

## АНИЗОТРОПИЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ГИГАНТСЬКИЙ МАГНІТОЄМНІСНИЙ ЕФЕКТ В БІО/НЕОРГАНІЧНОМУ МУЛЬТИПОШАРОВОМУ НАНОКОМПОЗИТІ GaSe<ГІСТИДИН>

Ф. О. Іващишин, Р. Я. Швець, І. І. Григорчак, Н. Т. Покладок, Б. О. Середюк<sup>1</sup>

Національний університет «Львівська політехніка»,

м. Львів, Україна,

<sup>1</sup>Академія сухопутних військ імені гетьмана П. Сагайдачного,

м. Львів, Україна

Надійшла до редакції 19. 09. 2014

Представлено результати дослідження характеристик селеніду галія з впровадженою між його шари амінокислотою гістидин (*htd*). Встановлено характер змін частотної поведінки питомого комплексного імпедансу, діелектричної проникності та тангенса кута втрат вздовж та перпендикулярно до нанопрошарків наногібридизованих структур GaSe<*htd*>. Отримані неординарні ефекти: сходячковий характер ВАХ перпендикулярно до шарів наногібридизованої структури та випрямляючий — при освітленні вздовж шарів; значне зростання діелектричної проникності в темряві та при освітленні і гіперколосальне в магнітному полі при значенні тангенса кута електричних втрат меншого одиниці.

**Ключові слова:** інтеркаляція, шаруваті напівпровідники, галій селен, гістидин, дублетноматрична структура.

## АНИЗОТРОПИЯ СВОЙСТВ И ГИГАНТСКИЙ МАГНМОЕМКОСТНЫЙ ЭФФЕКТ В БИО/НЕОРГАНИЧЕСКОМ МУЛЬТИСЛОЕВОМ НАНОКОМПОЗИТЕ GaSe <ГИСТИДИН>

Ф. О. Иващишин, Р. Я. Швець, И. И. Григорчак, Н. Т. Покладок, Б. О. Середюк

В работе представлены результаты исследований свойств селенида галлия с внедренной в межслоистое пространство аминокислотой гистидин (*htd*). Установлен характер изменения частотного поведения удельного комплексного импеданса, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь вдоль и перпендикулярно слоям наногібридизированной структуры GaSe<*htd*>. Установлен факт проявления неординарных эффектов: ступенчатый характер ВАХ измеренный перпендикулярно к слоям наногібридизированной структуры и выпрямляющей характер — вдоль слоев при освещении; значительное увеличение диэлектрической проницаемости в темноте и при освещении и колоссальное в магнитном поле, при значении тангенса угла электрических потерь менее единицы.

**Ключевые слова:** интеркаляция, слоистые полупроводники, галлий селен, гистидин, дублетноматричная структура.

## PROPERTIES ANISOTROPY AND GIANT MAGNETO-CAPACITIVE EFFECT IN BIO/INORGANIC MULTILAYER NANOCOMPOSITE GaSe <HISTIDINE>

F. Ivashchyshyn, R. Shvets, I. Grygorchak, N. Pokladok, B. Serediuk

Results of the study of gallium selenide properties with amino acid histidine (*htd*) inserted in the interlayer space are represented. The type of the change of specific complex impedance, permittivity and dissipation factor along and across the layers of nanocomposite GaSe<*htd*> is found. Appearance of nonordinary effects: graduated type of current-voltage characteristic (CVC) measured across the illuminated nanohybrid structure and straightening type along the illuminated layers; significant increase of permittivity in dark and illumination and tremendous increase in magnetic field at dissipation factor less than one is determined.

**Keywords:** intercalation, layered semiconductors, gallium selenium, histidine, double-matrix structure.

## ВСТУП

Об'єктом дослідження служив сформований біоорганічно/напівпровідниковий наногібрид. В якості напівпровідникової матриці використовували шаруватий напівпровідник селенід галію (GaSe) вирощений методом Бріджмена-Стокбаргера [1, 2]. Як біологічно активний гостьовий компонент застосовувалася амінокислота гістидин  $C_6H_9N_3O_2$  (*htd*). Вона являється однією з двадцяти стандартних амінокислот, які зустрічаються в складі білків усіх живих організмів. В ізоелектричній точці (величина рН, при якій сумарний заряд молекули амінокислоти є рівний нулю) амінокислоти є цвіттер-іонами, тобто володіють властивостями як аніона, так і катіона. В результаті цього така молекула має колосальний дипольний момент.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Формування інтеркалатної наноструктури GaSe<*htd*> проводилося за трьохстадійною схемою кристалізації [3].

