

Властивості і можливості практичного застосування кристалу GaSe інтеркальованого β -циклодекстрином допованого йодом

В. Максимич¹, Д. Цалус², Р. Швець¹, П. Хабецькі², І. Бордун^{1,2}, Н. Покладок¹,
Ф. Іващишин^{1,2}

¹ Інститут прикладної математики і фундаментальних наук, Національний університет „Львівська політехніка”, вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

² Електротехнічний факультет, Ченстоховська Політехніка, просп. Армії Крайової 17, 42-200, Ченстохова, Польща
vitalii.m.maksymych@ipm.uia

ORCID: 0000-0001-9199-8483, 0000-0003-4224-7020, 0000-0002-4887-3105, 0000-0003-4857-8904, 0000-0001-9386-4702, 0000-0002-6919-5841

DOI: 10.26565/2222-5617-2021-34-07

В роботі наведені результати досліджень клатратного комплексу із ієрархічною архітектурою конфігурації субгосподар-господар-гість. В експериментах матеріалом-господарем був напівпровідниковий монокристал селенід галію (GaSe), який володіє яскраво вираженою шаруватою структурою і може бути використаний як матриця із 2D гостьовими позиціями. Супрамолекулярним кавітаном виступав бетациклодекстрин (β -ЦД), який характеризується наявністю внутрішніх молекулярних порожнин, в які можуть бути впроваджені гостьові компоненти і може бути використаний як проміжний «господар». «Гостем» було обрано молекулярний йод (J_2), який здатний утворювати комплекси за принципом замок-ключ із β -циклодекстрином. Формування клатрату GaSe- β -ЦД- J_2 відбувалося за тристадійною інтеркаляційно-деінтеркаляційною технологією, в результаті якої, на третьому етапі цієї технологічної операції монокристал GaSe досягнув 5-кратного розширення. Дослідження електропровідних та поляризаційних властивостей отриманого клатрату проведені методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10^{-3} - 10^6 Гц за нормальних умов, за накладання постійного магнітного поля напруженістю 220 кА/м та за освітлення (імітатором сонячного випромінювання потужністю 65 Вт). Домішковий енергетичний спектр досліджено методом термостимульованого розряду. В результаті проведених досліджень синтезованого комплексу виявлено наступні явища: ефект «від'ємної ємності», магнеторезистивний ефект і магнето- та фото-діелектричний ефекти. Результати досліджень отриманого клатрату вказують на його можливе практичне застосування для виготовлення безгіраторних наноліній затримки, параметрами яких можна керувати постійним магнітним полем та світлом. А також, клатрат може бути використаний як високочутливий сенсор магнітного поля резистивного та ємнісного типу.

Ключові слова: клатрат, інтеркаляція, ієрархічна архітектура, система «господар-гість»

Properties and possibilities of practical applications of GaSe crystal intercalated with β -cyclodextrin doped with iodine

V. Maksymych¹, Dariusz Calus², R. Shvets¹, P. Chabecki², I. Bordun^{1,2}, N. Pokladok¹,
F. Ivashchyshyn^{1,2}

¹ Institute of Applied Mathematics and Fundamental Sciences, Lviv Polytechnic National University, Bandera Str. 12, 79013 Lviv, Ukraine

² Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University of Technology, Al. Armii Krajowej 17, 42-200 Czestochowa, Poland

The clathrate complex of hierarchical architecture was successfully synthesised by the intercalation of beta-cyclodextrin (β -CD) and molecular iodine (J_2) in between the layers of five-fold expanded matrix of gallium selenide (GaSe). The obtained clathrate was investigated by the impedance spectroscopy under normal conditions, at illumination and in the constant magnetic field and the character of clathrate response to the ac electric field was established. As a result of studies of the synthesized GaSe- β -CD- J_2 complex the following phenomena were found: the effect of negative capacitance, magnetoresistivity effect and magnetodielectric and photodielectric effects. The research result of the obtained clathrate indicates its possible practical application for the creation of nongyration delay nanolines, the parameters of which can be controlled by a constant magnetic field and the light. The clathrate can also be used as a highly sensitive magnetic field sensor of resistive and capacitive type.

