Міністерство освіти і науки України
Національний університет „Львівська політехніка”

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ІВАЩИШИН ФЕДІР ОЛЕГОВИЧ

УДК: 537.226.8+544.018.2+621.315.5

ДИСЕРТАЦІЯ

Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та пристрої наноелектроніки на їх основі

01.04.07 – фізика твердого тіла
(шифр і назва спеціальності)

01 «Технічні науки»
(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант –
Григорчак Іван Іванович
д.т.н., професор

Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:
Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради /**Д.М. Заячук**/

Львів 2017

temperature with the purpose to maximize their sensor and charge accumulative parameters, to determine the nature of influence of their supramolecular architecture, nanogeometry and guest component type.

Because of dynamics in elctrocar and alternative energy industries development, state of the art success in nanoelectronics and spintronics, the need to increase energy and power parameters of autonomous power sources and transfer to quantum level of electric energy accumulation, caused by widening needs in novel technical solutions, there is the goal of developing quantum capacitors and nanophotoaccumulators, highly efficient sensors of electromagnetic and illumination fields, nanodimentional delay lines, capable to be incorporated into 3D nanostructures formed with bottom-up principle as functional blocks.

It was justified /reasoned/ to apply an intercalation technologies as one of the perspective methods for beforehand stated developed supramolecular clathrato-cavitand complexes. The basic mechanisms of intercalated host-guest complexes were determined as well as principles of their physical processes. The possibility of clathrate properties modification during stage of their forming at extrinsic physical fields was shown. Such technological approach lets significantly boost sensor properties of synthesized intercalated nanostructures and provide an observation of as extraordinary phenomena as spin-battery effect and electric charge accumulation at the interface because of their spins participation.

The possibility of significant increase in energy and power parameters of modern autonomous power sources using properties and instruments of supramolecular design of active materials in listed devices was demonstrated. The fundamental problem, which is solved in this project, is scientific basis developing for heterophase nanohybridized structure formation (multilayered inorganic semiconductive/supramolecular ensembles of various hierarchical architecture) for quantum devices construction for sensing and electromagnetic energy accumulation.

The first chapter of Thesis contains the review of literature sources on the topic of Thesis framed with analysis of supramolecular interactions with key-lock model. The process of intercalation and intercalation methods is characterized and

results about changes in properties of substances under nanolimited guest geometry conditions are summarized. The fact of lack of data on electromagnetic field effects applied during clathrate formation on their properties is stated. The insufficient representation in literature data for clathrate and cavitand practical application in devices for energy generation, transformation and accumulation, electromagnetic field sensors and possibility of colossal magneto-capacitive and photo-dielectric effects under ambient temperature is mentioned also. There is no information on concrete examples of quantum accumulators and spin capacitors construction applicable under room temperature as well.

The second chapter is devoted to determination and investigation of most efficient methods and technological regimes of crystal lattice expansion for following intercalation in matrix of supramolecular complexes. The methods of three stage intercalation of crystal engineering in extrinsic physical fields, microwave splitting of oxidized graphite, the pre-post simultaneous optimization of electron and nanoporous structure of carbon material and its incapsulation in molecular lattice structure *MCM-41* are described in the chapter.

Structures and conductive properties of synthesized 2-, 3-, 4-folded expanded monocrystals *InSe* and *GaSe*, oxidized graphite with different duration of microwave treatment, technological schemes and optimal parameters for pre-post simultaneous modification of carbon materials of natural origin are presented there. The adaptation of SAXS method for structure identification on fractal organization of complex supramolecular ensembles was describe. The conception of quantum capacity and method of quantum impedance for developing the microscopic mathematical models of N- barrier and hierarchical structures was determined.

The third chapter presents results of investigation of structural, conductive and polarization properties of intercalates synthesized with semiconductive matrixes *InSe* and *GaSe*, incapsulates of *MCM-41* with intercalated Sodium Nitrite and organic compounds rhodamin-C, rhodamin-G, polyaniline, histidine, L-aspartic acid, cyclodextrin, anthracene. The features of listed nanostructures response to extrinsic constant magnetic and illumination fields were determined. Such effects as negative

capacity and its photo- and magneto initialization, magneto- and photosensitivity of resistive and capacitive type were observed and analyzed. The important practical impact of above listed effects in the area of nanolimeted delay lines, high capacity radiofrequency capacitors and highly efficient sensors of magnetic and illumination fields of resistive and capacitive type was established. The realization of high value of permittivity with loss tangent less than 1 in infra low frequency region at room temperature was proved experimentally. This fact opens up about preconditions for quantum accumulation of electrical charge at interfacial boundaries.

