

УДК: 537.226.8

## АНТРАЦЕН МІЖ ШАРАМИ НЕОРГАНІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА: ВІДГУК НА ЕЛЕКТРИЧНЕ ПОЛЕ І ОСВІТЛЕННЯ

**І. І. Григорчак<sup>1</sup>, Ф. О. Іващишин<sup>1</sup>, Ю. О. Кулик<sup>2</sup>, О. І. Григорчак<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка»,  
Львів, Україна,

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
Львів, Україна,

Надійшла до редакції 30.05.2017

Представлені результати дослідження властивостей клатратів матриць GaSe та InSe з «гостьовим» антраценом ( $C_{14}H_{10}$ ) та їх зміни у зовнішніх електричному та світловій хвилі полях. Встановлені закономірності трансформації спектру рентгенівської дифракції вихідних матриць при впровадженні антрацену. На основі частотних залежностей питомого комплексного імпедансу встановлені особливості струмопроходження перпендикулярно до нанопрошарків. Імпедансні дослідження відгуку сформованих клатратів на зовнішні електричне та світловій хвилі поля виявили від'ємний фотодіелектричний ефект і неординарну (осциляційну) поведінку реальної складової комплексного імпедансу, ініційовану постійним електричним полем. Вивчено відмінності властивостей наноструктур  $InSe<C_{14}H_{10}>$  при їх фотоелектретизаційному синтезі та синтезі за звичайних умов.

**Ключові слова:** клатрати, селенід галія, селенід індія, антрацен, наногібриди, інкапсуляція, імпедансна спектроскопія, фотодіелектричний ефект, фотоелектрети.

## АНТРАЦЕН МЕЖДУ СЛОЯМИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА: ОТКЛИК НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ И ОСВЕЩЕНИЕ

**І. І. Григорчак, Ф. О. Іващишин, Ю. О. Кулик, О. І. Григорчак**

Представлены результаты исследований свойств клатратов матриц GaSe и InSe с «гостевым» антраценом ( $C_{14}H_{10}$ ) и их изменения во внешних электрическом поле и поле световой волны. Установлены закономерности трансформации спектра рентгеновской дифракции исходных матриц при внедрении антрацена. На основе частотных зависимостей удельного комплексного импеданса установлены особенности прохождения тока перпендикулярно нанослоям. Импедансные исследования отклика сформированных клатратов на внешние электрическое поле и поле световой волны обнаружили отрицательный фотодиелектрический эффект и неординарное (осциляционное) поведение реальной составляющей комплексного импеданса, инициированное постоянным электрическим полем. Изучены различия свойств наноструктур  $InSe<C_{14}H_{10}>$  при их фотоелектретизационном синтезе и синтезе в обычных условиях.

**Ключевые слова:** клатраты, селенид галлия, селенид индия, антрацен, наногібриди, інкапсуляція, імпедансна спектроскопія, фотодіелектрический эффект, фотоелектрети.

## ANTHRACENE BETWEEN LAYERS OF INORGANIC SEMICONDUCTOR: RESPONSE ON ELECTRIC FIELD AND ILLUMINATION

**F. O. Ivashchyn, I. I. Grygorchak, Yu. O. Kulyk, O. I. Hryhorchak**

Properties of Anthracene  $C_{14}H_{10}$ -guest clathrates with GaSe and InSe matrixes and theirs behavior at applied electric field and under illumination were investigated. The mechanism of X-ray diffraction spectra transformation for initial matrixes with Anthracene intercalation was determined. Features of current flow perpendicular to nanolayers were estimated with use of frequency dependent complex specific impedance technique. Impedance investigations of synthesized clathrate's response on external electric field and illumination showed negative photodielectric effect and unusual oscillation behavior of real component of complex impedance under electrostatic field. Differences of  $InSe<C_{14}H_{10}>$  nanostructure's properties at photoelectretisation synthesis and at normal conditions were investigated.

**Keywords:** clathrate, gallium selenide, indium selenide, anthracene, nanohybrid, intercalation, encapsulation, impedance spectroscopy, photodielectric effect, photoelectret.

## ВСТУП

Антрацен ( $C_{14}H_{10}$ ) є добре відомим фотоелектретом, властивості якого в макроструктурованому стані досить повно вивчені. Натомість, зміни механізмів фотоелектретної поляризації при переході до наноструктурованого стану, як і «гостьового» контенту в напівпровідникових клатратах, на сьогодні практично не вивчалися. На фоні отриманих знань в зазначеному контексті про сегнетоелектрики [1,2], надпровідники [3], суперіоники [4], феромагнетики [5,6] та рідкокристалічні фази [7, 8] прогалина щодо електретної чи фотоелектретної поведінки в наностані з напівпровідниковою матричною ізоляцією стимулює до її заповнення. Останньому і присвячена дана робота.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом-«господарем») служили шаруваті напівпровідники селенід галя (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 [9, 10], вони характеризуються наявністю так званих «гостьових» позицій — орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі *C* областей дій слабких ван-дер-ваальсових сил.

Для формування клатратів була застосована тристадійна схема інтеркаляційного дизайну, описана нами в [11]. З метою реалізації фотоелектретного стану «гостьового» контенту синтез клатрату  $InSe\langle C_{14}H_{10} \rangle$  відбувався також і за наступними етапами:

- інкапсуляція антрацену в розширені ван-дер-ваальсові області селеніду індія;
- переведення міжшарового антрацену у розплавлений стан;
- охолодження його в електричному полі напруженістю 120 В/см з одночасним освітленням інтегральним світлом перпендикулярно до нанопрошарків.

Рентгенівські дифракційні спектри отримували на дифрактометрі в  $CuK\alpha$

випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від площин (200) монокристалу LiF, встановленому на первинному пучку, в симетричному варіанті  $\theta$ – $2\theta$  сканування.