Keywords: clathrate, intercalation, hierarchical architecture, host-guest system.

Свойства и возможности практического применения кристалла GaSe интеркальированного β -циклодекстрином допированного йодом

В. Максимич¹, Д. Цалус², Р. Швец¹, П. Хабецкий², И. Бордун^{1,2}, Н. Покладок¹,
Ф. Иващишин^{1,2}

¹ Інститут прикладної математики і фундаментальних наук, Національний університет „Львівська політехніка”, ул. Степана Бандери, 12, г. Львів, 79013, Україна

² Електротехнічний факультет, Ченстоховська Політехніка, просп. Армії Краєвої 17, 42-200, Ченстохова, Польща

В роботі приведені результати досліджень клатратного комплексу з ієрархічною архітектурою конфігурації субхозяїн <хозяїн <гость>>. В експериментах матеріалом-хозяїном був напівпровідниковий монокристал селенід галія (GaSe), який володає ярко вираженою шаровою структурою і може бути використаний як матриця з 2D гостьовими позиціями. Супрамолекулярним кавитандом виступав бета-циклодекстрин (β -ЦД), який характеризується наявністю внутрішніх молекулярних порожнин, в які можуть бути введені гостьові компоненти і може бути використаний як проміжний «хозяїн». «Гостем» був обраний молекулярний йод (J_2), який здатний утворювати комплекси за принципом замка-ключа з β -циклодекстрином. Формування клатрату GaSe $\langle\beta\text{-ЦД}\langle J_2\rangle\rangle$ відбувалося за трьохстадійною інтеркаляційно-деінтеркаляційною технологією, в результаті якої, на третьому етапі цієї технологічної операції монокристал GaSe досяг 5-кратного розширення. Дослідження електричних і поляризаційних властивостей отриманого клатрату проведені методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10^{-3} – 10^6 Гц при нормальних умовах, при накладенні постійного магнітного поля напруженістю 220 кА/м і при освітленні (імітатором сонячного випромінювання потужністю 65 Вт). Примісний енергетичний спектр досліджений методом термостимульованого розряду. В результаті проведених досліджень синтезованого комплексу виявлені наступні явища: ефект «отрицательной емкости», магнеторезистивний ефект і магнето- і фото-діелектричні ефекти. Результати досліджень отриманого клатрату вказують на його можливе практичне застосування для виготовлення безгігаторних наноліній задержки, параметрами яких можна керувати постійним магнітним полем і світлом. А також, клатрат може бути використаний як високочутливий сенсор магнітного поля резистивного і ємностного типу.

Ключевые слова: клатрат, інтеркаляція, ієрархічна архітектура, система «хозяїн-гость».

Вступ

Сучасний розвиток нанотехнологій і нанопристроїв вивів на чільне місце задачу створення нових функціональних матеріалів і наносистем на їх основі. Метод інтеркаляції, застосований до синтезу гетероструктурованих матеріалів дозволяє створювати супрамолекулярні комплекси за принципом замка-ключа, за яким зв'язок між господарем та гостем характеризується слабкою взаємодією, що дозволяє зберегти ідентичність їх властивостей [1-3].

Побудова клатратів із ієрархічною будовою супрамолекулярних ансамблів субгосподар<господар<гість>> дозволяє формувати неорганічно/органічні структури, які би володіли потрібною функціональною гібридністю. Так в недавніх синтезованих нами клатратах за кімнатних температур і в слабких магнітних полях виявлено колосальний магнеторезистивний та магнітоємнісний ефекти [4,5], явище від'ємної ємності та можливість накопичення електричної енергії на квантовому рівні [6,7].

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу ($ReZ(\omega)$), виміряні в напрямку кристалографічної осі C 5-кратно розширеного монокристалу GaSe та клатрату GaSe $\langle\beta\text{-ЦД}\langle J_2\rangle\rangle$ сформованого на його основі. Із представлених залежностей $ReZ(\omega)$ виміряних за нормальних умов для обох досліджуваних зразків можемо зробити висновок, що впровадження

гостьового компоненту не призводить до помітних змін реальної частини комплексного питомого опору, так як значення і сам характер поведінки залежності залишається практично без змін (крива 1 та 2 на рис. 1).