The results of investigation of the influence of cointercalation and hierarchical clathrate formation on the above listed properties presented in the forth chapter. *GaSe<PAN+I_2>, GaSe(InSe)<β-CD<$FeSO_4$>>, MCM-41<β-CD<$FeSO_4$>>, InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>>, GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> and MCM-41<$NaNO_2$+$BaTiO_3$>* clathrate structures were formed. The character of parameter change in impurity energy spectrum during transformation to hierarchical architecture of guest component was determined. Significant increase in photo- and magneto response of clathrates of hierarchical architecture and unusual behavior of magnetoimpedance and photoconductivity, giant negative photodielectic and colossal positive magnetocapacitive effects were investigated at room temperature, what is the reason for new ways of its practical application. The interpretation and theoretical analysis of investigated effects is made in the work.

The influence of extrinsic electromagnetic constant fields applied at synthesis procedure on the conductive and polarization properties of synthesized compounds is described in the fifth chapter. Obtained results serve as an evidence of drastic changes in polarization effects and processes of charge accumulation with such approach to clathrate synthesis.

The comparative analysis of observed effects and phenomena with theirs analogues described in literature is developed in sixth chapter. It was determined that proposed clathrates can be applied as gyratorless delay lines with inductivity value of which does not overcome 2÷3 orders of magnitude of relative analogues. Comparative characteristics of resistive and capacitive sensors of magnetic and

illumination fields and existing analogues were presented and it was shown that they are much more efficient than known one. The analysis of permittivity and loss tangent values in radiofrequency region for investigated and well known samples was made and the one order excess in specific capacity for experimental samples was determined.

The scientific and technology basis of significant increase in energy and power parameters of molecular accumulators of electric energy and their functional hybridity are presented in seventh chapter. The influence of flax fiber doping with Fe-containing dopant on structure, properties and charge accumulation parameter of obtained biocarbon material was examined. The properties of supramolecular structures as raw materials for such a new type of biocarbon as supramolecular one with high value of differential capacity were investigated. The availability of multi graphene associates for intercalation current formation process was shown for the first time.

The eighth chapter deals with comparative results of quantum devices for energy accumulation and transformation. The clathrates with electret ordering of guest phase as a pioneering materials for application for electric energy nanogenerators were described also. The effect of spontaneous EMF generation of high efficiency was observed for Sm salts as guest content during clathrate synthesis. The monocrystal accumulator of electric energy and low frequency impuls generator were obtained on the basis of synthesized clathrates intercalated with aminoacids. The fabrication methods and operational parameters of pioneer industrially attractive quantum accumulators and spin capacitors are presented in the work.

Key words: intercalation, specific capacity, supramolecular structures, *GaSe*, *InSe*, *MCM-41*, oxidized graphite, multigraphene, impedance spectroscopy, magnetoresistance, photo- and magnetocapacity, Gibbs energy, quantum accumulator, spin capacitor.

Список публікацій здобувача:

Монографія:

1. Григорчак І.І. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах / І.І. Григорчак, П.П. Костробій, І.В. Стасюк, М.В. Токарчук, О.В. Величко, **Ф.О. Іващиш**ин, Б.М. Маркович // Растр-7. – 2015. – с. 285.

Статті у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus або Web of Sciens:

1. **Ivashchyshyn F.** Influence of Magnetic Field and Lighting During the Creation Process of Nanohybrid Semiconductor-Nematic Structures on Their Impedance and Photo Response / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, O. Sudakova, I. Bordun, M. Micov // Materials science & technology. – 2011. – Vol. 27(11). – P. 973-978.

2. Grygorchak I.I. Intercalate nanostructures of nonorganic semiconductor/lipophilic anion receptor configuration / I.I. Grygorchak, B.K. Ostafiychuk, **F.O. Ivashchyshyn**, V.I. Kushpir, I.I. Budzulyak, O.V. Morushko, L.S. Yablon // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2012. – Vol.34(8). – P. 1067-1079.

3. Grygorchak I. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / I. Grygorchak, **F. Ivashchyshyn**, P. Stakhira, R.R. Reghu, V. Cherpak, and J.V. Grazulevicius // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2013. – Vol. 8(3). – P. 292-296.

4. **Ivashchyshyn Fedir**. Intercalate nanohybrid structure of non-organic/organic semiconductor configuration: formation, properties and application / **Fedir Ivashchyshyn**, Ivan Grygorchak, Pavlo Stakhira and Vladyslav Cherpak // Journal of Experimental Nanoscience. – 2014. – V. 9(7). – P. 678-688.

