

Досліджено вплив ступеня розширення кристалічної ґратки шаруватих напівпровідників InSe і GaSe на їхні властивості і поведінку у постійному магнітному полі та при освітленні. Встановлено, що зміни кристалографічних параметрів як і параметрів енергетичного спектру дефектів, що визначають їх кінетичні і поляризаційні властивості за кімнатних температур, не є монотонними функціями ступеня розширення. З'ясовано, що такий характер мають і зміни відгуку на магнітне поле і поле світлової хвилі. Як приклад, розглянуто зміни структури і фізичних властивостей клатратів InSe<CS(NH₂)₂> для дво- і чотирикратного розширення, синтезованих за різних умов

Ключові слова: інтеркаляція, GaSe, InSe, імпедансна спектроскопія, магнітоємнісний ефект, клатрати

Исследовано влияние степени расширения кристаллической решетки слоистых полупроводников InSe и GaSe на их свойства и поведение в постоянном магнитном поле и при освещении. Установлено, что изменения кристаллографических параметров, как и параметров энергетического спектра дефектов, определяющих их кинетические и поляризационные свойства при комнатных температурах, не являются монотонными функциями степени расширения. Выяснено, что такой характер имеют и изменения отклика на магнитное поле и поле световой волны. В качестве примера, рассмотрены изменения структуры и физических свойств клатратов InSe<CS(NH₂)₂> для двух- и четырехкратного расширения, синтезированных при различных условиях

Ключевые слова: интеркаляция, GaSe, InSe, импедансная спектроскопия, магнитоемкостной эффект, клатраты

1. Вступ

Уже більш як десятиліття підвищену увагу приковує формування гетероструктурованих неорганічно/неорганічних, неорганічно/органічних і біо/неорганічних нанокомпозитів як спосіб отримання структур з широким спектром нових, невідомих досі властивостей [1, 2]. Однак відомі методи їх отримання, такі як вакуумне нанесення, фотолітографія, синтетична техніка Ленгмюра-Блоджетт мають певні застереження, пов'язані з обмеженою варіабельністю у виборі різноманітних гетероінгредієнтів та проблематичністю синтезу архітектури „господар-гість”. Але саме в останніх системах можна досягати не тільки спрямованої зміни вихідної атомно-молекулярної структури

УДК: 537.226.8
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.56576

ВПЛИВ СТУПЕНЯ РОЗШИРЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ НА ВЛАСТИВОСТІ І ВІДГУК НА ЕЛЕКТРОМАГНІТНІ ПОЛЯ INSE, GASE ТА КЛАТРАТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Ф. О. Іващишин

Кандидат технічних наук, докторант*

E-mail: fivash@i.ua

І. І. Григорчак

Доктор технічних наук,
професор, завідувач кафедри*

E-mail: ivan_gryg@ukr.net

Т. М. Гордіюк

Кандидат технічних наук,
молодший науковий співробітник*

E-mail: tetiana.bishchaniuk@gmail.com

Р. Я. Швець

Кандидат технічних наук,
молодший науковий співробітник*

E-mail: shvets_roman@ukr.net

Ю. О. Кулик

Кандидат фізико-математичних наук, асистент

Кафедра фізики металів

Львівський національний університет ім. І. Франка

вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000

E-mail: kulyk2006@ukr.net

*Кафедра прикладної фізики

і наноматеріалознавства

Національний університет “Львівська політехніка”

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013

та силових полів матеріалів-„господарів”, синтезу у їхньому внутрішньокристалічному полі хімічних речовин, але і формувати на атомно-молекулярному рівні певні структури, а в майбутньому і цілі функціональні блоки. Здійснити це можна інтеркаляцією – впровадженням гостей компонентів в кристалоструктурні області дії ван-дер-ваальсових сил матеріалів-господарів. Саме інтеркаляційні технології покликані створювати задані складні атомно-молекулярні комплекси, користуючись певною послідовністю хімічних реакцій, забезпечуючи одночасно надійну антикоагуляційну матричну ізоляцію наносистем [3].

Зрозуміло, що для побудови базиусу інтеркаляційних операцій власне супрамолекулярного [4, 5] дизайну структур необхідне знання не тільки властивостей

вихідних інгредієнтів, але і змін при формуванні їх як господарів і гостей внаслідок модифікації кристалічної структури чи особливостей стану нанообмеженої геометрії, відповідно. Якщо останній аспект окресленої проблеми досліджувався неоднократно [6–9], то, на жаль, на сьогодні перший з них залишається поза увагою.

Однак, дані матриці є незмінними в процесі інкапсуляції володіючи низькою концентрацією носіїв, в результаті чого їхні зміни не впливають на властивості синтезованого інкапсулату.

Водночас відомі поодинокі роботи присвячені формуванню неорганічно/органічних гібридів, в яких матеріал-господар є шаруватим напівпровідниковим кристалом, кристалічна структура якого суттєво змінюється в процесі інкапсуляції ім неорганічного контенту. Беручи до уваги високу чутливість напівпровідникових фаз до довірливих деформацій кристалічних домішок стає очевидним, що зміну властивостей синтезованого гібриду може в певних випадках формувати не тільки гостьовий контент, скільки модифікація вихідної матриці господаря.

Однак це питання є практично не вивчене на сьогоднішній день, що є перепоною молекулярного дизайну структур з наперед заданими властивостями. Тому в даній роботі і ставилося завдання з'ясувати характер та величину зміни властивостей кристалічної ґратки. По наявним даним існує робота [10].

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Циклічні молекули, які практично не відрізняють за стеричним фактором, при впровадженні між шари PbI_2 , змінюють міжшарову відстань, причому до різних значень таких, як 7.3 Å (з піперидином), 13.04 Å (з аніліном) і 23.02 Å (з хіноліном) [11]. Це свідчить, що стеричний фактор може тільки «параметрично» впливати на тенденцію зміни вихідної кристалічної ґратки. Слід зауважити, що хімічна природа окремо «господарів» і окремо «гостей», скоріш за все матиме такий же вплив. Для різних типів матеріалів-«господарів» і «гостьових» компонентів не знайдено якоїсь суттєвої різниці в модифікації кристалічних структур: збільшення міжшарової відстані в межах 6÷8 Å характерно для $SnSe_2$ <кобальтоцен> [12], $CdPS_3$ <фероцен> [13], $FeOCl$ <перилен> [14], а в межах 18÷820 Å – для $Sn(HPO_4)_2$ <аліламін> [15], BiI_3 <піперидин> [16] і Ag_2F <бензонітрил> [17]. Достатньо зауважити, що останні з двох сполук впровадження відмінні як за типом «гостей» (піперидин – донор електронів, бензонітрил – акцептор), так і за фізичною природою атомів, що вистеляють шари (Ag – метал, I – яскраво виражений неметал). Таким чином, можна вважати, що тенденція зміни кристалічної структури матеріалів-«господарів» визначається, головним чином, характером багаточастинкових взаємодій в системі «господар-гість», включаючи явну функціональну залежність від енергії обмінної взаємодії «гість-гість» та «господар-гість». Залежність від таких параметрів як стеричний фактор, пружні властивості вихідної матриці, окисно-відновна природа «гостьових» компонентів в основному опосередкована.

