

І.І. ГРИГОРЧАК,¹ О.І. ГРИГОРЧАК,² Ф.О. ІВАЩИШИН¹

¹ Національний університет “Львівська політехніка”

(Вул. С. Бандери, 12, Львів 79013; e-mail: ivan_gryg@ukr.net)

² Львівський національний університет імені Івана Франка

(Вул. Драгоманова, 12, Львів 79005; e-mail: HrOrest@gmail.com)

**МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КЛАТРАТО/КАВІТАТНИХ КОМПЛЕКСІВ
InSe⟨β-CD⟨FeSO₄⟩⟩ ІЄРАРХІЧНОЇ АРХІТЕКТУРИ
ПРИ ЇХ СИНТЕЗІ В СХРЕЩЕНИХ ЕЛЕКТРИЧНОМУ
І СВІТЛОВОЇ ХВИЛІ ПОЛЯХ**

УДК 536:669

У роботі запропоновано новий технологічний підхід до синтезу мультишарових наноструктур, який дає можливість забезпечити їм унікальні властивості і неординарні перспективи практичного застосування. Зокрема показано, що синтез наноструктури з ієрархічною архітектурою InSe⟨β-CD⟨FeSO₄⟩⟩ в схрещених електричному і світлової хвилі полях спричиняє появу аномально високого додатного магніторезистивного ефекту з гігантськими осциляціями магнетопору у низькочастотному інтервалі 10⁻³–10 Гц. Обґрунтовано ефективність застосування синтезованого наногібриду як активних елементів безгіраторних наноліній затримки, керованих магнітним полем, та надчутливих сенсорів магнітного поля за кімнатних температур.

Ключові слова: InSe, інтеркаляція, клатрат, кавітанд, кавітат, ієрархічні структури, імпедансна спектроскопія, магніторезистивний ефект.

1. Вступ

Уже більше десятиліття підвищена увага прикута до формування наногібридизованих неорганічно/органічних композитів як способу отримання структур з широким спектром нових і невідомих досі властивостей [1, 2]. Проте успіхи, досягнуті на шляху їх практичного застосування, ще не можна вважати вражаючими, адже поки що накопичений лише незначний досвід і зроблені тільки перші кроки [3–5]. Видається, що подальшого прогресу в комплексному дослідженні таких наногібридів, спрямованому на розширення сфер їх практичного застосування, можна досягнути застосуванням в ролі гостьового контенту супрамолекулярних об'єктів, з якими часто пов'я-

зують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, часто парадоксальних [6]. У них рецептор (“господар”) містить молекулярні центри, налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного субстрату (“гостя”) за так званим принципом “замок–ключ”. Власне, один з їх різновидностей вирізнув новий принцип організації речовини – клатратний. Очевидно, що такий підхід відкриває можливість формування супрамолекулярних ансамблів ієрархічної архітектури субгосподар⟨господар⟨гість⟩⟩. Очікується, що останні зможуть зробити вагомий внесок у розвиток наноінженерії.

Нами в роботах [7, 8] в ролі гостьових кавітандів були використані відповідно 18-краун-ефір-6 (C₁₂H₂₄O₆) та тіосечовина (тіокарбамід–CS(NH₂)₂). В результаті було доведено, що синтезовані клатрато/кавітандні ансамблі першого ти-

© І.І. ГРИГОРЧАК, О.І. ГРИГОРЧАК,
Ф.О. ІВАЩИШИН, 2017

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 7

621

пу перспективні для розвитку супрамолекулярної фотоелектроніки, а другого – для підвищення ефективності Li^+ – інтеркаляційного струмоутворення. Недавно нами [9] синтезовано супрамолекулярний ансамбль принципово нової архітектури: субгосподар(господар(гість)), в якому гостьовим контентом в неорганічній SiO_2 -субматриці МСМ-41 служив органічно/неорганічний кавітат β -циклодекстину (β -CD) та сульфату заліза, формуючи таким чином, гостьову ієрархію. Саме в ньому вперше за кімнатних температур і слабких магнітних полях виявлено колосальний магнітоємнісний ефект та гігантський (майже десятикратний) зміннострумовий (в частотному діапазоні 10^3 – 10^6 Гц) від'ємний магніторезистивний ефект.

На жаль, сьогодні поза увагою залишилася ще одна можливість підвищення варіабельності потрібних властивостей отримуваних неорганічно/органічних наногібридів. Це – їхній синтез у зовнішніх фізичних полях, наприклад, магнітному, електричному, світловій хвилі. Оскільки інформація щодо такого напрямку досліджень взагалі відсутня, то метою даної роботи якраз і є певною мірою заповнити зазначену прогалину.

