ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 2 (2012) С. 455-461

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 2 (2012) P. 455-461

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

І.І. Григорчак, Д.В. Матулка, Ф.О. Іващишин

Клатратний трансфер заряду і енергії в супрамолекулярних ансамблях конфігурації неорганічний напівпровідник/органічний донорно-ацепторний комплекс

Національний університет „Львівська політехніка”,
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Ivangr@rambler.ru

В роботі представлена можливість виготовлення за допомогою інтеркаляційних технологій складних супрамолекулярних комплексів – неорганічний напівпровідник/органічний рецептор. Об’єктами для досліджень служили шаруваті напівпровідники: галій селенід та індій селенід, які використовувалися в якості матриці-«господаря». В якості «гостьового» компонента використовувалися молекули органічних рецепторів – родаміну Ж та метиленового синього. Представлені результати досліджень зразків отримані методом імпедансної спектроскопії, відповідно до яких побудовані еквівалентні електричні схеми.

Ключові слова: інтеркаляція, напівпровідники InSe та GaSe, імпедансна спектроскопія, органічний рецептор, родамін-Ж, метиленовий синій.

Стаття поступила до редакції 23.01.2012; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

Сьогодні принципові суперечності між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур на їхній основі та бурхливим розвитком наноінженерії (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка) а також сучасними задачами автономної енергетики (створення надвисокоємких наногенераторів і іоністорів) змусили звернути підвищену увагу до супрамолекулярних структур як об’єктів, з якими часто пов’язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, почасти – парадоксальних. Власне один з їх різновидностей вирізнив 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 «замок-ключ». В таких системах одним з найважливіших є принцип комплементарності – геометричної, топологічної і зарядової відповідності «гість–господар».

Вагомим кроком в розвиненні даного напрямку досліджень може послужити запропонована нами інтеркаляційна концепція формування супрамолекулярних ансамблів. Використовувані для цієї мети матеріали – «господарі» здатні «розпізнавати» гостьовий компонент за термодинамічною комплементарністю, в результаті чого модифікувати свою структуру, формуючи відповідні гостьові ступені вільності. Такий підхід не тільки підвищує синтетичну варіабельність супрамолекулярних систем, але і відкриває можливість формування ієрархічно-фрактальних супрамолекулярних архітектур. Очікується, що останні зможуть забезпечити подальший прогрес в наноінженерії, започаткувавши, насамперед, нову область техніки – супрамолекулярну фотоелектроніку [1-3].

Однак успіхи, досягнуті на цьому шляху, ще не можна вважати вражаючими. Незважаючи на те, що з хімії супрамолекулярних систем присуджено три Нобелівських премії, фізичний аспект цієї проблеми практично ще не вивчався. Тут поки що накопичений лише незначний досвід і зроблені тільки перші кроки [4-6]. Тому метою даної роботи і є спроба в деякій мірі заповнити прогалину в зазначеній галузі досліджень.

I. Концептуальні положення і методика експерименту

В експериментах базовим об’єктом (матеріалом – “господарем”) служили шаруваті напівпровідники селенід галію (*GaSe*) та селенід індію (*InSe*). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і *p* та *n*– типом провідності, відповідно. Ширина забороненої зони (за оптичними

даними) складала 2,02 еВ для першого виду монокристалів та 1,22 еВ – для другого. Як добре відомо [7-8], вони характеризуються наявністю так званих “гостьових” позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі *C* областей дій слабких ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені внутрікристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [9]. Особливості кристалічної будови цих матеріалів не вимагають прецизійної механічної і хімічної обробки поверхні і зумовлюють її підвищену інертність до адсорбції сторонніх атомів чи молекул. Крім того, їм властива висока фоточутливість у видимій області спектру.

З іншого боку, сьогодні добре відомі такі рецептори аніонів металів, як родаміни. Родамін-Ж (РЖ) – яскраво-червоний барвник, який синтезують з 2-етиламіно-4-гідрокситалуолу і фталевого ангідриду і на завершальній стадії дією C_2H_5Cl при ~125 °C під тиском у присутності основи (сода *MgO*) групу *COOH* перетворюють на складноефірну [10] (рис. 1). Відомий сьогодні також і барвник метиленовий синій (МС) [11] (рис. 2). Якщо перший з них є акцептором електронів, то другий – їх донором. Отже, між ними можливий донорно-акцепторний перенос заряду.