5. Bishchaniuk T.M. Electronic Processes and Energy Storage in Inorganic/Organic Nanohybrids / T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, R. YA. Shvets, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, B. A. Lukiyanets, and **F. O. Ivashchyshyn** // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – Vol. 589. – P. 132-140.

6. Bishchaniuk T.M. Semiconductor clathrates with a periodically modulated topology of a host ferroelectric liquid crystal in thermal, magnetic, and light-wave fields / T.M. Bishchaniuk, I.I. Grygorchak, A.V. Fechan, **F.O. Ivashchyshyn** // Technical Physics. – 2014. – Vol. 59(7). – P. 139-142.

7. Hryhorchak I.I. New Carbon Architectures with Nanobounded Geometry of Voids for the High-Efficiency Capacitive and Pseudocapacitive Accumulation of Energy / I.I. Hryhorchak, A.K. Borysyuk, R.Ya. Shvets', A.I. Kondyr, **F.O. Ivashchyshyn**, O.V. Balaban, A. S. Kurepa // Material Science. – 2015. – Vol. 51. – № 2. – P. 188-193.

8. **Ivashchyshyn F.O.** Impedance anisotropy and quantum photocapacity of bio/inorganic lathrates InSe<istidine>and GaSe<stidine> / **F.O. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, M.I. Klapchuk // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2015. – Vol. 13(3). – P. 403-414.

9. **Ivashchyshyn F**. Effect of lattice expansion degree on properties and electromagnetic field response of InSe, GaSe and clathrates on their basis / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, T. Gordiyuk, R. Shvets, Y. Kulyk // Eastern European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 6(11). – P. 48-56.

10. **Ivashchyshyn F.O.** Peculiarities of properties of the GaSe(InSe)<$CS(NH_2)_2$> nanohybrids, synthesized under lighting / **F.O. Ivashchyshyn**, O.V. Balaban, I.I. Grygorchak // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8(4). – P. 04015(1-6).

11. **Ivashchyshyn F. O.** The impact of phase state of guest histidine on properties and practical applications of nanohybrids on InSe and GaSe basis / **F. O. Ivashchyshyn**, I. I. Grygorchak, O. V. Balaban, B. O. Seredyuk // Materials Science-Poland. – 2017. – Vol. 35(1). – P. 239-245.

12. Grygorchak I.I. Modification of Properties of GaSe<β-cyclodexterin<$FeSO_4$>> Clathrat by Synthesis in Superposed Electric and Light-wave Fields / I. I. Grygorchak, **F. O. Ivashchyshyn**, M.V. Tokarchuk, N.T. Pokladok, O.V. Viznovych // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – P. 185501-1-185501-7.

13. Grygorchak I.I. Modification of the Properties of InSe⟨β-CD⟨$FeSO_4$⟩⟩ clathrate/cavitate Complexes with Hierarchical Architecture at Their Synthesis in Crossed Electric and light-wave Fields / I.I. Grygorchak, O.I. Hryhorchak, **F.O. Ivashchyshyn** // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62. – № 7. – P. 625-632.

14. Grygorchak I.I. Cointercalate Semiconductors GaSe (InSe) with Guest Multiferroic $NaNO_2$+$FeSO_4$ / I.I. Grygorchak, **F.O. Ivashchyshyn**, B.A. Lukiyanets, Yu.O. Kulyk // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – Vol. 9(3). – P. 03016(1-7).

15. Grygorchak I.I. Clathrate semiconductor multiferroics, synthesized in system GaSe-$NaNO_2$-$FeSO_4$ and influence of cointercalation / I.I. Grygorchak, **F.O. Ivashchyshyn**, A.K. Borysiuk, R.Ya. Shvets, Yu.O. Kulyk // Radio Electronics, Computer Science, Control. – 2017. – № 3. – P. 7-19.

Статті, що входять до наукових періодичних виданнях інших держав:

1. Grygorchak I. Intercalated nanohybride structures of non-organic/organic polymer of GaSe<*PAN*> end *GaSe<Pan+*J_2> configuration / I. Grygorchak, **F. Ivashchyshyn**, R. Shvets, N. Pokladok, Z. Stotsko // Przetwórstwo Tworzyw. – 2012. – Vol. 3. – P. 200-204.

2. Grigorchak Ivan I. Hierarchical clathrate/cavitate nanostructures for spin capacitors and highly sensitive magnetic field sensors / Ivan I. Grigorchak, **Fedor O. Ivashchishchin**, Tatiana N. Bishchanjuk // Eastern European Scientific Journal. – 2014. – Vol. 6. – P. 348-352.

