

ІНТЕРКАЛАТНІ НАНОГІБРИДИЗОВАНІ СТРУКТУРИ КОНФІГУРАЦІЇ НЕОРГАНІЧНИЙ НАПІВПРОВІДНИК / РОДАМІН С

Д.В. Матулка, І.І. Григорчак

Національний університет “Львівська політехніка”
(79013, Львів, вул. С.Бандери 12)

(Отримано 20 листопада 2011 р.)

Показана можливість створення за допомогою інтеркаляційних технологій складних супрамолекулярних комплексів - неорганічний напівпровідник/органічний рецептор. Об'єктами для досліджень слугували шаруваті напівпровідники галій селенід та індій селенід, які використовувалися як тіло “господаря”. Як “гостьовий” компонент використовували молекули органічного рецептора - родамін С. Наведені результати досліджень отриманих зразків методом імпедансної спектроскопії, відповідно до яких побудовані еквівалентні електричні схеми. Побудована та розрахована математична модель, що відображає процеси струмопротікання в цих зразках.

Ключові слова: інтеркаляція, напівпровідники *InSe* та *GaSe*, імпедансна спектроскопія, наноструктури

PACS: 71.20.Tx, 73.61.Ga

УДК: 539.2; 669.24

Вступ

Сьогодні принципові суперечності між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур на їхній основі та бурхливим розвитком нанотехнологій (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка), а також сучасними задачами автономної енергетики (створення надвисокоємких наногенераторів і іоністорів) зумовили підвищений інтерес до супрамолекулярних структур як об'єктів, з якими часто пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, почасти – парадоксальних. Власне один із їх різновидів вирізняє новий принцип організації речовини – клатратний.

У всіх супрамолекулярних ансамблях рецептор (“господар”) містить молекулярні центри, налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного субстрата (“гостя”) за так званим принципом “замочок-ключ”. У таких системах одним з найважливіших є принцип комплементарності – геометрична, топологічна і зарядова відповідність “тість-господар”.

I. Концептуальні положення і методика експерименту

Вагомим поступом у розвиненні цього напрямку досліджень може слугувати запропонована нами інтеркаляційна концепція формування супрамолекулярних ансамблів, що, як очікується, дасть змогу здійснити подальший поступ в нанотехнології, та супрамолекулярній фотоелектроніці [1–3].

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом “господарем”) слугували шаруваті напівпровідники

галій селенід (*GaSe*) та індій селенід (*InSe*). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали мали яскраво виражену шарувату структуру і *p*- та *n*-тип провідності, відповідно. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) становила 2,02 еВ для першого виду монокристалів та 1,22 еВ – для другого. Як добре відомо [4–5], вони характеризуються наявністю так званих “гостьових” позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі *C* областей дій слабких ван-дер-ваальсових сил.

З іншого боку, сьогодні добре відомі такі рецептори аніонів металів, як родаміни. Родамін С являє собою червоно-фіолетові кристали, температура плавлення яких 210–211 °С. Довжина хвилі збуджуючого випромінювання 550 нм, λ_{max} люмінесценції 600 нм.

Оскільки молекули родаміну С (*PC*) безпосередньо ні в *GaSe*, ні у *InSe* не впроваджуються, то для формування інтеркалатних наноструктур *GaSe<PC>* і *InSe<PC>* була застосована така тристадійна схема “кристаліноінженерії” (рис. 1). На першій стадії у вихідну матрицю впроваджується нітрит натрію методом прямого експонування в його розплаві напівпровідникового монокристала при температурі 300 °С впродовж 5–10 хв. В результаті *n*-стадійного упорядкування [6, 7] відстань між відповідними шарами істотно зростає.