Оскільки молекули РЖ і МС безпосередньо ні в *GaSe*, ні у *InSe* не впроваджуються, то для формування інтеркалатних *GaSe<MC>* і *InSe<MC>* і коінтеркалатних наноструктур *GaSe<MC+РЖ>* і *InSe<MC+РЖ>* була застосована наступна трьох-стадійна схема «кристалоінженерії» (рис.3). На першій стадії у вихідну матрицю впроваджується нітрит натрію методом прямого експонування в його розплаві напівпровідникового монокристалу при температурі 300^0 С впродовж 5÷10 хвилин. В результаті *n*-стадійного упорядкування [12, 13] відстань між відповідними шарами суттєво зростає. Наступним кроком була деінтеркаляція нітриту натрію з кристалу шляхом його екстрагування впродовж п’ятикратного 24-годинного циклу та

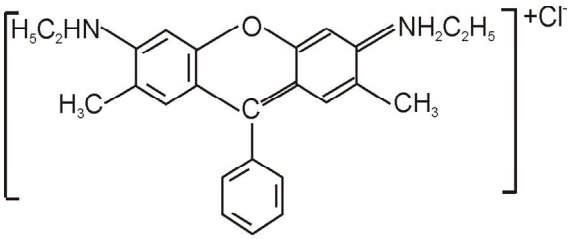

Рис. 1. Структурна формула молекули РЖ.

Рис. 2. Струтурна формула молекули МС.

висушування при температурі 110 ^{0}C і пониженому тиску. Деінтеркальовані матриці за рахунок послаблених ван-дер-ваальсових зв’язків та

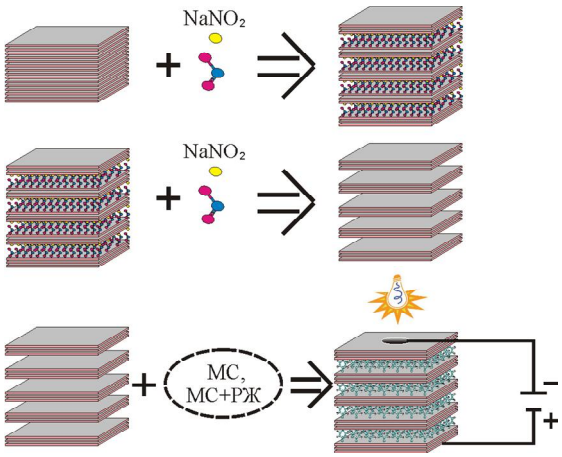

Рис. 3. Стадії формування гібридних мультишарових наноструктур GaSe<MC>, InSe<MC> та GaSe<MC+РЖ>, InSe<MC+РЖ>.

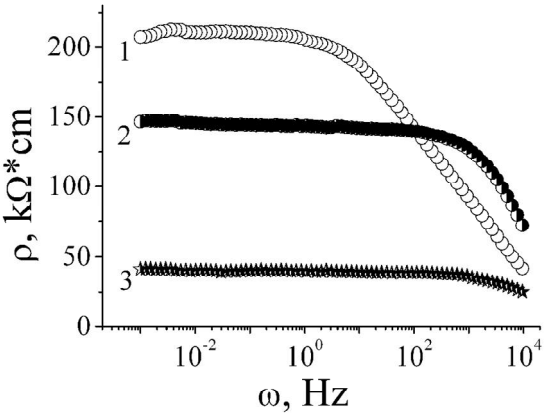

Рис. 4. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу для наноструктури GaSe<MC>, синтезованої за нормальних умов і виміряної в темряві – (2),та при освітленні–(3); (1) – вихідна розширена матриця.

модифікованих внутрікристалічних силових полів стали придатними до впровадження органічних гостьових компонентів.

Тому на третій стадії проводили як інтеркаляцію *МС*, так і коінтеркаляцію *РЖ* в розширену кристалічну гратку методом прямого експонування в них отриманої деінтеркальованої матриці при кімнатній температурі впродовж 48 годин. Оскільки досліджувані “гостьові” компоненти добре поглинають світло у видимому діапазоні і володіють відмінним від нуля дипольним моментом, то для знаходження найоптимальніших способів синтезу наноструктур під час формування органічних нанопрошарків у розширених областях дії ван-дер-ваальсових сил також накладалося електричне поле напруженістю 17.5 В/см вздовж кристалографічної осі *C* як з одночасним освітленням видимим світлом, так і без нього. Далі на обидві грані (перпендикулярні до кристалографічної осі (*C*) отриманої наноструктури наносили омічні контакти.

