN} \rangle$ (2).

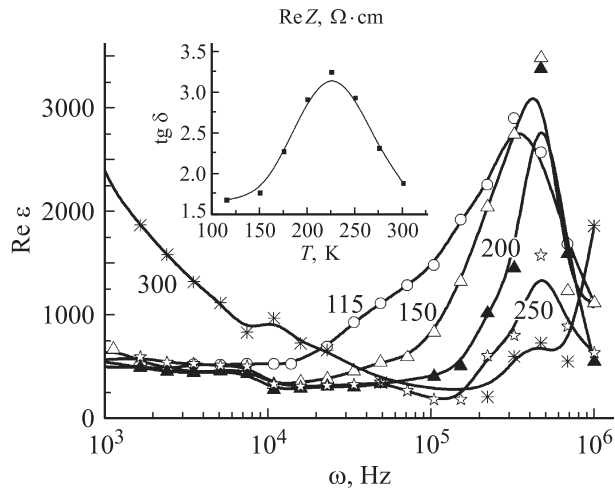


Рис. 7. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ вдоль кристаллографической оси **C** наноструктуры InSe(MN) при различных температурах. На вставке — температурная зависимость тангенса угла потерь, измеренного в том же направлении.

магнитном поле и приводит, таким образом [24,25], к поляризации Максвелла–Вагнера. Действительно, из рис. 7 видно следующее.

1) Абсолютные значения диэлектрической проницаемости ϵ наноструктуры являются характерными для поляризации Максвелла–Вагнера.

2) Аномальная частотная дисперсия ϵ (рост ее величины с увеличением частоты), вероятнее всего, обусловлена появлением дополнительной поляризации при прыжковом переносе заряда между дефектами (квантовыми ямами), основное состояние которых является нейтральным [26].

3) Температурная зависимость тангенса угла электрических потерь для частоты первого высокотемпературного пика в $Re Z(\omega)$ носит характер максвелл-вагнеровской релаксации (вставка к рис. 7).

Наложение постоянного электрического поля на исследуемую структуру вдоль кристаллографической оси **C** должно менять импеданс экранирования, а исходя из способности молекул жидкого кристалла к коллективному отклику даже на слабые внешние электрические поля следует ожидать и изменения энергетической топологии уровней в квантовых ямах. Как результат, происходит изменение поведения и $\rho(\omega)$, и годографа импеданса.

Действительно, рис. 8 и 9 показывают, что наложение постоянного напряжения смещения вдоль кристаллографической оси **C** приводит к немономонному изменению удельного сопротивления во всей исследованной частотной области. Характерным является то, что при напряжении $U = 1.5$ V становится заметной деформация низкочастотной ветви $\rho(\omega)$, степень искажения которой растет при увеличении напряжения к $U = 3$ V (рис. 8). При этом интересно отметить, что

„деформация“ низкочастотных участков $\rho(\omega)$ хорошо коррелирует с необычным характером модификации годографа импеданса, что в первую очередь проявляется в переходе к индуктивному поведению в низкочастотной области. Иными словами, мы имеем результат, подобный влиянию понижения температуры, однако со значительно меньшей деформацией диаграмм Найквиста. Поэтому можем предположить, что в этом случае индуктивное поведение появится в силу того, что ток, который течет между двумя фазами, связанными квантовой ямой, определяется занятым промежуточным состоянием, которое уменьшается в случае увеличения прикладываемого потенциала.

