

Коінтеркалатні напівпровідники GaSe(InSe) з гостьовим мультифероїком $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$

І.І. Григорчак¹, Ф.О. Іващин^{1,*}, Б.А. Лукіянець¹, Ю.О. Кулик²

¹ Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

² Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

(Одержано 13.03.2017; опубліковано online 30.06.2017)

Представлені результати дослідження властивостей клатратів 2-кратно розширених матриць GaSe та InSe, коінтеркальованих $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$. Виявлена трансформація спектру рентгенівської дифракції, кардинально відмінна для двох типів вихідних матриць. На основі частотних залежностей питомого комплексного імпедансу з'ясовані закономірності струмопроходження та поляризаційних процесів в синтезованих наногібридах. Імпедансні фото- і магнето- відгуки виявили для певних архітектур гігантські фотодіелектричний, магніторезистивний та магнетоємнісний ефекти за кімнатних температур, які відкривають нові можливості їх практичного застосування у сенсоріці. Виявлений в роботі осциляційно-гістерезисний характер ВАХ вказує на перспективність синтезованих клатратів для створення наноструктурованих накопичувачів електричної енергії.

Ключові слова: Супрамолекулярні ансамблі, Клатрати, Наногібриди, Селенід галія, Селенід індія, Мультифероїки, Імпедансна спектроскопія, Фотодіелектричний ефект, Магнетоємнісний ефект.

DOI: [10.21272/jnep.9\(3\).03016](https://doi.org/10.21272/jnep.9(3).03016)

PACS numbers: 81.07.Pr, 71.20.Tx

1. ВСТУП

Сьогоднішній інтенсивний розвиток сегнетоелектричних наноструктур актуалізував фундаментальне питання про розмірні ефекти в сегнетоелектричній поляризації [1] (існування критичного розміру сегнетоелектричних доменів, зміна температури Кюрі). Для експериментальних свідчень цього найоптимальнішим виявилось (див. [2 – 8] і посилання в них) застосування пористих матриць, характерний розмір пор яких лежить в нанометровому діапазоні. Перевага таких структур зумовлена можливістю керування розмірами і взаємним розташуванням впроваджених сегнетоелектричних фаз за рахунок використання різної геометрії сітки пор. Проведені дослідження виявили значні зміни у параметрах фазових переходів для наноструктурованих речовин в умовах наобоєженої геометрії. При цьому, величини і характер цих змін є залежними від виду пористої матриці та гостьового контенту. Так, для наночастинок NaNO_2 виявлено зсув температури сегнетоелектричного фазового переходу у низькотемпературну область на 18 К порівняно з об'ємним матеріалом і різкий ріст діелектричної проникності відповідно від 10^2 до 10^5 (діелектрична проникність наноконкомпозиту SBA-15 $\langle \text{NaNO}_2 \rangle$ з розміром пор 52 Å складала 10^3) [9]. Аналогічна ситуація властива і для сульфату амонію в порах молекулярно-граткової матриці MCM-41 з розміром пор 40 Å [10]. В цьому разі діелектрична проникність є суттєво меншою (235 проти 27 для макроструктурованого). А ось для змішаного сегнетоелектричного гостьового контенту $\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3$ в порах MCM-41 виявлено зсув температури сегнетоелектричного фазового переходу у високотемпературну область з одночасним зростанням діелектричної проникності наноконкомпозиту MCM-41 $\langle \text{NaNO}_2 + \text{KNO}_3 \rangle$ до 10^4 [11]. Більше того, в [12] показано, що структурний параметр порядку $\eta(T)$ для нітриту натрію в пористому склі з діаметром пор 3200 і 200 Å практично співпадає з за-

лежністю для масивного матеріалу, в той час як для NaNO_2 в опалах ця залежність суттєво відрізняється як від спостережуваної в масивному матеріалі, так і від NaNO_2 в пористих склах з діаметром 30 і 70 Å.

Водночас, останнє десятиліття ознаменувалося і бурхливим розвитком робіт в галузі наноманетизму, квантової когерентної спітроніки. Виявлені при цьому магнітні аномалії нано композитів так і не отримали єдиної інтерпретації. Так, в роботі [13] допускається, що розупорядкування і зменшення розмірів призводить до появи магнітного порядку в титанатах перехідних металів в порах опалових матриць при значно вищих температурах, ніж у відповідних об'ємних матеріалах. З іншого боку, у нанопорах можуть формуватися наночастинки магнітних окислів настільки малих розмірів, що вони не виявляються методом рентгенівської дифракції через сильне розширення піків, але вносять суттєвий вклад в намагніченість. Останнє дещо корелює з результатами роботи [14], у відповідності до яких, процес імплантації іонів заліза в аморфний діоксид кремнію супроводжується виникненням оксидної форми наночастинок заліза внаслідок руйнування зв'язків Si – O – Si і утворення зв'язків Si – Si та Fe – O. Ситуація ускладнюється ще і тим, що, як було показано в [15], різна магнітна поведінка наноконкомпозитів опалових матриць з включеннями магнетиту може зумовлюватися агломерацією магнітних частинок в опаловій матриці різної морфології.