3. **Ivashchyshyn F.O.** Influence of Hierarchical Architecture of Supramolecular Assemblies, Synthesized in System InSe<β-cyclodextrin<$FeSO_4$>>, on Their Properties and Practical Application / **F.O. Ivashchyshyn**, I.I. Grygorchak, M.I. Klapchuk, Yu.O. Kulyk // Journal of Applied Physical Science International. – 2016. – Vol. 7(3). – P. 155-161.

4. **Ivashchyshyn F.** Influence of the degree of the expansion of the crystal lattice on properties and response to the electromagnetic fields of GaSe<$NaNO_2$> clathrate / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, O. Hryhorchak // Slovak international scientific journal. – 2017. – Vol. 5. – P. 8-14.

5. **Ivashchyshyn F.** Properties and promising practical application of supramolecular ensemble, synthesized in GaSe⟨β-cyclodextrin⟨$FeSO_4$⟩⟩ system. Effect of architecture hierarchy / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, B. Venhryn, S. Mudry, Yu. Kulyk // Slovak international scientific journal. – 2017. – Vol. 1(10). – P. 3-11.

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Григорчак І.І. Клатратний трансфер заряду і енергії в супрамолекулярних ансамблях конфігурації неорганічний напівпровідник/органічний донорно-ацепторний комплекс / І.І. Григорчак. Д.В. Матулка. **Ф.О. Іващишин** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 455-461.

2. Grygorchak I.I. Supramolecular assemblies of configuration inorganic semiconductor/oligomer / I.I. Grygorchak, D.V. Matulka, **F.O. Ivashchyshyn**, O.S. Zaichenko, N.Ye. Mitina, M.M. Moskvin // PSE. – 2012. – Vol. 10(3). – P. 256-261.

3. **Іващишин Ф.О.** Біо/неорганічні наногібриди L-аспарагінової кислоти: отримання, властивості, застосування / **Ф.О. Іващишин**, Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, А.І. Кондир, А.С. Курепа // Східно-Європейский журнал передових технологій. – 2013. – Т. 6. – № 12(66). – С. 4-10.

4. Біщанюк Т.М. Імпедансний відгук і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-С і родаміном-6Ж / Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Д.В. Матулка, С.І. Будзуляк, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15. – № 3. – С. 653-660.

5. Біщанюк Т.М. Мультипошарові напівпровідникові клатрато-кавітандні комплекси з фракталізованою гостьовою системою / Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин** // ФІП. – 2014. – Т. 12. – № 3. – С.360-371.

6. **Іващишин Ф.О.** Анізотропія властивостей та гігантський магнітоємнісний ефект в біо/неорганічному мультипошаровому нанокомпозиті GaSe<гістидин>/ **Ф. О. Іващишин**, Р. Я. Швець, І. І. Григорчак, Н. Т. Покладок, Б.О. Середюк // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, – № 3. –

С. 399-404.

7. Григорчак І.І. Супрамолекулярний дизайн карбонових структур для молекулярних накопичувачів енергії / І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, **Ф.О. Іващишин**, Н.Т. Покладок, В.І. Балук, Ю.О. Кулик, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Ю.І. Семенцов // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, – № 3. – С. 412-427.

8. **Ivashchyshyn, F. O.** The thermo- and magnetogalvanic phenomena in nanohybrid clathrates and their practical application / **F. O. Ivashchyshyn**, T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, I. I. Grygorchak // Proceedings of the intern. Conference Nanomaterials: applications and properties. – 2014. – V. 3. – № 2. – P. 02NNSA11–02NNSA13.

9. Kostrobij P. Mathematical modeling of subdiffusion impedance in multilayer nanostructures / P. Kostrobij, I. Grygorchak, **F. Ivaschyshyn**, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // Mathematical Modeling and Computing. – 2015. – Т.2. – № 2. – С. 154-159.

10. **Іващишин Ф.О.** Модифікація властивостей клатрато/кавітандних комплексів InSe та GaSe при їх синтезі в магнітному полі / **Ф.О. Іващишин**, О.В. Балабан, І.І. Григорчак // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2016. – Т. 1. – № 2. – С. 145-151.

11. Григорчак І.І. Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених сумішшю сегнетоелектриків $NaNO_2$ і $BaTiO_3$. Вплив коінкапсуляції / І.І. Григорчак, Р.Я. Швець, **Ф.О. Іващишин**, І.М. Будзуляк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Vol. 17. – № 4 – С. 465-470.

12. **Іващишин Ф.О.** Електрофізичні властивості супрамолекулярних ансамблів InSe<CH_4N_2S>, InSe<$FeSO_4$> та InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, Д.В. Матулка // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 4-11.