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. Видалення сумнівних точок проводилося фільтром Дирихле [12, 13]. Частотні залежності комплексного імпедансу *Z* аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4 %. Адекватність побудованих імпедансних моделей пакету експериментальних даних була підтверджена повністю випадковим характером частотних залежностей залишкових різниць першого порядку [12, 13]. Досліджувані зразки також освітлювалися видимим світлом за допомогою імітатора сонячного випромінювання потужністю 65 Вт, чи до них прикладалося постійне електричне поле перпендикулярно до нанопрошарків напруженістю 5–30 В/см.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Порівняльний аналіз рентгенодифрактограм вихідної матриці GaSe та клатрату на її основі  $GaSe\langle C_{14}H_{10} \rangle$  наведений на рис. 1. Видно, що інтеркаляція зразка антраценом призводить до формування складного профілю кривої дифракційного відбивання (004). Він задовільно описується суперпозицією п'ятьох

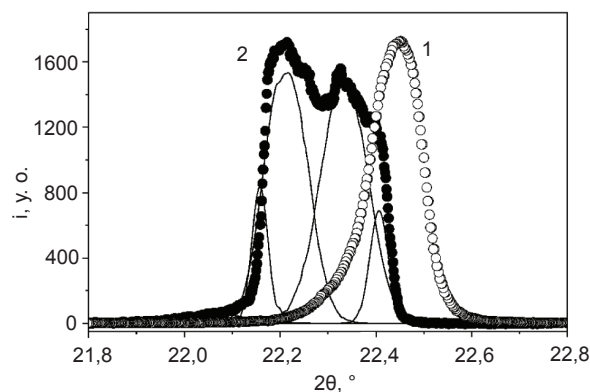


Рис. 1. Рентгенодифрактограми вихідної матриці GaSe (1), та клатрату  $GaSe\langle C_{14}H_{10} \rangle$  (2). Суцільні лінії — апроксимація рентгенодифрактограми клатрату  $GaSe\langle C_{14}H_{10} \rangle$

гаусових піків, що відповідають розсіянню рентгенівських променів від структурних ділянок з різними значеннями міжплощинних відстаней відбивання. Порівняння з кривою дифракційного відбивання вихідного зразка (крива 1) показує, що кутове положення 5-го максимуму ( $2\theta \approx 22,40^\circ$ ) достатньо близьке до положення максимуму вихідного зразка ( $2\theta \approx 22,44^\circ$ ). Це свідчить про те, що його поява зумовлена дифракцією променів від неінтеркальованих шарів селеніду галію. Іншими словами, ці результати підтверджують структурну організацію отримуваних клатратів у вигляді нерозширених пакетів вихідної матриці, що чергуються з розширеними областями ван-дер-ваальсових зв'язків з гостьовим контентом (описану нами в [14]) у відповідності до механізму стадійного упорядкування в таких матрицях [15].

Кристалічна матриця GaSe після трикратного розширення зберегла свою фоточутливість на рівні  $\frac{\rho_{\text{осв.}}}{\rho_{\text{TEMP.}}} = 3 \cdot 10^{-2}$ . Це цілком закономірний результат, адже розширення вихідної матриці можна трактувати як збільшення потенціального бар'єру між пакетами, який з однаковою ймовірністю долають електрони із зони провідності GaSe незалежно від того, чи вони з'явилися там завдяки фотостимуляції чи мали інше походження. Це, звичайно, справедливо за умови, що збільшення концентрації електронів у зоні провідності при освітленні не веде до помітної зміни характеру розподілу, що описує їхню поведінку. Після інкапсуляції антрацену (15 мас. %) фоточутливість зростає більш, як на порядок. Можна спробувати пов'язати таку поведінку з електронним спектром поглинання антрацену, який має піки при довжинах хвиль: 374,5 нм, 251,9 нм, 221,2 нм, 186,2 нм [16], однак інтегральне біле світло, яким освітлювався зразок, містить занадто малу частку світла з такими довжинами хвиль, щоб викликати суттєву зміну провідності. Тому згадане збільшення фоточутливості скоріш за все пов'язане із фотостимульованим тунелюванням із зони провідності GaSe через потенціальний бар'єр, утворений антраценом.

При вже згаданій інкапсуляції антрацену (15 мас. %) реальна складова питомого комплексного імпедансу ( $\text{Re}Z$ ) зростає

в 3 рази у низькочастотній області ( $10^{-3}$ –1 Гц) і спадає у високочастотній ( $1$ – $10^6$  Гц), набуваючи яскраво вираженого осциляційного характеру в частотному інтервалі 1–100 Гц. Така деформація середньочастотної ділянки  $\text{Re}Z(\omega)$  сигналізує про появу у сформованому клатраті індуктивного відгуку [17], пов'язаного, як правило, з захопленням і утримуванням носіїв струму на рівнях прилипання впродовж часу, співмірного з півперіодом вимірювального синусоїдального сигналу [18].

Це підтверджується трансформацією діаграми Найквіста, наведеної на рис. 2. Бачимо, що для розширеної матриці годограф імпедансу має, загалом, дводуговий характер, що в свою чергу відображає енергетичні бар'єри для струмопроходження в нерозширених пакетах атомних площин Se-Ga-Ga-Se та міжпакетного перенесення заряду. Для  $\text{GaSe}\langle\text{C}_{14}\text{H}_{10}\rangle$  частотна дисперсія суттєво зростає: додається середньочастотна дуга у індуктивному квадранті комплексної площини, середньочастотна, але уже в I квадранті та ще одна дуга, низькочастотна, у IV — індуктивному квадранті. Третя з перелічених «додаткових» дуг відображає зазначений ефект «від'ємної ємності», віднесений до носіїв струму; цей ефект значною мірою може бути зумовлений виникненням квазі-двовимірних трикутних потенціальних ям на межах поділу напівпровідника і діелектрика [19] (у нашому випадку GaSe і антрацену), що у свою чергу спричиняє захоплення