Слід зазначити, що стан заліза в системі залежить не тільки від природи попередника активного компонента, але і від типу носія, який виявляє суттєвий вплив на розмір і будову залізовмісних частинок. Так у силікагелі, просоченому FeSO_4 залізо знаходиться у високоспіновому тривалентному стані. При цьому в системі спостерігаються три позиції тривалентного заліза з помітно дальшою електронною заселеністю, ніж у вихідному об'ємному матері-

* fivash@i.ua

алі [16]. В системах на основі оксиду алюмінію теж спостерігаються три позиції заліза, але відрізняються тільки спотворенням локального оточення.

Вище наведений аналіз показує, що розуміння закономірностей як сегнетоелектричної так і магнітної поведінки інкапсуляційних нанокомпозитів є далеко не повним. Незаперечним є лише те, що фізичні властивості наночастинок в умовах обмеженої гостьової геометрії значно відрізняються від властивостей відповідних об'ємних матеріалів як за рахунок квантово-розмірних ефектів, так і за рахунок взаємодії зі стінками матриць. Вивчення викликаних нанокомфайнментом змін властивостей матеріалів є необхідною умовою для успішного застосування нанокомпозитів на основі пористих матриць. Саме в цьому ракурсі слід зазначити, що заміна діелектричної матриці на напівпровідникову забезпечує не тільки більш широкі можливості у варіюванні властивостями нанокомпозитів, але і призводить до появи нових унікальних явищ і ефектів. Наприклад, для $\text{InSe} < \text{NaN}_2 >$ спостерігається гігантський зсув точки Кюрі у низькотемпературну область на 125 К. В таких інтеркалатах виявлено інверсію осі анізотропії електропровідності та майже десятикратне зростання fotocутливості. Водночас, у синтезованій нами спіні-блокаторній наноструктурі з почерговими напівпровідниковими і магнітоактивними нанопрошарками реалізується гігантський магніторезистивний ефект при кімнатних температурах та слабких магнітних полях, проявляється сильна магнітофазова чутливість та досягається високочастотний індуктивний відгук, керований постійним електричним полем, прикладеним перпендикулярно до нанопрошарків [17].

В такому контексті виникає дуже цікава перспектива – формування нового класу мультифероїків – наносегнетомагнетиків, поляризаційні і магнітні властивості яких визначаються електронною енергетичною топологією. Останнє дає підстави сподіватися на розвинення поляроніки як аналога спінтроніки. Слід додати, якщо мультифероїкам в об'ємному стані присвячено достатньо велике число праць (наприклад [18] і посилання в ній), то публікації, присвячені їхнім клатратним архітектурам нам невідомі. Тому метою даної роботи якраз і є заповнення в певній мірі цієї прогалини.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Досліджувані матеріали

Для досягнення поставленої мети в якості матеріалу-«господаря» вибирався fotocутливі напівпровідникові квазідвошарові селенід галію (GaSe) та селенід індію (InSe), а в якості сегнетоелектричного і магнітоактивного гостьових контентів відповідно нітрит натрію (NaN_2) та сульфат заліза двовалентного (FeSO_4).

Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали GaSe та InSe володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і p - та n -типом провідності. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 eV для першого виду монокристалів та 1,22 eV – для другого. Як добре відомо [20], вони

характеризуються наявністю «гостьових» позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі C областей дії слабких ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені «гостьові» позиції чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції. Крім того, монокристалам властива висока fotocутливість у видимій області спектру.

Вибір нітриту натрію в якості сегнетоелектрика ґрунтувався на його здатності у розплавленому стані безпосередньо інтеркалювати монокристали GaSe та InSe за рахунок неспарених електронів на атомах азоту. Сульфат заліза, катіонна складова якого має великий спіновий магнітний момент, обирався як відомий прекурсор для синтезу наномагнетиту.

Формування інтеркалатних структур проводилося за методиками, описаними нами в [17, 19] до досягнення однакового ступеня (в даному разі 2-кратного) розширення вихідної матриці. Вміст гостьового контенту контролювався прецизійними гравіметричним і хімічним аналізами.

2.2 Методи досліджень

Рентгенівські дифракційні спектри отримували на дифрактометрі в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від площини (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 $10^{-3} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Видалення сумнівних точок проводилося фільтром Дирихле [20]. 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 [20]. Досліджувані зразки також освітлювалися імітатором сонячного випромінювання потужністю 65 Вт, а також до них прикладалося постійне магнітне поле перпендикулярно до нанопрошарків напруженістю 2,75 кОе.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Профіль максимуму вихідного зразка GaSe задовільно описується суперпозицією двох гаусових піків – дифузного максимуму, зміщеного в бік менших кутів розсіяння та вузького максимуму дифракційного відбивання (004). На фоні зміщеного максимуму (004) до більших кутів розсіяння в результаті коінтеркаляції спостерігається водночас суттєве звуження (майже у 3 рази) дифракційних максимумів (рис. 1а). Відносна частка дифузного максимуму в інтегральній інтенсивності залишається незмінною (~24%). Отже, наногібрид $\text{GaSe} < \text{NaN}_2 + \text{FeSO}_4 >$ характеризується більшим ступенем структурної досконалості зі звуженими міжплощинними відстанями (на ~0,012 Å) у нерозширених пакетах, порівняно з вихідним зразком.

