

**ІНТЕРКАЛАТНІ НАНОСТРУКТУРИ З ІЄРАРХІЧНОЮ  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЮ АРХІТЕКТУРОЮ:  
ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ**

**І.І. Григорчак<sup>1</sup>, Ф.О. Іващишин<sup>1</sup>, О.І. Григорчак<sup>2</sup>, Д.В. Матулка<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Національний університет „Львівська політехніка”*

*Україна*

*<sup>2</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка*

*Україна*

Надійшла до редакції 10.12.2010

В даній роботі показана можливість створення за допомогою інтеркаляційних технологій складних супрамолекулярних комплексів – неорганічний напівпровідник/органічний рецептор. Об'єктами для досліджень служили шаруваті напівпровідники галій селенід та індій селенід, які використовувалися як тіло “господаря”. В якості “гостьового” компонента використовувалися молекули органічного рецептора – 18-краун-ефір-6. Представлені результати досліджень отриманих зразків методом імпедансної спектроскопії відповідно до яких побудовані еквівалентні електричні схеми. Побудована та розрахована математична модель, що відображає процеси струмопроходження в даних зразках.

**Ключові слова:** Інтеркаляція, напівпровідники InSe та GaSe, імпедансна спектроскопія, органічний рецептор 18-краун-ефір-6.

В работе показана возможность создания с помощью интеркаляционных технологий сложных супрамолекулярных комплексов – неорганический полупроводник/органический рецептор. Объектами для исследований служили слоистые полупроводники селенид галлия и селенид индия, которые использовались в качестве тела “хозяина”. В качестве “гостевого” компонента использовались молекулы органического рецептора – 18-краун-эфир-6. Представлены результаты исследований полученных образцов методом импедансной спектроскопии, в соответствии с которыми построены эквивалентные электрические схемы. Построена и рассчитана математическая модель, которая отражает процессы токопрохождения в данных образцах.

**Ключевые слова:** интеркаляция, полупроводники InSe и GaSe, импедансная спектроскопия, органический рецептор, 18-краун-эфир-6.

The possibility of formation of such supramolecular complexes as inorganic semiconductor/organic receptor with use of intercalation technologies is presented in this work. Lamellar semiconductors gallium selenide and indium selenide were objects of research. These compounds were used as the body of host. Molecules of organic receptor 18-crown-ether-6 were used as guest component. The results of impedance spectroscopy of experimental samples are represented. Equivalent electrical circuits were built according to obtained results. The mathematical model of current formation in experimental samples are represented.

**Keywords:** intercalation, InSe and GaSe semiconductors, impedance spectroscopy, organic receptor 18-crown-6.

## **ВСТУП**

Сьогодні принципові суперечності між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур на їхній основі та бурхливим розвитком наноінженерії (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка), а також сучасними задачами автономної енергетики (створення надвисокоємких наногенераторів і іоністорів) змусили звернути підвищену увагу до супрамолекулярних структур як об'єктів з якими часто пов'язують можли-

вість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, які часто є парадоксальними. Власне один з їх різновидностей вирізнив новий принцип організації речовини – клатратний.

У всіх супрамолекулярних ансамблях рецептор (“господар”) містить молекулярні центри налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного субстрата (“гостя”) за так званим принципом “замок-ключ”. В таких системах одним з найважливіших є принцип

комплементарності – геометрична, топологічна і зарядова відповідність “гість-господар”.

Вагомим кроком з розвинення даного напрямку досліджень може послужити запропонована нами інтеркаляційна концепція формування супрамолекулярних ансамблів. Використовувані для цієї мети матеріали – “господарі” здатні “розпізнавати” гостьовий компонент за термодинамічною комплементарністю, в результаті чого модифікувати свою структуру, формуючи відповідні гостьові ступені вільності. Такий підхід не тільки підвищує синтетичну варіабельність супрамолекулярних систем, але і відкриває можливість формування ієрархічно-фрактальних супрамолекулярних архітектур. Очікується, що останні зможуть здійснити революцію в наноінженерії, започаткувавши, насамперед, нову область техніки – супрамолекулярну фотоелектроніку [1 – 3].

Однак успіхи, досягнуті на цьому шляху, ще не можна вважати вражаючими. Незважаючи на те, що з хімії супрамолекулярних систем присуджено 3 Нобелівських премій, фізичний аспект цієї проблеми практично ще не вивчався. Тут поки що накопичений лише незначний досвід і зроблені тільки перші кроки [4 – 6]. Тому метою даної роботи і є спроба в деякій мірі заповнити прогалину в зазначеній галузі досліджень.

## КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В експериментах базовим об’єктом (матеріалом-“господарем”) служили шаруваті напівпровідники селенід галію (GaSe) та селенід індію (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 еВ для першого виду монокристалів та 1,22 еВ – для другого. Як добре відомо [7 – 8], 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

[9]. Особливості кристалічної будови цих матеріалів не вимагають прецизійної механічної і хімічної обробки поверхні і зумовлюють підвищену інертність до адсорбції сторонніх атомів чи молекул. Відсутність обірваних зв’язків на їхніх поверхнях забезпечує дуже малу швидкість поверхневої рекомбінації. Крім того, їм властива висока фоточутливість у видимій області спектру.