Імпедансні виміри в напрямку кристалографічної осі *C* виконані в діапазоні частот 10^{-2}÷10^5 Гц

за допомогою вимірювального комплекса “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу *Z* аналізувалися графоаналітичним методом з використанням програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Усім досліджуваним «розширеним» зразкам до впровадження в них органічних молекул була притаманною лінійна вольт-амперна характеристика в діапазоні напруг -3В ÷ +3В.

II. Результати та їх обговорення

На відміну від родаміну-Ж, який практично слабо міняє властивості *GaSe* за нормальних умов впровадження, інтеркаляція метиленового синього в розширену кристалічну матрицю призводить до зменшення дійсної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків ($r(\omega)$), у широкій частотній області ($5*10^{-3} \div 50$ Гц) майже в півтори рази. Таку ж саму величину складає ріст фоточутливості у порівнянні з вихідною розширеною матрицею (рис. 4). Водночас, дійсна складова діелектричної проникності в напрямку кристалографічної осі *C* ($\varepsilon(\omega)$), маючи „класичний” спадний характер при рості частоти з інтервалу $10^3 \div 10^4$ Гц, падає майже вдвічі. Опромінення видимим світлом потужністю 60 Вт такої структури вдвоє збільшує $\varepsilon(\omega)$ в цьому частотному інтервалі, а при $\omega > 2{,}7*10^4$ Гц помітно зменшує її (рис. 5).

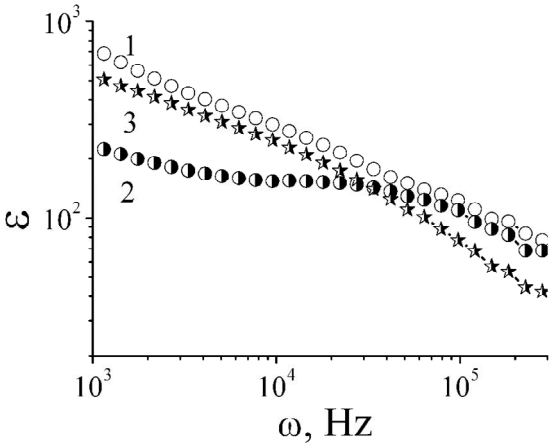

Рис. 5. Частотні залежності реальної складової діелектричної проникності для наноструктури GaSe<MC>, синтезованої за нормальних умов і виміряної в темряві – (2),та при освітленні – (3); (1) – вихідна розширена матриця.

Спостережуване зменшення низькочастотонезалежної ділянки $r(\omega)$ може бути зумовлене як ростом концентрації вільних дірок, так і ростом їх рухливості вздовж кристалографічної осі *C* внаслідок зростання ступеня перекриття хвильових функцій сусідніх шарів розширеної матриці після впровадження МС. Ріст же фоточутливості свідчить

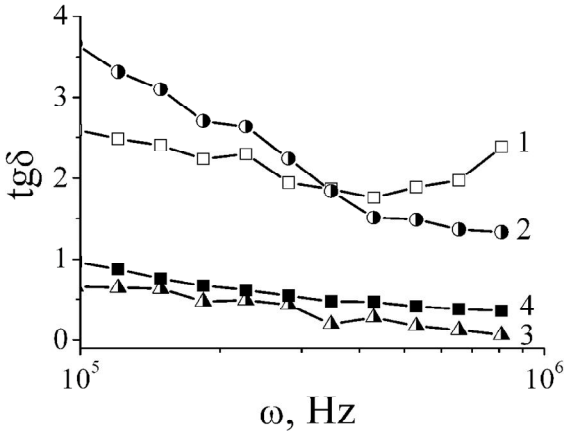

Рис. 6. Частотні залежності тангенса кута втрат для наноструктур: GaSe<MC> (2), GaSe<РЖ> – (3) та GaSe<MC+РЖ> –(4); синтезованих у електричному полі при одночасному освітленні; (1) – вихідна розширена матриця.