Багато робіт присвячено розробці методів введення речовин в пори матеріалів. Зокрема, в роботі [18] розроблено метод введення речовин в мезопори з водних розчинів солей без заповнення макропор між частинками на прикладі металічного нікелю (з розчину $Ni(NO_3)_2$), а потім методами вертикально осадження і седиментації відповідно вирощували плівкові фотонні кристали (ФК) та фотонні стекла (ФС) з монодисперсних сферичних мезопористих частинок кремнезему (МСМЧК). Такі ФК і ФС володіють ієрархічною структурою пор: макропорами між частинками і мезопорами всередині частинок. Причому в мезопорах частинок синтезовано оксид нікелю і металічний Ni. Цей метод дозволяє керувати ступенем заповнення мезопор Ni в межах 0–25 % об.

Зустрічаються роботи, які намагаються встановити закономірності між матеріалами господарями та гостьовими компонентами залежно від розмірів [19] останніх та методів синтезу таких сполук [20, 21]. Так, у роботі [19] досліджується вплив розміру анілінових солей з різними аніонами на формування сполук впровадження з монтморилонітом. На основі рентгеноструктурних досліджень Авторами показано, що зі зменшення розміру аніону зростає міжшарова відстань, а структура (гомо- чи гетероструктура) сполук під час механохімічної інтеркаляції залежить від типу впровадженого аніону. У роботах [20, 21] описується вплив способи формування наноструктур та їх вплив на властивості останніх. Зокрема, у роботі [20] показано, що спосіб формування структур визначає їх подальші фізико-хімічні взаємодії між господарем та гостьовим компонентом, особливо на міжфазну межу. Встановлено, що ці взаємодії виникають через сумісність функціональних компонент між собою, а також з умовами синтезу. Автори [21] пропонують способи формування матеріалів з функціональних груп TiO , ZnO , $CdTe$ з наностержнями PMMA, PS та PDEGMEMA, що містять опорні групи. Вважають, що рідкі кристали зможуть орієнтувати неорганічні анізотропні наногрупи.

3. Мета і завдання дослідження

Метою роботи є розроблення наукових основ формування інкапсульованих структур з різною нанообмеженою геометрією та складом наноструктури, скероване на максималізацію можливостей сенсорики електромагнітного поля, дослідження їх фізичних властивостей та поведінки у зовнішніх полях щодо вирішення проблеми створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів.

Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

– отримати різного типу напівпровідники з різною ступеню розширення кристалічної ґратки і різними електронними властивостями та встановити закономірності зміни структури кінетичних і поляризаційних властивостей та їх відгуку на зовнішні фізичні поля;

– на прикладі гостьового контенту тіосечовина експериментально виділити вклад в сумарну зміну розширених властивостей кристалічних ґраток.

4. Технологічні аспекти експериментів і методи досліджень монокристалів GaSe та InSe і клатратів на їх основі

В експериментах як матеріали-“господарі” були шаруваті напівпровідники селенід галію (GaSe) та селенід індію (InSe). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою та р і n-типом провідності, відповідно. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 eV для першого виду монокристалів та 1,22 eV – для другого. Відомо [22], що вони характеризуються наявністю так званих “гостьових” позицій (областей дій слабких ван-дер-ваальсових сил), орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі С. Впровадження в означені внутрішньокристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [23].

Для розширення кристалічної ґратки в напрямку її осі С, яке покликано цілеспрямовано модифікувати стеричні і енергетичні параметри гостьових позицій, був застосований інтеркаляційно-деінтеркаляційний підхід. На його першій стадії у вихідні кристали впроваджується нітрит натрію NaNO₂ методом прямого експонування в його розплаві напівпровідникових при температурі 300 °С та тривалості експозиції 5÷20 хвилин в залежності від потрібного ступеня розширення кристалічної ґратки. В результаті n-стадійного упорядкування [24] відстань між окремими (рис. 1) шарами зростає в декілька разів.

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 (10⁻¹÷10⁻² мм рт. ст.). Деінтеркальована матриця за рахунок суттєво послаблених ван-дер-ваальсових зв'язків та модифікованих внутрішньокристалічних силових полів між окремими пачками атомних листів (рис. 1) стала придатною до інкапсуляції контента з великими стеричними параметрами та низькою обмінною взаємодією. Кожна із стадій розширення супроводжувалася гравіметричним і маспектральним аналізами.

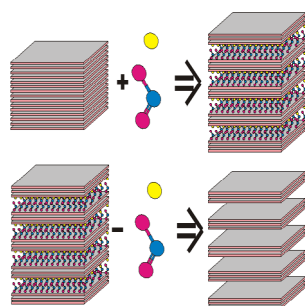


Рис. 1. Схема розширення кристалічних ґраток GaSe і InSe

Рентгенодифракційні дослідження проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в режимі двокристалного спектрометра. В якості первинного монокристала-монокроматора використано досконалий монокристал LiF з відбивальною площиною (200). Криві дифракційного відбивання виміряно від найбільш інтенсивного максимуму (004) монокристалів

InSe (GaSe). Криві відбивання отримано в режимі $\vartheta - 2\vartheta$ сканування навколо брегівського положення (ϑ – кут повороту площини поверхні зразка, 2ϑ – кут повороту детектора).

Імпедансні вимірювання проводилися в напрямку кристалографічної осі С в діапазоні частот 10⁻³÷10⁶ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди), 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, або ж до них прикладалося постійне магнітне поле перпендикулярно до нанопрошарків напруженістю 2,75 кОе.