13. Григорчак І.І. Антрацен між шарами неорганічного напівпровідника: відгук на електричне поле і освітлення / І.І. Григорчак, **Ф.О.**

Іващишин, Ю.О. Кулик, О.І. Григорчак // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 49-58.

14. **Ivashchyshyn F.O.** The influence of the guest cavitations loading degree in fractal nanohybrids GaSe⟨β-cyclodextrin⟨$FeSO_4$⟩⟩ on the current passing and polarization processes. The giant “battery spin” effect at room temperature / **F.O. Ivashchyshyn**, I.I. Grygorchak, O.I. Hryhorchak // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – Vol. 20(3). – P. 375-381.

Патенти:

1. Пат. 101438 (Україна), H01G 7/00. Квантовий конденсатор / Григорчак І.І., **Іващишин Ф.О.**, Швець Р.Я.; Національний університет “Львівська політехніка”. Опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6.

2. Квантовий акумулятор / Григорчак І.І., **Іващишин Ф.О.**, Швець Р.Я.; Національний університет «Львівська політехніка». Реєстраційний номер заявки **a 2017 02334**.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Швець Р.Я. Графено/біоорганічні нанокомпозити: отримання, властивості, застосування / Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, А.І. Кондир // Третя міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки”. 24-26 жовтня 2013 р.: тези доп. – Чернівці. 2013. – С. 166.

2. **Ivashchyshyn F.O.** The thermo- and magnetogalvanic phenomena in nanohybrid clathrates and their practical application / **F.O. Ivashchyshyn**, T.M. Bishchaniuk, O.V. Balaban, I.I. Grygorchak // IV міжнародна конференція «Nanomaterials: Applications & Properties – 2014», 21-27 вересня 2014р.: тези доп. – Львів. 2014. – С.02NNSA11-1 – 02NNSA11-3.

3. Григорчак І.І. Ієрархічні клатрато/кавітатні наностуктури для спінових конденсаторів та високочутливих сенсорів магнітного поля / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Т.М. Біщанюк // IV міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних

пристроїв, засобів телекомунікацій, нано та мікроелектроніки". 23-25 жовтня 2014р.: тези доп. – Чернівці. 2014. – С. 172-173.

4. Григорчак І.І. Неорганічно/органічні наногібридизовані структури для квантових акумуляторів і пристроїв наноелектроніки / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Т.М. Біщанюк, О.В. Балабан // IV Міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано та мікроелектроніки". 23-25 жовтня 2014 р.: тези доп. – Чернівці. 2014. – С. 176-177.

5. **Ivashchyshyn F.O.** Bio-organic/semiconductor nanohybrides: obtaining, properties, application for devices of nanoelectronics and nanoenergetics / **F.O. Ivashchyshyn**, R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak // X Міжнародна конференція «Електроніка і прикладна фізика». 23-25 жовтня 2014 р.: тези доп. Київ. 2014. – С. 76-8.

6. **Ivashchyshyn F.O.** Semiconductor N-barrier Structures with Periodically Modulated Localization of 2D-bioionics / **F.O. Ivashchyshyn**, I.I. Grygorchak, R.Ya. Shvets // Materials of XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems. 11-16 травня 2015 р.: тези доп.– Ivano-Frankivsk. 2015. – С. 129.

7. **Іващишин Ф.О.** Анізотропія властивостей та квантова фотоємність в біо/неорганічному мультипошаровому нанокомпозиті InSe<гістидин> **/ Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак // V Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах». 26-28 травня 2015 р.: тези доп.– Вінниця. 2015. – С. 117-118.

8. Балабан О.В. Властивості комплексів GaSe<$CS(NH_2)_2$>, синтезованих у магнітному полі / О.В. Балабан, **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, Б.А. Лукіянець // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.– Луцьк. 2015. – С. 73-76.

9. Григорчак І.І. Вплив ієрархічності архітектури супрамолекулярних ансамблів, синтезованих в системі $InSe$ – $CS(CH_2)_2$ – $FeSO_4$ / І.І. Григорчак,

Ф.О. Іващишин, Д.В. Матулка // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк. – 2015. – С. 99-103.

10. **Іващишин Ф.О.** Вплив ступеня розширення кристалічної матриці InSe на властивості інкапсулату InSe<$CS(NH_2)_2$> та його відгук на зовнішні фізичні поля / **Ф.О. Іващишин**, Т.М. Біщанюк, А.К. Борисюк, І.І. Григорчак // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк. 2015. – С. 119-123.