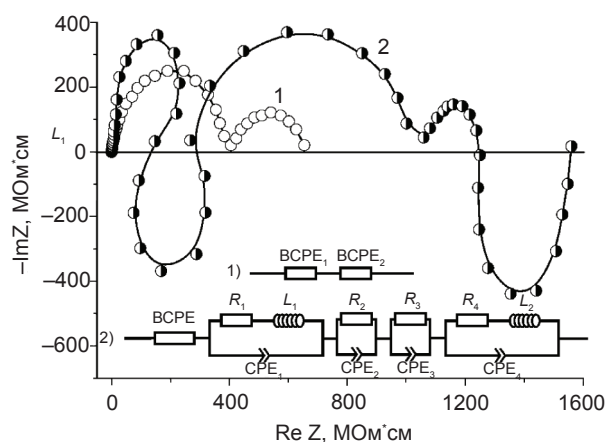


Рис. 2. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до атомних площин розширеного GaSe до (1) і після впровадження антрацену (2), виміряні в темряві. На вставці відповідні еквівалентні електричні схеми

електронів на енергетичні рівні згаданих потенціальних ям з утворення зв'язаних станів і виникнення індуктивного відгуку, який ми пов'язуємо з «від'ємною ємністю». Друга дуга відображає струмопроходження через нанопрошарки антрацену. Перша, на відміну від третьої, зумовлена поляризаційними (можливо — електретними) ефектами. Певним підтвердженням сказаного можуть служити діаграми Найквіста, побудовані для випадку вимірювання при освітленні. Дійсно, середньочастотна дуга зникає (пасткові центри спустошені освітленням), а низько-частотна зберігається. Комп'ютерна параметрична ідентифікація відповідних заступних схем (вставки до рис. 2) дала змогу визначити значення індуктивностей:  $L_1 = 7,6 \cdot 10^5$  Гн,  $L_2 = 9,8 \cdot 10^8$  Гн, що майже на один та чотири порядки, відповідно, вищі від аналогічного параметру для сонячних елементів [18].

Слід зауважити, що при побудові імпедансних моделей був використаний елемент сталої фази СРЕ ємнісного типу [12] з огляду на те, що центри середньочастотних релаксаційних дуг лежать нижче осі реальної складової комплексного імпедансу, відображаючи тим самим, частотну розподіленість часів релаксації. Її природа для нерозширеної матриці може бути пов'язана з певною неоднорідністю акцепторних домішок уздовж кристалографічної осі  $C$  і/чи деякою нееквідистантністю розширених ван-дер-ваальсових областей, а для клатрату ще і з можливим випадковим характером розташування гостьового антрацену, що узгоджується з рентгенівськими даними на рис. 1. Водночас, з огляду на нанообмеженість геометрії нерозширених пакетів вихідної матриці з пастковими центрами в околі рівня Фермі для моделювання струмопроходження у них застосований елемент ВСРЕ [13], з показником фазового відхилення  $n \sim 0,75$ . Значення останнього вказує на суттєву локалізацію носіїв струму, спричинену гостьовим контентом.

Поляризаційні властивості синтезованих клатратів аналізувалися в частотному інтервалі, в якому тангенс кута електричних втрат мав значення менші від одиниці. Це діапазон  $10^2$ – $10^6$  Гц. Для цього частотного інтервалу діелектрична проникність

розширеного селеніду галію суттєво зростає (рис. 3) після впровадження антрацену, демонструючи немонотонний аномальний (зростаючий зі збільшенням частоти) характер частотної дисперсії. Останній, як відомо [20], пов'язаний з вкладом у поляризацію дипольних моментів, що виникають при перескоковому перенесенні заряду за участю локалізованих станів поблизу рівня Фермі. Водночас, варто зазначити неспівпадіння частотних положень максимумів діелектричної проникності  $\text{GaSe} \langle C_{14}H_{10} \rangle$  ( $4 \cdot 10^5$  Гц) і тангенса кута електричних втрат ( $8 \cdot 10^4$  Гц). Більше того, для зазначених частот  $\epsilon$  і  $\text{tg} \delta$  демонструють обернену тенденцію змін. Неординарним також є факт від'ємного фотодіелектричного ефекту — зменшення  $\epsilon$   $\text{GaSe} \langle C_{14}H_{10} \rangle$  при освітленні (вставка до рис. 3).

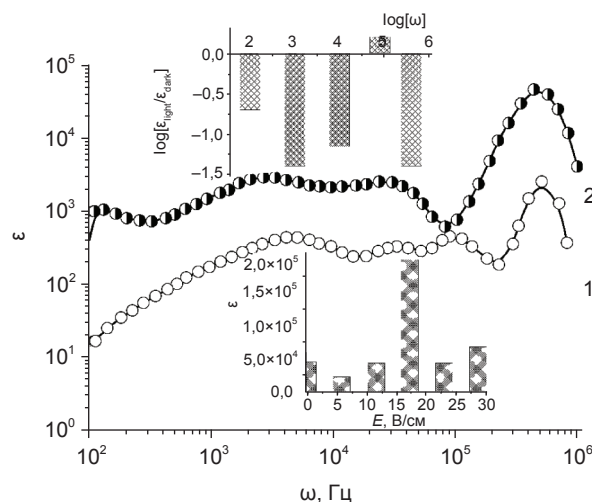


Рис. 3. Частотні залежності діелектричної проникності розширеного GaSe до (1) і після впровадження антрацену (2), виміряні в темряві. На вставках: зміна діелектричної проникності для різних частот при освітленні (зверху) та на частоті  $2,3 \cdot 10^5$  Гц для різних значень прикладеної напруги (внизу)