Для вихідного зразка InSe профіль дифракційного

максимуму задовільно описується суперпозицією трьох гаусових піків: широкого дифузного максимуму та двох вузьких максимумів, що ймовірно зумовлено існуванням областей з дещо відмінними значеннями міжшарових відстаней. В результаті впровадження $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$ спостерігаються (рис. 1б) наступні зміни профілю дифракційного максимуму (004):

- положення максимумів зміщуються в сторону менших кутів розсіяння, що свідчить про збільшення міжшарових відстаней (на $\sim 0,02 \text{ \AA}$);
- збільшуються півширини максимумів внаслідок флуктуацій міжшарових відстаней, що вказує на структурне розупорядкування;
- суттєво збільшується частка дифузного підмаксимуму в інтегральній інтенсивності, що відображає збільшення ступеня дефектності структури.

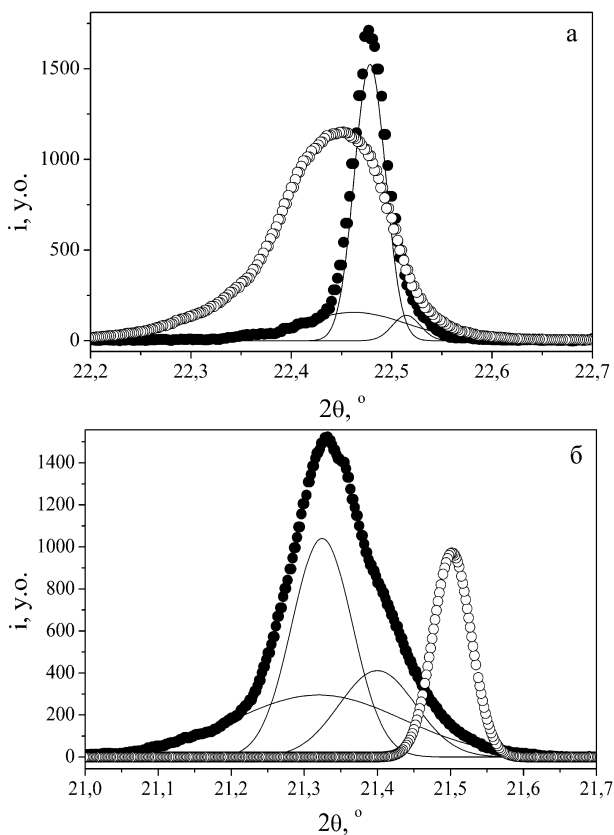


Рис. 1 – Криві дифракційного відбивання (004) GaSe (а) та InSe (б) до (світлі кружечки) та після впровадження композиту $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$ (темні кружечки). Суцільними лініями зображені апроксимаційні гаусіани

Імпедансні дослідження показали, що реальна складова питомого комплексного імпедансу ($Re Z(\omega)$) макроструктурованого композиту $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$ при переведенні його в умови гостьової нанообмеженої геометрії трансформується від монотонно спадної (з ростом частоти) до вигляду, наведеному на рис. 2 (крива 1). При цьому її значення для коінтеркалату GaSe $\langle \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 \rangle$ в низькочастотній області, якій відповідає переважаючий вклад у провідність від делокалізованих носіїв, зменшується \sim в $3 \cdot 10^2$ рази порівняно з вихідною матрицею. Водночас суттєво зменшується і фоточутливість (вставка до рис. 2). А ось магнетопір $\delta_H = \rho_H / \rho_0$, (ρ_0 – опір електричному

струмові при відсутності магнітного поля, ρ_H – електроопір в постійному магнітному полі) зростає більш як на порядок, сягаючи значення 2000 %. Для порівняння: δ_H для $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ складає 122,7 % [21]. Його механізм найбільш ймовірно пов'язати із зеєманівською модифікацією енергетичного спектру (для додатного ефекту – локалізацією), як це успішно було зроблено авторами цитованої роботи для пояснення гігантського магніторезистивного ефекту при кімнатних температурах.