2. Матеріали та методи досліджень

Беручи до уваги сьогоднішній всезростаючий інтерес до нанофотоелектроніки і квантової когерентної спітроніки, поставлена мета досягалася шляхом вибору в ролі матриці-субгосподаря фоточутливого напівпровідникового квазідвоимірною селеніду індію (InSe). На його основі синтезували клатрати з ієрархічною архітектурою $\text{InSe}(\beta\text{-CD}(\text{FeSO}_4))$, сформованою кавітатизацією гостьових контентів за типом “господар–гість”. Вирощені методом Бріджмена–Стокбаргера монокристали InSe володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і n -типом провідності. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) дорівнювала 1,2 еВ. Як добре відомо [10], вони характеризуються наявністю так званих “гостьових” позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристаліграфічної осі C областей дії слабких ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені внутрішньокристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [11]. Відсутність обірваних зв'язків на поверхнях забезпечує дуже малу швидкість поверхневої реком-

бінації. Крім того, монокристалам властива висока фоточутливість у видимій області спектра. Як проміжний господар був використаний органічний кавітанд-циклодекстрин β -форми (β -CD). Його унікальна структурна особливість, а саме поділ гідрофільних і гідрофобних груп, зумовлює незвичайні фізико-хімічні властивості. Найважливіша серед них – це здатність зворотно і селективно зв'язувати органічні, неорганічні, біологічні молекули, формуючи комплекси включення за типом “замок–ключ”. Висока електронна густина усередині порожнини β -CD може активувати електрони молекул “гостей”, що призводить до зміни спектральних властивостей як включених молекул, так і самого β -CD [12]. Субстратом служив сульфат заліза (II), як відомий прекурсор для синтезу наномагнетиту, катіонна складова якого має великий спіновий магнітний момент.

Оскільки ні β -циклодекстрин, ні сульфат заліза безпосередньо в InSe не впроваджується, то для формування супрамолекулярних ансамблів була застосована детально описана нами в роботі [13] тристадійна інтеркаляційно-деінтеркаляційна технологія, в результаті якої досягалося 4-кратне розширення вихідної матриці. З метою дослідження впливу електричного поля і освітлення, накладених у процесі формування наногібридів, на струмопроходження та поляризаційні властивості частина структур формувалася у постійному електричному полі напруженістю 110 В/см, напрямленому перпендикулярно до нанопрошарків з одночасним інтегральним освітленням через тепловий фільтр. На кожному етапі проводилися прецизійний гравіметричний і хімічний аналізи. Імпедансні виміри проводилися в напрямку кристаліграфічної осі C в діапазоні частот 10^{-3} – 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 [14, 15]. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакета ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4 відсотки. Адекватність побудованих імпедансних моделей пакета експериментальних даних була підтверджена повністю випадковим характером частотних залежностей залишкових різниць пер-

шого порядку [14, 15]. Синтезовані зразки досліджувалися і при освітленні видимим світлом, і у постійному магнітному полі, перпендикулярному до нанопрошарків, напруженістю 2,75 кОе.

3. Результати та їх обговорення

Синтез $\text{InSe}(\beta\text{-CD}(\text{FeSO}_4))$ в електричному полі з одночасним освітленням забезпечує принципово інший характер зміни дійсної складової комплексного імпедансу ($\text{Re}Z(\omega)$), зумовленого делокалізованими носіями вихідної матриці, ніж у випадку синтезу за нормальних умов, а саме: відповідно незначний її спад на протигагу майже п'ятикратному росту, якщо порівнювати з вихідною розширеною матрицею. Наявність пасткових центрів в околі рівня Фермі зумовлює помітний внесок у зміннострумову провідність перескоків по них. В результаті, у всій досліджуваній ω -області спостерігається трансформація точки, як імпедансного образу зосередженого резистивного елемента, у площині комплексного імпедансу до певної кривої – його (тобто, імпедансного образу) годографа.