5. Результати рентгеноспектрального аналізу, імпедансної спектроскопії та термостимульованої деполаризації та їх обговорення

Аналіз результатів рентгеноспектральних досліджень показує (рис. 2):

– зміщення кутового максимуму кривих в бік більших кутів розсіяння (вставка до рис. 2), що є найвищим для 4-х кратного розширення. У відповідності до формули Вульфа-Брегга це відповідає зменшенням міжплщинної відстані $d_{(004)}$ і, відповідно, міжшарової відстані в нерозширених пакетах монокристалів InSe. Значення брегівського кута дозволяє визначити параметр с елементарної комірки InSe (гістограма 1 на рис. 2):

$$c = l \cdot d_{(hkl)} = 4 \cdot d_{(004)}$$

– окрім зміщення кутового положення брегівського максимуму, також спостерігається збільшення півширини кривих дифракційного відбивання порівняно з вихідним зразком. Слід зауважити, що в зразках після 2-х та 3-х кратного розширення, останнє виявляє симетричний характер, тоді як в 4-х кратному розширеному зразку спостерігається асиметрія зі сторони більших кутів розсіяння. З формули Вульфа-Брегга випливає:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}(\vartheta) \cdot \Delta \vartheta.$$

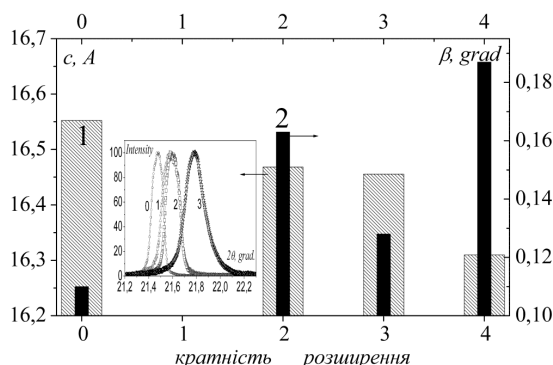


Рис. 2. Залежність параметра комірки с (1) та півширини кривих відбивання від ступеня розширення монокристалу InSe. На вставці – Криві відбивання (004) монокристалів InSe з різним ступенем розширення

Таким чином, розширення кривих відбивання є пропорційним до відносної зміни міжшарової відстані, тобто вказує на присутність флуктуацій міжшарової відстані в монокристалах. Як видно (гістограма 2 на рис. 2), в результаті 4-х кратного розширення півширина кривої збільшується майже у 2 рази. Асиметрія кривої зі сторони більших кутів розсіяння підтверджує формування областей з меншими значеннями міжшарової відстані.

Для монокристалів GaSe, як і для InSe, найбільш суттєві зміни спостерігаються в зразках з найвищим ступенем модифікації. Особливо вираженим є зменшення параметра комірки для нерозширених пакетів в напрямку, перпендикулярному до шарів, а відповідно, і міжшарової відстані. В той же час, на відміну від монокристалів InSe, у 2х-кратно розширеному GaSe спостерігається деяке збільшення як параметра s , так і півширини кривої відбивання. Як і раніше, збільшення ступеня розширення приводить до збільшення рівня флуктуацій міжшарової відстані.

На рис. 3 наведені частотні залежності реальної складової питомого комплексного імпедансу ($ReZ(\omega)$) для різного ступеня розширення моноселеніду індія. Неординарною особливістю наведених залежностей є немонотонність росту $ReZ(\omega)$ при збільшенні ступеня розширення кристалічної ґратки. Побудовані діаграми Найквіста є однотипними для усіх розширених матриць (вставка до рис. 4), яким відповідає заступна електрична схема, наведена на вставці до даного рис. 3.

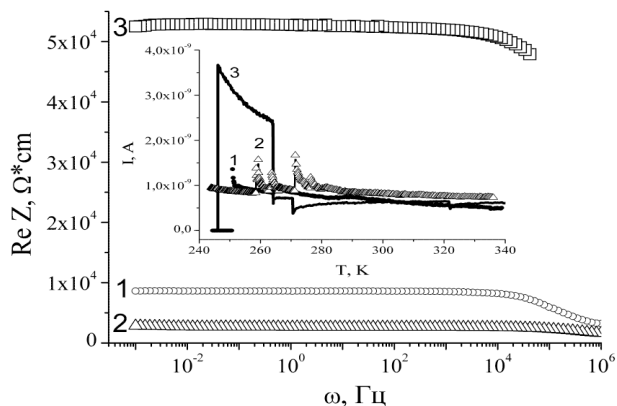


Рис. 3. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу перпендикулярного до шарів 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матрицю InSe. На вставці — відповідні спектри струмів ТСД

Вона складається з двох послідовно з'єднаних паралельних $R||C$ (або ж $R||CPE$) ланок, високочастотніша з яких відображає струмопроходження всередині кожного з пакетів атомних шарів, а низькочастотніша — перенесення заряду між сусідніми пакетами. При цьому слід зауважити, що тільки для двократно розширеної матриці в дослідженому частотному діапазоні добре візуалізується максимум на частотній залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу.

Цікавим є також те, що тільки після 4-кратного розширення кристалічної ґратки InSe виникає додатний магніторезистивний ефект. Враховуючи геометрію вимірів, можна допустити, що його природа пов'язана із зеєманівською локалізацією електронів.

Для селеніду галія ситуація є аналогічною по відношенню до немонотонності зміни $ReZ(\omega)$ (рис. 5).

Проте ситуація є відмінною щодо фоточутливості (резистивний режим) структури по відношенню до струмопроходження. Як видно з гістограми (вставка до рис. 5) спостерігається сильне зростання фоточутливості при 4-кратному розширенні кристалічної ґратки. Воно, найімовірніше, пов'язане з тим, що нерівноважні носії струму набувають енергії, що задовольняє умову резонансного тунелювання.