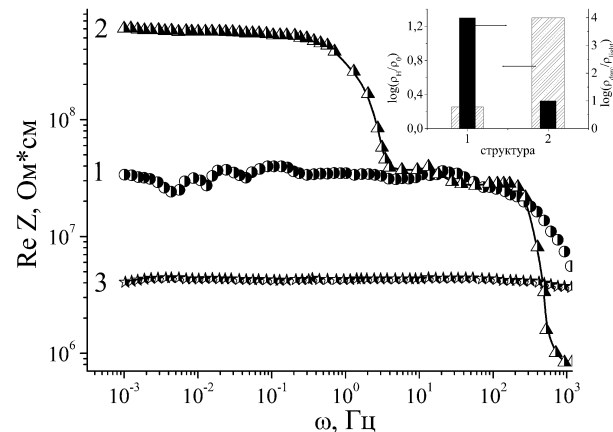


Рис. 2 – Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до нанопрошарків коінтеркалату GaSe $\langle \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 \rangle$, виміряні за нормальних умов (1), в магнітному полі (2) та при освітленні (3). На вставці – магніторезистивний та фоторезистивний ефекти для вихідного GaSe (1) і GaSe $\langle \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 \rangle$ (2)

На рис. 2 слід звернути увагу на неординарну частотну дисперсію $Re Z(\omega)$ для GaSe $\langle \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 \rangle$ у інфранизкочастотній області вона набуває осциляційного характеру. Як було показано нами в [22], такі осциляції можуть бути зумовлені появою індуктивного відгуку. Загалом ефект «від'ємної ємності» достатньо добре відомий з літературних джерел завдяки можливості його застосування в наноелектроніці для створення безгіраторних нанорозмірних ліній затримки, хоч його механізм остаточно не з'ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [23, 24]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть тоді коли заряд вводиться в шари малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [23].

Накладене магнітне поле не тільки забезпечує гігантський магніторезистивний ефект у GaSe $\langle \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 \rangle$, але і кардинально міняє вольт-амперну характеристику. Вона стає суттєво відмінною від квазілінійної (властивості вихідної матриці та коінтеркалату за нормальних умов і при освітленні), набуваючи осцилюючого виду (рис. 3).

Водночас, її гістерезисний характер вказує на процеси накопичення заряду на міжфазних межах. Його незвичність полягає в періодичній повторюваності I-V петлі (вставка до рис. 3), на відміну від даних цитованої роботи, отриманих для плівки NaNO_2 10 мкм товщини в аналогічному вольтажному діапазоні.

Проаналізуємо причину немонотонності ВАХ, зображеної на рис. 3. Важливо зауважити, що дослід-

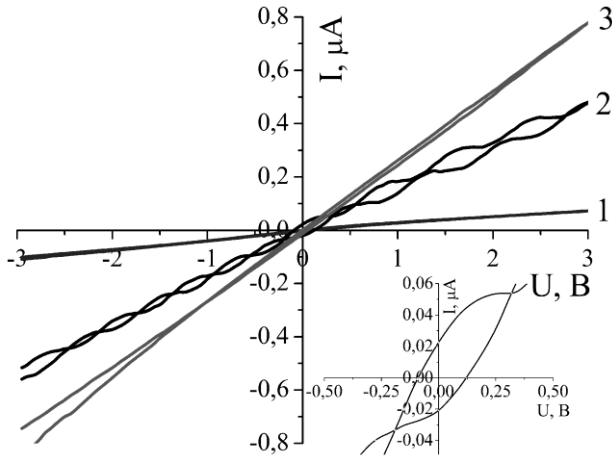


Рис. 3 – ВАХ для напрямку, перпендикулярного до нанопрошарків GaSe < NaNO₂ + FeSO₄ > за нормальних умов (1), в магнітному полі (2) та при освітленні (3)

жується протікання струму вздовж осі C. В цьому напрямку взаємодія реалізується слабкими ван-дер-ваальсовими силами. Це і визначає непараболічний характер закону дисперсії у шаруватому кристалі. Його наближено можна подати у вигляді

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_{II}^2}{2m_{II}^*} + \beta(1 - \cos k_z d_z) \quad (1)$$

де $\vec{k}_{II} = (k_x, k_y)$ – квазіімпульс електронів в наближенні ізотропної маси m_{II}^* в площині шарів; β – інтеграл міжшарового перекриття вздовж осі C; d_z – стала ґратки вздовж цієї ж осі. Тому провідність в цьому напрямку буде низькою у порівнянні з провідністю в площині шарів. Оскільки вісь C в GaSe ортогональна до площини шарів, то густина струму вздовж цього напрямку визначається виключно компонентом $\sigma = \sigma_a + \sigma_b$ тензора σ .

Рух електрона в кристалі в загальному випадку підпорядковується законам квантової механіки. Проте дуже часто квантові ефекти неістотні, і при описі кінетики електрони розглядаються як корпускули, що підпорядковуються класичній механіці і при цьому провідність можна записати як σ_a , де e – заряд електрона, n – концентрація делокалізованих носіїв, μ – їх дрейфова рухливість, яку переважно вважають сталою величиною. Водночас, n є похідною від двох характеристик кристалу – закону дисперсії електрона $E(\vec{k})$ та положення рівня Фермі E_F .