11. Костробій П.П. Математичне моделювання субдифузійного імпедансу в електролітичних системах / П.П. Костробій, І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Б.М. Маркович, О. Візнович, М.В. Токарчук // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2015. – С. 54-56.

12. **Іващишин Ф.О.** Отримання та аналіз сегнетоелектричного інтеркалянта з феромагнітними включеннями / **Ф.О. Іващишин**, А.К. Борисюк, Ю.О. Кулик // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2015. – С. 83-84.

13. **Іващишин Ф.О.** Вплив зовнішніх фізичних полів на властивості напівпровідникового/сегнетоелектричного інкапсулата / **Ф.О. Іващщишин** // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2015. – С. 85-86.

14. Борисюк А.К. Особливості отримання електродного матеріалу для анодів електрохімічних конденсаторів з картопляного крохмалю / А.К. Борисюк, **Ф.О. Іващишин**, Р.Я. Швець, Д.П. Григорчак // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2015. – С. 100-101.

15. Григорчак І.І. Супрамолекулярні ансамблі різної ієрархічної архітектури та вплив на них магнітного поля / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Б.Я. Венгрин // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк. 2016. – С. 97-100.

16. Балабан О.В. Властивості наногібридів GaSe(InSe)<$CS(NH_2)_2$>, синтезованих у полі світлової хвилі / О.В. Балабан, І.І.Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Л.Ф. Політанський // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк. 2016. – С. 196-198.

17. **Іващишин Ф.О.** Клатратні напівпровідникові мультифероїки, синтезовані в системі GaSe-$NaNO_2$-$FeSO_4$. Вплив коінтеркаляції / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, Ю.О. Кулик // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк. 2016 р. – С. 203-205.

18. **Іващишин Ф.О.** Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених поліаніліном. Вплив йодного доаування / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, А.Ю. Підлужна, Р.Я. Швець // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції “Фізико – технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах”. 3-5 листопада 2016 р.: збірник матеріалів. – Чернівці. 2016. – С. 235-236.

19. Григорчак І.І., Властивості та закономірності відгуку на поле світлової хвилі інтеркалантного нанокомпозиту GaSe<антрацен> / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, В.М. Максимич // 13-та відкрита наукова конференція ІМФН, присвячена 125-річчю від дня народження Стефана Банаха. 30-31 березня 2017 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2017. – С. 113-114.

Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 24
ВСТУП 26
РОЗДІЛ І. 37
СУЧАСНИЙ СТАН ТА ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ФІЗИКИ І ТЕХНІЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АНСАМБЛІВ 37
І.1. До питання про термінологію. 37
І.2. Особливості супрамолекулярних взаємодій та їх вплив на будову і властивості речовини. Комплементарність і молекулярне розпізнавання «замок-ключ». 43
І.3. Інженерія кристалів і стратегія їх дизайну. 48
І.4. Інтеркаляційне формування супрамолекулярних ансамблів та їх властивості. 54
1.5. Фоточутливі напівпровідникові господарі *InSe*, *GaSe* та природні мінерали з гостьовими позиціями – новітня ресурсна база для супрамолекулярного дизайну клатратів ієрархічної архітектури. 65
І.6. «Філософія» супрамолекулярного пристрою. Супрамолекулярна електроніка і енергетика. 75
І.7. Сенсорні властивості інкапсулатів. 79
І.8. «Soft expanding» та інтеркаляційне модифікування природніх мінералів і біосировини для підвищення ефективності молекулярних накопичувачів енергії. 82
І.9. Зародження і шляхи розвинення неелектрохімічних методів генерування, перетворення і накопичення енергії в матеріалах. 90
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ І 93
РОЗДІЛ ІІ. 95
РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСАД І ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ТА РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АНСАМБЛІВ ЗАДАНОГО РІВНЯ ІЄРАРХІЧНОСТІ. АДАПТАЦІЙНІ МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ. 95
ІІ.1. Метод інтеркаляційної кристалоінженерії для модифікації матеріалів-«господарів». Закономірності зміни фізичних властивостей вихідних матеріалів при розширенні їх кристалічної решітки. 95
ІІ.2. Умови та режими термічного і електромагнітного розширення природного графіту та їх зв’язок з будовою і фізичними властивостями. Мультиграфенові асоціати. 104
ІІ.3. Способи формування неорганічно/органічних і біо/неорганічних наногібридизованих структур сотової і планарної конфігурацій з δ- чи періодично модульованою локалізацію гостьового контента. 112
ІІ.4. Ре- і коінтеркаляційні методи формування супрамолекулярних ансамблів заданого рівня ієрархічності. 114
ІІ.5. Технологічні засади «pre-post» спряженої оптимізації електронної будови і нанопористої структури карбону, отриманого з біосировини. 116
ІІ.6. Гідротермальні та темплатні технології формування фракталізованих клатратів. 120
ІІ.7. SAXS- ідентифікація структури і фрактальної організації складних супрамолекулярних ансамблів. 122