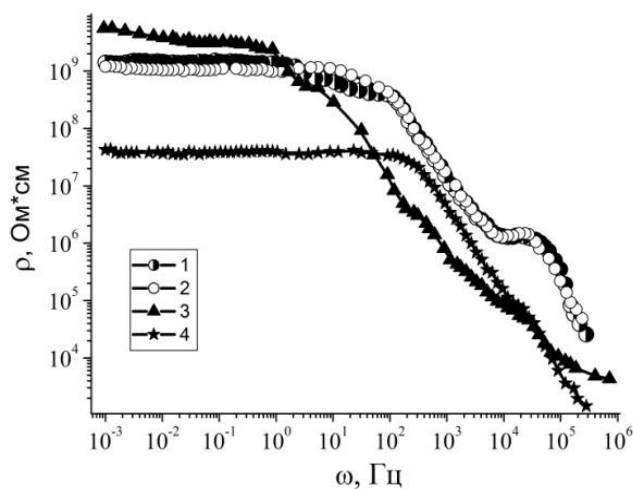


Рис. 1. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу для клатрату GaSe $\langle\beta\text{-ЦД}\langle J_2\rangle\rangle$, виміряні за нормальних умов (2), в магнітному полі (3) та при освітленні (4). (1) – 5-кратно розширена матриця GaSe.

Як для вихідної 5-кратно розширеної матриці GaSe так і для клатрату GaSe $\langle\beta\text{-ЦД}\langle J_2\rangle\rangle$ залежність $ReZ(\omega)$ веде себе звичайним чином: квазігоризонтальна низькочастотна вітка переходить у внизпадаючу при вищих частотах за рахунок вкладу перескоків носіїв

заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процесів збудження-захоплення їх у хвості зон чи в зони делокалізованих станів.

Дія постійного магнітного поля (крива 3 на рис.1) призводить до виникнення в частотному діапазоні $10^{-3} \div 1$ Гц додатного магніторезистивного ефекту, а в частотному діапазоні $1 \div 10^6$ Гц – від’ємного магніторезистивного, чого не спостерігається для вихідної 5-кратно розширеної матриці *GaSe*. Даний ефект, найімовірніше, викликаний зеєманівським перерозподілом станів електронної підсистеми, як було показано раніше в роботі [8].

Вплив світла, очікувано, призводить до значного зменшення реальної частини комплексного опору за рахунок фоточутливості напівпровідникової матриці *GaSe*. Впровадження супрамолекулярного кавітату β -ЦД $\langle J_2 \rangle$ не призводить до помітного зростання фоточутливості клатрату *GaSe* $\langle \beta$ -ЦД $\langle J_2 \rangle$ \rangle , вона залишається практично на тому ж рівні, що і для 5-кратно розширеної матриці *GaSe*, і становить $\rho_D/\rho_L \approx 31.6$ рази. Такий результат свідчить про переважаючий вклад в фотоелектропровідність виключно субгосподаря – 5-кратно розширеної матриці *GaSe*.

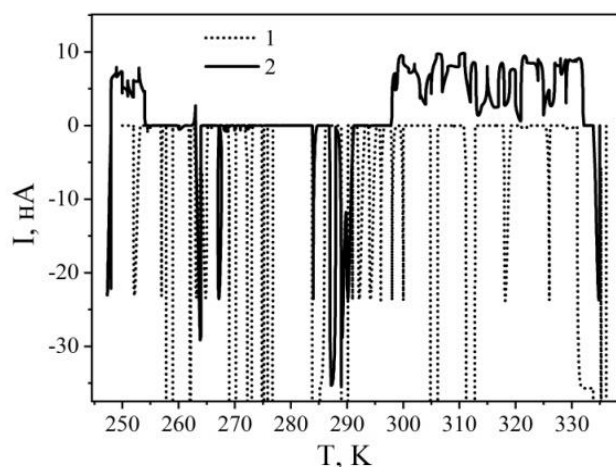


Рис. 2. Струми термостимульованого розряду виміряні для 5-кратно розширеної матриці *GaSe* (1) та клатрату *GaSe* $\langle \beta$ -ЦД $\langle J_2 \rangle$ \rangle (2).