Накладання при вимірюванні електричного поля зміщення напруженістю 5,7; 11,5; 17,1; 22,9; 28,6 В/см, загалом, зменшує  $\text{Re}Z$ , викликаючи одночасно її немонотонну частотну поведінку (рис. 4). Перший із зазначених ефектів логічно пов'язати із захопленням в електричному полі рівня Фермі валентною зоною, що веде до росту концентрації носіїв струму. Внесок від росту рухливості можна було б пояснити збільшенням ролі резонансного тунелювання; крім того, цей механізм передбачає можливість існування осциляцій

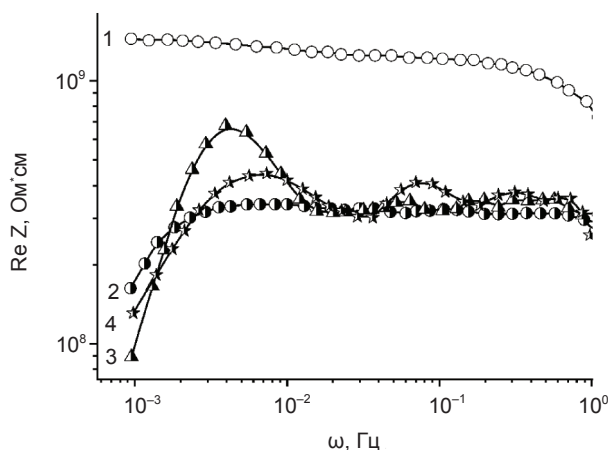


Рис. 4. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу GaSe<C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>> при напруженостях електричного поля зміщення 0 (1); 5,7 В/см (2); 17,1 В/см (3); 28,6 В/см (4)

дійсної складової питомого комплексного імпедансу, як це було показано у низці теоретичних досліджень струмопроходження через нестаціонарний тунельний перехід у зовнішніх фізичних полях [21, 22]. Однак теоретичні висновки, зроблені у цих роботах, є застосовними лише при частотах, що суттєво перевищують область, яку ми розглядаємо. Тому для пояснення осциляцій дійсної частини імпедансу в низькочастотній області потрібно шукати іншу фізичну причину, зокрема слід більш детально розглянути вплив на зонну структуру досліджуваної системи впровадження «гостьового» антрацену. У роботі [23] було проведено теоретичне дослідження спектру інтеркальованих пакетно-впорядкованих шаруватих структур за допомогою моделі типу періодичної моделі Андерсона. В результаті було показано, що впровадження інтекаланта з одним електронним рівнем приводить до псевдощілини у спектрі і збільшення пов'язаного з нею локального мінімуму густини станів. Ширина псевдощілини і значення локального мінімуму залежать від концентрації впровадженого інтекаланта і значення енергії домішкового рівня. Продовживши наші міркування на випадок інтекаланта з декількома електронними рівнями, можемо прийти до висновку, що таких щілин може виникнути декілька, причому різної ширини. Тому цілком природно припустити, що мінімуми реальної складової імпедансу в низькочастотній області пов'язані з частото-стимульованими переходами між домішковими підзонами

і основною зоною. А оскільки щілини є енергетично вузькими, то і частоти цих переходів є малими.

За цих умов зменшується і діелектрична проникність в частотному інтервалі  $10^2$ – $10^6$  Гц. Як видно із вставки до рис. 5, залежність діелектричної проникності від напруги зміщення є немонотонною функцією, підтверджуючи, тим самим, суттєвий вклад електронної підсистеми у поляризаційні процеси. Однак видається, що найбільш неординарним виявленим ефектом є поєднання колосального значення діелектричної проникності і низького значення (<1) тангенса кута електричних втрат (рис. 5) у інфранизькочастотному діапазоні  $10^{-3}$ – $4,5 \cdot 10^{-3}$  Гц при напруженості електричного поля зміщення 11,5 В/см, що є перспективним для створення квантових акумуляторів.

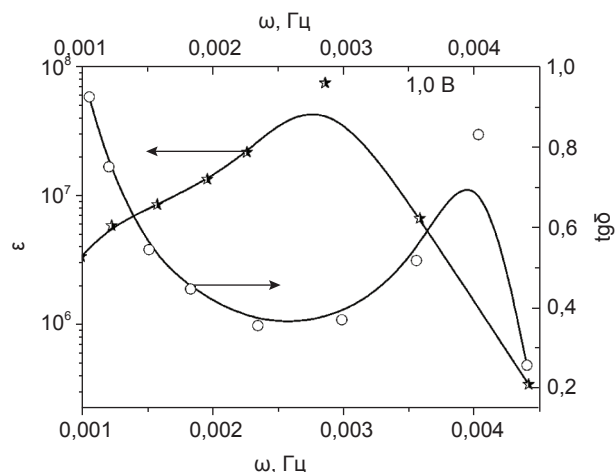


Рис. 5. Інфранизькочастотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат GaSe<C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>> при напруженості електричного поля зміщення 11,5 В/см

Внаслідок інкапсуляції антрацену в розширену матрицю *n*-типу провідності InSe ReZ зростає майже аналогічно до GaSe. Це означає, що гостьовий антрацен зумовлює падіння рухливості поперек нанопрошарків, яке превалює над зміною концентрації вільних носіїв. Індуктивний відгук, який проявляється при освітленні, засвідчує ефект від'ємної фотоємності, який слід зв'язати з захопленням і утримуванням інжектованих носіїв у фотоіндукованих центрах прилипання.

Накладання електричного поля зміщення перпендикулярно до нанопрошарків InSe<C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>>, як і для попередньої структури,

викликає зменшення  $ReZ$  і  $ImZ$  та їх сильні осциляції у низькочастотному діапазоні (рис. 6). Цікаво, що зазначені осциляції зникають при високих частотах, а їхня амплітуда зростає з підвищенням напруги зміщення. Водночас, останнє призводить до зсуву у високочастотну область максимуму залежності  $ImZ(\omega)$ , що відповідає зміщення в дану область ділянок дисперсійного спаду  $ReZ(\omega)$ . Це означає що прикладена напруга зміщення зменшує ефективний час релаксації, який характеризує максимум в розподілі  $\tau$ .

