

Т.М. Біщанюк<sup>1</sup>, І.І. Григорчак<sup>1</sup>, Ф.О. Іващишин<sup>1</sup>, Д.В. Матулка<sup>1</sup>,  
С.І. Будзуляк<sup>2</sup>, Л.С. Яблонь<sup>3</sup>

## Імпедансний відгук і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-с і родаміном-бж

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79013, [lvangr@rambler.ru](mailto:lvangr@rambler.ru)

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників імені В.С. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, Київ-28, 03028

<sup>3</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000

В роботі представлено результати досліджень характеристик пористої кремнеземної матриці МСМ-41 з інкапсульованим в її пори барвником родамін-С чи родамін-БЖ. Встановлено характер змін частотної дисперсії імпедансу, тангенса кута електричних втрат та діелектричної проникності цих зразків при нагріванні та освітленні. За даними термостимульованої деполяризації проаналізовані відмінності в модифікації домішкового спектру, спричинені різними видами гостьових контентів. Знайдено умови, при яких синтезовані наногібриди можуть виявитися цікавими в якості квантових акумуляторів електричної енергії.

**Ключові слова:** МСМ-41, родамін-С, родамін-БЖ, система «господар-гість», імпеданс, діаграми Найквіста, діелектрична проникність, тангенс кута електричних втрат, термостимульована деполяризація.

*Стаття постуила до редакції 22.03.2014; прийнята до друку 15.06.2014.*

### Вступ

Останнім часом спостерігається бурхливий розвиток досліджень наногібридів, отриманих інкапсуляцією гостьових компонентів у молекулярно-граткові матриці. Властивості та структура речовини у гостьових позиціях нанопористих матриць та поза ними можуть значно відрізнятися. Суттєву роль в цьому відграє ступінь заповнення пористої матриці, взаємодії частинок зі стінками пор та міжчастинкова взаємодія. Водночас, це суттєво позначається на характеристиках самих наноконструктивів.

На сьогоднішній день досить ґрунтовно вивчені особливості поведінки сегнетоелектриків [1-4], феромагнетиків [5-8], надпровідників та суперіоніків [9-10] в мезопористих матрицях поблизу фазових переходів. Водночас, досить пильна увага прикована і до гостей органічної природи, особливо - до барвника родамін-БЖ. Це пов'язано з тим, що біосумісні і нетоксичні мезопористі кремнеземні частинки з інкапсульованим органічним барвником представляють великий інтерес для створення на їх основі флуоресцентних біомаркерів та для багатофункціональних систем цілеспрямованої доставки лікарств [1, 11-12]. Перераховані наногібриди є перспективними і для застосування в системах

випромінювання і лазерної генерації на основі колоїдних фотонних кристалів, сформованих з цих частинок [13-14]. Показано, що мезопористі  $SiO_2$  – матриці з барвником фотостабільні [15-16] і світять на порядок яскравіше від полімерних матриць з впровадженими в них напівпровідниковими квантовими точками відносно вихідного барвника [17-18].

Очевидно, що для подальшого прогресу в комплексному дослідженні таких наногібридів, спрямованому на розширення сфер їх практичного застосування, необхідно здобутий об'єм знань доповнити з'ясуванням закономірностей струмопроходження, зумовленого як носіями заряду, так і струмами зміщення, та поляризаційних процесів в температурному полі і полі світлової хвилі. На жаль, цьому аспекту проблеми найменше надавалася увага, а в багатьох випадках вона відсутня взагалі. Тому метою даної роботи є заповнення, в певній мірі, зазначеної прогалини в цій галузі знань.

### I. Концептуальні положення і методика експерименту

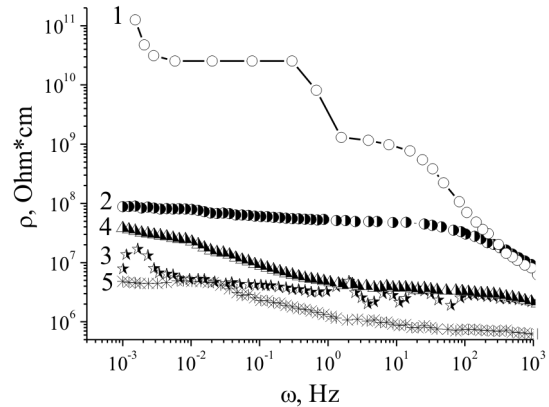
В експериментах використовували МСМ-41 [19] торгової марки Sigma-Aldrich в якості молекулярно-

