

## МУЛЬТИПОШАРОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ КЛАТРАТО-КАВІТАНДНІ КОМПЛЕКСИ З ФРАКТАЛІЗОВАНОЮ ГОСТЬОВОЮ СИСТЕМОЮ

**Т. М. Біщанюк, І. І. Григорчак, Ф. О. Іващишин**  
*Національний університет «Львівська політехніка»,  
Львів,*

Надійшла до редакції 02. 09. 2014

Представлено результати досліджень характеристик інтеркаляційно розширених напівпровідникових матриць InSe та GaSe з інкапсульованим між їхніми шарами  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD). Встановлено характер змін частотної дисперсії імпедансу, тангенса кута втрат та діелектричної проникності синтезованих архітектур залежно від вмісту органічного кавітанду при освітленні і в магнітному полі. Знайдено умови, при яких синтезовані наногібриди будуть цікавими з точки зору сенсорів електромагнітного поля та квантових акумуляторів електричної енергії.

**Ключові слова:** шаруваті напівпровідники InSe та GaSe;  $\beta$ -циклодекстрин, система «господарість», ієрархічна архітектура, імпеданс, діаграми Найквіста, діелектрична проникність, тангенс кута електричних втрат.

## МУЛЬТИПОШАРОВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КЛАТРАТО-КАВИТАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ИЗ ФРАКТАЛИЗОВАННОЙ ГОСТЕВОЙ СИСТЕМОЙ

**Т. Н. Бищанюк, И. И. Григорчак, Ф. О. Иващишин**

Представлены результаты исследований характеристик интеркаляционных расширенных полупроводниковых матриц InSe и GaSe с инкапсулированным между их слоями  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD). Установлен характер изменений частотной дисперсии импеданса, тангенса угла потерь и диэлектрической проницаемости синтезированных архитектур в зависимости от содержания органического кавитанда при освещении и в магнитном поле. Найденны условия, при которых синтезированы наногібриды будут интересны с точки зрения сенсоров электромагнитного поля и квантовых аккумуляторов электрической энергии.

**Ключевые слова:** слоистые полупроводники InSe и GaSe;  $\beta$ -циклодекстрин, система «хозяйин-гость», иерархическая архитектура, импеданс, диаграммы Найквиста, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла электрических потерь.

## MULTILAYER SEMICONDUCTOR CLATHRATES-CAVITAND COMPLEX WITH A FRAKTAL GUEST SYSTEM

**T. M. Bishchaniuk, I. I. Grygorchak, F. O. Ivashchynshyn**

The research results of characteristics of extended semiconductor InSe and GaSe matrix by intercalation with encapsulated between their layers of  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) were presented. The character of changes of the impedance frequency dispersion, loss tangent and dielectric constant of the synthesized architectures depending on the content of organic kavitand at light and in the magnetic field was set. The conditions under which synthesized nanohybrides will be interesting in terms of electromagnetic field sensors and quantum battery electric energy were found.

**Keywords:** layered semiconductors InSe and GaSe;  $\beta$ -cyclodextrin, host-guest system, hierarchical architecture, impedance, Nyquist diagram, dielectric constant, loss tangent.

### ВСТУП

Бурхливий розвиток робіт в галузі супрамолекулярної хімії за останнє десятиліття яскраво проілюстрував важливість і перспективність таких досліджень. Водночас

вивченню фізичних властивостей супрамолекулярних архітектур, загалом, і клатратів, зокрема, присвячено суттєво менше число публікацій. Їх аналіз дав змогу зробити висновок, що найбільш наближеними

до практичного використання є результати досліджень напівпровідникових клатратів — фононних стекел, котрі є одними з найбільш перспективних термоелектричних матеріалів. Практично знайдено рішення гіпотези Слека [1, 2] про формування структур, в яких слабозв'язані атоми можуть коливатися в обмеженому об'ємі, забезпечуючи низьку теплопровідність при високій електропровідності [3]. Що ж стосується інших напрямків, то в основному це роботи, присвячені розрахунку електронної структури (див. наприклад, [4]).

Недавно нами в роботі [5] синтезовано клатрат нового типу — наногібридизовану структуру IV стадії ешелонування fotocутливого напівпровідника з сегнетоелектричним рідким кристалом. В отриманому клатраті виявлено такі цікаві ефекти як гігантське значення діелектричної проникності при значеннях тангенса кута електричних втрат менших від 1, прояв явища «від'ємної» ємності та вплив ультразвукової післядії на процеси струмопроходження в напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків. В даній роботі було синтезовано супрамолекулярний ансамбль принципово нової архітектури, в якій гостьовим контентом в неорганічній матриці є кавітанд з власною гостьовою підсистемою, формуючи таким чином гостьову ієрархію. Дослідження таких ансамблів насамперед дасть змогу підійти до відповіді на важливе питання про існування зміни механізму молекулярного розпізнавання молекулярними кавітандами у вільному стані та включеними в силове поле кристалічної неорганічної ґратки, їх стабільність. Очікується також поява нових фізичних явищ та ефектів, які матимуть важливе практичне застосування.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом — «господарем») служили шаруваті напівпровідники селенід галія (GaSe) та селенід індія (InSe). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і  $p$  та  $n$ -типом провідності, відповідно. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 eV для першого виду

монокристалів та 1,22 eV — для другого. Як добре відомо [6—7], вони характеризуються наявністю так званих «гостьових» позицій — орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі  $C$  областей дій слабких ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені внутрікристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [8]. 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. Крім того, монокристалам селенідам індію і галію властива висока fotocутливість у видимій області спектру.

З іншого боку, сьогодні широкого практичного застосування набув органічний кавітанд — циклодекстрин, зокрема його  $\beta$ -форма ( $\beta$ -CD) [9]. Його унікальна структурна особливість, а саме поділ гідрофільних і гідрофобних груп, обумовлює незвичайні фізико-хімічні властивості. Найважливішою серед них — здатність зворотньо і селективно зв'язувати органічні, неорганічні, біологічні молекули, формуючи комплекси включення за типом «гість-господар».

Висока електронна густина усередині порожнини  $\beta$ -CD може активувувати електрони молекул «гостей», що призводить до зміни спектральних властивостей як включених молекул, так і самих  $\beta$ -CD. Комплексоутворення з  $\beta$ -CD може помітно змінювати початковий спектр поглинання молекул. Утворення комплексів включення із  $\beta$ -CD призводить також до збільшення квантового виходу флуоресценції багатьох сполук. Останнім часом виявився інтерес до  $\beta$ -CD через його використання як кільцевого компонента у конструюванні різноманітних супрамолекулярних архітектур, таких як ротаксани, поліротаксани, псевдоротаксани і катенани. Ці ансамблі володіють унікальною структурою та властивостями, завдяки яким мають потенційне застосування як молекулярні перемикачі та молекулярні машини.