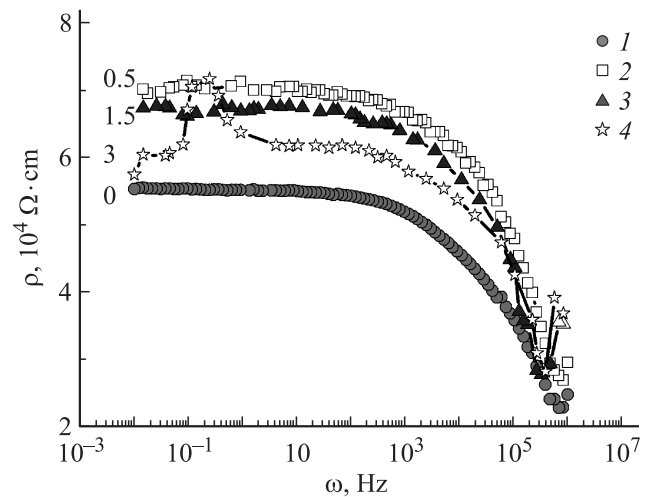


Рис. 8. Частотные зависимости действительной части комплексного импеданса, перпендикулярного слоям наноструктуры InSe(MN), при значениях напряжения смещения 0 (1), 0.5 (2), 1.5 (3), 3.0 V (4).

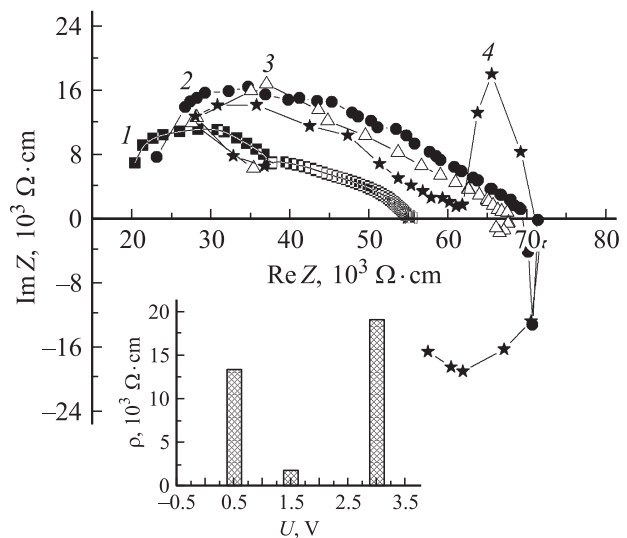


Рис. 9. Диаграммы Найквиста InSe(MN) при значениях напряжения смещения 0 (1), 0.5 (2), 1.5 (3), 3.0 V (4). На вставке — зависимость величины индуктивного отклика от напряжения.

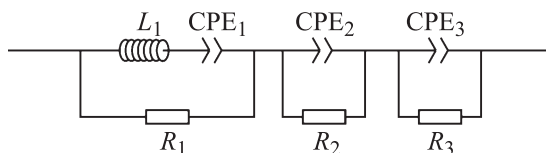


Рис. 10. Структура импедансной модели для наноструктуры $\text{InSe}(\text{MN})$ при приложении напряжения вдоль кристаллографической оси C .

Компьютерное моделирование для этого случая дало возможность построить структуру импедансной модели в виде, приведенном на рис. 10. В ней индуктивность L_1 моделирует собственно лимитирующее в соответствующем частотном диапазоне влияние процессов захвата носителей и их удержание в квантовых ямах на протяжении времени, соизмеримого с полупериодом синусоидального сигнала. Проверка адекватности построенной модели совокупности экспериментальных данных показала хорошие результаты: коэффициент Крамера–Кронига не превышал $3 \cdot 10^{-5}$, разностные частотные зависимости первого порядка имели полностью случайный характер. В данном случае параметрическое компьютерное моделирование дало возможность найти значение L_1 , которое для температуры 300 К составило величину $4.8 \cdot 10^5 \text{ Н/см}^2$, что почти в 5 раз больше, чем для структур солнечных элементов [23].

4. Выводы

1) Внедрение в селенид индия молекул жидкого кристалла вызывает рост удельного сопротивления вдоль кристаллографической оси C и появление его высокочастотной дисперсии при комнатной температуре. Понижение температуры ведет к существенной деформации низкочастотной ветви годографа импеданса и появлению ярко выраженного высокочастотного максимума.

2) Появление низкочастотного индуктивного отклика как при понижении температуры, так и при наложении напряжения смещения вдоль кристаллографической оси C позволяет синтезированную наноструктуру $\text{InSe}(\text{MN})$ представить как систему последовательно соединенных квантовых ям, процессы захвата, удерживания и высвобождения носителей тока из которых дают существенный вклад в механизм токопрохождения, особенно при низких температурах. Экранирование их пространственным зарядом и изменение импеданса экранирования предопределяет поляризацию Максвелла–Вагнера.