Для $\text{InSe}(\beta\text{-CD}(\text{FeSO}_4))$, синтезованого за нормальних умов, діаграма Найквіста являє собою суперпозицію двох дуг (рис. 1), високочастотніша з яких відображає струмопроходження в неінтеркальованих нанопрошарках, а низькочастотніша – через прошарки з гостьовим контентом. Водночас для кожної з них центр лежить нижче осі дійсної складової питомого імпедансу, що вказує на існування певного розподілу часів релаксації. Її фізична природа полягає в тому, що означені наообмежені прошарки синтезованого клатрату характеризуються комплексними провідностями, зумовленими, в першому випадку – наявністю локалізованих станів в околі рівня Фермі, а в другому – фрактальною будовою гостьового контенту. За таких умов, враховуючи, що $\text{Re}Z(\omega) \rightarrow R_0$ при $\omega \rightarrow 0$, структура імпедансної моделі буде мати вигляд, наведений заступною електричною схемою на вставці до рис. 1. У ній ВСРЕ – елемент сталої фази об'єкта скінченної товщини, імпедансний образ якого у площині комплексного імпедансу дається виразом:

$$Z_{\text{BCPE}}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n} \tanh[R_0 A(j\omega)^n],$$

де A – фактор пропорційності, R_0 – скінченне значення опору на “нульовій” частоті, n – показник

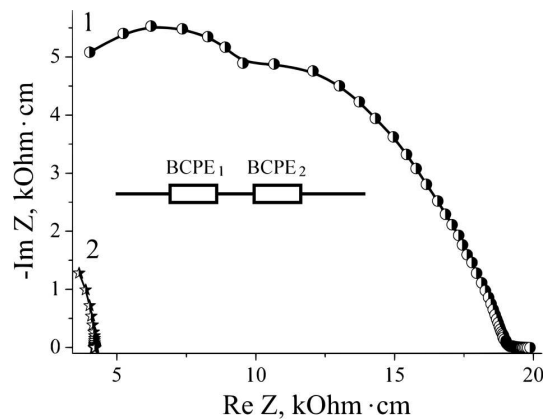


Рис. 1. Діаграми Найквіста для напрямку, перпендикулярного до нанопрошарків вихідного клатрату $\text{InSe}(\beta\text{-CD}(\text{FeSO}_4))$, синтезованого за нормальних умов (1) та в електричному полі з одночасним освітленням (2). Виміри проводилися за нормальних умов. На вставці – заступна електрична схема для годографа 1

фазового відхилення. Комп'ютерна параметрична ідентифікація наведеної еквівалентної електричної схеми дає значення: $n_1 = 0,46$ та $n_2 = 0,31$. Синтез в електричному полі з одночасним освітленням викликає її трансформацію до дуги, незавершеної у високочастотному (фонному) інтервалі через обмеження технічних можливостей застосованого вимірювального комплексу. Звертає на себе увагу майже трикратне зменшення R_0 , що добре корелює з ростом густини станів на рівні Фермі (рис. 6).

Відгук синтезованих клатратів на постійне магнітне поле, перпендикулярне до нанопрошарків, супроводжується кардинальною трансформацією частотних залежностей $\text{Re}Z(\omega)$ (рис. 2) і діаграм Найквіста (рис. 3) лише для структур, синтезованих в електричному полі з одночасним освітленням. Зокрема, у низькочастотній області з'являється сильний індуктивний відгук, про що свідчить перехід відповідної гілки годографа імпедансу у IV-індуктивний квадрант комплексної площини. В цьому разі магніторезистивний ефект ($\chi = \frac{\rho(H)}{\rho(0)}$) залежить від частоти (на відміну від наногібриду, синтезованого за нормальних умов) і може сягати за кімнатних температур аномально високого, майже 10^7 -кратного значення.

Добре відомо [16, 17], що частотна залежність дійсної складової електропровідності (σ) підпорядковується універсальному степеневому закону:

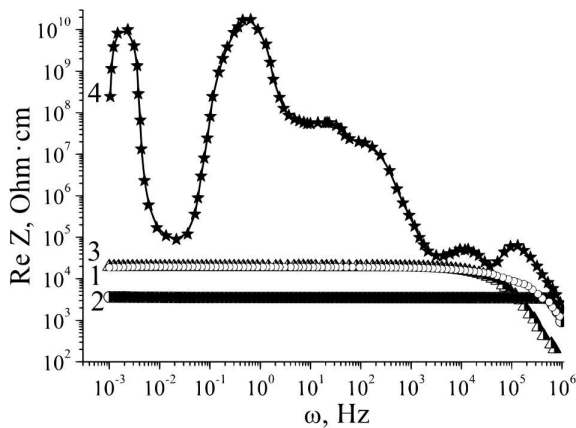


Рис. 2. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до нанопрошарків клатрату $\text{InSe}(\beta\text{-CD}(\text{FeSO}_4))$, синтезованого за нормальних умов (1, 3) і в електричному полі з одночасним освітленням (2, 4), виміряні в темряві (1, 2) та в магнітному полі (3, 4)