Оскільки  $\beta$ -циклодекстрин безпосередньо ні в GaSe, ні в InSe не впроваджується, то для формування інтеркалатних наноструктур була застосована наступна трьохстадійна схема «кристалоінженерії» (рис. 1). На першій стадії у вихідну матрицю впроваджується нітрит натрію методом прямого експонування в його розплаві напівпровідникового монокристалу. В результаті  $n$ -стадійного упорядкування [10, 11] відстань між відповідними шарами суттєво зростає (рис. 1).

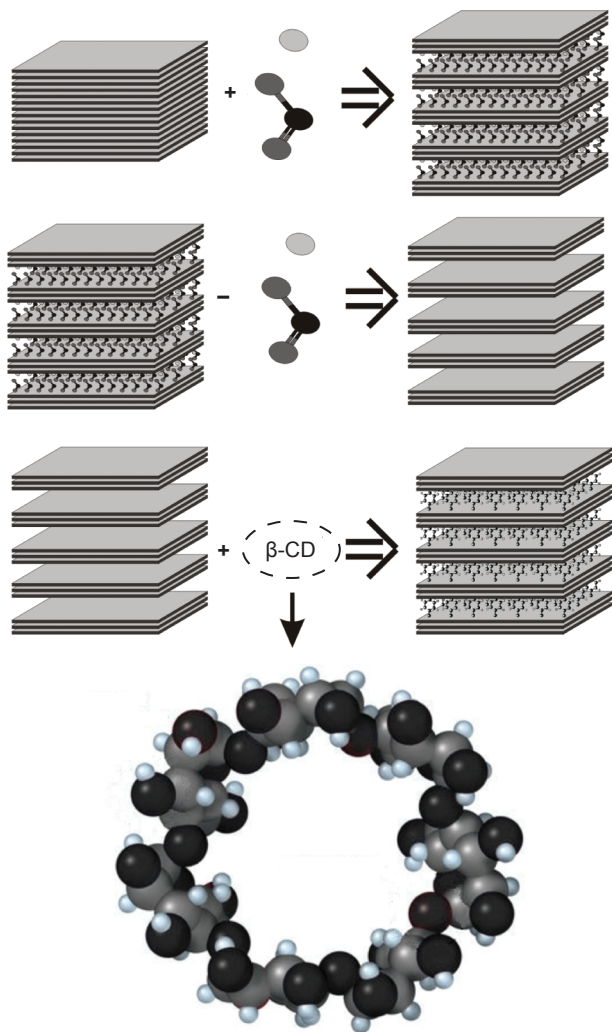


Рис. 1. Стадії формування гібридних мультишарових наноструктур конфігурації GaSe- $\beta$ -CD. На вставці представлена хімічна структура  $\beta$ -циклодекстрину

Наступним кроком була деінтеркаляція нітриту натрію з кристалу шляхом його екстрагування впродовж п'ятикратного 24-годинного циклу та висушування при температурі 110 °C і пониженому тиску. Деінтеркальовані матриці за рахунок послаблених ван-дер-ваальсових зв'язків та модифікованих внутрікристалічних силових

полів стали придатними до впровадження  $\beta$ -циклодекстрину. Тому на третій стадії проводили інтеркаляцію органічного кавітанду в розширену кристалічну ґратку методом прямого експонування при кімнатній температурі в його насиченому розчині водному розчині. Після цього зразки з введеними прошарками  $\beta$ -циклодекстрину висушувалися до постійної маси. Збільшення вмісту  $\beta$ -CD в розширених матрицях GaSe та InSe досягли поетапним доінтеркалюванням зразків з попереднім вмістом гостьового контенту. На кожному технологічному етапі проводився гравіметричний аналіз. Далі, на обидві грані (перпендикулярні до кристалографічної осі  $C$ ) отриманої наноструктури наносили контакти.

Імпедансні виміри проводилися в напрямку кристалографічної осі  $C$  в діапазоні частот  $10^{-3}$ — $10^6$  Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу  $Z$  аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4 %. Досліджувані зразки також освітлювалися видимим світлом, чи до них прикладалося постійне магнітне поле перпендикулярно до нанопрошарків напруженістю 2,75 кОе.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу ( $\text{Re}Z(\omega)$ ), перпендикулярного до площин нанопрошарків GaSe до і після впровадження різної кількості  $\beta$ -циклодекстрину. Видно, що при кімнатній температурі (293 K) без накладання зовнішніх полів  $\text{Re} Z(\omega)$  для вихідної розширеної матриці GaSe 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 [12, 13]. Перше впровадження  $\beta$ -CD (крива 2) призводить до

майже п'ятикратного росту  $\text{Re } Z(\omega)$  в низькочастотних інтервалах, зумовленої головним чином зонними носіями.

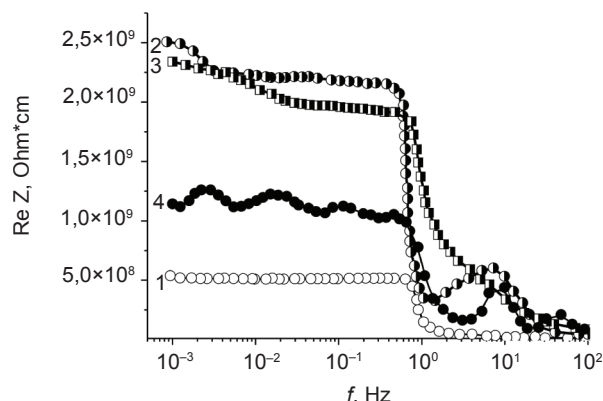
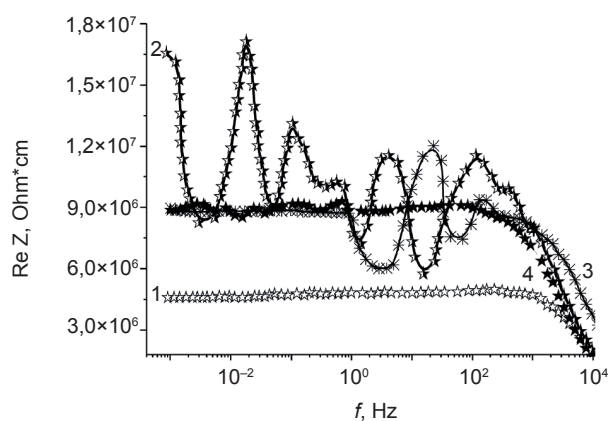