З метою більш детального дослідження структури домішкового енергетичного спектру досліджуваного клатрату *GaSe* $\langle \beta$ -ЦД $\langle J_2 \rangle$ \rangle були виміряні спектри термостимульованого розряду (рис.2). У випадку вихідної 5-кратно розширеної матриці *GaSe* спостерігаємо мінізонний характер енергетичного спектру із глибокими пастковими центрами, що характерно для розширених кристалів *GaSe*. В цьому випадку відбувається релаксація гомозаряду, зумовлена інжекцією носіїв заряду та їх локалізацією

на центрах прилипання. Після формування нанопрошарку $\langle \beta$ -ЦД $\langle J_2 \rangle$ \rangle між шарами *GaSe* спектр набуває квазінеперервного характеру у двох температурних інтервалах $248 \div 252$ та $298 \div 332$, а релаксація відбувається гетерозаряду, зумовлена перерозподілом носіїв заряду між напівпровідниковою матрицею та гостьовим компонентом таким чином, що сусідні пари різних фаз будуть заряджатися зарядом протилежного знаку і їх можна тоді розглядати як диполі.

Висновки

1. Досліджуваний клатрат *GaSe* $\langle \beta$ -ЦД $\langle J_2 \rangle$ \rangle проявляє індуктивну поведінку в середньо- та височастотній області спектру. Він може бути використаний для створення безгіраторних нанорозмірних ліній затримки, які будуть безпосередньо інкорпоровані в структуру пристроїв мікро- та наноелектроніки, а керування величиною індуктивності в даній структурі магнітним полем відкриває можливість створення нового типу магнетокерованих ліній затримки.

2. Для клатрату *GaSe* $\langle \beta$ -ЦД $\langle J_2 \rangle$ \rangle зареєстровано в частотному діапазоні $10^{-3} \div 1$ Гц додатний магніторезистивний ефект значення якого досягає $\rho_H/\rho_0 = 4,6$ рази, а в частотному діапазоні $1 \div 10^6$ Гц – від’ємний магніторезистивний ефект значення якого досягає $\rho_0/\rho_H = 50$ раз та магнетодіелектричний ефект в частотному діапазоні $300 \div 10^6$ Гц значення якого досягає $\epsilon_H/\epsilon_0 = 300$ раз, при цьому тангенс кута електричних втрат приймає значення набагато менші одиниці. Відповідний клатрат може бути використаний в технології виготовлення височутливих сенсорів магнітного поля як резистивного так і ємнісного типу.

References

1. V. Ramamurthy, B. Mondal. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev., **23**, 68-102 (2015).
2. D. B. Amabilino, D. K. Smith, J. W. Steed. Chem. Soc. Rev., **46**, 2404-2420 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CS00163K>
3. P. Hashim, J. Bergueiro, E. Meijer, T. Aida. Prog. Polym. Sci., **105**, 101250 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101250>
4. P. Chabecki, D. Calus, F. Ivashchyshyn, A. Pidluzhna, O. Hryhorchak, I. Bordun, O. Makarchuk, A. Kityk. Energies. **13** (17), 4321(1-16), (2020). <https://doi.org/10.3390/en13174321>
5. I. Grygorchak, D. Calus, A. Pidluzhna, F. Ivashchyshyn, O. Hryhorchak, P. Chabecki, R. Shvets. Applied Nanoscience, **10**, 4725-4731, (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01447-2>
6. T. Poplawski, A. Pidluzhna, F. Ivashchyshyn, P. Chabecki, R. Shvets. Journal of Nano- and Electronic Physics., **11** (6), 06023 (1-5), (2019).
7. F. Ivashchyshyn, A. Pidluzhna, D Calus, O. Hryhorchak, P.

Chabecki, O. Makarchuk. Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences. **69** (2), (2021).

8. M. H. Weiler, W. Zawadzki, B. Lax. Phys. Rev. **163**, 733, (1967). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.163.733>