Дослідження виконувалися методом імпедансної спектроскопії в частотному діапазоні  $10^{-3}$ — $10^6$  Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ЕСО СЕМІЕ» (Нідерланди). Вимірювання проводилися в темряві, при освітленні інтегральним світлом з використанням теплового фільтру та в постійному магнітному полі напруженістю 2,75 кОе. Як освітлення, так і постійне магнітне поле прикладалися в напрямку перпендикулярно до площини шарів монокристалу.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Впровадження гістидину між шари селеніду галію призводить до 20-кратного росту реальної складової комплексного імпедансу ( $ReZ(\omega)$ ) в низькочастотній області спектру ( $10^{-3}$ —1 Гц). Освітлення наноструктури GaSe<*htd*> викликає зменшення  $ReZ(\omega)$  майже в  $5 \cdot 10^3$  разів в зазначеному частотному інтервалі. Останнє явище повністю очікуване, адже напівпровідникова матриця є фоточутливою у видимій області спектру.

Проте в порівнянні із розширеною матрицею впровадження *htd* призводить до майже 20-кратного росту фоточутливості. Цікавим є те, що освітлення призводить до частотних осциляцій дійсної складової комплексного імпедансу як для вихідної розширеної матриці, так і для матриці із впровадженням гістидином. Слід відзначити, що в першому випадку ВАХ має сходинковий характер, який дещо нівелюється після впровадження гістидину (рис. 1).

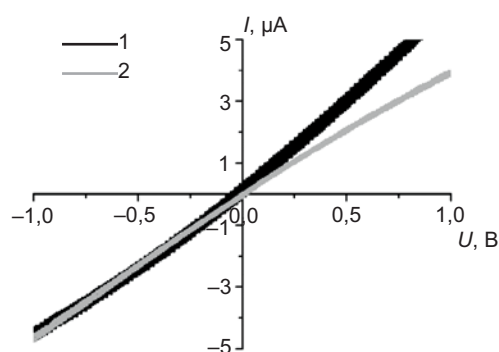


Рис. 1. ВАХ виміряна при освітленні вихідної розширеної матриці GaSe — (1) та наноструктури GaSe<*htd*> — (2) перпендикулярно до нанопрошарків

Спостережувані осциляції  $ReZ(\omega)$  викликають появу індуктивного відгуку системи. Водночас індуктивний відгук фіксується і в темряві, але лише для наногібриду GaSe<*htd*>. Явище «від'ємної ємності» достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з'ясований і, мабуть, він немає єдиної природи [4, 5]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть тоді коли заряд вводять в шари малих, або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [6]. В нашому разі можна зробити припущення, що кореляція ступінчатого характеру ВАХ з індуктивним відгуком може бути викликана дискретизацією енергетичного спектру вздовж кристалографічної осі *C*. Тоді, статистика Фермі-Дірака дає нам сходинковий характер густини станів [7]. Водночас при поглинанні світла відбуваються міжзонні переходи, при цьому квантові ями на гетеро-межах GaSe || *htd* будуть відігравати роль

фотоіндукованих центрів прилипання (як це має місце в гетероструктурах Ge || Si [8]). Останні спроможні утримувати носії струму впродовж півперіода вимірювального синусоїдального сигналу. Комп'ютерне моделювання дало можливість знайти величину індуктивності, значення якої склало  $10^6$ — $10^7$  Гн.

Дослідження струмопроходження вздовж шарів наногібридизованої структури GaSe<math>\langle htd \rangle</math> показало, що в частотному діапазоні ( $10^{-3}$ —1 Гц) анізотропія електропровідності  $\frac{\sigma_{\parallel c}}{\sigma_{\perp c}} \approx 10^2$ , а зменшення реальної складової комплексного імпедансу при освітленні досягає десятикратного значення. На відміну від попередньої геометрії вимірів, в даному разі при частотах менших від  $10^{-2}$  Гц візуалізується магнітоопір:  $\text{Re}Z(\omega)$  в магнітному полі зростає більш, як вдвічі. Очевидно це є свідченням різної енергетичної структури впоперек і вздовж наночарів структури. В останньому випадку напевно маємо справу із зеєманівською локалізацією носіїв струму. Та найцікавішим є ефект відгуку структури на освітлення. Осциляційний характер поведінки низькочастотної ділянки реальної частини комплексного імпедансу при освітленні зберігається як і у випадку описаному вище. Однак ВАХ набуває випрямляючого характеру (рис. 2).