II.8. Адаптація імпедансного моделювання до структур з ієрархічними і кратними потенціальними бар'єрами. 128
II.9. Концепція квантової ємності і метод квантового імпедансу для побудови мікроскопічних математичних моделей N-бар'єрних та ієрархічних структур. 129
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ II.... 136
РОЗДІЛ III 138
БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНІЧНО/НЕОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНО/НЕОРГАНІЧНИХ КЛАТРАТІВ З 2-D І 1-D НАНООБМЕЖЕНОЮ ГЕОМЕТРІЄЮ ГОСТЬОВИХ ПОЗИЦІЙ.... 138
III.1. Олігомери і π-спряжені полімери між шарами фоточутливих напівпровідників. Вплив ступеня розширення кристалічної гратки матриці-«господаря» на властивості клатратів. 138
III.2. Структура і властивості біо/неорганічних напівпровідникових клатратів з періодично модульованою локалізацію гостьових амінокислот. Явище інверсії осі анізотропії електропровідності.....147
III.3. Органічні барвники родамін-6Ж і родамін-С з сотовим впорядкуванням в неорганічній молекулярно-гратковій матриці. Вплив електронної будови «гостя» та його вмісту на енергетичну топологію координаційних дефектів з від'ємною кореляційною енергією.....163
III.4. Мультипошарові напівпровідникові клатрато-кавітандні комплекси з фракталізованою гостьовою системою. Залежність перебігу кінетичних і поляризаційних процесів від ступеня гостьового навантаження. 169
III.5. Органічний напівпровідник антрацен між шарами неорганічного напівпровідника: відгук на електричне поле і освітлення.....178
III.6. Вплив ступеня розширення кристалічної гратки на властивості і відгук на електромагнітні поля клатрата $GaSe<NaNO_2>$. 187
III.7. Властивості і можливості практичного застосування 1D-нанопористих силікатних матриць, заповнених $NaNO_2$.....194
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ III 198
РОЗДІЛ IV..... 201
БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІФАЗНИХ КЛАТРАТІВ. ВПЛИВ РІВНЯ ІЄРАРХІЧНОСТІ ЇХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ АРХІТЕКТУРИ НА ПЕРЕБІГ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ 201
IV.1. Вплив I_2-молекулярного зв'язування на властивості ієрахічного дублетно матричного «господаря». Електретна поляризація.....201
IV.2. Вплив ієрархічності супрамолекулярної архітектури на властивості 3d- вмісних клатрато-кавітатних ансамблів. До питання про адитивність впливу на субматрицю рецептора і субстрата.....203
IV.3. Мультипошарові напівпровідникові супрамолекулярні ансамблі з фракталізованою гостьовою системою. Залежність перебігу кінетичних і поляризаційних процесів від ступеня гостьового навантаження. 217
IV.4. Вплив ступеня заповненості проміжного господаря на властивості діелектричних клатрато-кавітатних комплексів з ієрархічною архітектурою.....221