граткового нанопористого регулярного матеріалу - господаря на основі  $SiO_2$ . МСМ-41 має гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6...0,8 нм і каліброваним розміром пор, який можна направлено змінювати в діапазоні 3-10 нм. Згідно даних електронної мікроскопії, діаметр пор становив  $\sim 37 \text{ \AA}$ . Відповідно, питома поверхня каналів становить  $984 \text{ м}^2/\text{г}$ . Стінки пор МСМ-41 аморфні, але на великих масштабах молекулярні ґратки володіють дальнім порядком. Гострими компонентами виступали барвники родамін-6Ж (R6G) та родамін-С (RC). Застосування останнього, напевно, дозволить більше зрозуміти фізичні закономірності зміни властивостей вихідної матриці завдяки відмінностям [20] електронної будови RC від R6G. Впровадження барвників досягалося за допомогою методики інкапсуляції [2, 21], за якою формувалися зразки для досліджень. Імпедансні виміри виконані в діапазоні частот  $10^{-3} \div 10^6$  Гц при температурах  $-30 \div +60 \text{ }^\circ\text{C}$  як в темряві, так і при освітленні інтегральним світлом через тепловий фільтр за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB" фірми "ECO CHEMIE" (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу ( $Z$ ) аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%. Спектри термостимульованої деполяризації записувалися в режимі короткозамкнутих контактів при лінійному нагріванні зі швидкістю  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

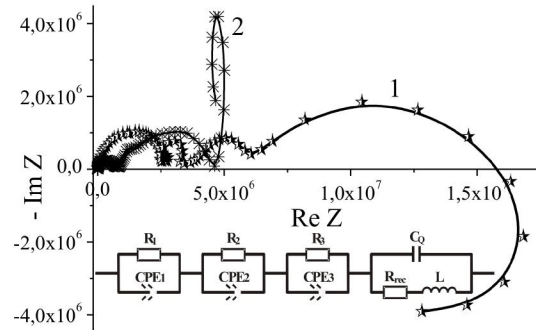
## II. Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу ( $Re Z$ ) досліджуваного МСМ-41 до і після впровадження R6G та RC, виміряні в темряві та при освітленні.

Видно, що при кімнатній температурі (293 К)  $Re Z$  для вихідної матриці МСМ-41 веде себе звичайним чином: низькочастотна вітка переходить у низпадаючу при високих частотах, зокрема і за рахунок вкладу перескокової провідності з участю локалізованих станів поблизу рівня Фермі, або процесів збудження – захоплення носіїв у хвості зон чи в зони делокалізованих станів [22, 23]. При цьому  $Re Z$  є монотонною функцією частоти. Після інкапсуляції барвників реальна складова комплексного питомого імпедансу в найнижкочастотнішій області зменшуються більш як на два порядки. Інкапсульований родамін-6Ж спричиняє сильніше зменшення  $Re Z$ , ніж родамін-С, однак ріст фоточутливості, викликаний інкапсуляцією, навпаки – дещо більший у випадку останнього гостя. Неординарним фактом є те, що при освітленні наногібриду МСМ-41<RC> спостерігається деформація (немонотонна частотна дисперсія) низько- та середньочастотних ділянок  $Re Z(\omega)$ . Як було показано нами в [24], така поведінка, як правило, спряжена з появою індуктивного відгук. І дійсно, як бачимо з наведених на рис. 2 діаграм



**Рис. 1.** Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу МСМ-41<RC> та МСМ-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5) відповідно. (1) – вихідна молекулярно-ґраткова матриця МСМ-41.



**Рис. 2.** Діаграми Найквіста МСМ-41<RC> (1) та МСМ-41<R6G> (2), виміряні при освітленні.

Найквіста низькочастотна вітка відповідного годографу переходить у IV – індуктивний квадрант. Це явище «від'ємної» ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з'ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [25-29]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть коли заряд вводиться в області малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [30]. Для МСМ-41<R6G> індуктивний відгук не візуалізується.

З рис. 2. видно, що для обох видів контенту характерною спільною ознакою є чотирихвостовий характер діаграм Найквіста, які відображає бар'єрний енергетичний рельєф для струмопроходження через матрицю МСМ-41 з інкапсульованим барвником. Абстрагуючись від змін в параметрах високо- і двох середньочастотних дуг, слід звернути увагу на принципову відмінність низькочастотних віток, які відображають струмопроходження через межу поділу „господар – гість”. Різницю характеру частотного генезису низькочастотного імпедансу слід пов'язати з відмінностями в електронній будові родаміну-6Ж і родаміну-С.

Вперше спостережуваний нами механізм гігантської від'ємної фотоємності найімовірніше пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формуванням таким чином пасткових центрів для інжекттованих

електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу. У відповідності до цього еквівалентна електрична схема може бути представлена у вигляді, наведеному на вставці до рис. 2. У ній, найвисокочастотніша паралельна ланка  $R_1//CPE_1$  (де  $CPE_1$  – елемент постійної фази ємнісного типу [31] моделює розподілену ємність, зумовлену наявністю вакансій або домішкових дефектів, які забезпечують електронну провідність при кімнатній температурі), дві середньочастотні ланки відображають струмопроходження через енергетичні бар'єри двох видів в гостьових позиціях. Найнижкочастотніша ланка  $C_Q//R_{rec}L$  моделює струмопроходження через межу поділу барвник/кремнеземна матриця. В ній  $R_{rec}$  – опір рекомбінації, який моделює заваду для заряджання  $C_Q$ ,  $L$  – індуктивність,  $C_Q$  – квантова ємність [32], яка описується рівнянням  $C_Q = e^2 \delta n / \delta E_{Fn}$ , де  $n$  – концентрація електронів,  $E_{Fn}$  – енергетичне положення електронного квазірівня Фермі. Для останньої вітки у низькочастотній границі адмітанс може бути записаний як:

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{rec} + i\omega L} + i\omega C_Q \quad (1)$$

За низьких частот рівняння (1) приймає наступний вигляд

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{rec}} - i\omega C, \quad (2)$$

де  $C = C_L - C_Q$ ;  $C_L = L/R_{rec}^2$

Відповідно до рівняння (2), на дуже низьких частотах ( $\omega < 1/(R_{rec}C)$ ) імпеданс останньої ланки еквівалентної електричної схеми для освітленого наногібриду – це паралельне з'єднання опору рекомбінації і постійної від'ємної ємності, величиною  $C$ . Очевидно, що за умови, коли  $C_L > C_Q$ , низькочастотна вітка заходить у IV-індуктивний квадрант, демонструючи індуктивний відгук. Навпаки, коли  $C_L < C_Q$ , графік імпедансу залишається в першому квадранті. Виходячи з результатів комп'ютерної параметричної ідентифікації еквівалентної електричної схеми, зведеними в таблицю 1, бачимо, що умова  $C_L > C_Q$  добре виконується для MCM-41<RC>, для якого і візуалізується індуктивний відгук. Принагідно зазначимо, що величина індуктивного відношення більше як на порядок перевищує відповідне значення, знайдене в [30] для сонячних елементів. Для синтезованого наногібриду MCM-41<R6G> в умові  $C_L > C_Q$  зміна знаку нерівності забезпечується в основному ростом квантової ємності та опору рекомбінації, оскільки значення  $L$  лежать в межах похибки експерименту і моделювання. Розрахунок квантової ємності для потенціальної ями дає нам вираз:

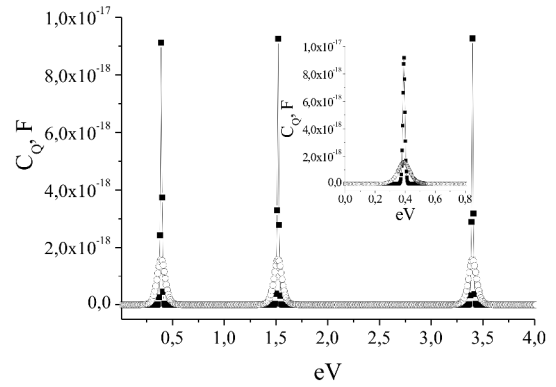


Рис. 3. Залежність квантової ємності від положення рівня Фермі, розрахована для потенціальної ями з шириною 1 нм.

Таблиця 1

	$C_Q, \Phi$	$R_{rec}, \text{Ом}$	$L, \text{Гн}$
MCM-41<RC>	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^7$
MCM-41<R6G>	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$

$$C_Q = \frac{e^2}{4kT} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \text{ch}^{-2} \left( \frac{E_n + E_g/2 + eV}{2kT} \right) + \text{ch}^{-2} \left( \frac{E_n + E_g/2 - eV}{2kT} \right) \right],$$

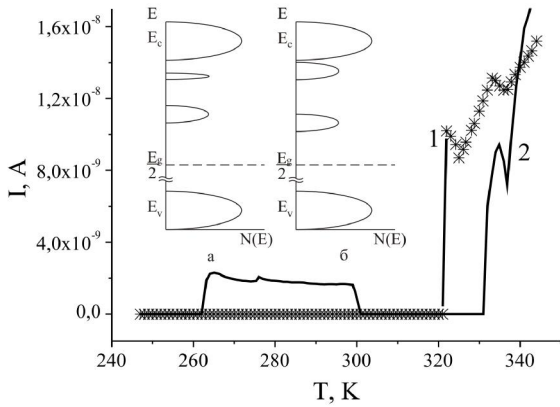
де:  $E_n$  – квантові стани системи,  $E_n = E_1 n^2$  ( $n=1, 2,$

$3, \dots$  – номер дискретного стану,  $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$  – енергія

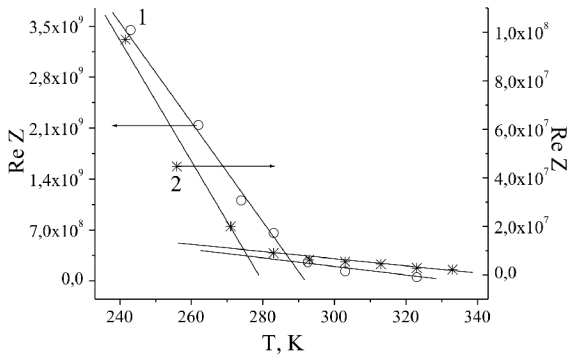
основного стану,  $a$  – ширина потенціальної ями,  $m$  – маса електрона),  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура,  $E_g$  – ширина забороненої зони.