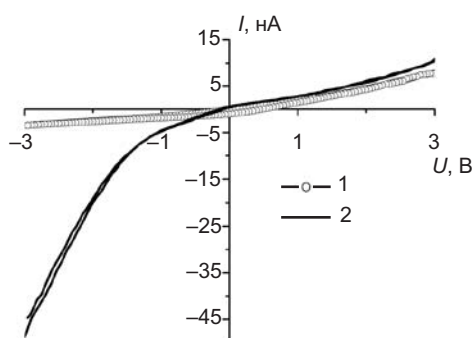


Рис. 2. ВАХ наноструктури GaSe<math>\langle htd \rangle</math> виміряна в темряві — (1) та при освітленні — (2) вздовж наночарів

Найбільш імовірно це може бути викликано формуванням фотоелектретного ефекту за рахунок фотоіндукованих багатозарядних центрів [9]. Поведінка годографів імпедансу має такий же характер, що і при вимірюванні

перпендикулярно до прошарків, за виключенням впливу магнітного поля. В цьому разі середньочастотна вітка діаграми Найквіста «заходить» у індуктивний квадрант площини комплексного імпедансу. Це в певній мірі корелює з вище згадуваною зеєманівською локалізацією носіїв струму.

Вище наведені особливості механізмів струмопроходження в синтезованих біонеорганічних наногібридах повинні певним чином проявитися і в поляризаційних властивостях за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при перескоках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі [10, 11]. І, дійсно, після впровадження гістидину в GaSe відповідні частотні інтервали, в яких діелектрична проникливість ( $\epsilon(\omega)$ ) набуває аномального характеру — зростає з підвищенням частоти, а відповідні частотні інтервали змінюють своє розташування на частотній осі (рис. 3). Більше того спостерігаємо суттєве зменшення темного значення тангенса кута електричних втрат перпендикулярно до наночарів у низькочастотній області і ріст діелектричної проникності (рис. 3).

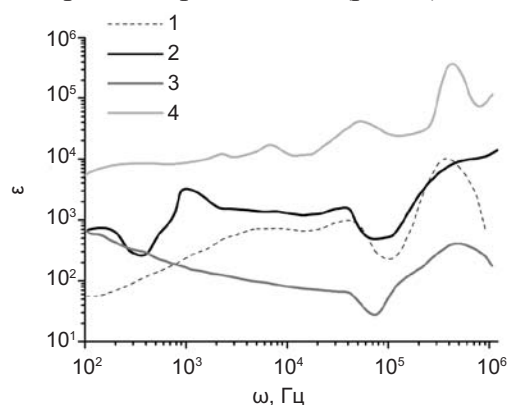


Рис. 3. Частотні залежності діелектричної проникності перпендикулярно до шарів для вихідної розширеної матриці GaSe виміряні в темряві — (1) та для наноструктури GaSe<math>\langle htd \rangle</math> виміряні в темряві — (2), при освітленні — (3), в магнітному полі — (4)

З практичної точки зору є дуже важливим той факт, що в частотному інтервалі  $10^2$ — $10^6$  високе значення діелектричної проникності поєднується з низьким (меншим від 1) значенням тангенса кута електричних втрат. Це означає, що такі наноструктури є перспективними для створення конденсаторів

з високою добротністю для радіочастотного діапазону.

Вплив магнітного поля на поляризаційні властивості перпендикулярно до нанопрошарків структури GaSe<math>\langle htd \rangle</math> — колосальний: — це і зменшення тангенса кута електричних втрат і сильний ріст діелектричної проникності (рис. 3). Останнє дає змогу говорити про можливість формування радіочастотних конденсаторів добротністю яких можна керувати магнітним полем.

Частотна дисперсія кута електричних втрат вздовж шарів GaSe<math>\langle htd \rangle</math> загалом має ту особливість, що інтервал частот в якому даний параметр менший від одиниці суттєво розширюється в низькочастотну область. При цьому діелектрична проникність збільшується на два порядки (рис. 4), так що її анізотропія  $\frac{\epsilon_{\parallel C}}{\epsilon_{\perp C}} \approx 10^2$ . Як і перпендикулярно до нанопрошарків, в магнітному полі сильно зростає діелектрична проникність вздовж них, досягаючи гіперколосальних величин  $10^6$ — $10^7$  при частотах з інтервалу  $10^3 < \omega < 10^6$  Гц.