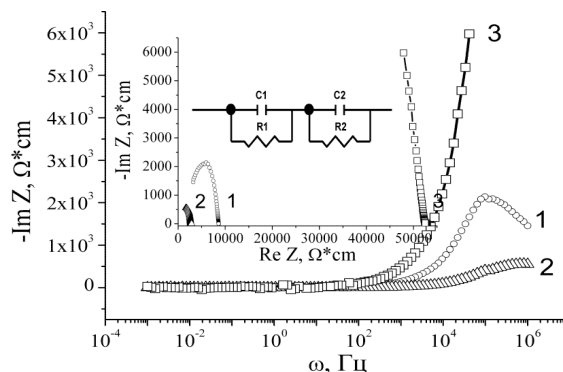


Рис. 4. Частотні залежності уявної складової питомого імпедансу перпендикулярного до шарів 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матрицю InSe. На вставці — відповідні діаграми Найквіста та еквівалентна їй електрична схема

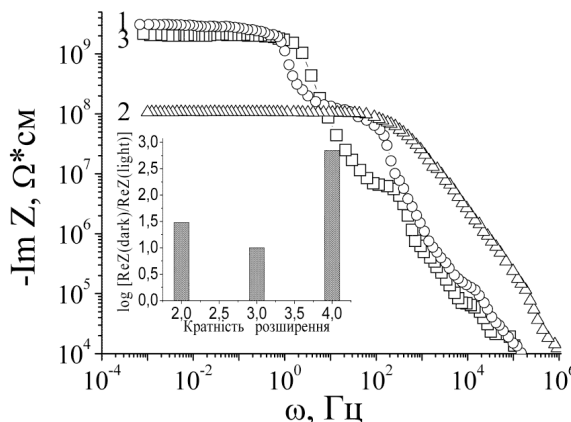
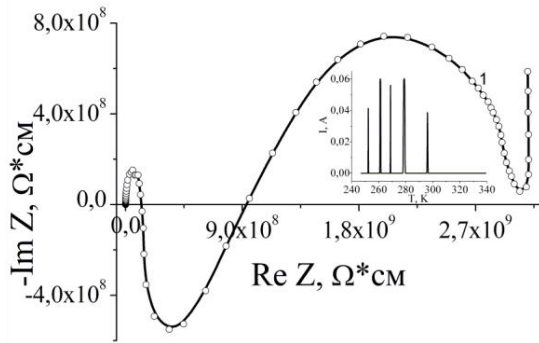


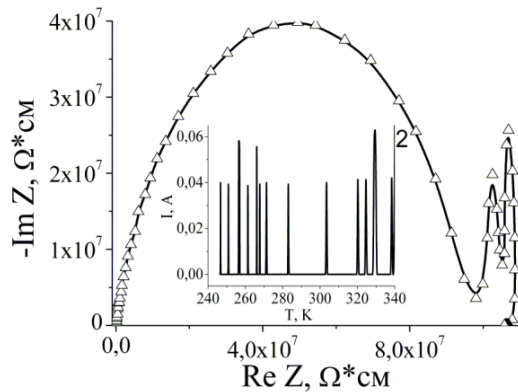
Рис. 5. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матриці GaSe. На вставці — фоточутливість розширеного GaSe

На рис. 6 наведені діаграми Найквіста досліджуваних розширених матриць. Видно, що, загалом, вони мають трикутний характер, хоч для двократно розширеної матриці він принципово відмінний від двох інших, оскільки містить середньочастотну дугу у IV-індуктивному квадранті, демонструючи, тим самим, ефект «від'ємної» ємності [25–27]. Відповідна заступна схема наведена на рис. 6, з.

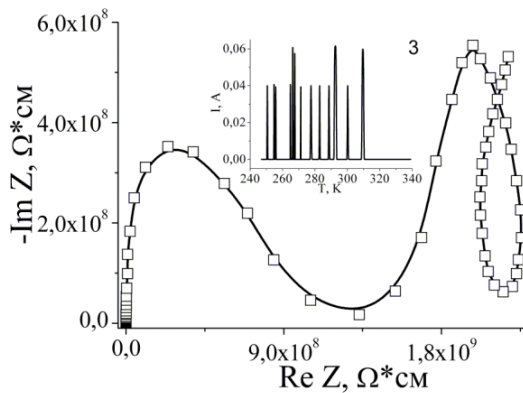
Вона містить, зокрема, елементи сталої фази CPE, який відображає розсередженість ємності за рахунок дисперсії часів релаксації. Крім цього, з поміж наведених вирізняється годограф імпедансу для 3-кратного розширення, оскільки тільки його найнижкочастотніша, ділянка не відображає блокування постійного струму і процеси накопичення заряду (порушення умов резонансного тунелювання).



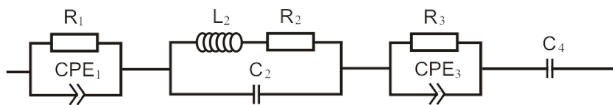
а



б



в



г

Рис. 6. Діаграми Найквіста 2-кратно (а), 3-кратно (б) та 4-кратно (в) розширеної матриці GaSe.

На вставках – відповідні спектри струмів ТСД:
 а – 2-кратно розширеної; б – 3-кратно розширеної;
 в – 4-кратно розширеної;
 г – заступна електрична схема для годографу 1

Аналіз спектрів струмів термостимульованої деполаризації як для InSe, так і GaSe (вставки до рис. 4, 6) свідчить, що власне для трикратного розширення він суттєво відмінний від випадків 2- і 4-кратного розширення. Так, для першого виду матриць в цьому разі спостерігаємо формування мінізонного домішкового

спектру, а для другого – наявність глибоких домішкових рівнів.

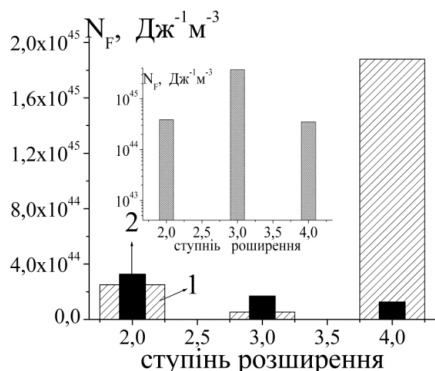
Для побудови фізичної моделі спостережуваних явищ були визначені параметри енергетичного спектру дефектів на основі теорії Джебола – Поллака [28] які, власне, і забезпечують електропровідність за кімнатних температур (рис. 7). Бачимо, що за нормальних умов маємо неординарну поведінку густини станів на рівні Фермі, а саме – немонотонність N_F з ростом ступеня розширення кристалічної матриці. Найцікавішим є те, що максимальне значення N_F відповідає найвищому (з досліджених) ступенів розширення. Причини цьому можуть бути різними: від тривіальних (неадекватність кількості згенерованих дефектів в енергетичному інтервалі $\sim kT$ ступеню розтягу кристалічної ґратки) до більш складних, наприклад, розщеплення енергетичного спектру, в результаті якого рівень Фермі захоплюється смугою делокалізованих станів. Якщо останнє порівняти з даними для ReZ (температура вимірювань 290 K) і спектрами термостимульованої деполаризації, то можна допустити, що для трикратно розширеної матриці GaSe визначальним механізмом у зміні процесу струмопроходження слід прийняти зміну рухливості носіїв струму. Адже, незважаючи на найнижчу густину станів на рівні Фермі при практично (в межах похибки експерименту) однаковій концентрації глибоких пасток і радіуса перескоку з двократно розширеною матрицею провідність, зумовлена делокалізованими носіями (див. формулу Кубо [29]), є найвищою. Цей факт, можливо, слід пов'язати з тим, що для трикратно розширеної матриці реалізуються умови, найближчі до резонансного тунелювання між окремими атомними пакетами. Натомість, для 2- та 4-кратного розширення тунельний струм найнижчий, що знаходиться у добрій відповідності з частотною дисперсією найнижчочастотніших ділянок відповідних діаграм Найквіста. В цьому контексті цікаво зазначити, що накладене магнітне поле не міняючи характер зміни N_F , N_t , R суттєвим чином впливає на густину станів на рівні Фермі саме для 4-кратного розширення. Останнє можна розуміти як зєманівське вивільнення захопленого рівня Фермі.