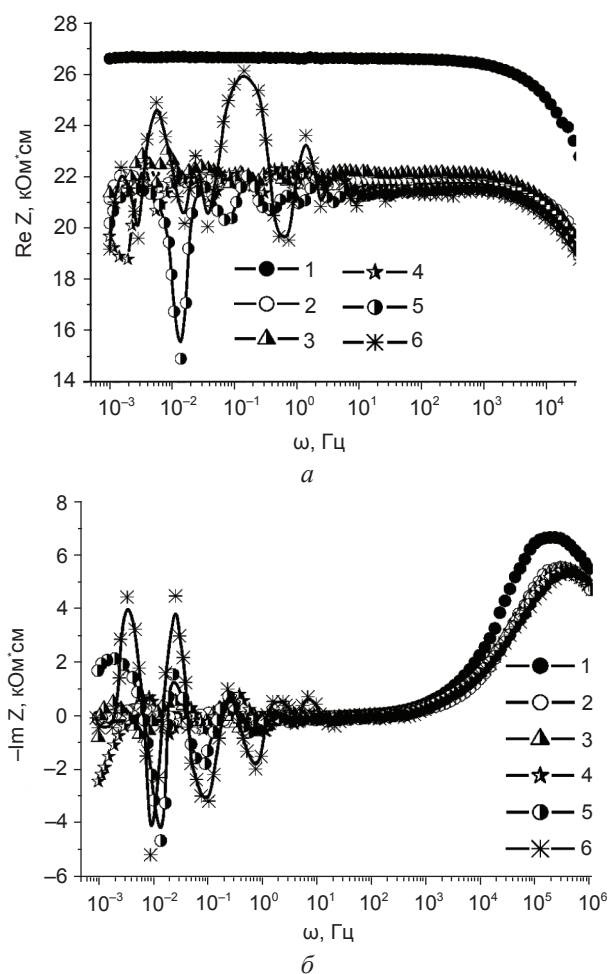


Рис. 6. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) складових питомого комплексного імпедансу  $InSe<C_{14}H_{10}>$  при напруженостях електричного поля зміщення 0(1); 5,7 В/см (2); 11,5 В/см (3); 17,1 В/см (4); 22,9 В/см (5) та 28,6 В/см (6)

В результаті застосування фотоелектретизаційної методики синтезу наноструктур  $InSe<C_{14}H_{10}>$  ріст  $ReZ$  і  $ImZ$  сягає десятикратного значення, що в 2,5 рази є вищим, ніж при синтезі за нормальних умов, а fotocутливість  $\left(\frac{\rho_{осв.}}{\rho_{TEMP.}}\right)$  спадає (порівняно з вихід-

ною розширеною матрицею) від 0,58 до 0,7 з одночасним сильним зростанням низькочастотних осциляцій (рис. 7). Ці осциляції добре відображаються на діаграмах Найквіста у вигляді переходу низькочастотної вітки у IV-індуктивний квадрант. Цікаво, зауважити, що «коливання»  $ReZ$  і  $ImZ$  відбуваються у протифазі, і які виникають у фотоелектретизованих клатратах перпендикулярно до нанопрошарків при освітленні. Механізм виникнення зазначених «коливань» в цьому разі напевне пов'язаний з особливостями зміннострумового проходження бар'єрних областей просторового заряду, що екранує електретну поляризацію, під час якого освітлення спричиняє фотоіндуковану перезарядку яка і забезпечує умови осциляцій  $ReZ(\omega)$  і  $ImZ(\omega)$ .

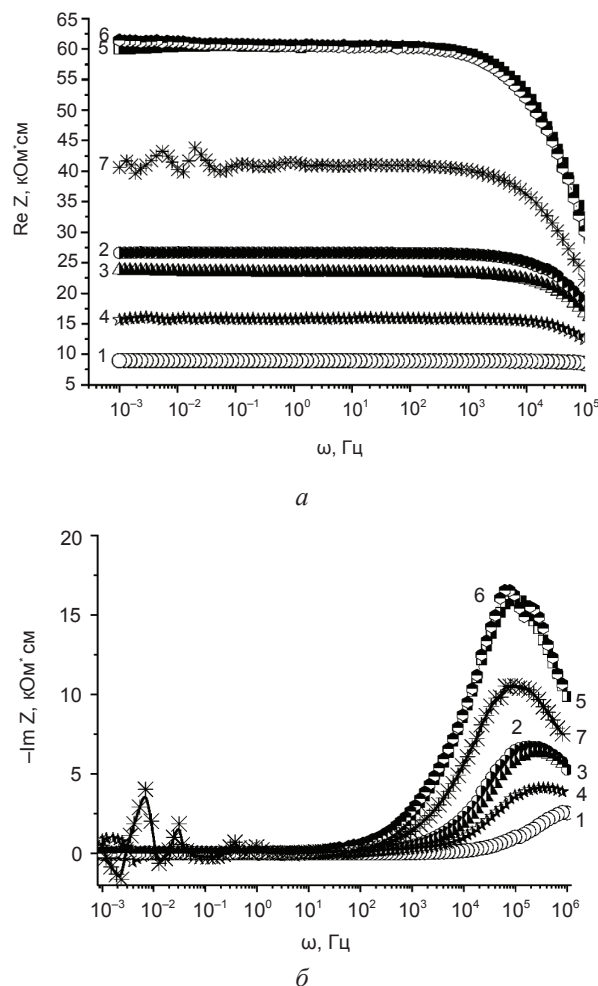


Рис. 7. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (б) складових питомого комплексного імпедансу розширеного  $InSe$  до (1) і після впровадження антрацену за нормальних умов (2–4) та після фотоелектретизації «in-situ» (5–7), виміряні в темряві (2,5), в магнітному полі (3, 6) та при освітленні (4, 7)

Аналіз частотних залежностей  $ReZ$  для вихідної розширеної матриці  $InSe$  і її антраценових клатратів, синтезованих за різних умов, на основі теорії Аустіна-Мотта [24] дав змогу визначити параметри домішкового спектру, які зведені в табл. 1.