3) Полученные мультислойные гетеронаноструктуры могут найти эффективное применение как сверхвысокоомные вариконды и наноструктурированные элементы линий задержки, которые непосредственно могут быть инкорпорированы в наночипы.

Список литературы

- [1] J.H. Choy, S.J. Kwon, G.S. Park. *Science* **280**, 1589 (1998).
- [2] J.H. Choy, S.Y. Kwak, J.S. Park, Y.J. Jeong, J. Portier. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1399 (1999).
- [3] А.И. Гусев. *УФН* **168**, 1, 55 (1998).
- [4] I.I. Grygorchak, B.O. Seredyuk, K.D. Tovstyuk, B.P. Bakhmatyuk. In: *New trends in intercalation compounds for energy storage*. Kluwer Acad. Publ., Paris (2002). P. 543.
- [5] S.A. Voitovych, I.I. Grygorchak, O.I. Aksimentyeva. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **497**, 55 (2008).
- [6] J.-H. Choy, S.-M. Peak, J.-M. Oh, E.-S. Jang. *Curr. Appl. Phys.* **2**, 489 (2002).
- [7] A. Chevy, A. Kuhn, M.S. Martin. *J. Cryst. Growth* **38**, 1, 118 (1977).
- [8] R.M. Lies. *A III–VI compounds. Preparation and crystal growth material with layered structure*. Dordrecht–Boston (1977). P. 225.
- [9] W.R. McKinnon, R.R. Haering. In: *Modern aspects of electrochemistry*. N.Y. (1983). V. 15. P. 235.
- [10] П. де Жен. *Физика жидких кристаллов*. Мир, М. (1977).
- [11] Г.М. Жаркова, А.С. Сонин. *Жидкокристаллические композиции / Под ред. В.П. Шибасева*. Наука, Новосибирск (1994).
- [12] S.A. Safran. *Solid State Phys. Adv. Res. Appl.* **40**, 246 (1987).
- [13] I.I. Grigorchak, V.V. Netyaga, Z.D. Kovalyuk. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 191 (1997).
- [14] M. Pollak, T.H. Geballe. *Phys. Rev.* **122**, 1743 (1961).
- [15] Н.М. Олехнович, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш, А.Н. Салак, Н.П. Вышатко, V.M. Ferreira. *ФТТ* **50**, 3, 472 (2008).
- [16] Ю.Л. Михлин, Е.В. Томашевич. *Электрохимия* **28**, 9, 1310 (1992).
- [17] З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Саввова-Стойнова, В.В. Елкин. *Электрохимический импеданс*. Наука, М. (1991). 336 с.
- [18] J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte. *Electrochim. Acta* **51**, 627 (2005).
- [19] А.П. Болтаев, Т.М. Бурбаев, В.А. Курбашов, М.М. Рзаев, Н.А. Пенин, Н.Н. Сибельдин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **63**, 2, 312 (1999).
- [20] Н.А. Пенин. *ФТП* **30**, 4, 626 (1996).
- [21] А.П. Болтаев, Т.М. Бурбаев, Г.А. Каложная, В.А. Курбашов, Н.А. Пенин. *Микроэлектроника* **24**, 4, 291 (1995).
- [22] Н.А. Поклонский, С.В. Шпаковский, Н.И. Горбачук, С.Б. Ластовский. *ФТП* **40**, 7, 824 (2006).
- [23] I. Mora-Sero, J. Bisquert. *Nano Lett.* **6**, 4, 640 (2006).
- [24] V.K. Farkya, N.L. Porwal. *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **2**, 12, 703 (1984).
- [25] П.Г. Каширининов, В.П. Карпенко, О.А. Матвеев. *ФТП* **5**, 1, 62 (1971).
- [26] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю. Шостак, Ю. Сидоренко, А. Родзик. *ФТП* **34**, 10, 1174 (2000).