Для розширених матриць InSe ситуація є подібною в тому плані, що найвища електропровідність делокалізованих носіїв спостерігається також для трикратного розширення. Однак, на відміну від GaSe, в цьому разі спостерігається кореляція між електропровідністю і густиною станів на рівні Фермі (вставка до рис. 7).

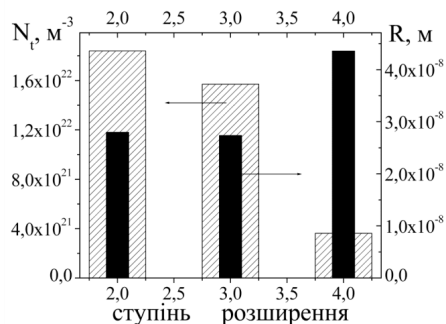
Як виявилось, від ступеня розширення кристалічної матриці залежать і поляризаційні властивості. Вони аналізувалися для селеніду галія, оскільки для нього, на відміну від селеніду індія, тангенс кута електричних втрат був меншим від одиниці в частотному інтервалі $10^2 \div 10^6$ Гц, що є важливим з практичної точки зору. Його значення і характер частотної дисперсії змінюється при накладанні як магнітного поля перпендикулярно до шарів, так і освітлення. Найістотніша із зазначених змін - поява у магнітному полі сильного релаксаційного максимуму в околі 10^5 Гц для трикратно розширеної матриці, який зберігається і при освітленні, хоч і меншої величини.

Частотні залежності діелектричної проникності досліджуваних матриць наведені на рис. 8. Як і раніше, вирізняється трикратно розширена матриця – значен-

ня її діелектричної проникності є найменшими у всьому дослідженому частотному інтервалі. Більш того, саме для неї спостерігається найістотніший вплив магнітного поля – суттєвий ріст діелектричної проникності, в той час як освітлення слабо її змінює. Натомість, для чотирикратно розширеної матриці ситуація протилежна: фіксується колосальний від’ємний фото-діелектричний ефект (при освітленні (криві 3 і 5) діелектрична проникність зменшується більш як в 100 разів), а магнітоемнісний ефект практично не візуалізується.



а



б

Рис. 7. Гістограми при різних ступенях розширення селеніду галія: *а* – густини станів на рівні Фермі за нормальних умов (1) і в магнітному полі (2). На вставці – густини станів на рівні Фермі за нормальних умов для селеніду індія; *б* – концентрації глибоких пасток і радіуса перескоку

Як приклад, розглянемо вплив ступеня розширення кристалічної матриці селеніду індія на властивості його клатратів з тіосечовиною для різних умов синтезу. Для дослідження фізичних властивостей відбиралися зразки з однаковим вмістом гостьового контенту (який контролювався прецизійним гравіметричним і азотно-вуглецевим аналізами) наногібридів з найменшими ширинами смуг відбивання рентгенівських променів.

Так на рис. 9, *а* наведені криві дифракційного відбивання (004) для 2-кратно розширеного InSe з впровадженою тіосечовиною та вихідного зразка. Звертає увагу складний профіль кривої клатрату, який можна представити суперпозицією трьох гаусових піків. Помітно виділяється наплив зі сторони менших кутів розсіяння, ймовірно зумовлений дифузним розсіянням від дефектів структури. Суттєво розширений

основний максимум розщеплений на дві компоненти, що вказує на формування областей з різними значеннями відстані між шарами. Водночас максимум кривої суттєво зміщений в бік менших кутів розсіяння, що викликано збільшенням відстані між шарами.

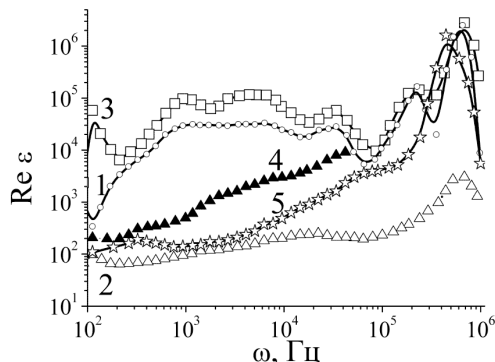
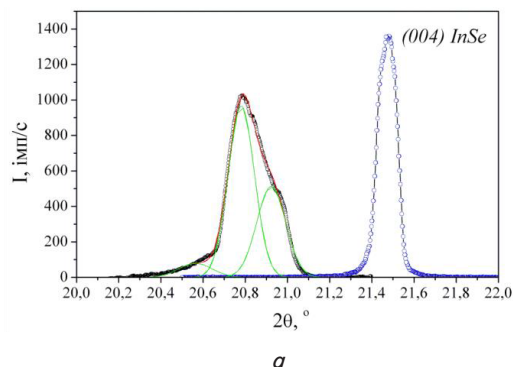
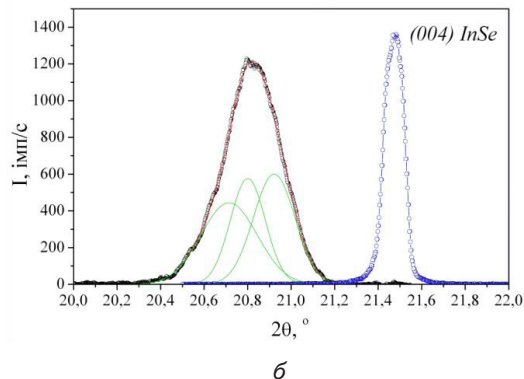


Рис. 8. Частотні залежності діелектричної проникності перпендикулярної до шарів 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матриці GaSe, виміряні в темряві. Виміряні у магнітному полі і при освітленні відповідно 3-кратно (4) та 4-кратно (5) розширені матриці

Крива дифракційного відбивання (004) 4-кратно розширеного InSe з впровадженою тіосечовиною наведена на рис. 9, *б*.