Рис. 2. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD для  $y = 6(2)$ ,  $y = 10(3)$  та  $y = 20(4)$  молярних %, виміряні при температурі 293 К в темряві. (1) — розширена кристалічна матриця

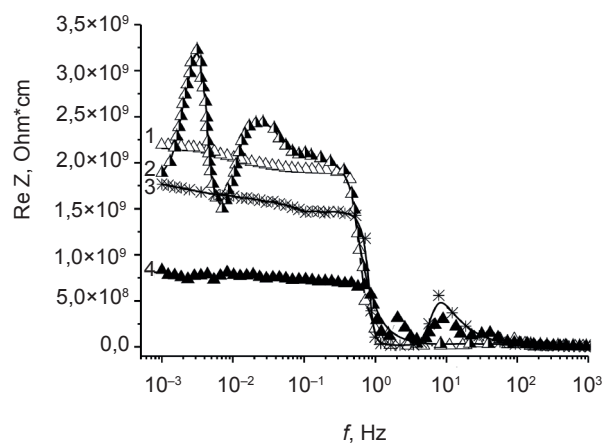
Збільшення кількості  $\beta$ -CD у розширених ван-дер-ваальсових областях GaSe до 10 молярних % практично не міняє ріст  $\text{Re } Z(\omega)$  в зазначеному частотному інтервалі, проте видозмінює характер частотної залежності у середньо- та високочастотних ( $1 \text{ Гц} < f < 10^6 \text{ Гц}$ ) інтервалах, усуваючи, зокрема, деформації середньочастотної вітки дійсної складової комплексного імпедансу. При досягненні значення  $y = 20$  мол. % спостерігаємо зменшення низькочастотних значень  $\text{Re } Z$ , та появу додаткових осциляцій найнижкочастотної вітки (крива 4 на рис. 2).

Присутність  $\beta$ -CD в розширеній матриці селеніду галія викликає ріст фоточутливості (рис. 3а), напевно через компенсацію вихідної розширеної матриці, вказуючи на донорні властивості органічного контенту в матриці GaSe. Але найбільш неординарним ефектом є поява осциляційної частотної дисперсії  $\text{Re } Z(\omega)$  практично для всього дослідженого частотного інтервалу, викликана освітленням.

Збільшення вмісту  $\beta$ -CD усуває сильні осциляції, але тільки у низькочастотній області, а при його досягненні 20 мол. % суттєво зменшуються осциляції  $\text{Re } Z(\omega)$  уздовж всього дослідженого частотного інтервалу.



а



б

Рис. 3. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD для  $y = 6(2)$ ,  $y = 10(3)$  та  $y = 20(4)$  молярних %, виміряні при температурі 293 К при освітленні (а) та в магнітному полі (б). (1) — розширена кристалічна матриця при освітленні

Накладання магнітного поля уздовж кристаліграфічної осі  $C$  напруженістю 2,75 кОе малопомітно міняє частотну залежність  $\text{Re } Z$  для вихідної розширеної матриці селеніду галію, хоч за величиною викликає її 2,5-кратне збільшення. Оскільки для даної геометрії вимірів лоренцівською силою слід знехтувати, то спостережуваний для розширеної матриці GaSe (без  $\beta$ -CD) додатний магніторезистивний ефект найімовірніше пов'язаний із зеєманівською локалізацією носіїв струму у видозміненій розширеній структурі (для нерозширеної матриці вплив магнітного поля не фіксувався). Для її наногібридів з  $\beta$ -CD вплив магнітного поля є багатограннішим. Так для найнижчого ступеня інтеркаляції магнітне поле ініціює

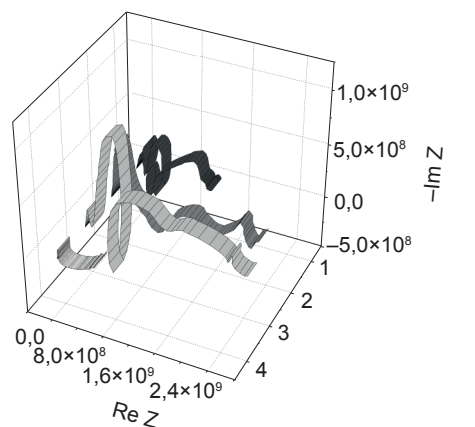


значні осциляції  $\text{Re } Z$  в низькочастотному інтервалі (рис. 3б), натомість вища концентрація гостьового  $\beta$ -CD забезпечує їх візуалізацію у середньочастотному (1—100 Гц) інтервалі (рис. 3б, крива 3). Для дослідженого найвищого значення вмісту органічного кавітанда спостерігається перехід від додатного (для вихідної розширеної матриці) до від'ємного магнітоопору  $\rho / \rho_{MP} \approx 300\%$ . При відображенні повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин (діаграма Найквіста) насамперед слід очікувати його багатозначності для частотних інтервалів осциляцій  $\text{Re } Z(\omega)$ .

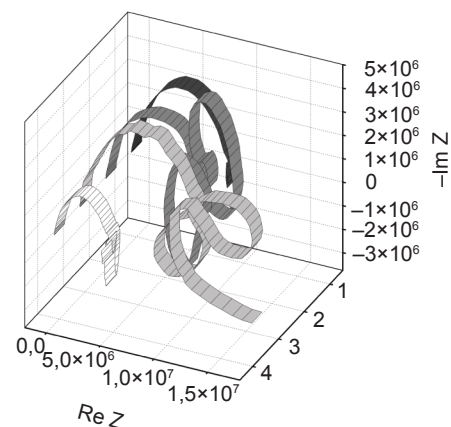
В [14] нами було показано, що останні пов'язані з появою індуктивного відгуку об'єкта. Принагідно зазначимо, що явище «від'ємної» ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з'ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [15, 16]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть тоді коли заряд вводиться в шари малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [17]. Аналізуючи побудовані годографи імпедансу (рис. 4) слід звернути увагу на те, що для нерозширеного зразка селеніду галію діаграма Найквіста має вигляд півкола, який і відображає ємнісний відгук локалізованих станів. Після розширення (без  $\beta$ -циклодекстрину) вона трансформується до трьохдугового вигляду (рис. 4а), що вказує на формування енергетичного рельєфу для носіїв струму з трьома часами релаксації і наявною системою рівнів прилипання, які зумовлюють перехід середньочастотної вітки в IV («індуктивний») квадрант площини комплексного імпедансу. Цьому відповідає трансформація еквівалентної електричної схеми від паралельної RC-ланки до вигляду, зображеному на вставці до рис. 4. В ній елемент постійної фази CPE, імпеданс якого у комплексній площині виражається як [18]:

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

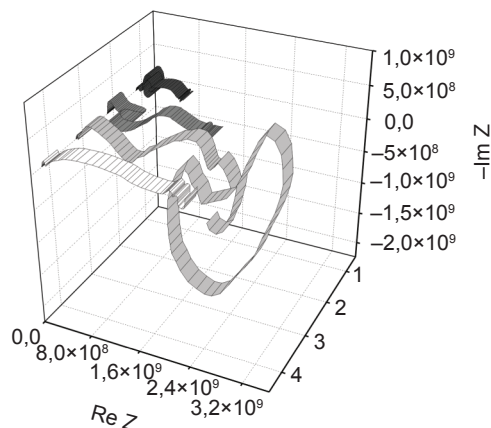
(де  $K$  — коефіцієнт пропорційності;  $\gamma$  — степенеий показник, що позначає фазове відхилення) та відображає розподіленість ємності для кожного релаксаційного процесу.



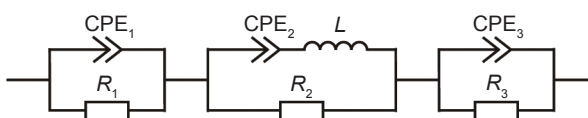
а



б



в



з

Рис. 4. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD в кількості 6-(3), 10-(2) та 20-(1) мол % для температури 293 К в темряві (а), при освітленні (б) та в магнітному полі (в). (4) — розширена кристалічна матриця, (z) — еквівалентна електрична схема

Комп'ютерна параметрична ідентифікація еквівалентної електричної схеми розширеної матриці в середовищі пакета ZView 2.3 (Scribner Associates) дала значення  $L_1 = 1,8 \cdot 10^6$  Гн. Після впровадження  $\beta$ -циклодекстрину частотний генезис діаграм Найквіста суттєво ускладнюється відображенням енергетичних бар'єрів для струмопроходження через прошарки  $\beta$ -циклодекстрину та міжфазну межу матриця || кавітандний контент. Їх моделювання до еквівалентних електричних схем є складною задачею, яка виходить за рамки даної роботи.

Як і слід було очікувати, осциляційна частотна дисперсія  $\text{Re } Z(\omega)$  при освітленні і в магнітному полі є спряженою з явищами відповідно від'ємної фотоємності та від'ємної магнітоємності. В обидвох випадках вони є найістотнішими для вмісту органічного кавітанду 6 мол. % (рис. 4б, 4в).

Порівнюючи властивості розширеної матриці GaSe до і після впровадження  $\beta$ -циклодекстрину та алізуючи вплив на них освітлення і магнітного поля, можна запропонувати наступне пояснення спостережуваного перебігу процесу струмопроходження. Той факт, що магнітне поле у розширеній матриці ініціює гігантський магнітоопір, який відсутній у нерозширеній матриці, дозволяє дійти висновку, що в результаті розширення модифікується енергетичний спектр дефектів з формуванням смуги локалізованих станів під рівнем Фермі з густиною станів нижчою, ніж над ним. Саме зеєманівська локалізація (делокалізація) і викликає гігантський додатний (від'ємний) магнітоопір, як це спостерігалось і для  $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$  [19]. Впровадження  $\beta$ -CD викликає додаткове розщеплення смуг станів і формування дамшккового мінізонного спектру. Власне останнім і зумовлені частотні осциляції магнітоопору і, можливо, фотопривідності. Збільшення вмісту органічного контенту, зменшуючи дискретизацію енергетичного спектру, міняє густину станів і збільшує рухливість поперек нанопрошарків, в результаті чого і зменшується  $\text{Re}Z$ , спостерігається перехід від додатнього до від'ємного магніторезистивного ефекту та мінімізуються осциляції.

Синтезовані неорганічно/органічні наногібриди набувають цікавих і поляризаційних властивостей, результати дослідження яких наведені на рис. 5 та 6. Виходячи з практичної мети — застосування їх для високодобротних конденсаторів радіочастотного діапазону. Для аналізу бралися до уваги дані, яким відповідають значення тангенса кута електричних втрат менші від одиниці. Цій умові відповідає частотний інтервал  $1\text{—}10^6$  Гц. Насамперед зазначимо, що перше впровадження  $\beta$ -CD в основному міняє тільки частотну дисперсію  $\text{tg}\delta$  розширеної матриці, в той час як збільшення вмісту органічного контенту до 10 мол. % викликає його зменшення уздовж усієї дослідженої  $\omega$ -осі. Вміст  $\beta$ -циклодекстрину 20 мол. % реверсує цю зміну, напевно через ріст концентрації носіїв струму. Накладання магнітного поля перпендикулярно до нанопрошарків ініціює подальше зменшення тангенса кута електричних втрат, особливо — у високочастотній області (рис. 5в) для подвійного вмісту органічного контенту. При освітленні, як і слід було очікувати, тангенс кута електричних втрат росте за рахунок збільшення електронної провідності (рис. 5б).

Діелектрична проникність вздовж кристаліграфічної осі  $C$  найсуттєвіше міняється після досягнення вмісту  $\beta$ -циклодекстрину 10 мол. %. В цьому разі у високочастотній області  $\epsilon(\omega)$  набуває яскраво вираженого осциляційного характеру, демонструючи аномальну частотну дисперсію — ріст діелектричної проникності зі збільшенням частоти. Вона може бути зумовлена появою додаткової поляризації при перескоковому перенесенні заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі.

Спостережувані на рис. 6а високочастотні осциляції  $\epsilon(\omega)$  можуть служити ще одним підтвердженням мінізонного характеру смуг локалізованих станів, сформованого моделюючим потенціалом нанопрошарків органічного контенту. У всякому разі незаперечним є позитивний практичний аспект для технології радіочастотних конденсаторів — поєднання високого значення діелектричної провідності з

низьким значенням тангенса кута електричних втрат у радіочастотному діапазоні.

вмістом  $\beta$ -CD.