На рис. 4 поданий переріз синтезованого клатрату уздовж осі C. Присутність в ван-дер-ваальсовій щільності певного «гостьового» компонента може створювати навколо себе ями, а іншого – бар'єри. На даному рисунку зображений випадок, коли «гостьовий» компонент створює потенціальні бар'єри (рис. 4, 2). Тому шари будуть ще слабше зв'язані (тобто інтеграл міжшарового перекриття β стане ще меншим) через те, що у випадку високих бар'єрів електрони будуть локалізовані в ямах. Тут електрони володіють дискретним спектром за рахунок нанорозмірності ям, і тому провідність у структурі має характер тунелювання.

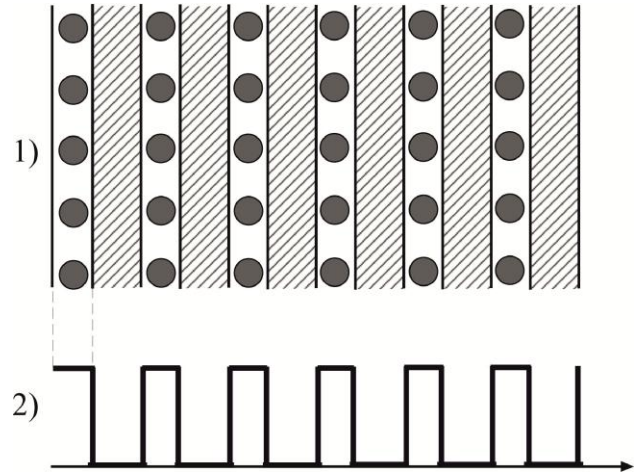


Рис. 4 – Схематичний переріз клатрату уздовж осі C (1) та енергетичний рельєф бар'єрів, сформованих «гостьовим» (чорні кружечки) компонентом (2)

Кожного разу, коли рівень Фермі перетинається з дискретними рівнями, різко зростає концентрація електронів, що є суттю резонансного тунелювання. Це і є причиною осциляцій ВАХ. Іншими словами, подібні осциляції є виключно квантово-механічним явищем, і не можуть бути описані мовою класичної електродинаміки.

Спостереження немонотонності $\sigma(U)$ (рис. 3) в присутності магнітного поля може лише свідчити, що воно додатково забезпечує виконання умови резонансного тунелювання за рахунок зезманівської модифікації асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі, результатом якої є, зокрема, спостережений гігантський магніторезистивний ефект (рис. 2).

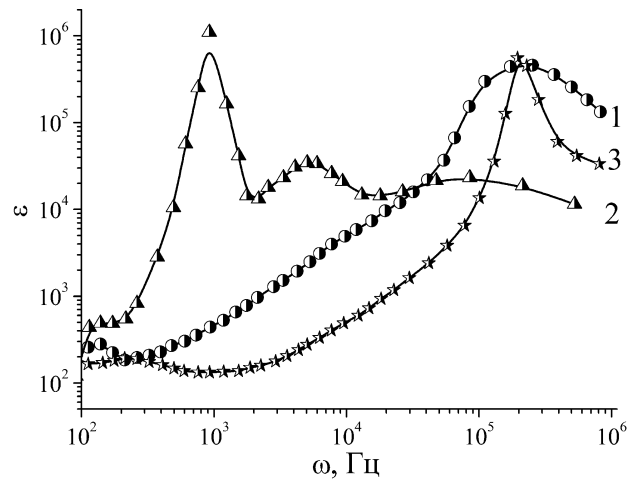


Рис. 5 – Частотні залежності діелектричної проникності, виміряні перпендикулярно до нанопрошарків для GaSe < NaNO₂ + FeSO₄ >, в темряві (1), у магнітному полі (2) та при освітленні (3)

Синтезовані наногібриди GaSe < NaNO₂ + FeSO₄ > володіють цікавими і поляризаційними властивостями (рис. 5). Виходячи з практичної цінності – можливості застосування їх для високочастотних конденсаторів радіочастотного діапазону, при аналізі бралися до уваги дані, яким відповідають значення тангенса кута електричних втрат менші від одиниці. Така умова