Графічне зображення цієї залежності для різних температурних областей наведено на рис. 3. Бачимо, що абсолютне значення квантової ємності сильно залежить від температури та положення рівня (квазірівня) Фермі, які змінювалися за допомогою члена  $eV$ . Звідси можна зробити висновок, що причини різниці величин квантової ємності для MCM-41<R6G> і MCM-41<RC> насамперед слід віднести до різного положення в них рівня Фермі. Таким чином, квантова ємність, визначаючись «швидкістю» зміни положення рівня (або квазірівня при освітленні) Фермі при інжекції електронів, залежить від енергетичної топології електронних станів (зокрема і пасткових).

Очевидно, що  $R_{rec}$  також залежить від енергетичної топології. Те, що вона є різною для обох синтезованих наногібридів підтверджується даними термостимульованої деполаризації (ТСД), наведеними на рис. 4. Поява струмів ТСД викликана наявністю пасткових центрів, які є причиною виникнення залишкової поляризації внаслідок викиду електронів і дірок з екранованих просторовим зарядом асиметричних потенціальних ям [33-37]. Як



**Рис. 4.** Струми термостимульованої деполаризації MCM-41<RC> (1) та MCM-41<R6G>(2). На вставці енергетичні діаграми притягувальної взаємодії між «гостьовими компонентами» RC (а) і Р6Ж (б).



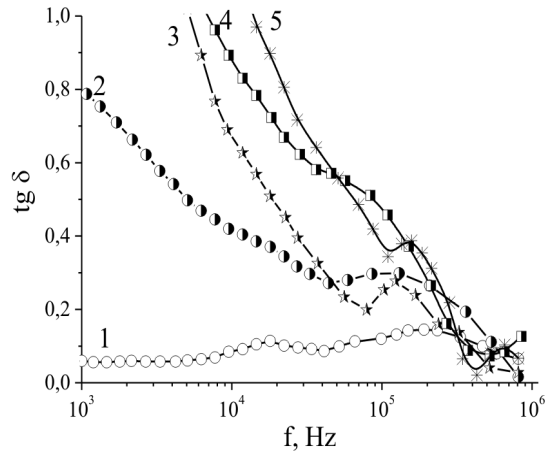
**Рис. 5.** Температурні залежності реальної складової питомого імпедансу MCM-41<RC> (1) та MCM-41<R6G> (2).

видно з рис. 4, температурний генезис струмів термостимульованої деполаризації, виміряних в режимі короткозамкнутих контактів, відображає відмінність в електронній будові гостьового контенту.

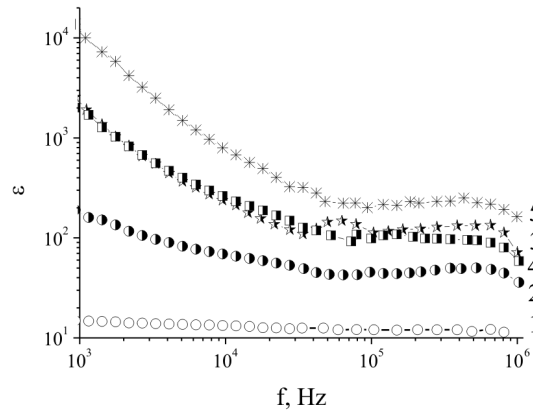
Так, на відміну від MCM-41<RC> для MCM-41<R6G> візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксацій з температурного інтервалу 260 ÷ 300 К.

В цьому разі слід констатувати, що переважна більшість відповідних пасткових центрів є спустошені за температури вимірювання 293 К. «Мовою густини станів» дана відмінність проілюстрована на вставці до рис. 4. Водночас слід відзначити зміщення високотемпературного релаксаційного максимуму ~ на  $10^0$  в бік високих температур, тобто формування більш глибоких центрів прилипання. За такої зміни температури відбувається зміна механізмів провідності (рис. 5), найімовірніше від активаційного (низькотемпературна область) до тунельного при  $t > 10^0$  С.

Вищенаведені особливості механізмів струмопроходження в синтезованих наногібридах повинні певним чином проявитися і в поляризаційних властивостях, хоча б за рахунок



**Рис. 6.** Частотні залежності тангенса кута електричних втрат MCM-41<RC> та MCM-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5) відповідно. (1) – вихідна молекулярно-граткова матриця MCM-41.



**Рис. 7.** Частотні залежності діелектричної проникності MCM-41<RC> та MCM-41<R6G>, виміряні в темряві (2), (4), та при освітленні (3), (5) відповідно. (1) – вихідна молекулярно-граткова матриця MCM-41.

максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при перескоках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі [38-39]. Для експериментального обґрунтування цих міркувань, аналіз поляризаційних характеристик проводився у діапазоні частот 1 кГц – 1 МГц, оскільки в ньому тангенс кута електричних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) матриці MCM-41 є суттєво меншим від одиниці (рис. 6).

Як видно з рисунку, впровадження барвників викликає ріст  $\text{tg}\delta$ , що є очікуваним, так як в цьому разі зростає дисипація енергії, пов'язана з електропровідністю. Аналогічну природу має і ріст  $\text{tg}\delta$  при освітленні. Діелектрична проникливість у даній частотній області після інкапсуляції R6G і RC, дійсно, сильно зростає (рис. 7), причому для R6G цей ріст суттєво перевищує ріст, викликаний інкапсуляцією RC.

Екстремуми на температурних залежностях діелектричної проникності  $\epsilon$  (рис. 8) знову ж таки

зсунуті на  $10^0$ , засвідчуючи немонотонний характер  $\epsilon(T)$ . Освітлення викликає подальший ріст діелектричної проникності, причому, сильніший для  $RC$ , і спричиняє появи аномальної частотної дисперсії  $\epsilon$  для  $MCM-41<RC>$  у діапазоні  $34 < \omega < 63$  кГц. Подібна частотна аномалія, у відповідності до [39], якраз і пов'язана з перескоковим механізмом струмопроходження. Більш як десятикратний ріст діелектричної проникності на частоті 1000 Гц при освітленні вказує на перспективність застосування синтезованих наногібридів для створення високочастотних фотодіодів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

Для з'ясування можливих механізмів, які є відповідальними за спостережувані ефекти сильного зростання діелектричної проникності, з самого початку необхідно звернутися до структури досліджуваних об'єктів. Добре відомо, що фазами,

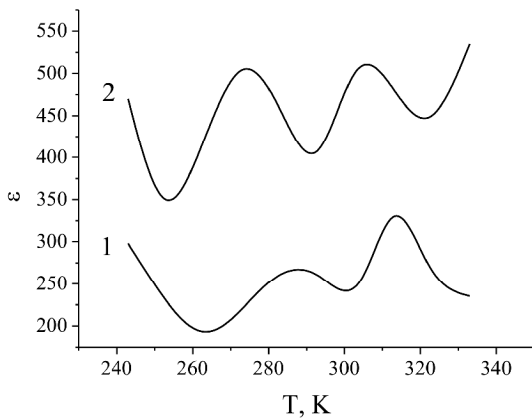


Рис. 8. Температурні залежності діелектричної проникності  $MCM-41<RC>$  (1) та  $MCM-41<R6G>$  (2) виміряні на частоті 50 кГц.

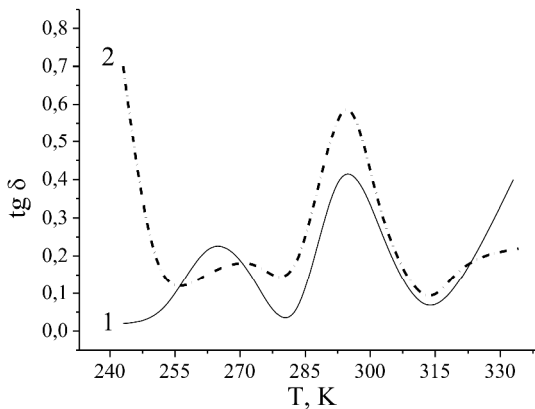


Рис. 9. Температурні залежності тангенса кута електричних втрат  $MCM-41<RC>$  (1) та  $MCM-41<R6G>$  (2), виміряні на частоті 50 кГц.

яким властиве гігантське значення діелектричної проникності в певному температурному околі є сегнетоелектрики. В цьому аспекті з температурної залежності  $MCM-41<RC>$  і  $MCM-41<R6G>$  (рис. 8) випливає би наявність двох точок Кюрі (як, наприклад, для класичного сегнетоелектрика – сегнетової солі [40]). Однак відсутність різкого спаду максимальних значень  $\epsilon$  з подальшим ростом

частоти, які залишаються практично незмінними для досліджуваних наногібридів, вказує на необхідність пошуку альтернативного механізму спостережуваних явищ.

При цьому слід додати, що протилежний до  $\epsilon(T)$  температурний генезис  $tg\delta(T)$ , властивий лише для низькотемпературних ( $T < 10^\circ C$ ) екстремумів (рис. 9), свідчить про те, що екстремуми дисипації енергії мають різну фізичну природу і залежать від механізму струмопроходження. Це добре відображається і частотними залежностями  $tg \delta$  (рис. 10), які ілюструють зміну різко немонотонної частотної поведінки на плавну з підвищенням температури від  $-10^\circ C$  до  $+40^\circ C$ . Все це вказує на складніші механізми релаксації, ніж дебаєвський чи джоншерівський [41].

