

УДК 539.21

Клатрати з 2D-катионо-аніонною «плазмою» між квантовими листами напівпровідника

Іващишин Ф. О., д.т.н., с.н.с. каф. ПФН

Максимич В. М., аспірант каф. ПФН

Національний університет «Львівська політехніка»
(вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна)

На сьогоднішній день відомі досить широкі класи «гостьових» контентів — від іонів, атомів і молекул до складних молекулярних кластерів. Останні можуть знаходитися у нанопорожнинах матриці у трьох основних агрегатних станах — ґраткового газу, квазірідинному та твердофазному. Однак, можливий четвертий — квазіплазмовий стан, який на сьогоднішній день практично не досліджувався як теоретично, так і експериментально. Проте, можемо припустити, що саме з ним можуть бути пов'язані не спостережувані досі, властивості та ефекти, що відкриє нові можливості їх практичного застосування.

З метою порівняння отриманих результатів, в якості матеріалу «господаря» було обрано шаруваті напівпровідники GaSe та InSe, які характеризуються р- та n-типом провідності відповідно. Також обидва монокристали фоточутливі у видимій області спектру та володіють просторовою анізотропією властивостей. Матеріалом «гостем» було обрано іонну рідину (IP) 1-бутил-3-метилімідазолій, яка володіє властивостями аніоно-катионної плазми. В результаті було сформовано клатрати GaSe<IP> та InSe<IP> із 6-ти кратним розширенням вихідної кристалічної матриці. Експериментальні дослідження отриманих клатратів проводили методом імпедансної спектроскопії, термостимульованого розряду та циклічною вольтамперометрією. Вимірювання проводилися як за нормальних умов, так і при накладанні зовнішніх фізичних полів.

Впровадження IP між шари монокристалу GaSe призвело до зменшення $\text{Re } Z(\omega)$ майже на 5 порядків, що спричинено формуванням таким чином квазінеперервного домішкового енергетичного спектру навколо рівня Фермі із релаксацією гомозаряду у всьому температурному інтервалі (250 ÷ 331 K). Останнє пояснює стрімкий ріст провідності за рахунок перескокової провідності, що і спостерігається експериментально. Поряд із значними змінами електропровідних властивостей спостерігаються не менш значні зміни поляризаційних властивостей. Міняється власне характер частотної залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу — зникають властиві вихідній 6-кратно розширеній матриці релаксаційні максимуми в околах $2 * 10^{-3}$ та $3,8 * 10^1$ Гц, а залежність $\text{Im } Z(\omega)$ приймає монотонний спадаючий характер. Відповідно, нетривіальних змін набувають і діаграми Найквіста. Для вихідної матриці маємо звичку поведінку із двобар'єрним відображенням струмопроходження. Натомість для клатрату GaSe<IP> діаграма Найквіста трансформується до вигляду, що характерний для накопичення електричної енергії. Механізм накопичення електричної

Таблиця 1. Структури для квантових акумуляторів.

Структура	Значення ϵ	Значення $\text{tg } \delta$	Частотний діапазон, Гц	Температурний діапазон, К
$\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$	$300 \div 10^6$	$0,05 \div 1$	$1 \div 10^6$	$45 \div 300$
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	10^5	–	$1 \div 10^6$	$100 \div 600$
MCM-41<P6Ж>	$1,1 * 10^9 \div 5,5 * 10^8$	$0,7 \div 0,9$	$0,001 \div 0,004$	$230 \div 330$
GaSe<IP>	$1,4 * 10^{10} \div 1,1 * 10^{11}$	$0,3 \div 0,9$	$0,001 \div 0,01$	$230 \div 330$

енергії на міжфазних межах полягає у досягненні діелектричної проникності значення порядку 10^{11} , при цьому, варто відмітити важливий практичний параметр $\text{tg } \delta$, який приймає значення менше 1. Дана структура значно перевищує відповідні параметри відомих досі матеріалів (таблиця 1).

Впровадження IP між шари монокристалу InSe призвело до менших за величиною, однак таких самих за характером змін, що і у випадку р- провідного напівпровідника. Значення діелектричної проникності для клатрату InSe<IP> у інфранизькочастотній області ($10^{-3} \div 10^{-2}$ Гц) сягає значень $8 * 10^9$, що значно менше від аналогічного параметру для GaSe<IP>. При цьому, значення параметру $\text{tg } \delta$ в зазначеному частотному інтервалі є значно вищими від 1. З практичної точки зору дана структура не ефективна для використання в якості квантового акумулятора. Однак, виміряна ВАХ для клатрату InSe<IP> (рис. 1) однозначно засвідчує здатність ним накопичувати електричну енергію від зовнішнього джерела струму. Беручи до уваги відмінність характеру електропровідності для GaSe<IP> і InSe<IP> можна зробити висновок про різний механізм накопичення енергії у них. Якщо для першого клатрату можна стверджувати про ємнісне накопичення електричного заряду (як у конденсаторах), то для другого — псевдофарадеєвське, тобто у вигляді хімічної енергії.

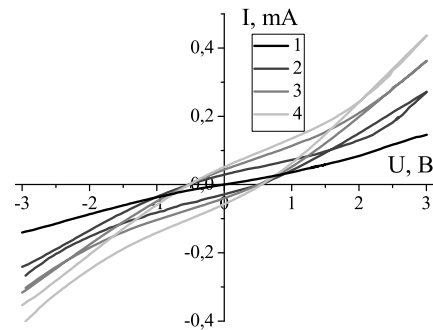


Рис. 1. Вольт-амперні характеристики перпендикулярно до нанопрошарків InSe<IP>, виміряні в темряві (2), в магнітному полі (3) та при освітленні (4). (1) — 6-кратно розширена кристалічна матриця.

Висновки

Синтезований клатрат GaSe<IP> є найбільш вдалою спробою, порівняно з усіма відомими, створення наноструктур для квантових акумуляторів ($\epsilon \sim 10^{11}$, $\text{tg } \delta < 1$). У клатраті InSe<IP> реалізовано здатність накопичувати електричну енергію від зовнішнього джерела струму, про що свідчить гістерезисний вигляд ВАХ.