виконується при частотах $10^2 + 10^6$ Гц. Температурна залежність максимального значення діелектричної проникності (частотний окіл 10^5 Гц) демонструє різкий максимум поблизу 40°C (рис. 6). Цікаво, що саме при цій температурі зразок виявляє колосальний власне низькочастотний індуктивний відгук, який, як правило, зумовлений захопленням і утримуванням інжекттованих носіїв на пасткових центрах. Спостережувану немонотонну залежність $\varepsilon(t)$ проблематично віднести до чисто сегнетоелектричної поведінки, оскільки з підвищенням частоти не спостерігається властивий їй різкий спад максимального значення ε , а навпаки – його ріст. Можливий альтернативний механізм спостережуваних явищ, що включає факт мінімуму тангенса кута електричних втрат в околі даної температури полягає в наступному. Завдяки клатратному принципу організації структури синтезованих наногібридів з супрамолекулярним характером взаємодій гість-господар забезпечується квазінеперервний розподіл енергетичних станів у забороненій зоні матеріалу господаря, зокрема – і в періодичному полі координаційних дефектів. У такому разі спостережуване високе значення діелектричної проникності може бути пов'язане з особливим станом електронної підсистеми, а саме, перерозподілом носіїв заряду між нанопрошарками. За такого перерозподілу, сусідні пари різних фаз заряджені протилежними знаками і їх можна розглядати як диполі, які вносять суттєвий вклад в діелектричну проникність за рахунок зарядової поляризації [25, 26]. Захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і емісія зарядів в область нанопрошарку – процеси, еквівалентні перемиканню квазідиполів у зовнішньому полі.

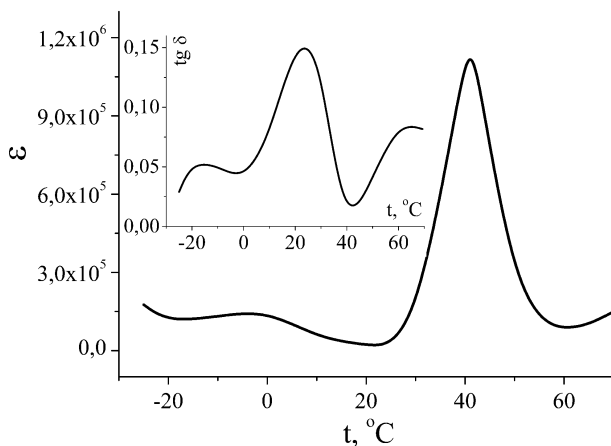


Рис. 6 – Температурні залежності діелектричної проникності та тангенса кута електричних втрат (вставка), перпендикулярних до нанопрошарків GaSe $\langle \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 \rangle$, виміряні на частоті 10^5 Гц

В межах такої моделі стає зрозумілою спостережувана нами (рис. 5) суттєва зміна діелектричної проникності при освітленні видимим світлом. Адже освітлення таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів [27]. Це, в свою чергу, викликає зміну діелектричної проникності, тобто фотодіелектричний ефект (ФДЕ). У змінних електричних полях ФДЕ характеризується цілою

низкою додаткових особливостей, оскільки існування складного спектра локалізованих станів зумовлює вклад в поляризаційні процеси різних енергетичних рівнів в залежності від частоти електричного поля і освітленості.

Розуміння механізму спостережуваного магнітоемісійного ефекту є досить складним. Магнітоелектрики (див. огляд [28]) не мали практичного застосування через надзвичайно малі величини даного ефекту. Тільки нещодавно появилася публікація про виявлення ефекту гігантської магнітоємності (ГМЕ) [28]. Під ним розумілося досягнення в TbMnO_3 величини

$$\varphi = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$$

де ε_H і ε_0 – відповідно діелектричні проникності в магнітному полі і без нього) 10 % при низьких (≤ 18 К) температурах. В нашому випадку величина магнітоємності φ для синтезованих клатратів на частоті 1 кГц за кімнатних температур в постійному магнітному полі складає $2,35 \cdot 10^5$ %. Це відкриває перспективи заміни традиційно використовуваних індуктивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на емісійні магнітоелектричні елементи, що дозволяє зменшити розміри і розсіювання енергії в них. Очевидно, що в даному разі механізм ГМЕ є відмінним від того, що реалізується в [28]. Його, у світлі вищеведеного, найбільш ймовірно пов'язати із зеєманівською модифікацією енергетичного спектру.

На рис. 7 наведені діаграми Найквіста для еквідистантно розширеного наногібриду на основі $n\text{-InSe} - \text{InSe} \langle \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 \rangle$. Видно, що для годографу імпеданса, побудованого для нормальних умов (крива 1) характерна специфічна особливість – середньочастотна перехідна зона, яка відповідає майже стократному скачкоподібному зменшенню уявної складової комплексного імпедансу на фоні семикратного скачкоподібного зменшення $\text{Re}Z$ при переході через частоту $\sim 5,3 \cdot 10^3$ Гц. Така поведінка найімовірніше пов'язана з тим, що в околі цієї частоти спостерігаємо генерацію носіїв струму змінним електричним полем зі смуги локалізованих станів надвисокої