Виходячи з архітектури синтезованих наногібридів найімовірніше допустити, що гостьовий контент за своєю суттю представляє собою координаційні дефекти, структура яких відмінна від вихідної матриці, з від'ємною кореляційною енергією. Ці дефекти утворюють квазінеперервний спектр локалізованих станів в забороненій зоні [42]. Враховуючи наші припущення та аналіз літературних даних [43-45] дає змогу резюмувати наступний можливий альтернативний механізм колосального значення діелектричної проникності. Високе

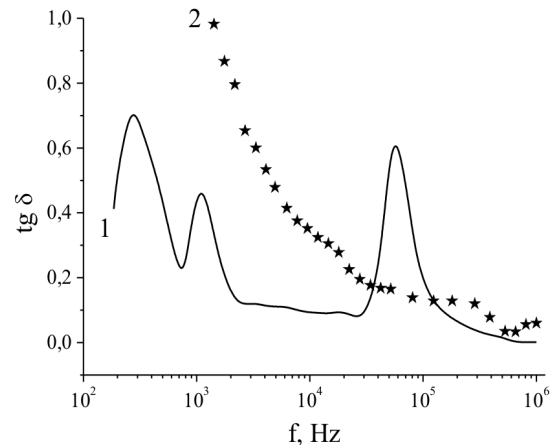


Рис. 10. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат  $MCM-41<RC>$ , виміряні при температурах  $-10^\circ C$  (1) та  $+40^\circ C$  (2).

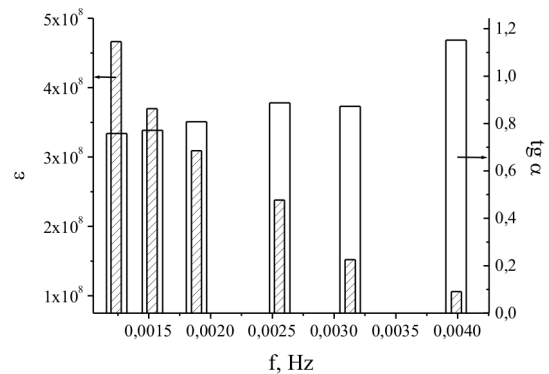


Рис. 11. Інфранизькочастотна повідінка  $\epsilon(f) - 1$  і  $tg\delta(f)$  – 2 для  $MCM-41<R6G>$  при освітленні.

значення діелектричної проникності може бути пов'язане з особливим станом електронної підсистеми, а саме, перерозподілом носіїв заряду між нанокластерами. 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. Механізм розподілу між різними фазами може бути зумовлений:

- різним значенням хімпотенціалу фаз;
- тунелюванням, при якому час життя електронів на певних рівнях може бути досить великим і система буде заряджена, що обумовлює падіння опору (рис. 5).

Водночас, відзначене вище захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і емісія зарядів в області зерна – процеси, еквівалентні перемикаючому квазідиполів у зовнішньому полі. При цьому, просторовий заряд, відповідальний за поляризаційний процес, формується перерозподілом носіїв заряду по локальних станах, зумовлених наявністю заряджених дефектів  $D^+$ ,  $D^-$  і потенціальних бар'єрів між основною матрицею і кластерами з підвищеною координацією [46, 47].

В межах вищезрозглянутої моделі стає зрозумілим спостережуване нами гігантське зростання діелектричної проникності при освітленні видимим світлом (рис. 7). Адже освітлення таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів [48]. 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.

На закінчення звернемо увагу ще на один цікавий факт, який реалізується у МСМ-41<R6G> і може мати колосальну практичну цінність. Мова йде про низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат при освітленні найнижкочастотнішої області (0,001÷0,004 Гц). Приймаючи до уваги, що в цьому частотному інтервалі діелектрична проникність сягає колосальних значень  $1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$  (рис. 11), можемо очікувати успіху у створенні квантових фотоакумуляторів – новітньої альтернативи електрохімічним системам.

## Висновки

1. Після інкапсуляції барвників реальна складова комплексного питомого імпедансу ( $Re Z$ ) в найнижкочастотнішій області зменшуються більш як на два порядки. Інкапсуляція родаміна-6Ж (R6G) спричиняє сильніше зменшення цього параметра, ніж родаміна-С (RC), однак ріст

фоточутливості, викликаний інкапсуляцією, навпаки - більший у випадку родаміна-С.

2. Неординарним фактом є те, що при освітленні наногібриду МСМ-41<RC> спостерігається немонотонна частотна дисперсія низько- та середньочастотних ділянок  $Re Z(\omega)$ , яка спряжена з появою індуктивного відгуку.
3. Вперше спостережуваний механізм гігантської від'ємної власне фотоємності, найімовірніше, пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формування таким чином пасткових центрів для інжекттованих електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу.
4. Діелектрична проникливість частотній області 1 кГц – 1 МГц після інкапсуляції R6G і RC дійсно сильно зростає, причому для R6G цей ріст суттєво перевищує ріст для RC. Освітлення викликає подальший ріст діелектричної проникності, причому сильніше для RC, і спричиняє появу аномальної частотної дисперсії  $\epsilon$ .
5. Видно, що відмінність в електронній будові гостьових контентів проявляється в структурі спектрів термостимульованої деполяризації. Так, на відміну від МСМ-41<RC> в МСМ-41<R6G> візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксацій в температурному інтервалі 260 ÷ 300 К.
6. У МСМ-41<R6G> значення тангенса кута електричних втрат при освітленні у найнижкочастотнішій області (0,001 ÷ 0,004 Гц) поєднується з колосальним значенням діелектричної проникності  $1,1 \cdot 10^9 - 5,5 \cdot 10^8$ , що вказує на можливий успіх у створенні квантових фотоакумуляторів.