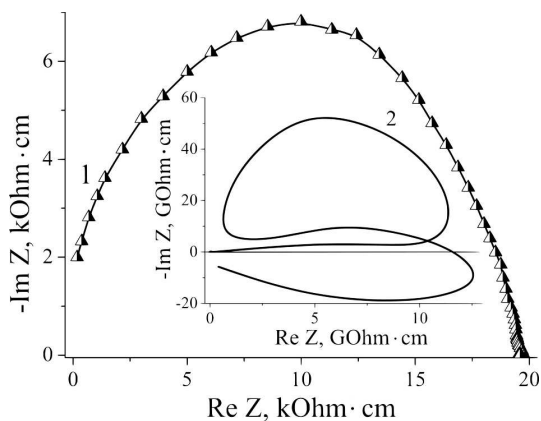


Рис. 3. Діаграми Найквіста в магнітному полі для напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків клатрату $\text{InSe}(\beta\text{-CD}(\text{FeSO}_4))$, синтезованого за нормальних умов (1) і в електричному полі з одночасним освітленням (2)

$\sigma(\omega) = A\omega^s$, де A і s – характеристичні параметри. Останній з них служить для ідентифікації механізмів електропровідності у різних матеріалах [18]. У низькочастотній області, як правило, $0 < s < 1$, а у високочастотній – $s > 1$. Степенева залежність вказує на перескоковий характер струмопроходження. Частотна залежність, близька до лінійної, зазвичай пов'язується з перескоками електронів по локалізованих станах за участю фононів (так звана релаксаційна перескокова провідність). Однак вона може мати місце і в теорії низькотемператур-

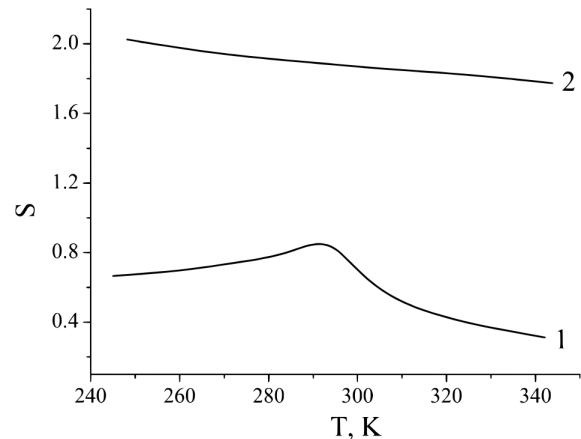


Рис. 4. Температурні залежності s у низько- (1) та високочастотній області (2)

ної безфононної (резонансної) перескокової провідності при врахуванні кореляцій локалізованих носіїв [19]. Теорія безфононної провідності передбачає перехід від квазілінійної провідності до сублінійної, близької до квадратичної ($s \sim 2$) в області частот, при яких $h\nu$ стає співмірною з енергією кулонівської взаємодії між електронами середині резонансних пар. Оскільки у нашому випадку $s < 1$, то для деталізації перескокового механізму струмопроходження будемо користуватися іншими критеріями, а саме – характером температурної залежності s [18]. Легко бачити, що даний параметр може бути визначений з представлення експериментальних даних у координатах $\ln[\sigma(\omega)A] - \ln(\omega)$:

$$s = \frac{\partial \ln[\sigma(\omega)A]}{\partial \ln(\omega)}$$

Результати обчислення за формулою (2) наведені на рис. 4. Бачимо, що s , загалом, є як температурно-, так і частотозалежним. В останньому випадку можна виділити дві частотні області, в яких зазначений параметр є приблизно сталим. Це: $4 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^5$ Гц та $2 \cdot 10^5 - 10^6$ Гц.

Якщо у високочастотній області можемо говорити про єдиний механізм безфононного резонансного перескокового транспорту, то при нижчих частотах спостерігаємо зміну механізмів поблизу 20°C . У низькотемпературній області, найімовірніше, реалізується механізм квантово-механічного тунелювання, який з підвищенням температури