З іншого боку, сьогодні добре відомі такі рецептори як краун-ефіри [2]. Вони відносяться до найпростіших макроциклічних лігандів, які містять ефірні атоми кисню, зв’язані з органічними  $-CH_2-CH_2-$  групами рис. 1. Завдяки хелатним і макроциклічним ефектам здатність краун-ефірів зв’язувати метали дуже висока. А тому мультипошарова “неорганічний господар||органічний рецептор” конфігурація наноструктур може забезпечити не тільки можливість формування нового виду супрамолекулярних ансамблів ієрархічної архітектури: неорганічний господар<органічний рецептор<метал>>, але і виявлення нових ефектів та відкриття нових граней їх практичного застосування.

Оскільки безпосередньо молекули органічного рецептора 18-краун-ефір-6 (18-KE-6) безпосередньо ні в GaSe, ні у InSe не впроваджується, то для формування інтеркалатних наноструктур GaSe<18-KE-6> і InSe<18-KE-6> була застосована наступна трьохстадійна схема “кристаліноінженерії” (рис. 1). На першій стадії у вихідну матрицю впроваджується нітрит натрію методом прямого експонування в

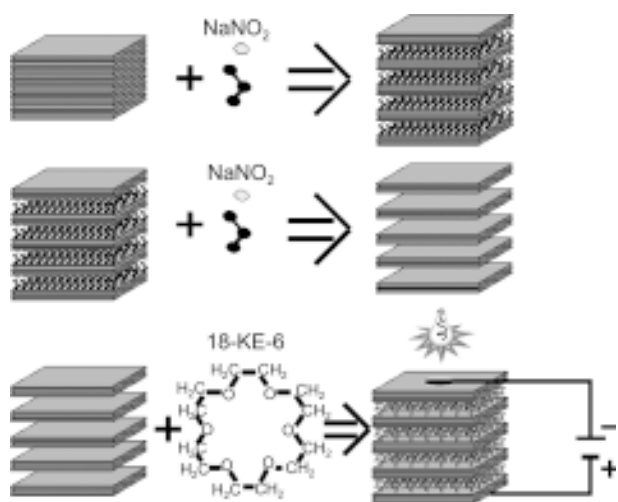


Рис. 1. Стадії формування гібридних мультишарових наноструктур GaSe<18-KE-6> та InSe<18-KE-6>.

його розплаві напівпровідникового монокрystalу при температурі 300 °С впродовж 5 ÷ 10 хвилин. В результаті *n*-стадійного упорядкування [10, 11] відстань між відповідними шарами суттєво зростає.

Наступним кроком була деінтеркаляція нітриту натрію з кристалу шляхом його екстрагування впродовж п'ятикратного 24-годинного циклу та висушування при температурі 110 °С і пониженому тиску. Деінтеркальовані матриці за рахунок послаблених ван-дер-ваальсових зв'язків та модифікованих внутрікристалічних силових полів стали придатними до впровадження (18-КЕ-6).

Тому на третій стадії проводили інтеркаляцію молекул 18-КЕ-6 в розширену кристалічну ґратку методом прямого експонування в ньому отриманої деінтеркальованої матриці при кімнатній температурі впродовж 48 годин. Після чого формування структури проводилося: за нормальних умов; при накладанні постійного зовнішнього електричного поля, при накладанні освітлення та при накладанні постійного зовнішнього електричного поля та освітлення одночасно.

Імпедансні виміри в напрямку кристаліграфічної осі *C* виконані в діапазоні частот 10<sup>-2</sup> ÷ 10<sup>5</sup> 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 з використанням програмного пакету ZView 2 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Усім досліджуваним "розширеним" зразкам до впровадження в них 18-КЕ-6 була притаманною лінійна вольтамперна характеристика в діапазоні напруг -3 В ÷ +3 В.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 2 наведені частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до площин шарів ( $\rho(\omega)$ ) наноструктури GaSe<18-КЕ-6>. Насамперед видно, що впровадження у розширені ван-дер-ваальсові області селеніду галію молекул 18-КЕ-6 викликає ріст  $\rho(\omega)$ , який може сягати за нормальних умов більш як півто-

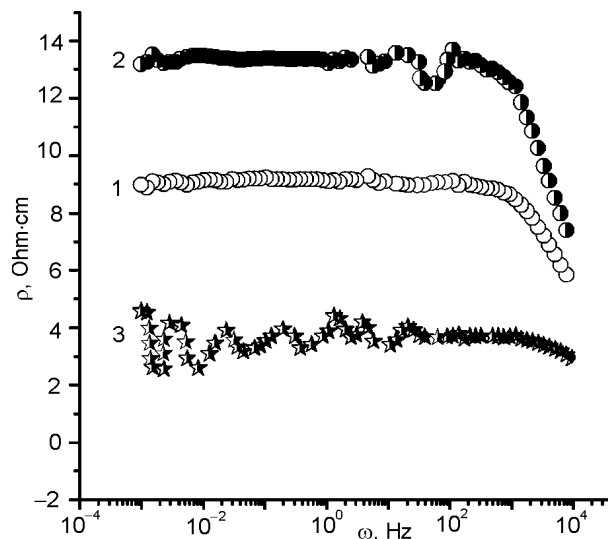


Рис. 2. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<18-КЕ-6>, виміряного в темряві – (2) та при освітленні – (3); (1) – вихідна розширена матриця.