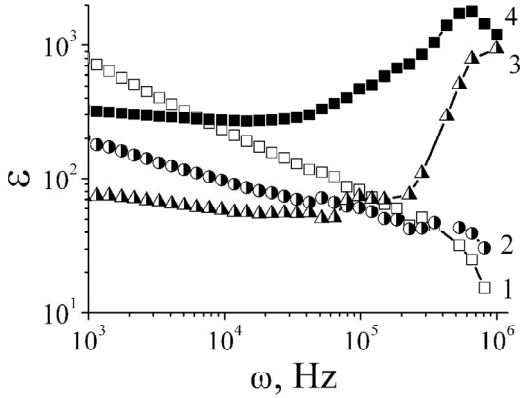

Рис. 7. Частотні залежності діелектричної проникності для наноструктур: GaSe<MC> (2), GaSe<РЖ> – (3) та GaSe<MC+РЖ> –(4); синтезованих у електричному полі при одночасному освітленні; (1) – вихідна розширена матриця.

про збільшення концентрації нерівноважних носіїв струму за рахунок органічних нанопрошарків і, можливо, зменшення темпу рекомбінації.

Коінтеркалатні *GaSe<МС+РЖ>* (як і інтеркалатні *GaSe<РЖ>*) супрамолекулярні ансамблі, синтезовані за нормальних умов, за своїми властивостями слабо відрізняються від вихідних розщеплених матриць. Тобто коінтеркаляція метиленового синього практично не міняє кінетичних і поляризаційних властивостей *GaSe<РЖ>* та розширеного *GaSe* найімовірніше завдяки блокуванню зарядового обміну *GaSe* ⇔ *МС* більш вигідним донорно-акцепторним обміном *МС* ⇔ *РЖ*. Це припущення знаходить несуперечливе підтвердження при аналізі властивостей наноструктур, синтезованих у зовнішніх фізичних полях.

Насамперед зазначимо, що синтез наноструктури *GaSe<РЖ>* у електричному полі з одночасним освітленням (останнє суттєво збільшує зміни дійсної складової комплексного імпедансу) викликає ріст

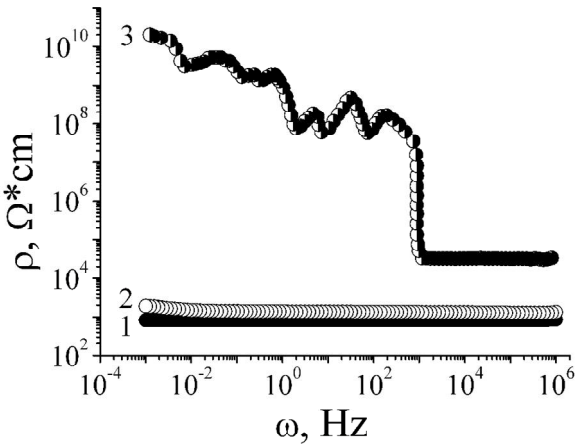

Рис. 8. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу для наноструктури InSe<MC>, синтезованої за нормальних умов і виміряної в темряві – (2),та при освітленні–(3); (1) – вихідна розширена матриця.

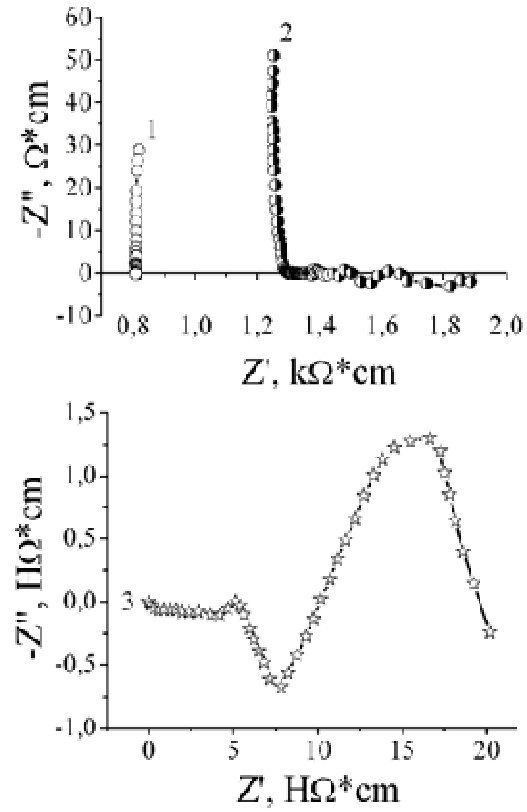

Рис. 9. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури InSe<MC> в темряві – (2) та при освітленні –(3). (1) – вихідна розширена матриця.