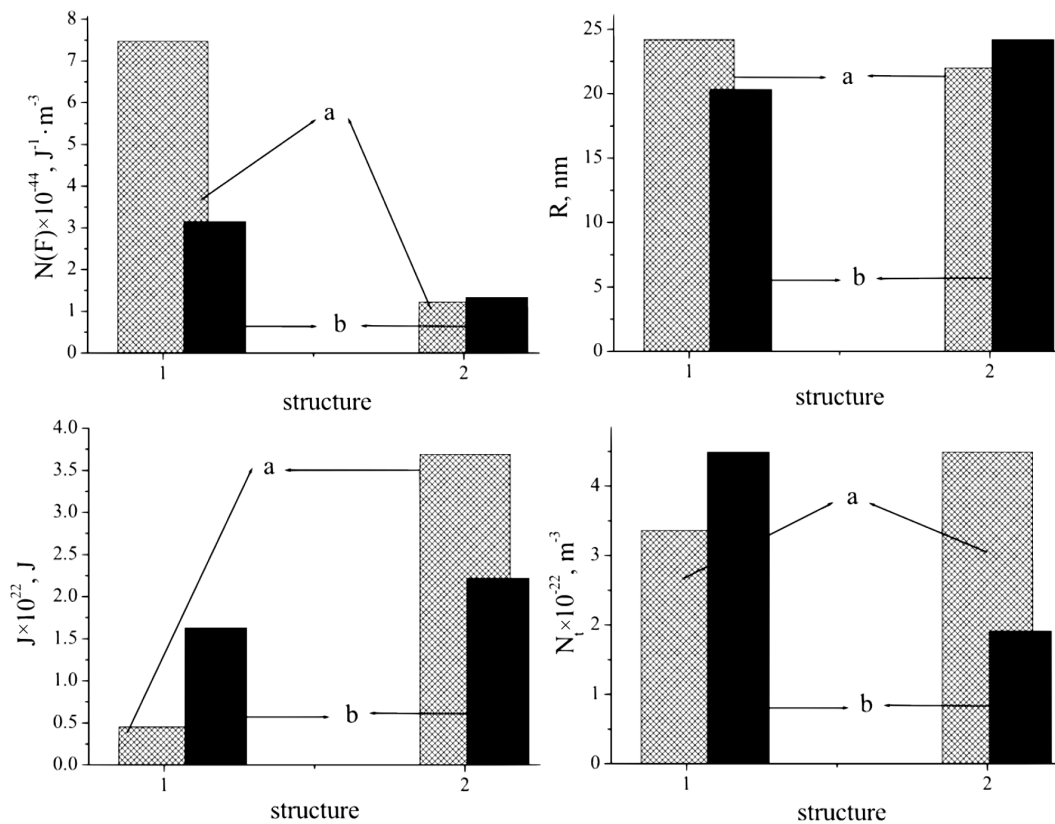


Рис. 5. Густина станів на рівні Фермі ($N(F)$), довжина перескоку (R), розкид пасткових станів поблизу рівня Фермі (J) та реальна густина глибоких пасток (N_t) для $InSe(\beta-CD(FeSO_4))$, синтезованого в електричному полі з одночасним освітленням (1) та за нормальних умов (2) для вимірів у темряві (a) і в магнітному полі (b)

переходить у перескоковий по локалізованих станах поблизу рівня Фермі за участю фононів. На рис. 5 наведені параметри домішкового енергетичного спектра, що характеризують перескокову провідність по локалізованих станах, обчислені відповідно до роботи [20].

Як видно з наведених даних, дійсно, формування при синтезі електричної поляризації забезпечує таку енергетичну структуру домішкових станів в околі рівня Фермі, яка спричиняє до сильної зеєманівської локалізації носіїв струму, більш як трикратного росту розкиду пасткових станів поблизу рівня Фермі та суттєвого зростання реальної концентрації глибоких пасток. Малоімовірно, що виявлене колосальне значення χ (рис. 2) може знайти своє обґрунтування у рамках механізмів спін-поляризованого транспорту [21]. Більш ймовірно є допущення про кардинальну транс-

формацію енергетичної домішкової топології, що визначає електропровідність клатрату за кімнатних температур, синтезованого у зовнішніх фізичних полях. Адже метою накладання останніх було формування фотоелектретного стану і, як наслідок, створення шарів екрануючого просторового заряду. Останнє, враховуючи мультишаровість структури, приведе до розщеплення енергетичного спектра з формуванням його мінізонного характеру. З цих позицій, враховуючи зонно-перескокову природу струмопроходження, одним з пояснень колосального росту ReZ у магнітному полі може бути зеєманівська модифікація асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі, яка локалізує рівень Фермі вище першої повністю заповненої підзони, демонструючи тим самим магнітоіндукований перехід напівпровідник–діелектрик.