рикратного значення (крива 2) у широкій частотній області 0,001 ÷ 5000 Гц. Освітлення інтегральним світлом уздовж кристаліграфічної осі *C* наноструктури GaSe<18-КЕ-6> призводить не тільки до більш як чотирикратного зменшення її  $\rho(\omega)$ , але і спричиняє помітну деформацію  $\rho(\omega)$  в частотному інтервалі 0,001 ÷ 200 Гц (крива 3 на рис. 2).

Те що при освітленні суттєво зменшується питомий опір уздовж кристаліграфічної осі *C* наноструктури GaSe<18-КЕ-6> є очікуваним, так як її напівпровідниковий контент є фоточутливим у видимій області спектру. Неординарним є інший аспект – деформуюча спектр  $\rho(\omega)$  дія електромагнітного поля. З метою з'ясування її природи розглянемо, насамперед, загальні умови виникнення максимумів і мінімумів на частотній залежності дійсної компоненти комплексного імпедансу. Для цього достатньо розглянути дві послідовно з'єднаних  $R_1C_1$  та  $R_2L_2C_2$  ланки, показані на рис. 3.

Розрахунок методом комплексних амплітуд дає наступний вигляд для реальної частини їх імпедансу

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

Ввівши позначення  $L_2 C_2 \equiv a$ ,  $C_1^2 R_1^2 \equiv b$ , та  $\omega^2 = x$ , отримаємо :

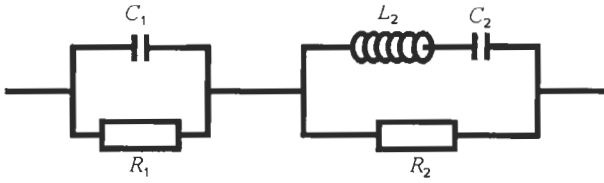


Рис. 3. Модельна електрична схема.

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

Прирівнявши похідну

$$\frac{\partial Z}{\partial \omega} = 2\omega \left( -\frac{R_1}{((1 - ax)^2 + bx)^2} \times \right. \\ \left. \times (-2a(1 - ax) + b) - \frac{cR_2}{(1 + cx)^2} \right) \quad (3)$$

до нуля, отримуємо наступне рівняння для знаходження точок екстремумів функції (1)

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

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

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

$$D = 2 \frac{R_1(c(b - 2a) + a^2) + c(b - 2a)R_2}{cR_2 a^4}, \quad (5)$$

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

Розв'язок цього рівняння співпадає з коренями двох наступних квадратних рівнянь

$$x^2 + (B + A)\frac{x}{2} + \left( y + \frac{By - D}{A} \right) = 0, \quad (6)$$

$$x^2 + (B - A)\frac{x}{2} + \left( y - \frac{By - D}{A} \right) = 0, \quad (7)$$

в яких  $A = \sqrt{8y + B^2 - 4C}$ , а  $y$  – будь-який корінь кубічного рівняння  $8y^3 - 4Cy^2 + (2BD - 8E)y + E(4C - B^2) - D^2 = 0.$  (8)

Тепер легко переконатися, що у відсутності індуктивного відклику ( $L_2 = 0$ ), рівняння (4) не має дійсних розв'язків, а отже і екстремумів в реальній частині комплексного імпедансу –  $Z'(\omega)$ .

Наявність дійсних коренів та їх кількість залежить від співвідношень значень параметрів  $C_1, R_1, L_2, C_2, R_2$  і задається наступними співвідношеннями:

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

то існує два дійсні корені,

$$\frac{(B + A)^2}{4} - 4 \left( y + \frac{By - D}{A} \right) = 0, \quad (9)$$

то існує один дійсний корінь,

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

то існує два дійсні корені,

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

то існує один дійсний корінь.

У свою чергу наявність елемента індуктивності при певних співвідношеннях параметрів електричної схеми може візуалізувати індуктивний відгук системи, або прояв так званого явища “від’ємної” ємності. Підтвердження цього отримуємо при відображенні повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин –  $Z'$  і  $Z''$  (рис. 4). Видно, що при освітленні наноструктури GaSe<18-KE-6> низькочастотна вітка діаграми Найквіста – побудованої у означеній площині залежності уявної частини повного імпедансу від його реальної частини, переходить у IV – “індуктивний” квадрант комплексної площини (крива 3). Слід зауважити, що індуктивний відгук проявляється і без освітлення, але набагато меншої інтенсивності, що добре корелює з меншою помітною деформацією відповідної залежності  $\rho(\omega)$ .

Для вихідної розширеної матриці (крива 1 на рис. 4) маємо звиклу ситуацію – відповідний годограф імпедансу представляє собою дугу, яка відображає ємнісний відгук локалізованих станів і власне частотозалежний імпеданс, вказуючи на вклад у загальну провідність перескоків носіїв заряду по локалізованих станах [12 – 14].