$r(\omega)$ більш як на порядок у найнизькочастотнішій області. Водночас збільшується вдвічі і фоточутливість порівняно з вихідною розширеною матрицею. Структура *GaSe<MC>*, синтезована за аналогічних умов, навпаки – змешує вдвічі $r(\omega)$ і фоточутливість а також призводить до незалежності зменшеного значення $\varepsilon(\omega)$ від освітлення при вимірах. Такий вплив зовнішніх електричного та світлової хвилі полів на властивості синтезованих структур можна пояснити наступним чином, прийнявши до уваги той експериментальний факт, що накладання тільки електричного поля під час впровадження РЖ не міняє суттєво $r(\omega)$ порівняно з впровадженням без електричного поля. Тоді освітлення при синтезі *GaSe<РЖ>* ініціює антисегнетоелектричне впорядкування „гостьового" компонента, внаслідок якого перехід електрона з шару на шар супроводжується обертанням молекулярного диполя, що і є сутністю додаткового порівняно з еквідистантно розширеною деінтеркальованою структурою вкладу в опір перенесення заряду. Зазначений надлишковий потенціальний бар'єр можна трактувати як такий, що зумовлений «обертовим» поляроном. Водночас якщо припустити, що для *GaSe<MC>* властиве сегнетоелектричне впорядкування „гостьового" компонента, яке не міняється накладанням зовнішніх фізичних полів при синтезі, то в результаті сегнетоелектричне впорядкування „гостьового" компонента зумовить модифікування зонної структури прошарків кристалічної матриці *GaSe* електричним полем диполів. Внаслідок цього одна із гілок валентної зони піднімається вздовж шкали енергій "вверх", а одна із віток зони провідності опускається "вниз". Іншими словами, відбувається зменшення ефективної ширини забороненої зони, або ж захоплення рівня Фермі зоною провідності, що і веде до росту концентрації носіїв струму.

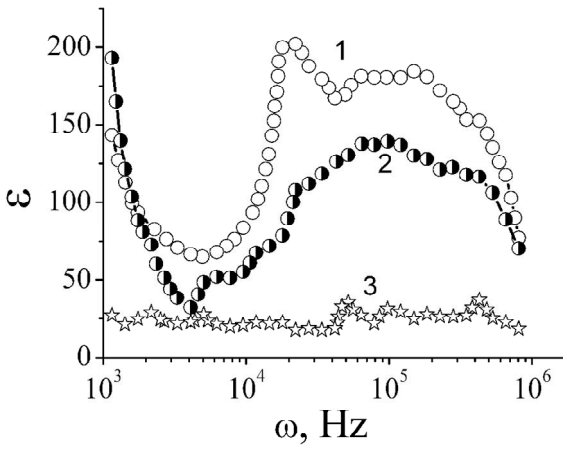

Рис. 10. Частотні залежності діелектричної проникності для наноструктури InSe<MC>, синтезованої за нормальних умов і виміряної в темряві – (2) та при освітленні–(3); (1) – вихідна розширена матриця.

Для коінтеркалатних структур *GaSe<MC+РЖ>*, синтезованих в електричному полі з одночасним освітленням повністю зникає як десятикратний ріст $r(\omega)$, так і збільшення фоточутливості, викликані впровадженням тільки родаміну-Ж. З іншого боку, формування донорно-акцепторного комплексу *MC-РЖ* у міжшарових областях *GaSe* повинно би призвести до помітної зміни поляризаційних властивостей, якщо такі структури сформовані у