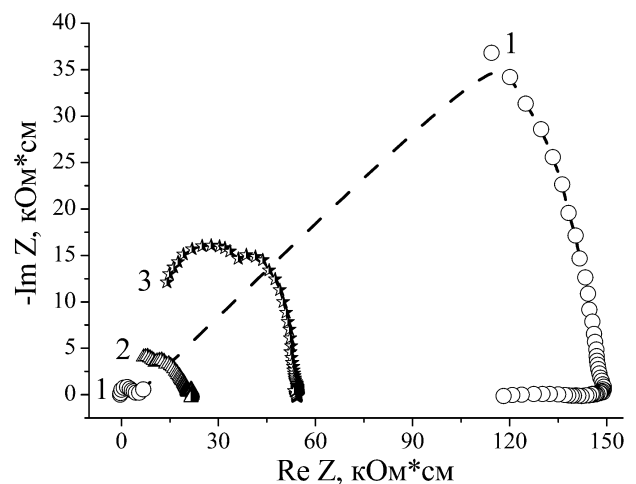


Рис. 7 – Діаграми Найквіста для напрямку, перпендикулярного до нанопрошарків $\text{InSe} \langle \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 \rangle$ за нормальних умов (1), в магнітному полі (2) та при освітленні (3)

густини. В цьому разі гістерезисний характер ВАХ спостерігається як за нормальних умов, так і в магнітному полі, проте без осциляцій величини струму.

4. ВИСНОВКИ

1. Клатрат $\text{GaSe} < \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 >$ характеризується більшим ступенем структурної досконалості зі звуженими міжплощинними відстанями (на $\sim 0,012 \text{ \AA}$) у нерозширених пакетах, порівняно з вихідним зразком. Натомість, для $\text{InSe} < \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 >$ властиві збільшення міжшарових відстаней (на $\sim 0,02 \text{ \AA}$) та ріст ступеня дефектності структури.

2. Магнетоопір, перпендикулярний до нанопрошарків $\text{GaSe} < \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 >$ при кімнатній температурі в магнітному полі напруженості $2,75 \text{ кОе}$ сягає гігантського значення – 2000% .

3. Вольтамперна характеристика $\text{GaSe} < \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 >$ кардинально відрізняється від квазілінійної (властивої вихідним прекурсорам),

набуваючи у магнітному полі гістерезисно-осциляційного вигляду. При заміні матриці субгосподаря на InSe гістерезисний характер ВАХ спостерігається як за нормальних умов, так і в магнітному полі, проте без осциляцій величини струму.

4. Для коінтеркалату $\text{GaSe} < \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 >$ фіксується ефект від'ємної фотопровідності у напрямку перпендикулярному до нанопрошарків синтезованих клатратів і лише для коінтеркалату властиве сильне зростання фото-ЕРС.

5. Високе значення діелектричної проникності ($\sim 4 \cdot 10^5$) перпендикулярно до нанопрошарків $\text{GaSe} < \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 >$ не відповідає механізму сегнетоелектричної поляризації, проте тісно пов'язане із специфікою енергетичного спектру. При цьому у магнітному полі реєструється колосальний магнітоємнісний ефект: діелектрична проникність зростає більш, як у 2000 разів.

6. У коінтеркалаті $\text{InSe} < \text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4 >$ виявлено ефект переключення з високорезистивного у низькорезистивний стан при перевищенні частоти $\sim 5,3 \cdot 10^3 \text{ Гц}$.

Коінтеркалатные полупроводники GaSe (InSe) с гостевым мультиферроиком $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$

И.И. Григорчак¹, Ф.О. Иващишин¹, Б.А. Лукьянец¹, Ю.О. Кулик²

¹ *Национальный университет «Львовская политехника», ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина*

² *Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина*

В работе представлены результаты исследований свойств клатратов 2-кратно расширенных матриц GaSe и InSe, коинтеркалированных $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$. Выявленная трансформация спектра рентгеновской дифракции кардинально отличается для двух типов исходных матриц. На основе частотных зависимостей удельного комплексного импеданса определены закономерности прохождения тока и поляризационных процессов в синтезированных наногибридах. Импедансные фото- и магнето-отклики продемонстрировали гигантские фотодиэлектрический, магнеторезистивный и магнетоемкостной эффекты для определенных архитектур при комнатной температуре, которые открывают новые возможности их практического применения в сенсорике. Обнаруженный в работе осцилляционно-гистерезисный характер ВАХ указывает на перспективность синтезированных клатратов для создания наноструктурированных накопителей электрической энергии.

Ключевые слова: Супрамолекулярные ансамбли, Клатраты, Наногибриды, Селенид галлия, Селенид индия, Мультиферроики, Импедансная спектроскопия, Фотодиэлектрический эффект, Магнетоемкостной эффект.

Cointercalate Semiconductors GaSe (InSe) with Guest Multiferroic $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$

I.I. Grygorchak¹, F.O. Ivashchyshyn¹, B.A. Lukyanets¹, Yu.O. Kulyk²

¹ *Lviv Polytechnic National University, 12, St. Bandera Street, 79013 Lviv, Ukraine*

² *Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mefodiy Street, 79005 Lviv, Ukraine*

The clathrate of 2-fold enhanced matrixes GaSe and InSe cointercalated with $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$ were investigated in present work. The observed transformation of X-ray diffraction spectrum drastically differs for the two types of output matrixes. Based on the frequency dependence of specific complex impedance the laws of current flow and polarization processes in synthesized nanohybrids were clarified. Impedance magneto- and photo-responses showed a giant photodielectric, magnetoresistive and magnetocapacitive effects for certain architectures at room temperature, which open a new view on their practical application in sensor technology. The oscillating-hysteresis character CV discovered in the work indicates a potential application of synthesized clathrates for nanostructured electric energy storage.