Як результат – еквівалентна схема, що моделює відповідний годограф імпедансу для

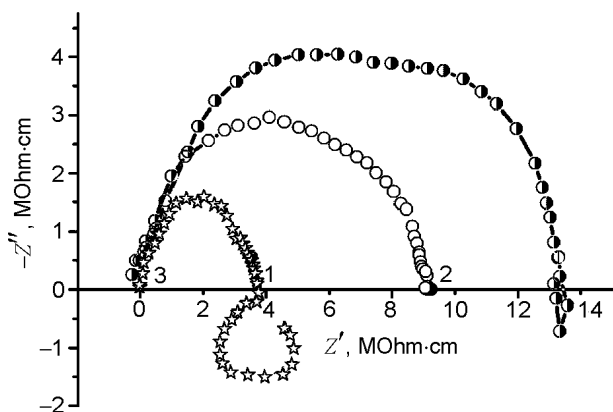


Рис. 4. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<18-KE-6>, в темряві – (2) та при освітленні – (3); (1) – відхідна розширена матриця.

нашого випадку у відповідності до підходу Войта [15] міститиме послідовне з'єднання трьох паралельних ланок:  $CPE_m || R_m$ ,  $CPE_p || R_p$  та  $LCPE_{mf} || R_{mf}$ , які відображають процеси перенесення заряду відповідно через матеріал матриці, органічний рецептор та міжфазну межу між ними (рис. 5). В даній схемі елемент сталої фази  $CPE$ , імпеданс якого у комплексній площині виражається як:

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

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

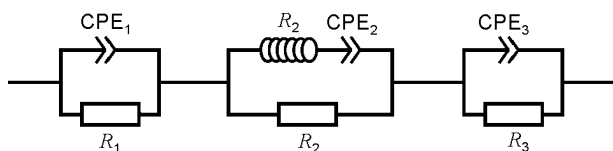


Рис. 5. Заступна електрична схема для наноструктури GaSe<18-KE-6> у відповідності до кривої 3 на рис. 4 GaSe<18-KE-6>.

Вищевідзначене явище “від’ємної” ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з’ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [16 – 20]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть тоді коли заряд вводиться в шари малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [21].

Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував  $3 \cdot 10^{-5}$ , різниці частотні

залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Знайдене значення  $L$  складало  $3,044 \cdot 10^7$  Гн.

Поява низькочастотного індуктивного відгуку після впровадження молекулярних прошарків з 18-KE-6 дає підстави для найімовірнішого представлення синтезованої наноструктури як  $N$ -бар’єрної структури з енергетичним рельєфом, твірною загального виду якого наведена на рис. 6. У ній ступінчатість квантових ям зумовлена викривленням енергетичних рівнів на міжфазних межах. В такому разі за індуктивний відгук є відповідальними, як мінімум, два механізми:

- захоплення і “утримання” у квантових ямах носіїв заряду упродовж часу, співмірного з півперіодом синусоїдального сигналу;
- зміна фази хвильової функції носіїв заряду після резонансного тунелювання.

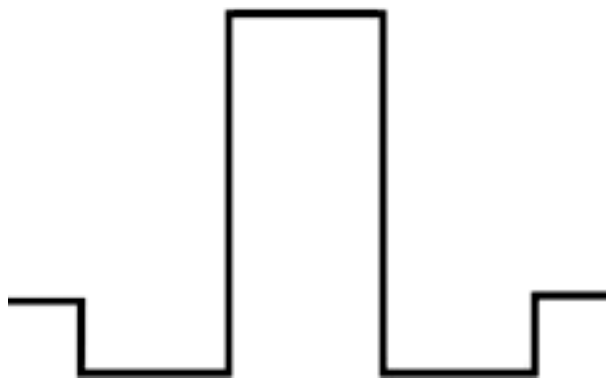


Рис. 6. Фрагмент, що утворює енергетичний рельєф  $N$ -бар’єрної структури GaSe<18-KE-6>.

Водночас впровадження молекул 18-KE-6 не призводить до якихось суттєвих змін в частотних залежностях тангенса кута електричних втрат ( $\text{tg}\delta(\omega)$ ) і діелектричної проникності ( $\epsilon(\omega)$ ) вздовж кристалографічної осі  $C$ , хіба що появляється локальний максимум в  $\text{tg}\delta(\omega)$  в околі частоти 121,2 кГц (0,94) та відповідний мінімум в  $\epsilon(121,2 \text{ кГц}) = 17,2$ .

Досягнути суттєвих змін в зазначених параметрах вдалося шляхом формування прошарків органічного рецептора в міжшарових просторах селеніда галію в електричному полі напруженістю 17.65 В/см, прикладеному перпендикулярно до нанопрошарків як в темряві, так і при освітленні. В цьому разі спостерігається суттєве зменшення  $\text{tg}\delta(\omega)$  (рис. 7) та сильний ріст  $\text{tg}\delta(\omega)$  (рис. 8).