Їх порівняння, насамперед, підтверджує те, що превалюючим вкладом в ріст дійсної складової питомого комплексного імпедансу є падіння рухливості, оскільки зменшення концентрації делокалізованих носіїв не є адекватним величині зменшення провідності. По-друге, видно, що фотоелектретизація суттєвим чином міняє розкид пасткових центрів, спричиняючи, таким чином, більш проблематичним виконання умов резонансного тунелювання за кімнатних температур.

набуваючи яскраво вираженого осциляційного характеру, демонструючи появу індуктивного відгуку.

3. Для цього частотного інтервалу  $10^2-10^6$  Гц (в якому тангенс кута електричних втрат є меншим від 1) діелектрична проникність розширеного селеніду галію суттєво зростає після впровадження антрацену, демонструючи немонотонний аномальний (зростаючий зі збільшенням частоти) характер частотної дисперсії та від'ємний фотодіелектричний ефект.

4. Накладання при вимірюванні електричного поля зміщення напруженістю 5,7; 11,5; 17,1; 22,9; 28,6 В/см перпендикулярно до нанопрошарків  $GaSe<C_{14}H_{10}>$ , загалом, зменшує  $ReZ$ , викликаючи одночасно її немонотонну частотну поведінку. За цих умов

Таблиця 1

Параметри домішкового енергетичного спектру

Структура	Густина станів на рівні Фермі, $10^{44} \text{ Дж}^{-1} \text{ м}^{-3}$	Віддаль стрибка, нм	Розкид пасткових центрів в околі рівня Фермі, $10^{-23} \text{ Дж}$	Реальна концентрація пасткових центрів, $10^{22} \text{ м}^{-3}$
Розширена матриця GaSe	3,8	23,3	9,8	3,8
$InSe<C_{14}H_{10}>$ , синтезований за нормальних умов	2,5	22,4	17,3	4,3
$InSe<C_{14}H_{10}>$ , синтезований в умовах фото-електретизації	1,9	21,7	24,0	4,7

## ВИСНОВКИ

1. Інтеркаляція  $GaSe$  антраценом призводить до формування складного профілю кривої дифракційного відбивання (004), який задовільно описується суперпозицією п'ятих гаусових піків, що відповідають розсіянню рентгенівських променів від структурних ділянок з різними значеннями міжплощинних відстаней відбивання.

2. Після інкапсуляції антрацену (15 мас. %) у трикратно розширений  $p$ - $GaSe$  фоточутливість його зростає більш, як на порядок, а реальна складова питомого комплексного імпедансу ( $ReZ$ ) зростає в 3 рази у низькочастотній області ( $10^{-3}-1$  Гц),

зменшується і діелектрична проникність. При цьому, виявлений ефект поєднання колозального значення діелектричної проникності ( $10^6-10^8$ ) і низького значення ( $<1$ ) тангенса кута електричних втрат у інфранизькочастотному діапазоні  $10^{-3}-4,5 \cdot 10^{-3}$  Гц при напруженості електричного поля зміщення 11,5 В/см є перспективним для створення квантових акумуляторів.

5. Внаслідок інкапсуляції антрацену в розширену матрицю  $n$ -типу провідності  $InSe$   $ReZ$  зростає майже аналогічно до  $GaSe$ , що означає превалювання падіння рухливості поперек нанопрошарків над зміною концентрації вільних носіїв. Накладання

електричного поля зміщення перпендикулярно до нанопрошарків  $\text{InSe}<\text{C}_{14}\text{H}_{10}>$ , як і для попередньої структури, викликає зменшення  $\text{Re}Z$  і  $\text{Im}Z$  та їх сильні осциляції у низько-частотному діапазоні, амплітуда яких зростає з підвищенням напруги зміщення. Водночас, останнє призводить до зсуву у високочастотну область максимуму залежності  $\text{Im}Z(\omega)$ , тобто до зменшення ефективного часу релаксації.

6. В результаті застосування фотоелектретизаційної методики синтезу наноструктур  $\text{InSe}<\text{C}_{14}\text{H}_{10}>$  ріст  $\text{Re}Z$  і  $\text{Im}Z$  сягає десятикратного значення, що в 2,5 рази є вищим, ніж при синтезі за нормальних умов, а фоточутливість  $\left(\frac{\rho_{\text{осв.}}}{\rho_{\text{темп.}}}\right)$  спадає від 0,58 до 0,7