а



б

Рис. 9. Крива дифракційного відбивання InSe<CS(NH₂)₂> (ліворуч) та вихідного InSe (праворуч): *а* – 2-кратно розширеного; *б* – 4-кратно розширеного

Як і раніше, інтеркаляція приводить до суттєвого збільшення відстані між шарами. Розширений профіль максимуму задовільно описується суперпозицією трьох гаусових піків: широкого дифузного макси-

муму, зміщеного до менших кутів розсіяння та двох вузьких максимумів, наявність яких може вказувати на формування структурних областей з різними значеннями міжшарової відстані. Потрібно відзначити збільшення півширини усіх компонент максимуму, а також збільшення частки дифузного максимуму порівняно з 2-кратно розширеним клатратом. Це свідчить про збільшення ступеня дефектності структури.

Обчислені параметри зведено в табл. 1.

Структурні характеристики InSe та його клатратів з тіосечовиною

Перелік параметрів → Перелік матеріалів ↓	Кутове положення підмаксимумів $2\theta, ^\circ$	Півширини підмаксимумів $\beta, ^\circ$	Міжплщинні відстані $d, \text{Å}$	Відносна інтегральна інтенсивність підмаксимумів $I/I_0, \%$	Параметр елементарної комірки $c, \text{Å}$
InSe (вихідний)	21,444 21,478	0,1942 0,0577	– 4,1372±0,0002	13,0 87,0	16,5488±0,0008
InSe<CS(NH ₂) ₂ > >(2-кратно розширений)	20,564 20,781 20,923	0,160 0,125 0,137	– 4,2743±0,0002 4,2456±0,0002	6,1 59,3 34,6	17,0681±0,0008
InSe<CS(NH ₂) ₂ > >(4-кратно розширений)	20,715 20,801 20,922	0,258 0,161 0,191	– 4,2702±0,0002 4,2458±0,0002	35,5 28,7 35,6	17,1046±0,0008

Як видно з рис. 10, інкапсуляція тіосечовини у двократно розширену матрицю приводить до зростання $ReZ(\omega)$ при обидвох умовах синтезу – в магнітному полі і без нього. Слід зазначити, що вплив магнітного поля, накладеного в процесі формування двократно розширеного наногібриду, за величиною хоч і є слабким, проте з точки зору частотної дисперсії реальної складової комплексного імпедансу є істотним – pojawiaються осциляції в частотному інтервалі 1÷350 Гц (крива 3 на рис. 10). В цьому разі бачимо, що гостьовий контент немов би фіксує зееманівське розщеплення домішкового спектру. Накладання магнітного поля при вимірах, модифікуючи змінений спектр, усуває зазначені осциляції (крива 4 на рис. 10).

Експериментальним обґрунтуванням цього може служити вимірний спектр термостимульованої деполаризації в режимі коротко-замкнутих контактів (рис. 11). Видно, що у разі синтезу наноструктури у магнітному полі спектр ТСД набуває смугастого характеру з появою смуг глибокого залягання пасткових центрів. Зникнення цих осциляцій при вимірюванні у магнітному полі (крива 4 на рис. 10) свідчить про трансформацію смугастого спектру у квазінеперервний за рахунок того ж зееманівського розщеплення. Підтвердженням, що саме цей механізм відповідальний за спостережувані ефекти, служить перехід від від'ємного до додатного магнітоопору в клатратах синтезованих відповідно за нормальних умов та в магнітному полі (рис. 9).

На рис. 12 наведені частотні залежності питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до шарів (ReZ) до і після впровадження тіосечовини у чотирикратно розширену матрицю InSe, також, за нормальних умов і в магнітному полі. Насамперед видно, що інкапсуляція тіосечовини приводить до зменшення $ReZ(\omega)$ при обидвох умовах синтезу, що є протилежним до характеру зміни цієї величини для двократно розширеної матриці.

Цьому може сприяти зменшення часу резонансного тунелювання власне для досліджуваної архітектури.

Цікавою особливістю $ReZ(\omega)$ для наноструктури, отриманої за нормальних умов, є її аномальна частотна поведінка в інтервалі $2 \cdot 10^3 \div 2 \cdot 10^4$ Гц, яка у вищенаведеному контексті може бути пов'язаною з тим, що зазначений інтервал енергій носіїв струму є наближеним до умов інтерференційної блокади резонансного тунелювання. Однак, без додаткових досліджень не може

Таблиця 1

бути відхилена і гіпотеза щодо закидання носіїв струму у резонансні стани [30] і утримуванні їх впродовж часу помітно більшого від періоду синусоїдального вимірювального сигналу. Дана аномалія добре візуалізується і на годографі імпедансу (рис. 13), який, загалом, має добре виражений трикутний характер. Високочастотна ділянка відображає вклад у загальну провідність від перескоків носіїв по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, чи процесів збудження носіїв струму в делокалізовані стани або хвосту густини станів, середньочастотна моделює енергетичні бар'єри, привнесені інтеркалянтом, а низькочастотна репрезентує струмопроходження через межі розділу неорганічних і органічних нанопрошарків, на яких сформовані квантові

ями. Цікавим також є той факт, що синтез у магнітному полі забезпечує від'ємний магнітоопір для чотирикратного розширення на відміну від двократного, для якого спостерігається додатний магнітоопір. Це може свідчити про інверсію асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі при зміні ступеня розширення.

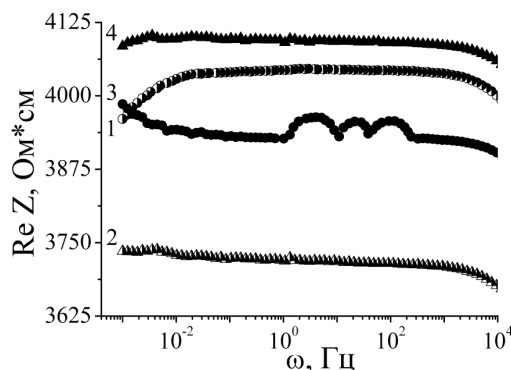


Рис. 10. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу двократно розширеного InSe після впровадження тіосечовини за нормальних умов (1) та в магнітному полі (3). Вимірювання проводилося за нормальних умов (1,3) і у магнітному полі (2,4)

Як слідує з рис. 14, спосіб синтезу наногібриду практично не впливає на уявну складову комплексного імпедансу.