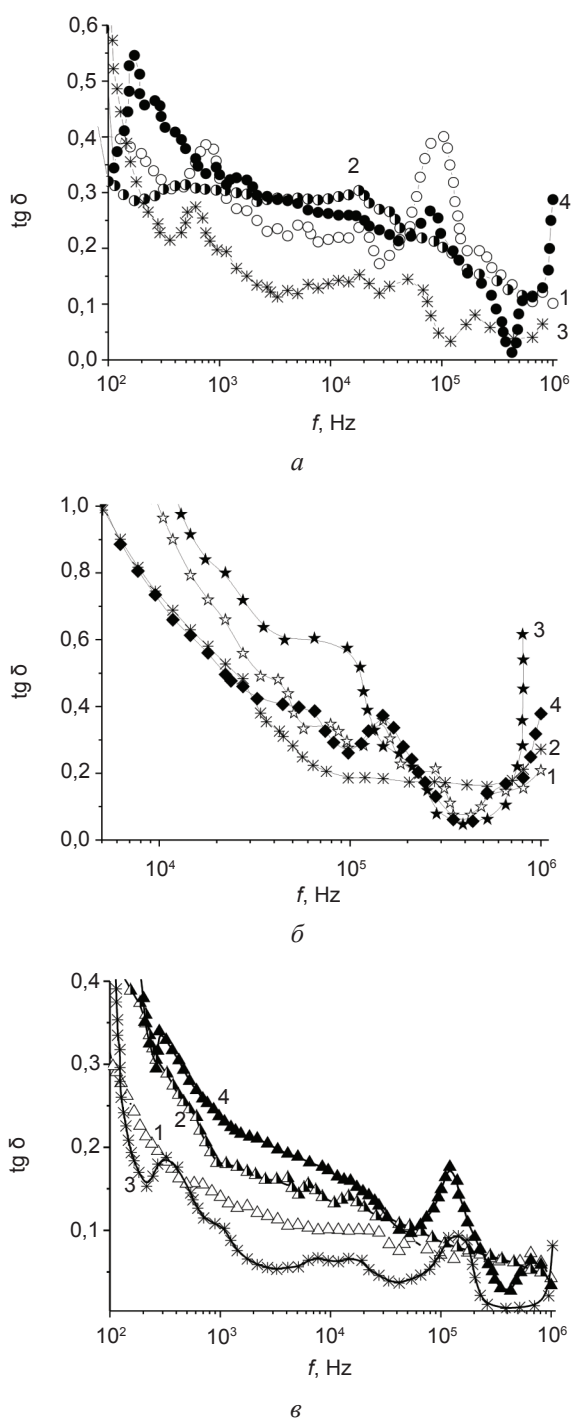


Рис. 5. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат, перпендикулярного до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD в кількості 6-(2), 10-(3) та 20-(4) мол. %, виміряні при температурі 293 К в темряві (а), при освітленні (б) та в магнітному полі (в). (1) — розширена кристалічна матриця

Освітлення видимим світлом викликає зменшення діелектричної проникності, натомість магнітне поле — навпаки спричиняє її гігантський ріст, як для розширеної матриці, так і для наногібриду з 10 мол. %

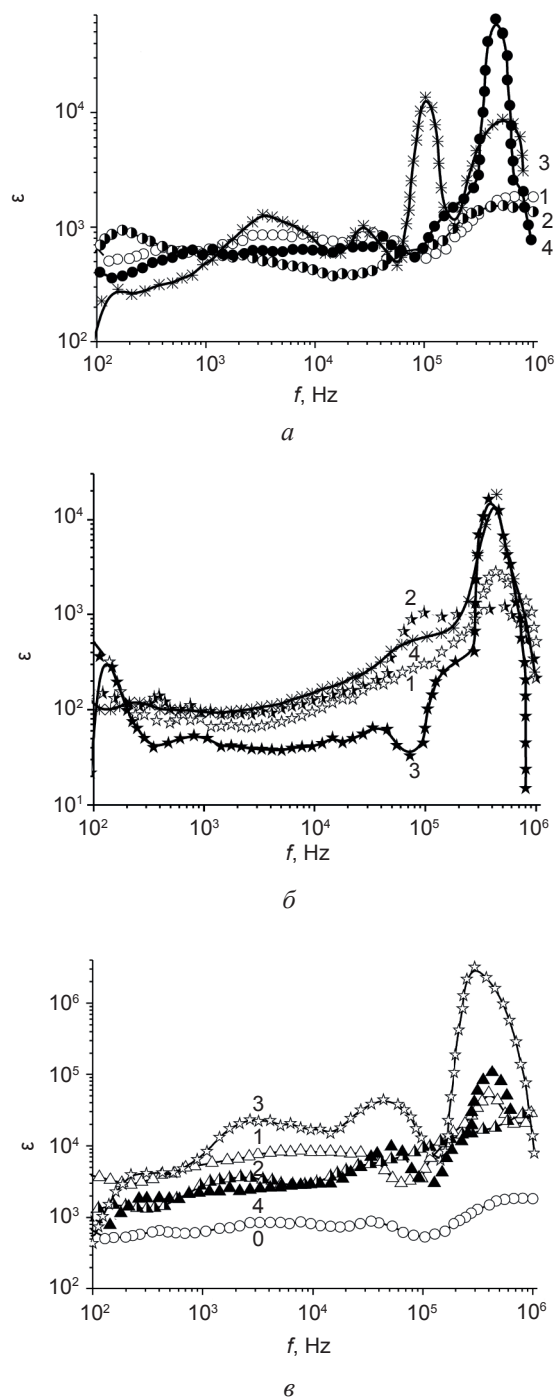


Рис. 6. Частотні залежності діелектричної проникності, перпендикулярної до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD в кількості 6-(2), 10-(3) та 20-(4) мол. %, виміряні при температурі 293 К в темряві (а), при освітленні (б) та в магнітному полі (в). (0) — розширена кристалічна матриця без накладання магнітного поля, (1) — розширена кристалічна матриця в магнітному полі

В останньому випадку осциляції діелектричної проникності візуалізуються вздовж усього аналізованого частотного діапазону. Ріст діелектричної проникності

у магнітному полі свідчить про прояв колосального магнітоємнісного ефекту. Розуміння його механізму є складним. Магнітоелектрики (див. огляд [20]) не мали практичного застосування через надзвичайно малі величини даного ефекту. Тільки нещодавно появилася публікація про виявлення ефекту гігантської магнітоємності (ГМЕ) [21]. Під ним розумілося досягнення в  $\text{TbMnO}_3$  величини

$$\wp = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)},$$

(де  $\varepsilon(H)$  і  $\varepsilon(0)$  — відповідно діелектричні проникності в магнітному полі і без нього) десять відсотків при низьких ( $\leq 18$  К) температурах. Це відкриває перспективи заміни традиційно використовуваних індуктивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на ємнісні магнітоелектричні елементи, що дозволяє зменшити розміри і втрати в них.