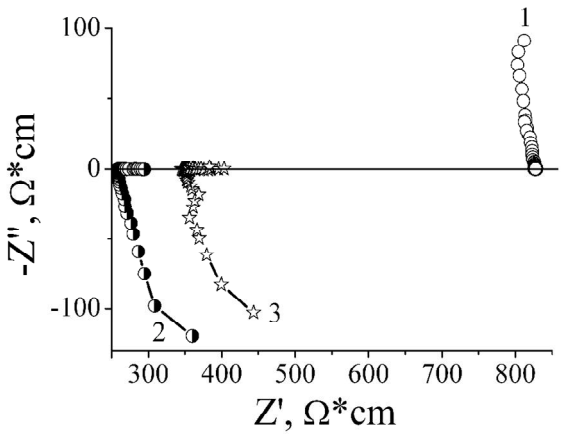

Рис. 11. Діаграми Найквіста, побудовані для наноструктури InSe<MC>, синтезованої у електричному полі при одночасному освітленні і виміряної в темряві- (2) та при освітленні – (3); (1) – вихідна розширена матриця.

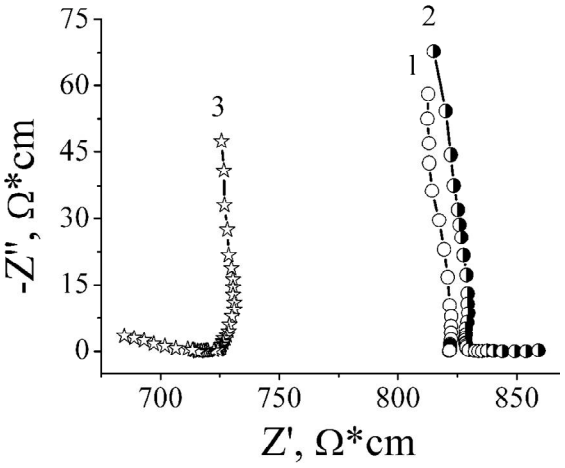

Рис. 12. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури InSe<MC+РЖ>, синтезованої за нормальних умов і виміряної в темряві – (2) та при освітленні – (3); (1) – вихідна розширена матриця.

зовнішніх фізичних полях, які викликають перерозподіл заряду між господарем і гостем, чи гостем (1) і гостем (2). І дійсно, в той час як для *GaSe<MC>* інтервал значень тангенса кута втрат лежить в діапазоні 1,5 ÷ 2,5 для частот $10^5 \div 10^6$ Гц, а для *GaSe<РЖ>* вони є нижчими від одиниці, то для *GaSe<MC+РЖ>* значення тангенса кута втрат є ніби „виваженою" їх суперпозицією (рис. 6). Ще яскравіше це проявляється для діелектричної проникності. В результаті суперпозиції аномальної частотної дисперсії від *РЖ* та класичної від *MC* отримуємо добре виражений максимум (рис.7).

На відміну від *GaSe*, впровадження родаміну-Ж в еквідистантно розширену матрицю *InSe* за нормальних умов викликає помітний (майже в 2 рази) ріст питомого імпедансу вздовж кристалографічної осі *C*, та адекватне зменшення *tgδ(ω)* без зміни характеру частотної залежності фоточутливості $\rho_{темр}/\rho_{осв}$ ~ 1,6. Діелектрична проникність дуже слабо міняється як за величиною, так і за частотною дисперсією. Впровадження метиленового синього за аналогічних умов також призводить до 2,5 кратного росту $r(\omega)$, однак при освітленні отримуємо аномальну фоторезистивну поведінку: при частотах ω< 1000 Гц $r(\omega)$ зростає на 3÷7 порядків (в залежності від частоти), набуваючи осциляційного характеру (рис. 8). Її механізм найімовірніше пов'язати з фотоіндукованими центрами прилипання на неорганічно/органічних гетеромежах [14]. В цьому разі радикально міняються і діаграми Найквіста - побудовані у комплексній площині залежності уявної частини повного імпедансу від його реальної частини (рис. 9). Бачимо, що для структури *InSe<MC>* в темряві низькочастотна вітка, переходячи у IV-«індуктивний» квадрант комплексної площини осцилює навколо осі абсцис (крива 2 на рис. 9). При освітленні індуктивний відгук спостерігається уже у високочастотній області (крива 3 на рис. 9).