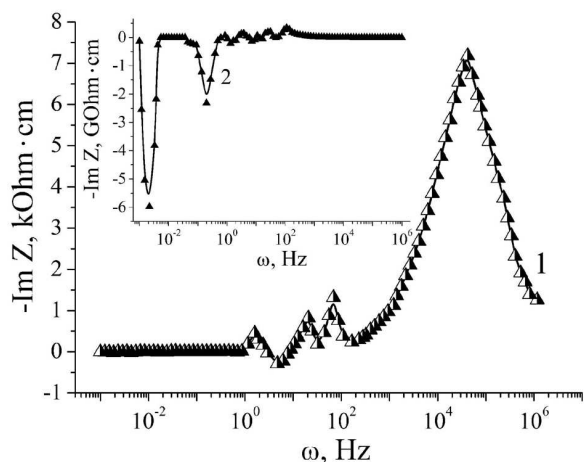


Рис. 6. Частотні залежності в магнітному полі дійсної складової питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до нанопрошарків клатрату $\text{InSe}\langle\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$, синтезованого за нормальних умов (1) і в електричному полі з одночасним освітленням (2)

Виявлений так званий ефект “від’ємної ємності” (годограф 2 на рис. 3) достатньо добре відомий з літературних джерел завдяки можливості його застосування в наноелектроніці для створення безгіраторних наноліній затримки, хоча його механізм остаточно не з’ясований і, існує припущення, що він не має єдиної природи [22–24]. У нашому випадку він має ту особливість, що його поява індукується магнітним полем. Слід зауважити, що спостережувана графічна петля (рис. 2) є наслідком осциляційної поведінки $\text{Re}Z(\omega)$. Водночас, в магнітному полі кардинально відмінними є і частотні залежності $\text{Im}Z(\omega)$ (рис. 6) для різних умов синтезу клатрату ієрархічної архітектури $\text{InSe}\langle\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$.

Залишається відповісти на два важливих запитання: чому в $\text{InSe}\langle\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ цей ефект виникає внаслідок фотоелектретування. Чому він візуалізується лише в магнітному полі? Очевидно, що для остаточної відповіді про природу спостережуваних явищ необхідні подальші поглиблені як експериментальні, так і теоретичні дослідження. Однак, існуюча база знань у цій сфері дає змогу окреслити загальні орієнтири при відповіді на ці питання.

Формування $\text{InSe}\langle\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ складається з двох етапів. На першому відбувається розширення кристалічної матриці InSe , а на другому – впровадження гостьового контенту $\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle$. У ро-

боті [25] теоретично було показано, що наявність стадійного впорядкування змінює період ґратки і перебудовує зону Брілюена, а це приводить до розщеплення у спектрі й виникнення додаткових гілок. У наступній роботі [26] на основі моделі типу періодичної моделі Андерсона розраховувалася густина станів за наявності гостьового контенту і показано, що в залежності від його концентрації і величини домішкового електронного рівня може виникнути псевдощілина у спектрі, а глибина пов’язаного з нею мінімуму густини станів теж залежить від згаданих параметрів. Все це свідчить про складність зонної структури інтеркалатів.

Синтез $\text{InSe}\langle\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ в електричному полі при освітленні вносить додаткові корективи у зонну структуру матеріалу. Зокрема, можемо припустити, що за таких умов формуються фотоелектретні стани, які відповідним чином розміщуються у забороненій зоні [27]. Загалом це спричиняє підняття рівня Фермі [28], а отже і збільшення провідності матеріалу. Саме це і спостерігається на експерименті (крива 2 на рис. 2). Видно, що матеріал, синтезований у електричному полі з освітленням, має в декілька раз нижче значення дійсної складової імпедансу в порівнянні з синтезованим за нормальних умов. Чи можна спрогнозувати, як буде поводитися така система у магнітному полі? Раніше було показано [29], що вплив магнітного поля ускладнює міжзонне тунелювання і тим самим зменшує провідність матеріалу. При відповідних параметрах перехід носіїв із валентної зони чи домішкових мінізон у зону провідності може бути суттєво ускладненим. Крім того, магнітне поле зменшує рухливість основних носіїв. Цим можна пояснити значне збільшення дійсної складової імпедансу у низькочастотній області (крива 4 на рис. 2). При великих частотах цей ефект конкурує з частото-стимульованим міжзонним тунелюванням і при певній частоті останній перемагає. Але тоді виникає питання: чому не помітно практично жодного впливу магнітного поля на систему, синтезовану за нормальних умов. Скоріш за все це пов’язано з особливостями зміни електронного спектра при фотоелектретуванні. Формула, яка описує вплив магнітного поля на інтенсивність міжзонного тунелювання [29, 30], має експоненційний вигляд, де в показнику експоненти стоїть вираз, який залежить від відстані між енергетичними зонами, величини магнітного поля

і т.д. Тому провідність таких систем при певних параметрах (величина магнітного поля, значення ефективної маси електрона і т.д.) – дуже чутлива до зонної структури матеріалу. А це також означає, що такий ефект може зникати при більших або менших значеннях концентрації впровадженого гостьового контенту. Подібна ситуація спостерігається у нашій попередній роботі [31].