В нашому випадку величина магнітоємності  $\wp$  для вмісту органічного кавітанду 20 мол. % має від'ємне значення, а для двох інших структур сягає від 109 до 279 % (для кількості інкапсульованого  $\beta$ -CD 6 та 10 мол.% відповідно) на частоті 50 кГц за кімнатних температур. Очевидно, що в даному разі механізм ГМЕ є відмінним від того, що реалізується в [21]. Його, у світлі вищенаведеного, найбільш ймовірно пов'язати з зєсманівською модифікацією енергетичного спектру, як це успішно було зроблено авторами [19] для пояснення гігантського магніторезистивного ефекту при кімнатних температурах в  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

Впровадження  $\beta$ -циклодекстрину в еквідистантно розширену матрицю InSe (як і для GaSe) збільшує дійсну складову комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків, однак на відміну від останнього ріст  $\text{Re}Z(\omega)$  зі збільшенням вмісту  $\beta$ -CD є монотонним (рис. 7). Її частотнезалежність в досить широкому інтервалі ( $10^{-3} < \omega < 10^5$  Гц) свідчить про основний вклад в провідність зонних носіїв, генерованих з мілких донорних рівнів при кімнатній температурі.

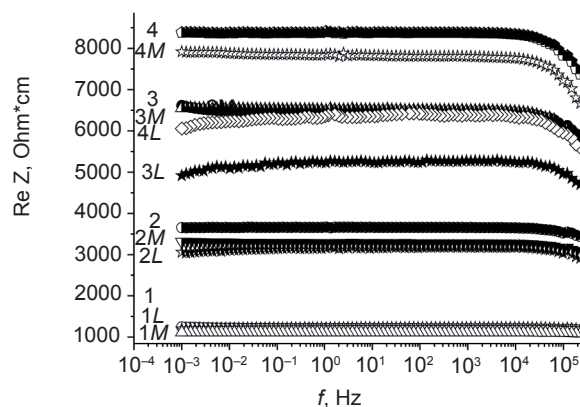


Рис. 7. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів розширеної матриці InSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD в кількості 6-(2), 10-(3) та 20-(4) мол. %, виміряні при температурі 293 К в темряві, при освітленні (L) та в магнітному полі (M). (1) — розширена кристалічна матриця

З цього ж рисунку констатуємо цікавий факт: зі збільшенням вмісту  $\beta$ -CD монотонно росте його фоточутливість. Водночас магнітоопір є немонотонною функцією вмісту органічного кавітанду. Відповідні годографи імпедансу представляють собою незавершені (внаслідок технічної спроможності використовуваного вимірювального комплексу) у високочастотній (фононній) області дуги. Як видно з рис. 8, діаграми Найквіста як для вихідної розширеної матриці, так і з  $\beta$ -циклодекстрином, і виміряні як в темряві, так і при освітленні чи в магнітному полі є загалом однотипними, за виключенням 10 мол. % органічного контенту в темряві і при освітленні та 20 мол. % — при освітленні. Для них появляються найнижкочастотніші квазігоризонтальні ділянки з високочастотним генезисом (криві 3L і 4L) та низькочастотним генезисом (крива 3).

Імпедансні моделі для отриманих трьох видів низькочастотного генезису діаграм Найквіста можуть бути представлені наступними еквівалентними електричними схемами (рис. 9). Перша з них відображає ємнісний відгук локалізованих станів, вказуючи на вклад у загальну провідність перескоків носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процеси збудження — захоплення їх у хвості зон чи в зони делокалізованих станів. Друга є



апроксимативною для низьких частот і містить ємність  $C_2$ , паралельно під'єднану до послідовної RC-ланки, яка може бути трактована як квантова ємність.

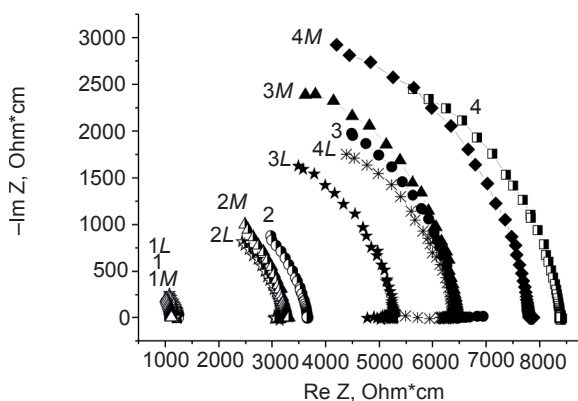


Рис. 8. Діаграми Найквіст для напрямку, перпендикулярного до шарів розширеної матриці InSe з інкапсульованим  $\beta$ -CD в кількості 6-(2), 10-(3) та 20-(4) мол. %, побудовані для температури 293 К в темряві, при освітленні (L) та в магнітному полі (M). (1) — розширена кристалічна матриця

Так як вона візуалізується тільки при освітленні, то можна говорити про спостереження нового явища — квантової фотоємності. Її механізм може бути представлений на основі відомої концепції квантової ємності, введеної Лурі [22]. При цьому її паралельне під'єднання до геометричної ємності зумовлене кінечністю часів тунелювання, як це було показано в [23], або ж за рахунок зростання перекриття хвильових функцій нерівноважних носіїв сусідніх нанопрошарків з квантовою ємністю Лурі дискретизованих станів.

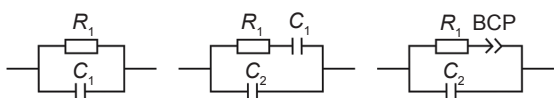


Рис. 9. Еквівалентні електричні схеми для годографів імпедансу без низькочастотних горизонтальних віток (а) та при їх присутності з високочастотним генезисом (б) і з низькочастотним генезисом (в)

І, на закінчення, третя заступна електрична схема порівняно з першою містить додатково кінечний елемент постійної фази — ВСП. Його послідовне під'єднання до  $R1$  відображає часткову імпедансну неоднорідність об'єму зразка кінечної товщини [24].

Загалом зазначена природа резистивної розподіленості може бути різною. Однак, виходячи з гравіметричних досліджень кінетики впровадження  $\beta$ -CD в розширену матрицю InSe, найпростіше допустити, що зазначена неоднорідність зумовлена наступним способом розташування (керованим енергією взаємодії між молекулами органічного гостя) практично рівних порцій органічного контенту на кожному етапі доінтеркалювання, схематично зображеним на рис. 10.