з одночасним сильним зростанням низько-частотних осциляцій. При цьому «коливання»  $\text{Re}Z$  і  $\text{Im}Z$  відбуваються у протифазі, і які виникають у фотоелектретизованих клатратах перпендикулярно до нанопрошарків при освітленні.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Барышников С. В. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, Е. В. Стукова, А. Ю. Милинский, Cheng Tien // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52. — Вып. 7. — С. 1347–1350.
2. Бищанюк Т. Н. Полупроводниковые клатраты с периодически модулированной топологией гостевого сегнетозлектрического жидкого кристалла в термическом, магнитном и световой волны полях / Т. Н. Бищанюк, И. И. Григорчак, А. В. Фечан, Ф. О. Иващишин // Журнал технической физики. — 2014. — Т. 84. — Вып. 7. — С. 139–142.
3. Панова Г. Х. Сопротивление и магнитная восприимчивость сверхпроводящего свинца, внедренного в нанометровые поры стекла / Г. Х. Панова, А. А. Никонов, А. А. Набережнов, А. В. Фокин // Физика твердого тела. — 2009. — Т. 51. — Вып. 51. — С. 2098–2101.
4. Барышников С. В. Диэлектрические и ЯМР-исследования суперионного проводника  $\text{AgI}$  внедренного в мезопористые силикатные матрицы / С. В. Барышников, Cheng Tien, Е. В. Чарная, М. К. Lee, D. Michel, W. Bohlmann, Н. П. Андриянова // Физика твердого тела. — 2008. — Т. 50. — Вып. 7. — С. 1290–1294.
5. Данишевский А. М. Характеристики магнетизма в нанопористом углероде с кластерами палладия / А. М. Данишевский, Т. Л. Макарова, А. А. Ситникова, Б. Д. Шанина // Физика твердого тела. — 2011. — Т. 53. — Вып. 5. — С. 956–963.
6. Ивичева С. Н. Свойства 3D-композитов на основе опаловых матриц и магнитных наночастиц / С. Н. Ивичева, Ю. Ф. Каргин, Е. А. Овченков, Ю. А. Кокшаров, Г. Ю. Юрков // Физика твердого тела. — 2011. — Т. 53. — Вып. 6. — С. 1053–1058.
7. Иващишин Ф. О. Интеркалатные гетероструктурированные наногбриды конфигурации полупроводник-нематик: формирование, свойства, применение / Ф. О. Иващишин, И. И. Григорчак // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52. — Вып. 10. — С. 1891–1896.
8. Ivashchyshyn Fedir Influence of Magnetic Field and Lighting during the Creation Process of Nanohybrid Semiconductor-Nematic Structures on Their Impedance and Photo Response / Fedir Ivashchyshyn, Ivan Grygorchak, Olena Sudakova, Igor Bordun and Miroslav Micov // J. Mater. Sci. Technol. — 2011. — Vol. 27(11). — P. 973–978.
9. Chevy A. Large InSe monocrystals grown a non-stoichiometric melt / A. Chevy, A. Kuhn, M. S. Martin // J. Cryst. Growth. — 1977. — Vol. 38, No. 1. — P. 118–122.
10. Silbernagel B. G. Preparation and crystal growth of materials with layered structures. Physic and chemistry of materials with layered structure / Silbernagel B. G. (ed. by R. M. A. Lieth. Dordrech, Boston: Reidel) // Acta Crystallographica, Section B. — 1978. — Vol. 34, No. 11. — P. 3498.
11. Bishchaniuk T. M. Electronic Processes and Energy Storage in Inorganic/Organic Nanohybrids / T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, R. Ya. Shvets, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, B. A. Lukyanets, F. O. Ivashchyshyn // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 2014. — Vol. 589(1). — P. 132–140.
12. Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. — М.: Наука,



1991. — 336 с.
13. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. Barsoukov E. and Macdonald J. R. // Wiley interscience (Canada), 2005. — 585 p.
  14. Grygorchak Ivan. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / Ivan Grygorchak, Fedir Ivashchyshyn, Pavlo Stakhira, Renji R. Reghu, Vladyslav Cherpak, and Juozas Vidas Grazulevicius // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. — 2013. — Vol. 8. — P. 1–5.
  15. Grigorchak I. I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics / I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk // J. Phys.: Condens. Mater. — 1997. — Vol. 9. — P. L191–L195.
  16. Birks J. B. Photophysics of aromatic molecules / Birks J. B. // Wiley-Interscience (London), 1970. — 704 p.
  17. Pokladok N. T. GaSe<FeCl<sub>3</sub>> nanostructures with magnetoordered guest arrangement in temperature and electromagnetic field / N. T. Pokladok, I. I. Grygorchak, O. I. Grygorchak, F. O. Ivashchyshyn, P. Yo. Stachira // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. — 2010. — Vol. 1(7), No. 4. — P. 69–78.
  18. Mora-Sero I. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells / I. Mora-Sero, J. Bisquert // Nano Letters. — 2006. — Vol. 6, No. 4. — P. 640–650.
  19. Долгополов В. Т. Целочисленный квантовый эффект Холла и сопряженные с ним явления / В. Т. Долгополов // УФН. — 2014. — Т. 184, № 2. — С. 113–136.
  20. Жуковский П. В. Диэлектрические свойства соединений Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se / П. В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю. Шостак, Ю. Сидоренко, А. Родзик // Физ. и техн. полупроводн. — 2000. — Т. 34, № 10. — С. 1174–1177.
  21. Абдулкадыров Д. В. Туннелирование электронов через нестационарный потенциальный барьер / Д. В. Абдулкадыров, Н. Н. Белецкий // Радиофизика и электроника. — 2008. — Т. 13, № 2. — С. 218–226.
  22. Абдулкадыров Д. В. Гигантское изменение магнитоимпеданса магнитного туннельного перехода переменным напряжением смещения / Д. В. Абдулкадыров, Н. Н. Белецкий // Физика твердого тела. — 2011. — Т. 53. — Вып. 5. — С. 936–943.
  23. Стасюк І. В. Опис інтеркальованих шаруватих структур в підході періодичної моделі Андерсона / І. В. Стасюк, О. В. Величко // Львів (Препр. / НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-14-07U). — 2014. — 11 с.
  24. Austin I. G. Polarons in crystalline and non-crystalline materials / I. G. Austin, N. F. Mott // Advances in Physics. — 1969. — Vol. 18(71). — P. 41–102.