Отже, можемо припустити, що фотоелектретний синтез $\text{InSe}\langle\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ при існуючих параметрах приводить практично до виключення основного механізму провідності і наша система по відношенню до нього стає еквівалентною діелектрику. На користь цього припущення говорить і поведінка уявної частини імпедансу, яка показує великий індуктивний відгук системи на частотах (див. вставку до рис. 6), де дійсна складова має максимуми. Це свідчить про домінуючий вплив глибоких пасткових центрів на провідність нашої системи.

Однак завдяки наявності фотоелектретних станів механізм перескокової провідності має суттєве значення. Як на нього може вплинути магнітне поле? Як відомо, накладання магнітного поля спричинює квантування електронних станів і формування рівнів Ландау. Це може спричинити зближення енергетичних рівнів, які відповідають різним домішковим станам, а отже збільшити перескокову провідність, особливо при частотах, які збігаються з частотами переходів між рівнями Ландау домішкових підзон. Цим можна пояснити осциляційний характер поведінки дійсної складової імпедансу в низькочастотній області (крива 4 на рис. 2).

Кількісне пояснення поведінки зазначених кривих вимагає мікроскопічного підходу, що є доволі трудомісткою задачею. Але воно того варте, оскільки незаперечною є важливість запропонованих підходів для технології надчутливих сенсорів магнітного поля та активних елементів безгіраторних ліній затримок, керованих магнітним полем.

4. Висновки

1. Синтез $\text{InSe}\langle\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ в електричному полі з одночасним освітленням забезпечує принципово інший характер зміни дійсної складової комплексного імпедансу ($\text{Re}Z(\omega)$), зумовленого делокалізованими носіями вихідної матриці, ніж у випадку

синтезу за нормальних умов, а саме: відповідно незначний її спад порівняно з майже п'ятикратним ростом.

2. Відгук на постійне магнітне поле, перпендикулярне до нанопрошарків, супроводжується кардинальною трансформацією частотних залежностей $\text{Re}Z(\omega)$ і діаграм Найквіста лише для структур, синтезованих в електричному полі з одночасним освітленням. Зокрема, у низькочастотній області з'являється сильний індуктивний відгук. Водночас, на відміну від наногібриду, синтезованого за нормальних умов, магніторезистивний ефект залежить від частоти і може сягати за кімнатних температур аномально високого – майже 10^7 -кратного значення.

3. Формування при синтезі електретної поляризації забезпечує таку енергетичну структуру домішкових станів в околі рівня Фермі, яка спричиняє більш як трикратний ріст розкиду пасткових станів поблизу рівня Фермі та суттєве зростання реальної концентрації глибоких пасток.

4. Особливістю ефекту “від’ємної ємності” при синтезі $\text{InSe}\langle\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$ в електричному полі з одночасним освітленням є те, що його поява індукується магнітним полем.

5. Вплив магнітного поля приводить до зниження провідності, зумовленої делокалізованими носіями і збільшення перескокової провідності, а також до квантування енергетичних рівнів носіїв, зокрема в домішкових підзонах, що може бути причиною осциляційної поведінки дійсної складової імпедансу в низькочастотній області.

1. J.H. Choy, S.J. Kwon, G.S. Park. High- T_c superconductors in the two-dimensional limit: $[(\text{Py}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{HgI}_4]\text{-Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_y$ ($m = 1$ and 2). *Science* **280**, 1589 (1998).
2. J.H. Choy, S.Y. Kwak, J.S. Park, Y.J. Jeong, J. Portier. Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1399 (1999).
3. I.I. Grygorchak, B.O. Seredyuk, K.D. Tovstyuk, B.P. Bakhmatyuk. *High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation* (Kluwer, 2002).
4. S.A. Voitovych, I.I. Grygorchak, O.I. Aksimentyeva. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: Preparation, properties, and application. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **497**, 55 (2008).
5. J.H. Choy, S.M. Peak, J.M. Oh, E.S. Jang. Intercalative route to heterostructured nanohybrids. *Curr. Appl. Phys.* **2**, 489 (2002).