Рис. 10. Схематичне зображення можливого розташування  $\beta$ -CD в розширеній матриці селеніду індія

### ВИСНОВКИ

1. Дійсна складова комплексного питомого імпедансу ( $Re Z(\omega)$ ), перпендикулярного до площин нанопрошарків GaSe є немонотонною функцією кількості інкапсульованого  $\beta$ -циклодекстину, від якої також залежить поява і частотна візуалізація осциляцій  $ReZ(\omega)$ .
2. Присутність  $\beta$ -циклодекстину в розширеній матриці селеніду галію спричиняє ріст фоточутливості. При цьому неординарним ефектом є поява осциляційної частотної дисперсії  $ReZ(\omega)$  практично для всього дослідженого частотного інтервалу, викликана освітленням.
3. Для GaSe< $\beta$ -CD>у вплив магнітного поля є багатограннішим. Так для найнижчого ступеня інтеркаляції магнітне поле ініціює значні осциляції  $ReZ$  в низькочастотному інтервалі, натомість вища концентрація гостьового  $\beta$ -CD забезпечує їх візуалізацію у середньочастотному (1—100 Гц) інтервалі. Для дослідженого найвищого значення  $y = 20$  мол. %

- спостерігається перехід від додатного (для вихідної розширеної матриці  $\rho_{MP} / \rho \approx 250\%$ ) до від'ємного магнітоопору  $\rho / \rho_{MP} \approx 300\%$ .
- В GaSe- $\beta$ -CD у виявлено явища від'ємної фотоємності та від'ємної магнітоємності. В обидвох випадках вони є найістотнішими для вмісту органічного кавітанду  $y = 6$  мол. %.
  - 10 мол. % вміст  $\beta$ -циклодекстрину у GaSe зумовлює зменшення тангенса кута електричних втрат та суттєву зміну частотної дисперсії діелектричної проникності уздовж усієї дослідженої  $\omega$ -осі. Поєднання високого значення діелектричної провідності з низьким значенням тангенса кута електричних втрат у радіочастотному діапазоні засвідчує перспективність сформованих наногібридів для конденсаторобудування.
  - Освітлення видимим світлом викликає зменшення діелектричної проникності, натомість магнітне поле — навпаки спричиняє її гігантський ріст, як для розширеної матриці, так і для наногібриду з 10 мол. % вмістом  $\beta$ -CD.
  - Впровадження  $\beta$ -циклодекстрину в еквідистантно розширену матрицю InSe збільшує (як і для GaSe) дійсну складову комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків, однак на відміну від останнього ріст  $\text{Re}Z(\omega)$  зі збільшенням вмісту  $\beta$ -CD є монотонним. Водночас, монотонним є і ріст fotocутливості. Магнітоопір є немонотонною функцією вмісту органічного кавітанду.
  - У InSe- $\beta$ -CD у спостерігається нове явище — квантова фотоємність. Її паралельне під'єднання до геометричної ємності зумовлене кінецьністю часів тунелювання, або ж за рахунок зростання перекриття хвильових функцій нерівноважних носіїв сусідніх нанопрошарків з квантовою ємністю Лурі дискретизованих станів.
  - Boca Raton: CRC Press, 1995. — P. 407—440.
  - Slack G. A. Design concepts for improved thermoelectric materials / ed. by T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, H. B. Lyon, G. D. Mahan // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 1997. — Vol. 478. — P. 47—54.
  - Шевельков А. В., Кельм Е. А., Оленев А. В., Кульбачинский В. А., Кытин В. Г. Аномально низкая теплопроводность и термоэлектрические свойства новых катионных клатратов в системе Sn-In-As-I // *ФТП.* — 2011. — Т. 45, вып. 11. — С. 1454—1458.
  - Борщ Н. А., Перславцева Н. С., Курганский С. И. Электронная структура Zn-замещенных германиевых клатратов // *ФТП.* — 2009. — Т. 43, вып. 5. — С. 590—594.
  - Біцанюк Т. М., Балабан О. В., Григорчак І. І., Фечан А. В. Формування та властивості інтеркалатних наноструктур конфігурації неорганічний напівпровідник / сегнетоелектричний рідкий кристал // *ФІП.* — 2013. — Т. 11, № 1. — С. 91—96.
  - Chevy A., Kuhn A., Martin M.-S. Large InSe monocrystals grown a non-stoichiometric melt // *J. Cryst. Growth.* — 1977. — Vol. 38, No. 1. — P. 118—122.
  - Silbernagel B. G. Preparation and crystal growth of materials with layered structures. *Physic and chemistry of materials with layered structure* / ed. by R. M. A. Lieth // *Acta Crystallographica, Section B.* — 1978. — Vol. 34, No. 11. — 3498 p.
  - Friend R. H., Yoffe A. D. Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides // *Adv. Phys.* — 1987. — No. 1. — P. 1—94.
  - Черных Е. В., Бричкин С. Б. Супрамолекулярные комплексы на основе циклодекстринов // *Химия высоких энергий.* — 2010. — Т. 44, № 2. — С. 115—133.
  - Safran S. A. Stage ordering in intercalation compounds // *Solid State Physics: Adv. Res. and Appl.* — 1987. — Vol. 40. — P. 246—312.
  - Grigorchak I. I., Netyaga V. V., Kovalyuk Z. D. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics // *J. Phys.: Condens. Mater.* — 1997. — Vol. 9, No. 12. — P. L191 — L195.
  - Pollak M., Geballe T. H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon // *Phys. Rev.* — 1961. — Vol. 122, No. 6 — P. 1743—1753.
  - Олехнович Н. М., Мороз И. И., Пушкарев А. В., Радюш Ю. В., Салак А. Н., Вышатко Н. П., Ferreira V. M. Температурная

## ЛІТЕРАТУРА

- Slack G. A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (D. M. Rowe, ed).