## REFERENCES

1. Baryshnikov S. V. Dielectric studies of nanoporous alumina films filled with the Rochelle salt / S. V. Baryshnikov, E. V. Charnaya, E. V. Stukova, A. Yu. Milinskiĭ, Cheng Tien // Physics of the Solid State. — 2010. — Vol. 52(7). — P. 1444–1447.
2. Bishchaniuk T. M. Semiconductor clathrates with a periodically modulated topology of a host ferroelectric liquid crystal in thermal, magnetic, and light-wave fields / T. M. Bishchaniuk, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, F. O. Ivashchyshyn // Technical Physics. — 2014. — Vol. 59(7). — P. 1085–1087.
3. Panova G. Kh. Resistance and magnetic susceptibility of superconducting lead embedded in nanopores of glass / G. Kh. Panova, A. A. Nikonov, A. A. Naberezhnov, A. V. Fokin // Physics of the Solid State. — 2009. — Vol. 51, No. 11. — P. 2225–2228.
4. Baryshnikov S. V. Dielectric and NMR Studies of the superionic conductor AgI embedded in mesoporous silicate matrices / S. V. Baryshnikov, Cheng Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann, N. P. Andriyanova // Physics of the Solid State. — 2008. — Vol. 50(7). — P. 1342–1346.
5. Danishevskii A. M. Characteristics of magnetism in nanoporous carbon with palladium clusters / A. M. Danishevskii, T. L. Makarova, A. A. Sitnikova, B. D. Shanina // Physics of the Solid State. — 2011. — Vol. 53(5). — P. 1017–1024.
6. Ivicheva S. N. Properties of three-dimensional composites based on opal matrices and magnetic nanoparticles / S. N. Ivicheva, Yu. F. Kargin, E. A. Ovchenkov, Yu. A. Koksharov,

- G. Yu. Yurkov // *Physics of the Solid State*. — 2011. — Vol. 53, No. 6. — P. 1114–1120.
7. Ivashchishin F. O. Intercalated heterostructured nanohybrids of the semiconductor-nematic configuration: Preparation, properties, and applications / F. O. Ivashchishin, I. I. Grygorchak // *Physics of the Solid State* — 2010. — Vol. 52(10). — P. 2026–2030.
  8. Ivashchyshyn Fedir Influence of Magnetic Field and Lighting during the Creation Process of Nanohybrid Semiconductor-Nematic Structures on Their Impedance and Photo Response / Fedir Ivashchyshyn, Ivan Grygorchak, Olena Sudakova, Igor Bordun and Miroslav Micov // *J. Mater. Sci. Technol.* — 2011. — Vol. 27(11). — P. 973–978.
  9. Chevy A. Large InSe monocrystals grown a non-stoichiometric melt / A. Chevy, A. Kuhn, M. S. Martin // *J. Cryst. Growth*. — 1977. — Vol. 38, No. 1. — P. 118–122.
  10. Silbernagel B. G. Preparation and crystal growth of materials with layered structures. Physic and chemistry of materials with layered structure / Silbernagel B. G. (ed.by R. M. A. Lieth. Dordrech, Boston: Reidel) // *Acta Crystallographica, Section B*. — 1978. — Vol. 34, No. 11. — 3498 p.
  11. Bishchaniuk T. M. Electronic Processes and Energy Storage in Inorganic / Organic Nanohybrids / T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, R. Ya. Shvets, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, B. A. Lukiyanets, F. O. Ivashchyshyn // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2014. — Vol. 589(1). — P. 132–140.
  12. Stojnov Z. B. Elektrohimičeskij impedans / Z. B. Stojnov, B. M. Grafov, B. Savova-Stojnova, V. V. Elkin // *M.: Nauka*. — 1991. — 336 p.
  13. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald // *Wiley interscience (Canada)*. — 2005. — 585 p.
  14. Grygorchak Ivan. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / Ivan Grygorchak, Fedir Ivashchyshyn, Pavlo Stakhira, Renji R. Reghu, Vladyslav Cherpak, and Juozas Vidas Grazulevicius // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. — 2013. — Vol. 8. — P. 1–5.
  15. Grigorchak I. I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics / I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk // *J. Phys.: Condens. Mater.* — 1997. — Vol. 9. — P. L191–L195.
  16. Birks J. B. Photophysics of aromatic molecules / J. B. Birks // *Wiley-Interscience (London)*. — 1970. — 704 p.
  17. Pokladok N. T. GaSe<FeCl<sub>3</sub>> nanostructures with magnetoordered gest arrangement in temperature and electromagnetic field / N. T. Pokladok, I. I. Grygorchak, O. I. Grygorchak, F. O. Ivashchyshyn, P. Yo. Stachira // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. — 2010. — Vol. 1(7), No. 4. — P. 69–78.
  18. Mora-Sero I. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells / I. Mora-Sero, J. Bisquert // *Nano Letters*. — 2006. — Vol. 6, No. 4. — P. 640–650.
  19. Dolgopolov V. T. Integer quantum Hall effect and related phenomena / V. T. Dolgopolov // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. — 2014. — Vol. 184(2). — P. 113–136.
  20. Zukowski P. V. Dielectric Properties of Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2x</sub>Se Compounds / P. V. Zukowski, J. Partyka, P. Wagierek, Yu. Shostak, Yu. Sidorenko, A. Rodzik // *Semiconductors*. — 2000. — Vol. 34. — P. 1124–1127.
  21. Abdulkadyrov D. V. Electron Tunneling Through a Non-Stationary Potential Barrier / D. V. Abdulkadyrov, N. N. Beletskii // *Telecommunications and Radio Engineering*. — 2009. — Vol. 68(11). — P. 983–998.
  22. Abdulkadyrov D. V. Giant change in the magnetoimpedance of the magnetic tunnel junction by an AC bias voltage / D. V. Abdulkadyrov, N. N. Beletskii // *Physics of the Solid State*. — 2011. — Vol. 53(5). — P. 997–1004.
  23. Stasyuk I. V. Description of intercalated layered structures in the approach of the periodic Anderson model / I. V. Stasyuk, O. V. Velychko // *Lviv (Preprint / Institute for Condensed Matter Physics of Nat. Acad. of Sci. of Ukraine; ICMP-14-07U)*. — 2014. — 11 p.
  24. Austin I. G. Polarons in crystalline and non-crystalline materials / I. G. Austin, N. F. Mott // *Advances in Physics*. — 1969. — Vol. 18(71). — P. 41–102.