Однак в інтервалі частот $10^3 \div 10^6$ Гц спостерігаємо суттєве зменшення ImZ і зникнення яскраво вираженого максимуму для чотирикратно розширеної матриці InSe після впровадження тіокарбаміду. Протилежна тенденція властива для двократно розширеної матриці.

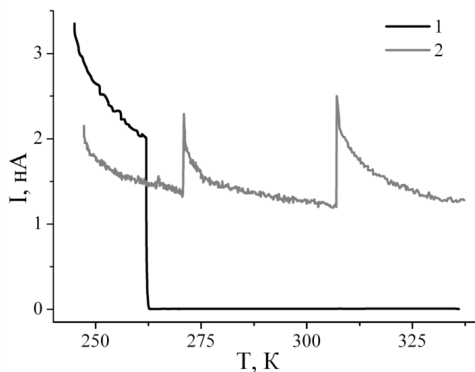


Рис. 11. Спектр термостимульованої деполяризації $\text{InSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$, синтезованого за нормальних умов (1) та в магнітному полі (2)

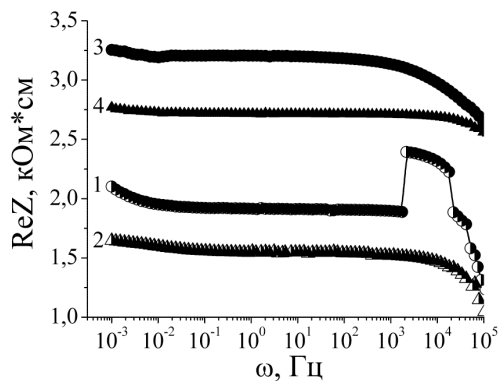


Рис. 12. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу чотирикратно розширеного InSe після впровадження тіосечовини за нормальних умов (1) та в магнітному полі (3). Вимірювання проводилося за нормальних умов (1, 3) і у магнітному полі (2, 4)

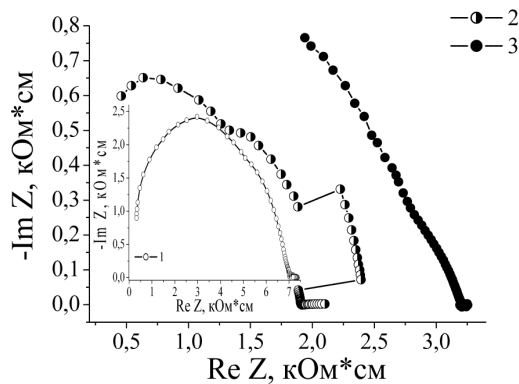


Рис. 13. Діаграми Найквіста для чотирикратно розширеного InSe до (1) і після впровадження тіосечовини за нормальних умов (2) та в магнітному полі (3)

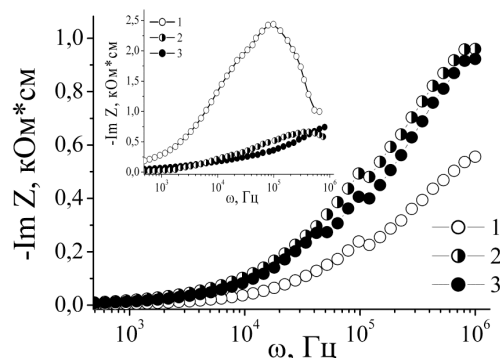


Рис. 14. Частотні залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу двократно і чотирикратно (вставка) розширеного InSe до (1) і після впровадження тіосечовини за нормальних умов (2) та в магнітному полі (3)

6. Висновки

1. Розширення кристалічної ґратки суттєво впливає не тільки на рівень флуктуації міжшарової відстані, але і параметри енергетичного спектру дефектів та поляризаційні властивості, спричиняючи, водночас, до змін відгуку на постійне магнітне поле і освітлення. Характерною рисою таких змін є немонотонність по відношенню до ступеня розтягу міжшарових відстаней. Останнє в поєднанні з неординарністю самих модифікацій, однозначно вказує на необхідність їх врахування для правильної побудови механізмів впливу гостьового контенту на властивості отримуваних наногібридизованих структур з супрамолекулярними взаємодіями.

2. Впровадження тіосечовини у двократно розширену матрицю InSe у магнітному полі приводить до зростання $\text{Re } Z(\omega)$ та візуалізації додатного магнітоопору, в той час як для чотирикратно розширеної матриці навпаки – до зменшення $\text{Re } Z(\omega)$ та від'ємного магнітоопору.

3. Формування наноструктур у магнітному полі забезпечує смугастий характер спектру ТСД, а зміна ступеня розширення ініціює інверсію асиметрії густини станів під та над рівнем Фермі. В інтервалі частот 10^3 – 10^6 Гц спостерігаємо суттєве зменшення $\text{Im } Z$ і зникнення яскраво вираженого максимуму після впровадження тіокарбаміду тільки для чотирикратно розширення.

Література

- Choy, J.-H. Intercalative Route to Heterostructured Nanohybrids [Text] / J.-H. Choy, S.-M. Paek, J.-M. Oh, E.-S. Jang // Current Applied Physics. – 2002. – Vol. 2, Issue 6. – P. 489–495. doi: 10.1016/s1567-1739(02)00163-3
- Choy, J. H. Intercalative Nanohybrids of Nucleoside Monophosphates and DNA in Layered Metal Hydroxide [Text] / J. H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, J. Portier // American Chemical Society. – 1999. – Vol. 121, Issue 6. – P. 1399–1400. doi: 10.1021/ja981823f
- Гусев, А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях [Текст] / А. И. Гусев // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 55–83. doi: 10.3367/ufnr.0168.199801c.0055
- Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы [Текст] / Ж.-М. Лен; пер. с англ. – Новосибирск : Наука, 1998. – 334 с.