**Біщанюк Т.М.** – аспірант кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»;

**Григорчак І.І.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»;

**Іващизин Ф.О.** – кандидат технічних наук, науковий співробітник кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».

**Матулка Д.В.** – кандидат технічних наук, асистент кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»

**Будзуляк С.І.** – старший науковий співробітник відділу напівпровідникових детекторів іонізуючого випромінювання Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України;

**Яблонь Л.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»..

- [1] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaja, A.Ju. Milinskij, Ju.V. Patrushev, *Fizika tverdogo tela* 55(12), 2439 (2013).
- [2] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaja, A.Ju. Milinskij, E.V. Stukova, C. Tien, W. Böhlmann, D. Michel, *Fizika tverdogo tela* 51(6), 1172 (2009).
- [3] O.M. Zhigalina, K.A. Vorotilov, A.N. Kuskova, A.S. Sigov, *Fizika tverdogo tela* 51(7), 1400 (2009).
- [4] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaja, E.V. Stukova, A.Ju. Milinskij, C. Tien, *Fizika tverdogo tela* 52(7), 1347 (2010).
- [5] A.M. Danishevskij, T.L. Makarova, A.A. Sitnikova, B.D. Shanina, *Fizika tverdogo tela* 53(5), 956 (2011).
- [6] G.A. Buhtijarova, O.N. Mart'janov, S.S. Jakushkin, M.A. Shuvaeva, O.A. Bajukov, *Fizika tverdogo tela* 52(4), 771 (2010).
- [7] S.N. Ivicheva, Ju.F. Kargin, E.A. Ovchenkov, Ju.A. Koksharov, G.Ju. Jurkov, *Fizika tverdogo tela* 53(6), 1053 (2011).
- [8] S.V. Komogorcev, T.N. Patrusheva, D.A. Balaev, E.A. Denisova, I.V. Ponomarenko, *Pis'ma v ZhKT* 35(19), 6 (2009).
- [9] G.H. Panova, A.A. Nikonov, A.A. Naberezhnov, A.V. Fokin, *Fizika tverdogo tela* 51(11), 2098 (2009).
- [10] S.V. Baryshnikov, C. Tien, E.V. Charnaja, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann, N.P. Andrijanova, *Fizika tverdogo tela* 50(7), 1290 (2008).
- [11] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaja, Ju.A. Shackaja, A.Ju. Milinskij, M.I. Samojlovich, D. Michel, C. Tien, *Fizika tverdogo tela* 53(6), 1146 (2011).
- [12] S.V. Baryshnikov, E.V. Charnaja, A.Ju. Milinskij, Ju.A. Shackaja, D. Michel, *Fizika tverdogo tela* 54(3), 594 (2012).
- [13] A. Chen, A. Chernow, *Phys. Rev.* 154, 493 (1967).
- [14] V.V. Deshpande, M.D. Karkhanavala, U.R.K. Rao, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 6, 613 (1974).
- [15] C. Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, S.V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann, *J. Phys.: Cond. Matter.* 20, 215205 (2008).
- [16] W.L. Zhong, Y.G. Wang, P.L. Zhang, and B.D. Qu, *Physical Review B.* 50(I.2), 698 (1994).
- [17] C.L. Wang, Y. Xin, X.S. Wang, W.L. Zhong, *Physical Review B.* 62(I.17), 11423 (2000).
- [18] E.V. Charnaya, A.L. Pirozerskii, C. Tien, M.K. Lee, *Ferroelectrics* 350(I.1), 75 (2007).
- [19] C.T. Peter, *American Chemical Society* 26, 2879 (2004).
- [20] K.P. Rozuvan, S.G. Rozuvan, I.A. Shajkevich. *Vesnik KNU im.T.Shevchenka* 1, 359 (2012).
- [21] Ju.P. Vojnov, N.F. Gabbitova, V.S. Gorkelik, P.P. Sverbil', *Fizika tverdogo tela* 51(7), 1333 (2009).
- [22] M. Pollak, T.H. Geballe, *Phys. Rev.* 122, 1742 (1961).
- [23] N.M. Olehnovich, I.I. Moroz, A.V. Pushkarev [ta in.]. *Fizika tverd. tela* 50(3), 472 (2008).
- [24] I.I. Grigorchak, F.O. Ivashchyshyn, O.I. Grigorchak, D.V. Matulka, *FIP* 8(4), 284 (2010).
- [25] J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte, *Electrochimica Acta.* 51, 627 (2005).
- [26] A.P. Boltaev, T.M. Burbaev, V.A. Kurbashov, M.M. Rzaev, N.A. Penin, N.N. Sibel'din, *Izvestija AN RF. Serija fizicheskaja* 63(2), 312 (1999).
- [27] N.A. Penin, *Fizika i tehnika poluprovodnikov* 30(4), 630 (1996).
- [28] A.P. Boltaev, T.M. Burbaev, G.A. Kaljuzhnaja, V.A. Kurbashov, N.A. Penin, *Mikroelektronika* 24(4), 291 (1995).
- [29] N.A. Poklonskij, S.V. Shpakovskij, N.I. Gorbachuk, S.B. Lastovskij, *Fizika i tehnika poluprovodnikov* 40(7), 824 (2006).
- [30] I. Mora-Sero, J. Bisquert, *Nano Letters* 6(4), 640 (2006).
- [31] *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application.* Ed. Barsoukov E. and Macdonald J.R. (Wiley interscience, Canada, 2005).
- [32] S. Luryi, *Appl. Phys. Lett.* 52(6), 501 (1988).
- [33] G. Sessler, *Jeletrety* (Mir, Moskva, 1983).
- [34] V.M. Fridkin, *Segnetoelektriki – poluprovodniki* (Nauka, Moskva, 1976).
- [35] V.M. Fridkin, *Fotosegnetoelektriki* (Nauka, Moskva, 1979).
- [36] P.G. Kashirininov, V.P. Karpenko, O.A. Matveev, *FTP* 5(1), 62 (1971).
- [37] Z.I. Mirzaeva, G.A. Nabiev, K.M. Jergashov, *FIP* 6(1-2), 65 (2008).
- [38] Mustafa Okutana, Engin Basarana, Halil I. Bakanb [et. All.], *Physica B.* 364, 300 (2005).
- [39] P.V. Zhukovskij, Ja. Partyka, P. Vengerjek, Ju. Shostak, Ju. Sidorenko, A. Rodzik, *Fizika i tehnika poluprovodnikov* 34(10), 1174 (2000).
- [40] B.M. Tareev, *Fizika dijelektricheskikh materialov* (Jenergija, Moskva, 1973).
- [41] A.K. Jonscher, *Nature* 267, 673 (1977).
- [42] N. Mott, Je. Devis, *Jelettronnye processy v nekrystallicheskih veshhestvah* (Mir, Moskva, 1982).
- [43] Je.L. Nagaïv, *UFN* 162(9), 49 (1992).
- [44] A.P. Boltaev, F.A. Pudonin, *ZhJeTF* 134(3(9)), 587 (2008).
- [45] B.A. Beljaev, N.A. Drokin, *Fizika tverdogo tela* 54(2), 340 (2012).