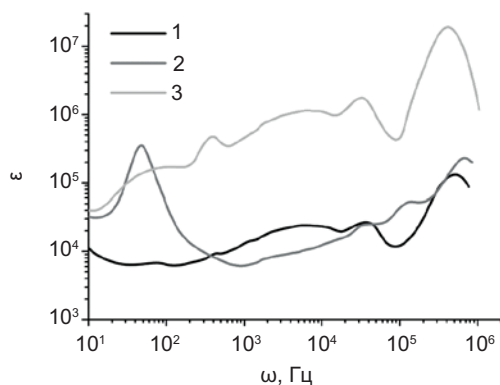


Рис. 4. Частотні залежності діелектричної проникності вздовж шарів GaSe<math>\langle htd \rangle</math>, виміряні в темряві — (1), при освітленні — (2) та в магнітному полі — (3)

Очевидно, що для остаточної відповіді про природу спостережуваних явищ необхідні подальші поглиблені як експериментальні, так і теоретичні дослідження. І вони будуть того варті, оскільки з практичної точки зору поєднання надвисокого значення  $\epsilon$  з низьким значенням  $\text{tg}\delta$  є важливим для формування надвисокоємких радіочастотних конденсаторів, причому з високою чутливістю до видимого світла та магнітного поля. Більше

того, особливо слід відзначити важливий факт, який полягає в тому, що при освітленні GaSe<math>\langle htd \rangle</math>  $\text{tg}\delta$  приймає значення менші від одиниці і в інфранизькочастотному діапазоні  $10^{-3} \leq \omega < 10^{-2}$  Гц, в якому діелектрична проникність змінюється від  $10^8$  до  $10^9$ . Таке поєднання гіперколосального значення діелектричної проникності з низьким значенням тангенса електричних втрат власне за інфранизьких частот засвідчує можливість нового підходу для створення квантових акумуляторів (в даному разі при ініціюванні освітлення) — новітньої альтернативи хімічним акумуляторам електричної енергії.

### ВИСНОВКИ

Впровадження у розширені ван-дер-ваальсові області селеніду галію гістидину викликає 20-кратний ріст fotocутливості у низькочастотній області ( $10^{-3}$ —1 Гц).

Кореляція ступінчатого характеру ВАХ з індуктивним відгуком може бути викликана дискретизацією енергетичного спектру вздовж кристалографічної осі C і формуванням фотоіндукованих центрів прилипання на гетеромежах GaSe  $\parallel htd$ , які спроможні утримувати носії струму впродовж півперіода вимірювального синусоїдального сигналу.

Дослідження струмопроходження вздовж шарів наногібридизованої структури GaSe  $\parallel htd$  показало, що в частотному діапазоні ( $10^{-3}$ —1 Гц) анізотропія електропровідності

$\frac{\sigma_{\parallel C}}{\sigma_{\perp C}} \approx 10^2$ , а зменшення реальної складової

комплексного імпедансу при освітленні досягає десятикратного значення. Водночас, в даному разі при частотах менших від  $10^{-2}$  Гц візуалізується магнітоопір:  $\text{Re}Z(\omega)$  в магнітному полі зростає більш, як вдвічі.

Зберігаючи деформуючий спектр низькочастотної ділянки реальної частини комплексного імпедансу наногібриду вздовж його шарів дію освітлення, одночасно спостерігається перехід ВАХ до випрямляючого характеру, що найбільш імовірно пов'язати з формуванням, або ж візуалізацією фотоелектретного ефекту за рахунок фотоіндукованих багатозарядних центрів. Вплив магнітного поля на поляризаційні властивості перпендикулярно

до нанопрошарків структури GaSe<math>htd</math> — колосальний: — це і зменшення тангенса кута електричних втрат і сильний ріст діелектричної проникності, що відкриває перспективу формування радіочастотних конденсаторів, добротністю яких можна керувати магнітним полем.