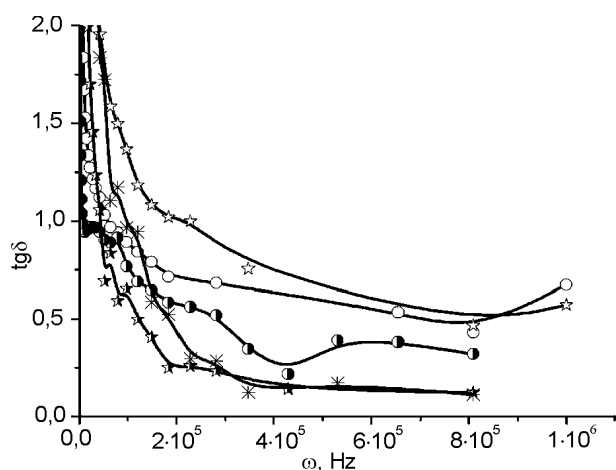


Рис. 7. Частотні залежності тангенса кута втрат вздовж кристалографічної осі С наноструктури GaSe<18-KE-6>, синтезованої у електричному полі і виміряні в темряві – 2), та при освітленні – 3), а також синтезованої у електричному полі при одночасному освітленні і виміряної в темряві – 4) та при освітленні – 5); 1) – вихідна розширена матриця.

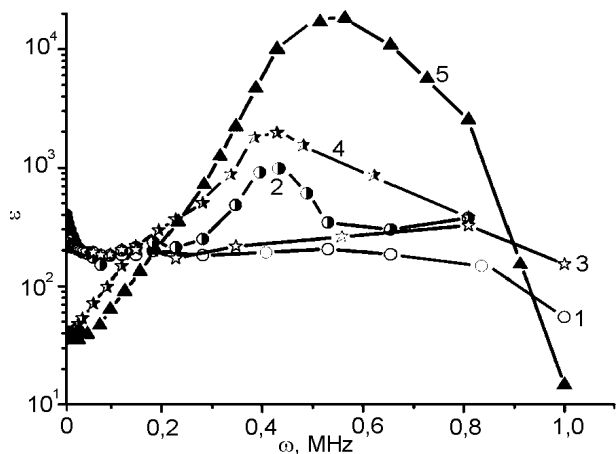


Рис. 8. Частотні залежності діелектричної проникності вздовж кристалографічної осі С наноструктури GaSe<18-KE-6>, синтезованої у електричному полі і виміряної в темряві – 2) та при освітленні – 3), а також синтезованої у електричному полі при одночасному освітленні і виміряної в темряві – 4) та при освітленні – 5); 1) – вихідна розширена матриця.

При цьому останній параметр набуває характеру аномальної частотної дисперсії яка у відповідності до [22] і відображає перескокову провідність. Зважаючи на колосальне зростання  $\epsilon(\omega)$  при значеннях тангенса кута втрат менших від одиниці, можемо констатувати, що запропоновані наноструктури, а найперше концептуальний підхід є перспективними для розробки радіочастотних конденсаторів надвеликої ємності, та їх нанопрототипів.

Водночас формування наноструктури GaSe<18-KE-6> у електричному полі і полі світлової хвилі загалом не змінюючи характеру залежності  $\rho(\omega)$  все ж таки:

- сильно зменшує низькочастотні осциляції  $\rho(\omega)$  при освітленні;
- при практично адекватному рості  $\rho(\omega)$  після впровадження молекул 18-KE-6 у електричному полі майже в чотири рази зростає фоточутливість (падіння  $\rho(\omega)$  при освітленні порівняно з вимірюванням в темряві складає більш як 14 разів);
- одночасне освітлення впродовж формування наноструктури в електричному полі зменшує фоточутливість:  $\rho_{\text{темн}}/\rho_{\text{освіт}} \approx 2$ , підсилюючи високочастотну дисперсію діаграми Найквіста, виміряної при освітленні.

Впровадження 18-KE-6 у еквідистантно розширену кристалічну матрицю селеніду індія призводить до дещо меншого росту  $\rho(\omega)$  – в 1,25 рази зі збереженням частотнезалежного інтервалу аж до  $10^4$  Гц;  $\rho_{\text{темн}}/\rho_{\text{освіт}} \approx 5$ . Діаграми Найквіста мають дуговий характер (рис. 9) без вираженої індуктивної поведінки.

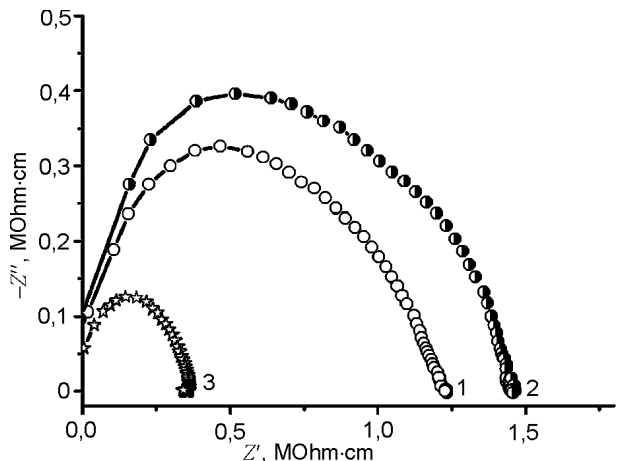


Рис. 9. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури InSe<18-KE-6>, в темряві – 2) та при освітленні – 3); 1) – вихідна розширена матриця.