6. Дж.В. Стил, Дж.Л. Этвуд. *Супрамолекулярная химия* (Академкнига, 2007).
7. Т.М. Біщанюк, Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, С.І. Будзюляк, Л.С. Яблонь, І.А. Климишин. Термодинамічні і кінетичні особливості Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури на базі МСМ-41 і розширеного графіту з карбамідним кавітандом. *ФХТТ* **14**, 190 (2013).
8. І.І. Григорчак, Ф.О. Іващин, О.І. Григорчак, Д.В. Матулка. ІНТЕРКАЛАТНІ Наноструктури з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою: отримання, властивості, застосування. *ФІП* **8**, 284 (2010).
9. Т.М. Bishchaniuk, I.I. Grygorchak. Colossal magnetocapacitance effect at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 203104-1 (2014).
10. R.M.A. Lies. *Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures* (Springer, 1977).
11. R.H. Friend, A.D. Yoffe. Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides. *Adv. Phys.* **36**, 1 (1987).
12. Ж.-М. Лен. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы* (Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998).
13. Т.М. Bishchaniuk, O.V. Balaban, R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak, A.V. Fechan, B.A. Lukiyanets, F.O. Ivashchyn. Electronic processes and energy storage in inorganic/organic nanohybrids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **589**, 132 (2014).
14. З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Саввова-Стойнова, В.В. Елкин. *Электротхимический импеданс* (Наука, 1991).
15. E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application* (Wiley-Interscience, 2005).
16. M. Pollak, M. Ollak, T.H. Geballe. Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon *Phys. Rev.* **6**, 1742 (1961).
17. М.А. Ормонт. Смена механизма переноса в области перехода от сублинейности к суперлинейности частотной зависимости проводимости неупорядоченных полупроводников. *Физ. и техн. полупроводников* **10**, 1314 (2015).
18. M. Okutan, E. Basaran, H.I. Bakanb, F. Yakuphanoglu. AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO_2 . *Physika B* **364**, 300 (2005).
19. Б.И. Шкловський, А.Л. Эфрос. Zero-phonon ac hopping conductivity of disordered systems. *ЖЭТФ* **81**, 406 (1981).
20. I.G. Austin, N.F. Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Adv. Phys.* **18**, 41 (1969).
21. Б.П. Захарченя, В.Л. Коренев. Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику. *Успехи физ. наук.* **175**, 629 (2005).
22. I. Mora-Sero, J. Bisquert. Implications of the negative capacitance observed at forward bias in nanocomposite and polycrystalline solar cells. *Nano Letters* **6**, 640 (2006).
23. Н.А. Пенин. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах. *Физ. и техн. полупроводников* **30**, 626 (1996).
24. J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry. *Electrochimica Acta* **51** 627 (2005).
25. І.В. Стасюк, О.В. Величко. Дослідження електронних станів у сильно анізотропних шаруватих структурах зі стадійним впорядкуванням. *Журн. фіз. дослідж.* **18**, 2002 (2014).
26. І.В. Стасюк, О.В. Величко. Опис інтеркальованих шаруватих структур в підході періодичної моделі Андерсона. Препр. НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ICMP-14-07U (2014).
27. R. Andreichin. High-field polarization, photopolarization and photoelectret properties of high-resistance amorphous semiconductors. *J. Electrostat.* **1**, 217 (1975).
28. J.F. Fowler. X-Ray induced conductivity in insulating materials. *Proc. R. Soc. Lond. A* **236**, 464 (1956).
29. M.H. Weiler, W. Zawadzki, B. Lax. Theory of tunneling, including photon-assisted tunneling, in semiconductors in crossed and parallel electric and magnetic fields. *Phys. Rev.* **163**, 733 (1967).
30. M. Reine, Q.H.F. Vrethen, B. Lax. Photon-assisted magnetotunneling in germanium in parallel and crossed electric and magnetic fields. *Phys. Rev.* **163**, 726 (1967).
31. Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак, Ф.О. Іващин. Мультипошарові напівпровідникові клатрато-кавітандні комплекси з фракталізованою гостьовою системою. *ФІП* **12**, 360 (2014).

Одержано 22.03.17

I.I. Grygorchak, O.I. Hryhorchak, F.O. Ivashchyn

MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF $\text{InSe}(\beta\text{-CD}(\text{FeSO}_4))$ CLATHRATE/CAVITATE COMPLEXES WITH HIERARCHICAL ARCHITECTURE AT THEIR SYNTHESIS IN CROSSED ELECTRIC AND LIGHT-WAVE FIELDS

S u m m a r y

A new technological approach is proposed for the synthesis of multilayered nanostructures, which provides them unique properties and extraordinary prospects of practical applications. In particular, the synthesis of the $\text{InSe}(\beta\text{-CD}(\text{FeSO}_4))$ nanostructure with hierarchical architecture in crossed electric and light-wave fields is shown to result in the abnormally strong positive magnetoresistance effect with giant magnetoresistance oscillations in a low-frequency interval of 10^{-3} –10 Hz. The efficiency of applying the synthesized nanohybrid as an active element in gyrator-free delay nanolines controlled by the magnetic field and in magnetic-field sensors that are supersensitive at room temperatures is substantiated.