Keywords: Supramolecular ensembles, Clathrate, Nanohybrid, Galium Selenide, Indium Selenide, Multiferroic, Impedance spectroscopy, Photodielectric effect, Magnetocapacitive effect.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.М. Фридкин, *УФН* **176**, 203 (2006).
2. A.V. Fokin, Yu.A. Kumzerov, N.M. Okuneva, A.A. Naberezhnov, S.B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A.I. Kurbakov, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175503 (2002).
3. S.B. Vakhrushev, Yu.A. Kumzerov, A. Fokin, A.A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc, *Phys. Rev. B* **70**, 132102 (2004).
4. S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Bohlmann, *Ferroelectrics* **363**, 177 (2008).
5. C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, S.Y. Sun, D. Michel, W. Bohlmann, *Phys. Rev. B* **72**, 104105 (2005).
6. T.V. Murzina, F.Y. Sychev, I.A. Kolmychek, O.A. Aktsiperov, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161120 (2007).
7. C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Bohlmann, *J. Phys. Cond. Matter.* **20**, 215205 (2008).
8. D. Yadlovker, S. Berger, *Phys. Rev. B* **71**, 184112 (2005).
9. C. Tien, E.V. Charnaya, S.V. Baryshnikov, M.K. Lee, S.Y. Sun, D. Michel, W. Bohlmann *Phys. Solid. State* **46**, 2301(2004).
10. O.M. Golitsyna, S.N. Drozhdin, V.N. Nechaev, A.V. Viskovatykh, V.M. Kashkarov, A.E. Gridnev, V.V. Chernyshev, *Phys. Solid State* **55**, 529(2013).
11. S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaya, A.Yu. Milinskii, E.V. Stukova, Cheng Tien, W. Bohlmann, D. Michel, *Phys. Solid State* **51**, 1243 (2009).
12. A.I. Beskrovny, S.G. Vasilovskii, S.B. Vakhrushev, D.A. Kurdyukov, O.I. Zvorykina, A.A. Naberezhnov, N.M. Okuneva, M. Tovar, E. Rysiakiewicz-Pasek, P. Jagaś, *Phys. Solid State* **52**, 1092 (2010).
13. M.K. Lee, E.V. Charnaya, C. Tien, M.I. Samoilovich, L.J. Chang, V.M. Mikushev, *Phys. Solid State* **55**, 629 (2013).
14. É.Z. Kurmaev, D.A. Zatsepin, S.O. Cholakh, B. Schmidt, Y. Harada, T. Tokushima, H. Osawa, S. Shin, T. Takeuchi, *Phys. Solid State* **47**, 754 (2005).
15. S.N. Ivicheva, Yu.F. Kargin, E.A. Ovchenkov, Yu.A. Koksharov, G.Yu. Yurkov, *Phys. Solid State* **53**, 1114 (2011).
16. G.A. Bukhtiyarova, O.N. Mart'yanov, S.S. Yakushkin, M.A. Shuvaeva, O.A. Bayukov, *Phys. Solid State* **52**, 826 (2010).
17. Н.Т. Покладок, И.И. Григорчак, Я.М. Бужук, *ЖТФ* **80**, 77 (2010).
18. А.К. Звездин, А.П. Пятаков, *УФН* **17**, 465 (2004).
19. I. Grygorchak, F. Ivashchyshyn, P. Stakhira, R.R. Reghu, V. Cherpak, J.V. Grazulevicius, *J. Nanoelectr. Optoe.* **8**, 292 (2013).
20. *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application* (Ed. E. Barsoukov, J.R. Macdonald) (Wiley interscience, Canada 2005).
21. R.V. Demin, L.I. Koroleva, A.Z. Muminov, Ya.M. Mukovskii, *Phys. Solid State* **48**, 322 (2006).
22. Н.Т. Покладок, І.І. Григорчак, О.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, П.Й. Стахіра, *Sensor Electron. Microsys. Tech.* **1**, 69 (2010).
23. I. Mora-Sero, J. Bisquert, *Nano Lett.* **6**, 640 (2006).
24. J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte, *Electrochim. Acta* **51**, 627 (2005).
25. А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин. *ЖЭТФ* **134**, 587 (2008).
26. В.А. Беляев, N.A. Drokin, *Phys. Solid State* **54**, 360 (2012).
27. Н.И. Анисимова, В.А. Бордовский, В.И. Грабко, Р.А. Касгор. *Письма в ЖТФ* **39**, 1 (2013).
28. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* **426**, 55 (2003).