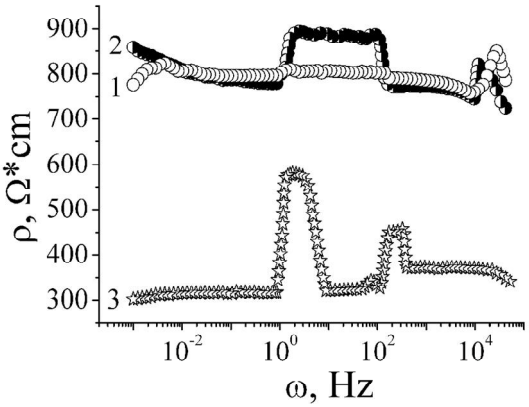

Рис. 13. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу для наноструктури InSe<MC+РЖ>, синтезованої у електричному полі при одночасному освітленні і виміряної в темряві – (2) та при освітленні– (3); (1) – вихідна розширена матриця.

Спостережуване явище "від'ємної" ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з'ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [15, 16]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть тоді коли заряд вводиться в шари малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [17].

Діелектрична проникність *InSe<MC>*, зменшується порівняно з вихідною розширеною матрицею у високочастотній області. При освітленні це зменшення стає суттєво істотнішим (рис. 10). Цікаво зазначити, що в частотній області $1 \div 10^3$ Гц тангенс кута електричних втрат при освітленні є суттєво менший від одиниці, а локальний максимум діелектричної проникності в околі частоти 3,1 Гц сягає колосального значення 8860.

Ситуація кардинально міняється, коли *InSe<MC>* синтезована в електричному полі з одночасним

освітленням. Так, ріст $r(\omega)$ замінюється майже на трьохкратне падіння без помітної частотної дисперсії. Сильно зменшується і фоточутливість. Діаграми Найквіста також терплять кардинальних змін – спостерігаємо сильний високочастотний індуктивний відгук (рис.11). Напевне тут механізм спостережуваних явищ є аналогічний до описаного вище для *GaSe<МС>*.

Діелектрична проникність *InSe<МС>* змінює падіння на майже десятикратний ріст, а також аномальну частотну дисперсію на спадну (класичну) у частотній області $10^3 \div 10^6$ Гц.

Коінтеркаляція *InSe<МС>* родаміном –Ж за нормальних умов, як і для селеніду галію нівелює ріст питомого імпедансу вздовж кристалографічної осі *C* та сильно зменшує фото чутливість. Зникає і високочастотний індуктивний відгук. Однак немонотонний характер зміни низькочастотних віток діаграм Найквіста (рис. 12) свідчить про складний механізм поляризаційних характеристик в наноструктурі *InSe<МС+РЖ>*.

Синтез коінтеркалатного супрамолекулярного ансамблю *InSe<МС+РЖ>* у електричному полі з одночасним освітленням суттєвим чином міняє характер $r(\omega)$ (рис.13), викликаючи „деформацію" її середньочастотних віток як в темряві, так і при освітленні. Це свідчить про істотність індуктивного відгуку (особливо при освітленні). Цікаво замітити, що характер діаграм Найквіста в цьому разі практично не міняється порівняно зі структурою *InSe<МС+РЖ>*, отриманою за нормальних умов, хіба що за абсолютним значенням в тій же середньочастотній області *ImZ* росте більше, як в чотири рази та маючи тенденцію до замикання дуги у високочастотній області.

Висновки

1. Впровадження за нормальних умов родаміну-Ж у розширену матрицю *GaSe* не призводить до суттєвих змін кінетичних і поляризаційних параметрів. Однак така ситуація міняється при формуванні наноструктур у зовнішньому електричному полі з одночасним освітленням.
2. Спільне з електричним полем освітлення нівелює частотну осциляцію *ReZ(ω)* та підвищує ріст *ε*, викликаний першим чинником. В цьому випадку спряження колосального *ε* з низьким (<1) значенням *tgδ* відкриває шлях для створення надвисокоємних фотоварікапів.
3. Синтез наноструктур *InSe<РЖ>* в електричному полі з одночасним освітленням радикально міняє характер зміни (порівняно з *GaSe<РЖ>*) *Z'* і *–Z"* як за величиною, так і частотною залежністю, забезпечуючи при освітленні появу явища від'ємної ємності, що є перспективним для створення наноструктурованих ліній затримки, керованих оптично.
4. Для коінтеркалатних структур *GaSe<МС+РЖ>*, синтезованих в електричному полі з одночасним освітленням, характерним є нівелювання змін кінетичних властивостей, викликаних одним із гостьових компонентів. Найімовірніший механізм цього явища – блокування зарядового обміну *GaSe* ⇔ *МС* більш вигідним донорно-акцепторним обміном *МС* ⇔ *РЖ*. Однак діелектричні властивості міняються більш суттєвим чином.
5. Поведінка *InSe< МС+РЖ >* синтезованої за нормальних умов є аналогічною до *GaSe<МС+РЖ>*. При накладанні електричного поля разом з освітленням під час синтезу дещо деформується середньочастотна вітка дійсної складової комплексного імпедансу.