Анізотропія діелектричної проникності GaSe<math>htd</math>  $\frac{\epsilon_{\parallel C}}{\epsilon_{\perp C}} \approx 10^2$ . При цьому поєднання гіперколосального значення діелектричної проникності з низьким значенням тангенса електричних втрат перпендикулярно до осі  $C$  за інфранизьких частот засвідчує можливість нового підходу для створення квантових акумуляторів (в даному разі при ініціюванні освітлення) — новітньої альтернативи хімічним акумуляторам електричної енергії.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Chevy A., Kuhn A., Martin M. S. Large InSe monocrystals grown a non-stoichiometric melt // *J. Cryst. Growth*. — 1977. — Vol. 38, No. 1. — P. 118—122.
2. Lies R. M. A. Preparation and cryst. growth material with layered structure. III—VI Compounds // Dordrecht-Boston. — 1977. — P. 225—254.
3. Grygorchak I., Ivashchyshyn F., Stakhira P., Reghu R. R., Cherpak V., and Grazulevicius J. V. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. — 2013. — Vol. 8, No. 3. — P. 292—296.
4. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry // *Electrochimica Acta*. — 2005. — Vol. 51. — P. 627—640.
5. Пенін Н. А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах // *Физика и техника полупроводников*. — 1996. — Т. 30, № 4. — С. 630—635.
6. Mora-Sero I., Bisquert J. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // *Nano Letters*. — 2006. — Vol. 6, No. 4. — P. 640—650.
7. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. — Москва: Техносфера, 2004. — 328 с.

8. Якименко А. И., Двуреченский А. В., Никифоров А. И., Пчеляков О. П. Отрицательная межзонная фотопроводимость в гетеро структурах GaSe/Si с квантовыми точками 2-го типа // *Письма в ЖЭТФ*. — 2000. — Т. 72, № 4. — С. 267—272.
9. Курбанов М. А., Сулейманов Г. З., Сафаров Н. А., Гочуева А. Ф., Оруджев И. Н., Мамедова З. М. Эффект фотогашения электропроводности в композитах полимерферроцен // *Физика и техника полупроводников*. — 2011. — Т. 45, № 4. — С. 516—517.
10. Okutana Mustafa, Basarana Engin, Bakanb Halil I. AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> // *Physica B*. — 2005. — Vol. 364. — P. 300—305.
11. Жуковский П. В., Партыка Я., Венгерэк П., Шостак Ю., Сидоренко Ю., Родзик А. Диэлектрические свойства соединений Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se // *Физика и техника полупроводников*. — 2000. — Т. 34, № 10. — С. 1174—1177.

## LITERATURA

1. Chevy A., Kuhn A., Martin M. S. Large InSe monocrystals grown a non-stoichiometric melt // *J. Cryst. Growth*. — 1977. — Vol. 38, No. 1. — P. 118—122.
2. Lies R. M. A. Preparation and cryst. growth material with layered structure. III—VI Compounds // Dordrecht-Boston. — 1977. — P. 225—254.
3. Grygorchak I., Ivashchyshyn F., Stakhira P., Reghu R. R., Cherpak V., and Grazulevicius J. V. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. — 2013. — Vol. 8, No. 3. — P. 292—296.
4. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry // *Electrochimica Acta*. — 2005. — Vol. 51. — P. 627—640.
5. Penin N. A. Otricatel'naya emkost' v poluprovodnikovyh strukturah // *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. — 1996. — Vol. 30, No. 4. — P. 630—635.
6. Mora-Sero I., Bisquert J. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // *Nano Letters*. — 2006. — Vol. 6, No. 4. — P. 640—650.
7. Pul Ch., Ou'ens F. Nanotehnologii. — Moskva: Tehnosfera, 2004. — 328 p.

8. Yakimenko A. I., Dvurechenskij A. V., Nikiforov A. I., Pchelyakov O. P. Otricatel'naya mezhzonnaya fotoprovodimost' v getero strukturah GaSe/Si s kvantovimi tochkami 2-go tipa // Pis'ma v Zh'ETF. — 2000. — Vol. 72, No. 4. — P. 267—272.
9. Kurbanov M. A., Sulejmanov G. Z., Safarov N. A., Gochueva A. F., Orudzhev I. N., Mamedova Z. M. Effekt fotogasheniya elektroprovodimosti v kompozitah polimer-ferrocen // Fizika i tehnika poluprovodnikov. — 2011. — Vol. 45, No. 4. — P. 516—517.
10. Okutana Mustafa, Basarana Engin, Bakanb Halil I. AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> // Physica B. — 2005. — Vol. 364. — P. 300—305.
11. Zhukovskij P. V., Partyka Ya., Vengerek P., Shostak Yu., Sidorenko Yu., Rodzik A. Dielektricheskie svoystva soedinenij Cd<sub>1-x</sub>FexSe // Fizika i tehnika poluprovodnikov. — 2000. — Vol. 34, No. 10. — P. 1174—1177.