Зміни в  $\text{tg}\delta(\omega)$  слабо помітні, хоч для  $\epsilon(\omega)$  зафіксоване суттєве зростання у високочастотній області (рис. 10). Цікавим є те що  $\epsilon_{\text{освіт}}/\epsilon_{\text{темн}} < 1$ , демонструючи аномальну дисперсію в частотному інтервалі  $2 \cdot 10^5 + 8 \cdot 10^5$  Гц. Дуже важливо з практичної точки зору, як уже зазначалося вище, що в цьому ж інтервалі  $\text{tg}(\omega) < 1$ .

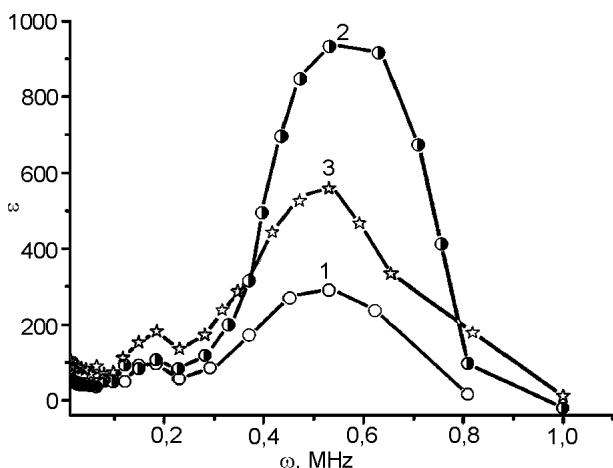


Рис. 10. Частотні залежності діелектричної проникності вздовж кристалографічної осі *C* наноструктури InSe<18-KE-6> в темряві – 2) та при освітленні – 3); 1) – вихідна розширена матриця.

Формування наноструктури InSe<18-KE-6> у електричному та полі світлової хвилі загалом не змінює характеру залежності  $\rho(\omega)$ . Проте в першому випадку фоточутливість зростає, а одночасне освітлення практично нівелює її. Характер діаграм Найквіста для наноструктури, отриманої в електричному полі, аналогічний тим, що наведені на рис. 9 (за виключенням низькочастотної вітки при освітленні – вона переходить у індуктивний квадрант). Як і вище, діаграми Найквіста мають дуговий характер без вираженої індуктивної поведінки. Зміни в  $\text{tg}\delta(\omega)$  слабопомітні, а  $\epsilon(\omega)$  зростає у два рази при освітленні по всій дослідженій частотній області лише для InSe<18-KE-6>, отриманій у електричному полі сумісно з полем світлової хвилі.

З'ясувавши основні властивості ієрархічних дублетно-матричних “господарів” GaSe<18-KE-6> і InSe<18-KE-6>, розглянемо їх модифікацію при зв'язуванні ними іонів калію з утворенням супрамолекулярних ансамблів GaSe<18-KE-6<K>> і InSe<18-KE-6<K>>. Насамперед слід відзначити, що зв'язування катіонів калію матрицею (GaSe<18-KE-6>) практично не міняє (в межах 5%) ні низькочастотну вітку  $\rho(\omega)$  ні фоточутливість. Однак:

- зникають осциляції  $\rho(\omega)$  при освітленні;
- суттєво зростає частотнезалежна вітка  $\rho(\omega)$ , виміряна в темряві, до інтервалу ( $10^{-3} \div 10$  Гц)

Звідси слідує цікаве припущення, що акомодация калію в молекулярні пустоти дублет-

номатричної структури GaSe<18-KE-6> кількісно не міняє її процеси зарядового перенесення, але впливатиме на поляризаційну складову струму через фононну підсистему. Іншими словами, очікуються помітні зміни в уявній частині комплексного імпедансу. І дійсно, як видно з рис. 11, маємо суттєву трансформацію як діаграми Найквіста в темряві,

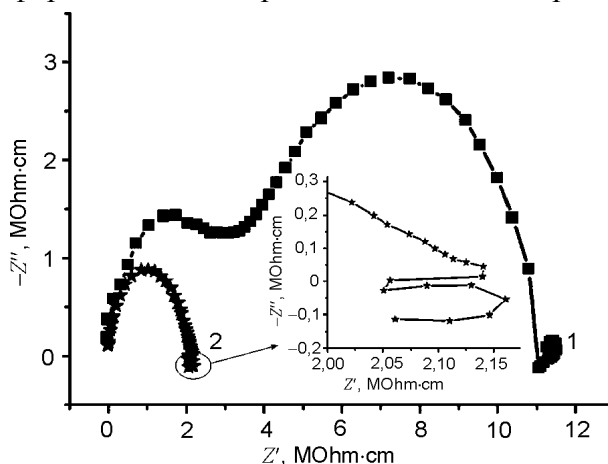


Рис. 11. Частотні залежності уявної складової комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<18-KE-6<K>>, виміряного в темряві – 1) та при освітленні – 2).