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

Тому на третій стадії проводили інтеркаляцію в розширену кристалічну ґратку методом прямого експонування в ньому отриманої деінтеркальованої матриці при кімнатній температурі впродовж 48 год. Оскільки досліджуваний “гостьовий” компонент добре поглинає світло у видимому діапазоні і має великий дипольний момент, то для знаходження найоптимальніших способів синтезу наноструктур під час формування родамінових нанопрошарків у розширених областях дії ван-дер-ваальсових сил також накладалося електричне поле вздовж кристалографічної осі як з одночасним освітленням видимим світлом, так і без нього. Далі на обидві грані (перпендикулярні до кристалографічної осі *C*) отриманої наноструктури наносили контакти.

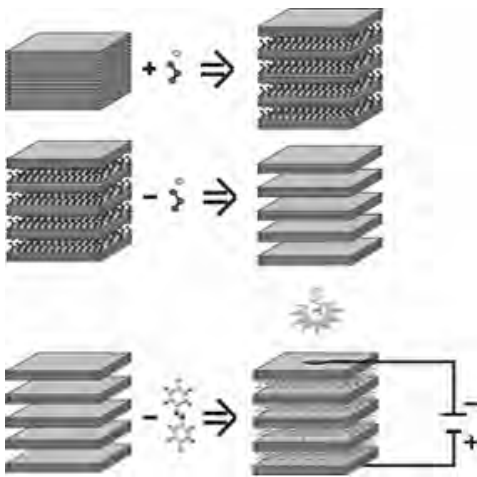


Рис. 1. Стадії формування гібридних мультишарових наноструктур *GaSe<PC>* та *InSe<PC>*

Імпедансні виміри в напрямку кристалографічної осі виконані в діапазоні частот 10^{-3} – 10^6 Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ЕСО СЕМІЕ” (Нідерланди), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу *Z* аналізувалися графоаналітичним методом з використанням програмного пакета ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%.

II. Результати та їх обговорення

Після впровадження в *GaSe* родаміну *C* за нормальних умов дійсна складова питомого імпедансу ($\rho(\omega)$) зростає практично вдвічі (рис. 2). Водночас видно, що $\rho(\omega)$ поводить з звичку: низькочастотні вітки за рахунок вкладу перескокової провідності переходять у низспадаючі при високих частотах. Відповідні діаграми Найквіста, побудовані у комплексній площині залежності уявної складової імпедансу ($-Z''$) від його реальної частини (Z'), наведені на рис. 3.

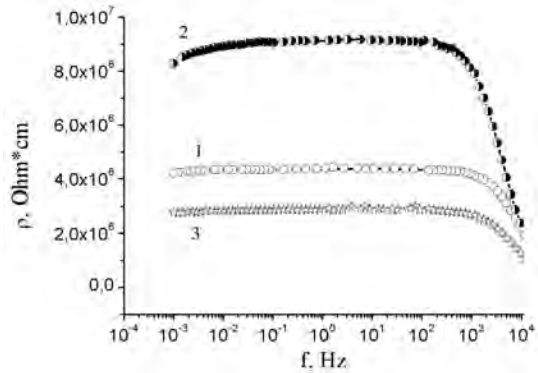


Рис. 2. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, для наноструктури *GaSe<PC>*, синтезованої за нормальних умов і виміряні в темряві (2) та у разі освітлення (3); (1) – вихідна розширена матриця

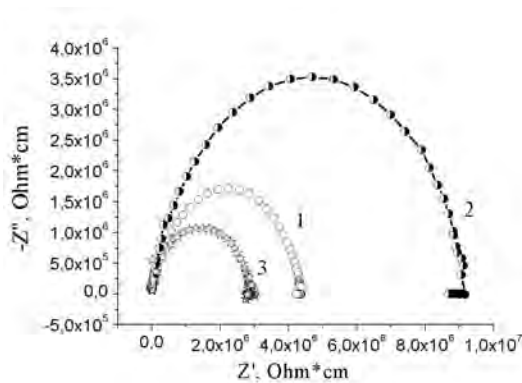


Рис. 3. Діаграми Найквіста для наноструктури *GaSe<PC>*, синтезованої за нормальних умов і виміряні в темряві (2) та у разі освітлення (3); (1) – вихідна розширена матриця