Григорчак І.І. **–** доктор технічних наук, професор кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;
Матулка Д.В. **–** аспірант кафедри інженерного матеріалознавства та прикладної фізики Національного університету "Львівська політехніка";
Іващишин Ф.О. **–** молодший науковий співробітник Національного університету "Львівська політехніка".

[1] Ж.-М. Лен *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы* // Пер. с англ. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН. С. 1998-334.
[2] Дж. В. Стид, Дж. Л. Этвуд *Супрамолекулярная химия* // Пер. с англ.: в 2 т. М: ИКЦ «Академкнига». 2007. С. 896.
[3] M. Elhabiri, A-M. Albrecht-Gary. Supramolecular edifices and switches based on metals // *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 25, pp.1079 – 1092 (2008).
[4] I. I. Grygorchak, B. O. Seredyuk, K. D. Tovstyuk, B. P. Bakhmatyuk. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation // *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage.* – Paris: Kluwer acad. publ.. cc. 543 – 545 (2002).
[5] S. A. Voitovych, I. I. Grygorchak, O. I. Aksimentyeva. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 497, pp. 55-64 (2008).
[6] Jin-Ho Choy, Seung-Min Peak, Jae-Min Oh, Jang Eue-Soon. Intercalative route to heterostructured nanohybrids // *Current Applied Physics*, Vol. 2., pp. 489 – 495. (2002)
[7] A.Chevy, A. Kuhn, M. S. Martin Large InSe monocrystals grown a non – stoichiometric melt // *J. Cryst. Growth.*, **38**(1), pp. 118 –122 (1977).

[8] Lies R. M. A. III – VI Compounds *// Preparation and cryst. growth material with layered structure*. Dordrecht–Boston, pp. 225 – 254 (1977).
[9] [W. R. McKinnon, R. R. Haering Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Eiectrochemistry*. – New York. , №15, pp. 235 – 261(1983).
[10] R. F. Kubin and A. N. Fletcher. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. // *J. Luminescence*, 27, 455(1982)
[11] А. І. Гончаров, М. Ю. *Корнілов Довідник з хімії*. Вища школа, К, 1974, 304 с.
[12] S. A. Safran Stage ordering in intercalation compounds // *Solid State Physics: Adv. Res. and Appl.*, Vol. 40. pp. 246-312 (1987).
[13] I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics // *J. Phys.: Condens. Mater.* - 1997. - Vol. 9. - P. L191 - L195.
[14] А. И. Якимов, А. В Двуреченский, А. И Никофоров, О.П. Пчеляков. Отрицательная межзонная фотопроводимость в гетероструктурах Ge/Si с квантовими точками 2-го типа // *Письма в ЖЭТФ,* **72**(4), стр. 267-272 (2000).
[15] J.Bisquert, H.Randriamahazaka, G.Garcia-Belmonte. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry // *Electrochimica Acta*. Vol. 51, pp. 627- 640 (2005).
[16] Н.А Пенин. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах // *Физика и техника полупроводников.* **30**(4), С. 630 – 635 (1996).
[17] I. Mora-Sero, J. Bisquert. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwars Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // *Nano Letters*, **6**(4), pp. 640 – 650 (2006).

I.I. Grygorchak, D.V. Matulka, F.O. Ivashchyshyn

Clathrate Charge and Energy Transfer in Supramoleculer Assembley of Inorganic Semiconductor/ Organic DA Complex

Lviv Polytechnic National University, vul. S.Bandery, 79013, Lviv, Ukraine
e-mail : Ivangr@rambler.ru

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 research. These compounds were used as the host matrix. Molecules of organic receptor rhodamine 6G and methylene blue were used as guest component. The results of impedance spectroscopy of experimental samples are represented. Equivalent electrical circuits were built according to obtained results.