- [46] R.A. Kastor, N.I. Onisimova, V.A. Bordovskij, G.I. Grabko, FTT 53(3), 430 (2011).  
[47] V.G. Gavriljachenko, Ju.V. Kabirov, E.M. Panchenko, E.I. Sitalo, T.V. Gavriljachenko, E.V. Milov, N.V. Ljanguzov, FTT 55(8), 1540 (2013).  
[48] N.I. Anisimova, V.A. Bordovskij, V.I. Grabko, R.A. Kastro, Pis'ma v ZhTF 39(2), 1 (2013).

Т.М. Bishchanyuk<sup>1</sup>, І.І. Grygorchak<sup>1</sup>, Ф.О. Ivashchyshyn<sup>1</sup>, D.V. Matulka<sup>1</sup>,  
S.I. Budzulyak<sup>2</sup>, L.S. Yablon<sup>3</sup>

## **Impedance Response and Photodielectric Properties of Nanoporous Silica Matrices with Encapsulated Rhodamine-C and Rhodamine-6G**

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, 12, st. S.Bandery, Lviv, 79013, Ukraine, e-mail: [Ivangr@rambler.ru](mailto:Ivangr@rambler.ru)

<sup>2</sup>NASU V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, 41, pr. Nauki, Kyiv-28, 03028, Ukraine

<sup>3</sup>Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The results of research of performance of porous silica matrix MCM-41 with encapsulated into its pores dye rhodamine C or rhodamine 6G were presented. The character of changes in the frequency dispersion of the impedance, loss tangent and dielectric constant of the sample at heating and lighting were established. According to the thermally stimulated depolarisation differences in the modification of the impurity spectrum caused by different types of guest content were analyzed. The conditions under which synthesized nanohybrids may be of interest as a quantum battery of electric energy were found.

**Keywords:** MCM-41, rhodamine C, rhodamine-6G, host-guest system, impedance, Nyquist diagrams, dielectric constant, loss tangent, thermally stimulated depolarization.