5. Сид, Дж. В. Супрамолекулярная химия [Текст] / Дж. В. Сид, Дж. Л. Этвуд; пер. с англ. – М.: Академкнига, 2007. – 896 с.
6. Tien, C. Эволюция NaNO_2 в пористых матрицах [Текст] / С. Tien, Е. В. Чарная, С. В. Барышников, М. К. Lee, S. Y. Sun, D. Michel, W. Bohlmann // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, вып. 12. – С. 2224–2228. doi: 10.1134/1.1841397
7. Ушаков, В. В. Формирование и оптические свойства полупроводниковых нанокристаллов CdSSe в матрице силикатного стекла [Текст] / В. В. Ушаков, А. С. Аронин, В. А. Караванский, А. А. Гиппиус // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, Вып. 10. – С. 2036–2040.
8. Данишевский, А. М. Кластеры палладия в образцах нанопористого углерода: структурные свойства [Текст] / А. М. Данишевский, Р. Н. Кютт, А. А. Ситникова, Б. Д. Шанина, Д. А. Курдюков, С. К. Гордеев // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, Вып. 3. – С. 604–608.
9. Барышников, С. В. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей $\text{KNO}_3\text{--AgNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах [Текст] / С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский, Е. В. Стукова, С. Tien, D. Michel // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, Вып. 2. – С. 365–369.
10. Стасюк, І. В. Дослідження електронних станів у сильно анізотропних шаруватих структурах зі стадійним впорядкуванням [Текст] / І. В. Стасюк, О. В. Величко // Журнал фізичних досліджень. – 2014. – Т. 18, № 2/3. – С. 2002-1–2002-9.
11. Кошкин, В. М. Кристаллическая структура и некоторые физические свойства интеркалированных кристаллов PbJ_2 [Текст] / В. М. Кошкин, В. В. Куколь, А. П. Мильнер и др. // Физика твердого тела. – 1977. – Т. 19, № 6. – С. 1608–1612.
12. Benes, L. Cobaltocene intercalate of the layered SnSe_2 [Text] / L. Benes, J. Votinsky, P. Lostak et al. // Physica Status Solidi A. – 1985. – Vol. 89, Issue 1. – P. 1–4. doi: 10.1002/pssa.2210890144
13. Bal, V. Intercalation of ferrocene in CdPS_3 [Text] / V. Bal, S. Ganguli, M. Bhattacharya // Physica B+C. – 1985. – Vol. 133, Issue 1. – P. 64–70. doi: 10.1016/0378-4363(85)90026-9
14. Bringley, J. P. An aromatic hydrocarbon intercalate: $\text{FeOCl}(\text{perylene})_{1/9}$ [Text] / J. P. Bringley, B. A. Averill // Chemical communications. – 1987. – № 6. – P. 399–400. doi: 10.1039/c39870000399
15. Hudson, M. J. Intercalation of monomers into alpha-tin (IV) hydrogen phosphate and the effects of high pressure on intercalation [Text] / M. J. Hudson, P. Sylvester, E. Rodrigues-Castellon // Solid State Ionics. – 1989. – Vol. 35, Issue 1-2. – P. 73–77. doi: 10.1016/0167-2738(89)90014-3
16. Кошкин, В. М. Новые интеркалированные кристаллы PbI_2 и BiI_3 [Текст] / В. М. Кошкин, А. П. Мильнер, В. В. Куколь и др. // Физика твердого тела. – 1976. – № 2. – С. 609–611.
17. Кошкин, В. М. Новый тип интеркалированных слоистых соединений [Текст] / В. М. Кошкин, Э. Б. Ягубский, А. П. Мильнер и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1977. – Т. 24, № 3. – С. 129–132.
18. Курдюков, Д. А. Фотонные кристаллы и стекла из заполненных никелем монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема [Текст] / Д. А. Курдюков, Д. А. Еуров, Е. Ю. Стовпяга и др. // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, Вып. 5. – С. 995–999.
19. Yoshimoto, Sh. X-ray diffraction studies of intercalation compounds prepared from aniline salts and montmorillonite by a mechanochemical processing [Text] / Sh. Yoshimoto, F. Ohashi, T. Kameyama // Solid State Communications. – 2005. – Vol. 136, Issue 5. – P. 251–256. doi: 10.1016/j.ssc.2005.08.017
20. Athens, G. L. Functionalization of mesostructured inorganic–organic and porous inorganic materials [Text] / G. L. Athens, R. M. Shayib, B. F. Chmelka // Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 14, Issue 4. – P. 281–292. doi: 10.1016/j.cocis.2009.05.012
21. Zorn, M. Liquid crystalline phases from polymer functionalised semiconducting nanorods [Text] / M. Zorn, S. Meuer, M. N. Tahir, Yu. Khalavka, C. Soennichsen, W. Tremel, R. Zentel // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – Vol. 18, Issue 25. – P. 3050–3058. doi: 10.1039/b802666a
22. Lies, R. M. A. III – VI Compounds [Text] / R. M. A. Lies // Preparation and crystal growth material with layered structure. Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures. – 1977. – Vol. 1. – P. 225–254. doi: 10.1007/978-94-017-2750-1_5
23. Friend, R. H. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides [Text] / R. H. Friend, A. D. Yoffe // Advances in Physics. – 1987. – Vol. 36, Issue 1. – P. 1–94. doi: 10.1080/00018738700101951
24. Grigorchak, I. I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics [Text] / I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9, Issue 12. – P. L191–L195. doi: 10.1088/0953-8984/9/12/001
25. Bisquert, J. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry [Text] / J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 51, Issue 4. – P. 627–640. doi: 10.1016/j.electacta.2005.05.025
26. Пенин, Н. А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах [Текст] / Н. А. Пенин // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30, Вып. 4. – С. 630–635.
27. Mora-Sero, I. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells [Text] / I. Mora-Sero, J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, G. Zoppi, K. Durose et al. // Nano Letters. – 2006. – Vol. 6, Issue 4. – P. 640–650. doi: 10.1021/nl052295q
28. Pollak, M. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon [Text] / M. Pollak, T. H. Geballe // Physical Review. – 1961. – Vol. 122, Issue 6. – P. 1743–1753. doi: 10.1103/physrev.122.1742
29. Зубарев, Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика [Текст] / Д. Н. Зубарев. – М.: Наука, 1971. – 416 с.
30. Алешкин, В. Я. Примесные резонансные состояния в полупроводниках. Обзор [Текст] / В. Я. Алешкин, Л. В. Гавриленко, М. А. Одноблудов, И. Н. Ясневич // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, Вып. 8. – С. 899–922.