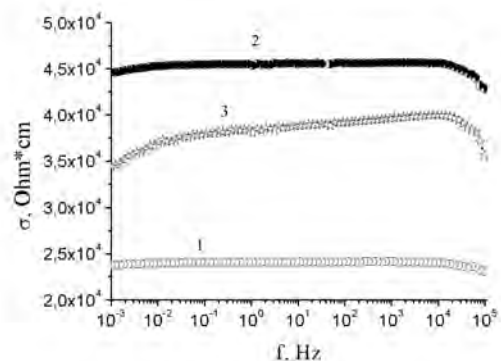


Рис. 4. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого для наноструктури *InSe<PC>*, синтезованої у електричному полі і виміряні в темряві (2) та у разі освітлення (3); (1) – вихідна розширена матриця

Частотні залежності тангенса кута втрат і діелектричної прооникності практично є незмінні для вищенаведених трьох випадків. Впровадження родаміну *C* за нормальних умов (без накладання електричного поля і освітлення) призводить до зростання фоточутливості розширеного *GaSe* майже вдвічі.

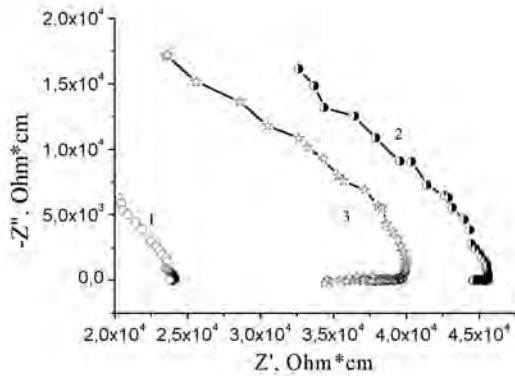


Рис. 5. Діаграми Найквіста для наноструктури *InSe<PC>*, синтезованої у електричному полі і виміряні в темряві (2) та у разі освітлення (3); (1) – вихідна розширена матриця

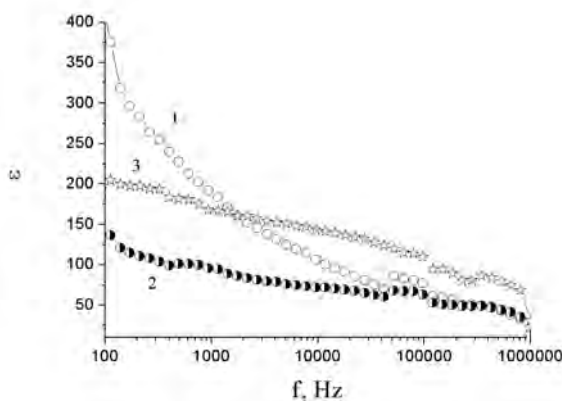


Рис. 6. Частотні залежності діелектричної прооникності для наноструктури *InSe<PC>*, синтезованої у електричному полі і виміряні в темряві (2) та у разі освітлення (3); (1) – вихідна розширена матриця

Синтез інтеркалатів *GaSe<PC>* у зовнішньому електричному полі нівелює зміну питомого імпедансу. Рівно ж, практично співпадають для досліджених трьох випадків діаграми Найквіста, частотні залежності тангенса кута втрат і діелектричної прооникності. Ситуація змінюється під час синтезу інтеркалатів *GaSe<PC>* у зовнішньому електричному полі з одночасним освітленням: вони стають більш фоточутливими (стосовно опору), ніж ті, що отримані лише в електричному полі, але менш фоточутливими, ніж за нормальних умов. Поляризаційні характеристики і в цьому випадку слабо відмінні.