так і індуктивної складової вітки при освітленні з одночасним зменшенням абсолютного значення  $Z''$ . Помітним чином міняються та інші параметри, які у значній степені залежать від поляризаційних властивостей. Так тангенс кута електричних втрат збільшується, але не суттєво, а діелектрична проникність зростає в 10 разів, реверсуючи напрям зміни при освітленні (рис. 12).

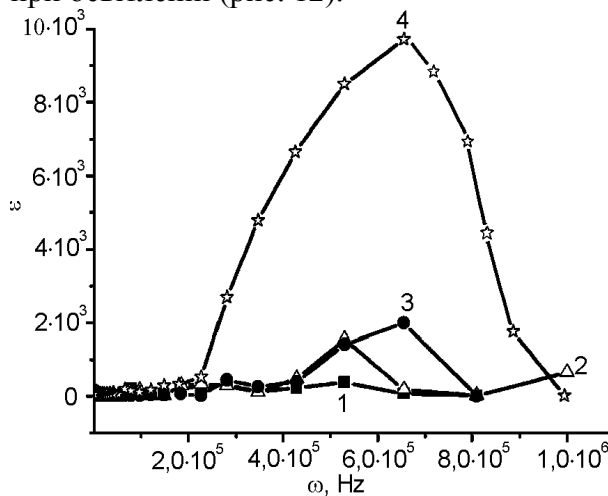


Рис. 12. Частотні залежності діелектричної проникності вздовж кристалографічної осі *C* наноструктур GaSe<18-KE-6> в темряві – 1) та при освітленні – 2); та GaSe<18-KE-6<K>> в темряві – 3) та при освітленні – 4).

Для ієрархічної дублетно-матричної структури InSe<18-KE-6<K>> зміни загалом є парадоксальними. А саме:

- при зменшенні найнижкочастотніших значень  $\rho(\omega)$  повністю зникає частото незалежна вітка, що не притаманне звичайним уявленням [23].
- освітлення не зменшує  $(\omega)$ , а навпаки – веде до його збільшення в частотному інтервалі  $0,1 \cdot 10^5$  Гц (рис. 13).

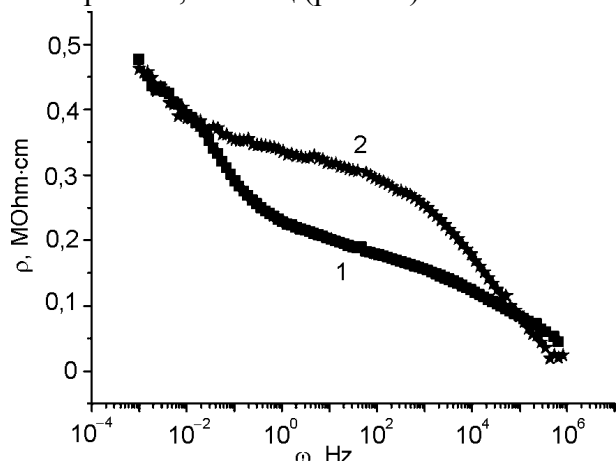


Рис. 13. Частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів наноструктури InSe<18-KE-6<K>>, вимірюваного в темряві – 1) та при освітленні – 2).

Порівнюючи діаграми Найквіста на рис. 9 і рис. 14 можемо констатувати не тільки радикальну їх трансформацію, але і такі цікаві ефекти як переважання темнових значень  $Z''$  над світловими та появу відносно сильного індуктивного відгуку у низькочастотній області.

Як і для GaSe<18-KE-6> зв'язування катіонів калію веде до реверсу впливу освітлення

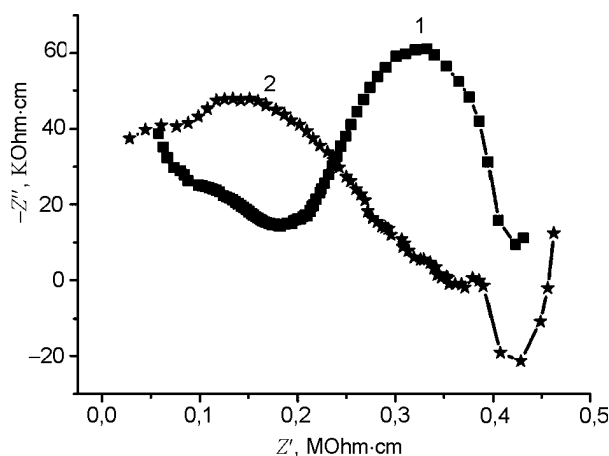


Рис. 14. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури InSe<18-KE-6<K>>, в темряві – 1) та при освітленні – 2).

на діелектричну проникність від зменшення до збільшення.