- импеданс-спектроскопия твердых растворов  $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_{3-x}\text{LaMg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  // ФТТ. — 2008. — Т. 50, вып. 3. — С. 472—478.
14. Покладок Н. Т., Григорчак І. І., Григорчак О. І., Іващин Ф. О., Стахіра П. Й. Наноструктури  $\text{GaSe}\langle\text{FeCl}_3\rangle$  з магнітопорядкованими «гостьовими» конфігураціями в температурному та електромагнітному полях // Sensor electronics and microsystem technologies. — 2010. — Т. 1(7), № 4. — С. 69—78.
  15. Пенин Н. А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах // ФТП. — 1996. — Т. 30, вып. 4. — С. 630—635.
  16. Bisquet J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry // *Electrochimica Acta*. — 2005. — Vol. 51, No. 4. — P. 627—640.
  17. Mora-Sero I., Bisquet J., Fabregat-Santiago F., Garcia-Belmonte G., Zoppi G., Durose K., Proskuryakov Y., Oja I., Belaidi A., Dittrich T., Tena-Zaera R., Katty A., Levy-Clement C., Barroiz V., Irvine S. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // *Nano Letters*. — 2006. — Vol. 6, No. 4. — P. 640—650.
  18. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald — Canada: Wiley interscience, 2005. — 585 p.
  19. Демин Р. В., Королева М. И., Муминов А. З., Муковский Я. М. Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  // ФТТ. — 2006. — Т. 48, вып. 2. — С. 305—307.
  20. Смоленский Г. А., Чупис И. Е. Сегнетомагнетики // УФН. — 1982. — Т. 137, вып. 3. — С. 415—448.
  21. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // *Nature*. — 2003. — Vol. 426, No. 6962. — P. 55—58.
  22. Luryi S. Quantum capacitance devices // *Appl. Phys. Lett.* — 1988. — Vol. 52, No. 6. — P. 501—503.
  23. Михайлов С. А., Волков В. А. Квантовая емкость туннельной структуры, обусловленная конечностью туннельных времен // Письма в ЖЭТФ. — 1995. — Т. 61, вып. 6. — С. 508—513.
  24. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Саввова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. — 336 с.
- ## LITERATURA
1. Slack G. A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (D. M. Rowe, ed). Boca Raton: CRC Press, 1995. — P. 407—440.
  2. Slack G. A. Design concepts for improved thermoelectric materials / ed. by T. M. Tritt, M. G. Kanatzidis, H. B. Lyon, G. D. Mahan // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 1997. — Vol. 478. — P. 47—54.
  3. Shevel'kov A. V., Kel'm E. A., Olenev A. V., Kul'bachinskij V. A., Kytin V. G. Anomal'no nizkaya teploprovodnost' i termoelektricheskie svojstva novyh kationnyh klatratov v sisteme Sn-In-As-I // *FTP*. — 2011. — Vol. 45, vyp. 11. — P. 1454—1458.
  4. Borsch N. A., Perslavceva N. S., Kurgans'kij S. I. Elektronnaya struktura Zn-zameschennyh germanievyh klatratov // *FTP*. — 2009. — Vol. 43, vyp. 5. — P. 590—594.
  5. Bischanyuk T. M., Balaban O. V., Grigorchak I. I., Fechan A. V. Formuvannya ta vlastivosti interkalatnih nanostruktur konfiguracii neorganichnij napivprovodnik / segnetoelektrichnij ridkij kristal // *FIP*. — 2013. — Vol. 11, No. 1. — P. 91—96.
  6. Chevy A., Kuhn A., Martin M.-S. Large InSe monocrystals grown a non-stoichiometric melt // *J. Cryst. Growth*. — 1977. — Vol. 38, No. 1. — P. 118—122.
  7. Silbernagel B. G. Preparation and crystal growth of materials with layered structures. *Physic and chemistry of materials with layered structure* / ed. by R. M. A. Lieth // *Acta Crystallographica, Section B*. — 1978. — Vol. 34, No. 11. — P. 3498.
  8. Friend R. H., Yoffe A. D. Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides // *Adv. Phys.* — 1987. — No. 1. — P. 1—94.
  9. Chernyh E. V., Brichkin S. B. Supramolekulyarnye komplekсы na osnove ciklodekstrinov // *Himiya vysokih energij*. — 2010. — Vol. 44, No. 2. — P. 115—133.
  10. Safran S. A. Stage ordering in intercalation compounds // *Solid State Physics: Adv. Res. and Appl.* — 1987. — Vol. 40. — P. 246—312.
  11. Grigorchak I. I., Netyaga V. V., Kovalyuk Z. D. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics // *J. Phys.: Condens. Mater.* — 1997. — Vol. 9, No. 12. — P. L191—L195.
  12. Rollak M., Geballe T. H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon

- // Phys. Rev. — 1961. — Vol. 122, No. 6 — P. 1743—1753.
13. Olehnovich N. M., Moroz I. I., Pushkarev A. V., Radyush Yu. V., Salak A. N., Vyshatko N. P., Ferreira V. M. Temperaturная impedans-spektroskopiya tverdyh rastvorov  $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-LaMg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$  // FTT. — 2008. — Vol. 50, vyp. 3. — P. 472—478.
  14. Pokladok N. T., Grigorochak I. I., Grigorochak O. I., Ivaschishin F. O., Stahira P. J. Nanostrukturi  $\text{GaSe}\langle\text{FeCl}_3\rangle$  z magnitovporyadkovanimi «gost'ovimi» konfiguracijami v temperaturnomu ta elektromagnitnomu polyah // Sensor electronics and microsystem technologies. — 2010. — Vol. 1(7), No. 4. — P. 69—78.
  15. Penin N. A Otricatel'naya emkost' v poluprovodnikovyh strukturah // FTP. — 1996. — Vol. 30, vyp. 4. — P. 630—635.
  16. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 51, No. 4. — P. 627—640.
  17. Mora-Sero I., Bisquert J., Fabregat-Santiago F., Garcia-Belmonte G., Zoppi G., Durose K., Proskuryakov Y., Oja I., Belaidi A., Dittrich T., Tena-Zaera R., Katty A., Levy-Clement C., Barroiz V., Irvine S. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // Nano Letters. — 2006. — Vol. 6, No. 4. — P. 640—650.
  18. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald- Canada: Wiley interscience, 2005. — 585 p.
  19. Demin R. V., Koroleva M. I., Muminov A. Z., Mukovskij Ya. M. Gigantskaya obemnaya magnitostrikiya i kolossal'noe magnitosoprotivlenie pri komnatnyh temperaturah v  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$  // FTT. — 2006. — Vol. 48, vyp. 2. — P. 305 — 307.
  20. Smolenskij G. A., Chupis I. E. Segnetomagnetiki // UFN. — 1982. — Vol. 137, vyp. 3. — P. 415—448.
  21. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // Nature. — 2003. — Vol. 426, No. 6962. — P. 55—58.
  22. Luryi S. Quantum capacitance devices // Appl. Phys. Lett. — 1988. — Vol. 52, No. 6. — P. 501—503.
  23. Mihajlov S. A., Volkov V. A. Kvantovaya emkost' tunnel'noj struktury, obuslovlennaya konechnost'yu tunnel'nyh vremen // Pis'ma v ZhETF. — 1995. — Vol. 61, vyp. 6. — P. 508—513.
  24. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Savvova-Stojnova B. S., Elkin V. V. Elektrohimicheskij impedans. M.: Nauka, 1991. — 336 p.