На відміну від галій селеніду, впровадження в електричному полі родаміну *C* у еквідистантно розширену матрицю *InSe* спричиняє зміну реальної складової питомого імпедансу, як це показано на рис. 4. Слід відзначити неординарний факт - $\rho_{\perp}(\omega)$ для нагібридизованої структури *InSe<PC>*, отриманого в електричному полі у разі освітлення зростає зі збільшенням частоти, демонструючи від'ємний зміннострумовий фоторезистивний ефект. Відповідні діаграми Найквіста наведені на рис. 5. Найцікавішим їх елементом є поява високочастотних горизонтальних віток (криві 2 і 3 на рис. 6), природа яких найімовірніше пов'язана з квантовою ємністю (C_Q), зумовленою, як дискретизацією енергетичного спектра нанопрошарків *InSe* [8], так і кінченістю часів тунелювання [9]. Тангенс кута втрат хоч і не є дуже малим, проте цікавий інший факт – на противагу зменшенню опору інтеркалату у разі освітлення, тангенс кута втрат зменшується. Діелектрична прооникність для інтеркалату є меншою і зростає у разі освітлення (рис. 6).

Висновки

1. Вперше синтезовані неорганічно/органічні наногібридизовані структури конфігурації напівпровідник/родамін *C*; їх властивості істотно змінюються під час накладання в процесі синтезу електричного поля та освітлення.
2. Для структури *InSe<PC>*, синтезованої у електричному полі, візуалізується квантова ємність, як зумовлена дискретизацією енергетичного спектра нанопрошарків *InSe*, так і кінченістю часів тунелювання.

Література

- [1] Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / Лен Ж.М. // Пер. с англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. –1998. – С. 279.
- [2] Стил Дж.В. Супрамолекулярная химия / Стил Дж. В., Этвуд Дж.Л. // Пер. с англ.: в 2 т. М: ИКЦ Академкнига. – 2007. – С. 896.
- [3] Elhabiri M. Supramolecular edifices and switches based on metals / Elhabiri M., Albrecht-Gary A-M. // Coordination Chemistry Reviews. – 2008. – Vol. 252. – P. 1079–1092.
- [4] Chevy A. Large InSe monocrystals grown a non i stoichiometric melt / Chevy A., Kuhn A., Martin M.S. // J. Cryst. Growth. – 1977. – Vol. 38., №1. – P. 118–122.

- [5] Lies R.M.A. III - VI Compounds. Preparation and cryst. growth material with layered structure / Lies R.M.A. // Dordrecht-Boston. – 1977. – P. 225–254.
- [6] Safran S.A. Stage ordering in intercalation compounds / Safran S.A. // Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. – 1987. – Vol. 40. – P. 246–312
- [7] Grigorchak I.I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics / Grigorchak I.I., Netyaga V.V., Kovalyuk Z.D. // J. Phys.: Condens. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. 191–195.
- [8] Stakhira P.Y. Properties of Heterojunction Based on Pentacene and Perylene Derivatives / Stakhira P.Y., Cherpak V.V., Volynyuk D.Yu. // Semiconductors. – 2009. – 43. – P. 192.
- [9] Gavril G.N. Energy band dispersion in well ordered N,N'-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide films / Gavril G.N., Mendez H., Kampen T.U., Zahn D.R. // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – P. 4657–4659.

ИНТЕРКАЛАТНЫЕ НАНОГИБРИДИЗИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ КОНФИГУРАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ ПОЛУПРОВОДНИК / РОДАМИН С

Д.В. Матулка, И.И. Грыгорчак

*Национальный университет "Львовська политехніка",
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина*

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

Ключевые слова: интеркаляция, полупроводники InSe и GaSe, импедансная спектроскопия, органический рецептор, наноструктуры.

PACS: 71.20.Tx, 73.61.Ga

УДК: 539.2; 669.24

INTERCALATED NANOHYBRID STRUCTURES OF THE CONFIGURATION INORGANIC SEMICONDUCTOR / RHODAMINE B

D.V. Matulka, I.I. Grygorchak

*Nacional'nyj univetsytet "L'viv's'ka Politehnika"
(79013, L'viv, S.Bandery str., 12)*

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

Key words: intercalation, semiconductors InSe and GaSe, impedance spectroscopy, nanostructure

PACS: 71.20.Tx, 73.61.Ga

УДК: 539.2; 669.24