## ВИСНОВКИ

1. Синтезований за нормальних умов ієрархічний дублетно-матричний “господар” GaSe<18-KE-6> забезпечує появу ефекту “від’ємної ємності” що може знайти застосування для формування наноструктурованих ліній затримки, керованих оптично.
2. Синтез даної структури в електричному полі як без так і з одночасним освітленням веде до зменшення тангенса кута електричних втрат і колосального росту діелектричної проникності, значення якої суттєво міняється при освітленні. В даному разі такі структури можуть скласти основу для розробки фотодіодів надвисокої ємності та їх нанопрототипів. Подібний характер змін притаманний та ієрархічно-дублетноматричному “господарю” InSe<18-KE-6>.
3. Зв'язування наноструктурою GaSe<18-KE-6> катіонів калію кількісно не міняє її процеси зарядового перенесення, але впливає на поляризаційну складову струму, найімовірніше через фонону підсистему. В результаті діелектрична проникність зростає в 10 разів, а при освітленні – на два порядки з однаковим реверсом від зменшення до збільшення.
4. Зв'язування наноструктурою InSe<18-KE-6> катіонів калію веде до парадоксальних змін:
  - при зменшенні найнижкочастотніших значень  $\rho(\omega)$  повністю зникає частото незалежна вітка, що не притаманне звичайним уявленням [23];
  - освітлення не зменшує  $\rho(\omega)$ , а навпаки – веде до його збільшення в частотному інтервалі  $0,1 \cdot 10^5$  Гц і призводить до появи індуктивного відгуку.
5. Дублетноматричні “господарі” GaSe<18-KE-6> і InSe<18-KE-6> можна представити як N-бар’єрні структури з несиметричними подвійними потенціальними ямами. Зв'язування ними катіонів калію міняє фонону підсистему і енергетичну топологію.



## ЛІТЕРАТУРА

5. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы/Пер. з англ. – Новосибирск: Наука. Сиб., 1998. – С. 334.
6. Сид Дж.В., Этвуд Л. Супрамолекулярная химия/Пер. с англ. – М.: ИКЦ Академкнига, 2007. – 896 с.
7. Elhabiri M., Albrecht-Gary A.-M. Supramolecular edifices and switches based on metals//Coordination Chemistry Rev. – 2008. – Vol. 252. – P. 1079-1092.
8. Grygorchak I.I., Seredyuk B.O., Tovstyuk K.D., et. all. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation//New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. Paris: Kluwer acad. publ. – 2002. – С. 543-545.
9. Voitovych S., Grygorchak I., Aksimentyeva O. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application//Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – Vol. 497. – P. 55 – 64.
10. Choy Jin-Ho., Seung-Min Peak, Jae-Min Oh, et. all. Intercalative route to heterostructured//Current Appl. Phys. – 2002. – Vol. 2. – P. 489-495.
11. Chevy A., Kuhn A., Martin M.S. Large InSe monocrystals grown a non-stoichiometric melt//J. Cryst. Growth. – 1977. – Vol. 38. – № 1. – P. 118-122.
12. Lies R.M. A. III – VI Compounds//Preparation and cryst. growth material with layered structure. Dordrecht–Boston. – 1977. – P. 225-254.
13. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical mechanisms of intercalation//Modern Aspects of Electrochemistry. New York. – 1983. – № 15. – P. 235-261.
14. Safran S.A. Stage ordering in intercalation compounds//Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. – 1987. – Vol. 40. – P. 246-312.
15. Grigorchak I.I., Netyaga V.V., Kovalyuk Z.D. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics//Phys.: Condens. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 191-195.
16. Ollak M., Geballe H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon//Phys. Rev. – 1961. – Vol. 6. – P. 1743-1753.
17. Олехнович Н.М., Мороз И.И., Пушкарев А.В., та ін. Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов  $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_{3-x} - \text{LaMg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ //Физика тверд. тела. – 2008. – Т. 50, Вып. 3. – С. 472-478.
18. Михлин Ю.Л., Томашевич Е.В. Импеданс полупроводникового электрода с прыжковой проводимостью в приповерхностном нестехиометрическом слое//Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 9. – С.1310-1388.
19. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., та ін. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
20. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry//Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 51. – P. 627-640.
21. Болтаев А.П., Бурбаев Т.М., Курбашов В.А., та ін. Эффекты накопления заряда и отрицательная емкость в гетероструктурах на основе кремния//Известия АН РФ. Серия физическая. – 1999. – Т. 63, № 2. – С. 312-316.
22. Пенин Н.А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах//Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30, Вып. 4. – С. 630-635.
23. Болтаев А.П., Бурбаев М., Калюжная Г.А., та ін. Отрицательная емкость в гетероструктурах Ni-TiO<sub>2</sub>-p-Si//Микроэлектроника. – 1995. – Т. 24, № 4. – С. 291-294.
24. Поклонский Н.А., Шпаковский С.В., Горбачук Н.И., та ін. Отрицательная емкость (импеданс индуктивного типа) кремниевых p<sup>+</sup>-n-переходов, облученных быстрыми электронами//Физ. и техн. полупроводников. – 2006. – Т. 40, Вып. 7. – С. 824-828.
25. Mora-Sero I., Bisquert J. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells//Nano Letters. – 2006. – Vol. 6, № 4. – P. 640-650.
26. Жуковский П.В., Партыка Я., Венгерэк П., та ін. Диэлектрические свойства соединений Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se//Физ. и техн. полупроводн. – 2000. – Т. 34, № 10. – С. 1174-1177.
27. Мустафаева С.Н., Асседов М.М. Прыжковая проводимость в монокристаллах p-GaSe//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, № 6. – P. 917-920.