IV.5. Струмопроходження і параметри домішкового енергетичного спектру в клатратах *InSe<CH_4N_2S>* та *InSe<$FeSO_4$>* до і після кавітизації гостьового контенту. 224
IV.6. Клатратні напівпровідникові мультифероїки *GaSe(InSe)<$NaNO_2$+$FeSO_4$>*. Вплив коінтеркаляції. 228
IV.7. Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених сумішшю сегнетоелектриків *$NaNO_2$* і *$BaTiO_3$*. Вплив коінкапсуляції. 241
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV 244
РОЗДІЛ V 247
МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЛАТРАТІВ СИНТЕЗОМ У ЗОВНІШНИХ ФІЗИЧНИХ ПОЛЯХ 247
V.1. Вплив умов і режимів формування коінтеркалатних супрамолекулярних ансамблів конфігурації неорганічний напівпровідник/органічний донорно-акцепторний комплекс. Клатратний трансфер заряду і енергії. 247
V.2. Вплив постійного магнітного поля, накладеного підчас формування, на процеси струмопроходження в супрамолекулярних ансамблях. 254
V.3. Вплив поля світлової хвилі, накладеного підчас формування, на процеси струмопроходження в супрамолекулярних ансамблях. 259
V.4. Вплив постійного електричного поля, накладеного підчас формування, на процеси струмопроходження в супрамолекулярних ансамблях. 266
V.5. Модифікація властивостей клатрато/кавітатних комплексів ієрархічної архітектури при їх синтезі в схрещених електричному і світлової хвилі полях. 271
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ V 284
РОЗДІЛ VI 287
КЛАТРАТНІ АКТИВНІ ЕЛЕМЕНТИ СЕНСОРІВ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН ТА ЕЛЕМЕНТІВ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ НОВОГО ПОКОЛІННЯ 287
VI.1. Ефект «від'ємної» ємності та активні елементи безгіраторних наноліній затримки з оптичним та магнітним керуванням. 287
VI.2. Клатратні давачі магнітного поля резистивного типу з високою чутливістю за кімнатних температур. 289
VI.3. Магнітоємнісний ефект як основа створення давачів магнітного поля ємнісного типу – новітньої альтернативи магніторезистивним сенсорам. Магнетоварікапи. 294
VI.4. Клатратні фоторезистори і фотоварікапи. Наноструктури для «замороження» квантів електромагнітного поля. 298
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ VI 303
РОЗДІЛ VII 305
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН КАРБОНОВИХ АРХІТЕКТУР ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАКОПИЧУВАЧІВ ЕНЕРГІЇ НАДВИСОКОЇ ЕНЕРГОЄМНОСТІ 305
VII.1. Будова, властивості і зарядонакопичувальні спроможності in-situ допованого «лляного» нанопористого карбону. 305

VII.2. Формування супрамолекулярних ієрархічних архітектур на основі мультиграфенових асоціатів, їхні властивості та структура подвійного електричного шару на межі їх з електролітами.....314
VII.3. Біо/неорганічні клатрати для інтеркаляційного струмоутворення.....316
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ VII.....323
РОЗДІЛ VIII.....326
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ КЛАТРАТНИХ ПРИСТРОЇВ АВТОНОМНОЇ НАНОЕНЕРГЕТИКИ. НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ НА КВАНТОВОМУ РІВНІ.....326
VIII.1. Електретні наногенератори.....326
VIII.2. Ефект спонтанного генерування ЕРС у клатратах.....329
VIII.3. Біо/неорганічні клатрати в імпульсних наногенераторах і наноакумуляторах.....336
VIII.4. Квантові акумулятори.....338
VIII.5. «Spin battery»- ефект у клатратах. Спінові конденсатори.....342
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ VIII.....345
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....348
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....353
ДОДАТОК А.....401

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

β-ЦД – β-циклодекстрин

ТС – тіосичовина

TCNQ – tetracyanoquinodimethane

CTAB – cetyltrimethylammonium bromide

НПВ – нанопористий вуглець

ГЦК-решітка – гранецентрована кубічна решітка

ОМ – опалова матриця

ФЛ – отолюмінесценція

ПК – пористий кремній

НК – нано кристали

ОГ – оксид графіту

УЗ – ультразвук

ВАРК – від'ємноанізотропний рідкий кристал

ЛДС – літієві джерела струму

ПАН – поліанілін

ПДТ – полі(2,5-дімеркаптотіофену)

ЕПП – електропровідний полімер

ПАН·КСК – камфорасульфокислого поліаніліну

ПЕО – поліетиленоксидом

ППі – поліпірол

ВТО – високотемпературна обробка

АВМ – активований вуглецевий матеріал

ГІГ – гідролізований інтеркальований графіт

ТРГ – термо розширений графіт

ТГ – термогравіметрія

ДТА – диференціальний термічний аналіз

СК – супрамолекулярний контент

SAXS – методика малокутового розсіяння рентгенівських променів

ОДМ – оліго-диметиламіно-метакрилат

НУ– нормальні умови

СП – поле світлової хвилі

МП – магнітне поле

ЕП – електричне поле

ЛАК – L-аспарагінова кислота

ГТД – гістидин

Р6Ж – родамін-6Ж

РЖ – родамін-Ж

РС – родамін-С

МС – метиленовий синій

ФДЕ – фото діелектричний ефект

ТСР – термостимульований розряд

ГМЄ – гігантська магнітоємність

ГМРЕ – гігантський магніторезистивний ефект

ГФРЕ – гігантський фото резистивний ефект

ПЕШ – подвійний електричний шар

BDM – Bockris, Devanathan і Müller

ТВЕ – термовольтаїчний ефект

ВСТУП

Актуальність теми. З недавнього часу формування гетероструктурованих неорганічно/неорганічних, неорганічно/органічних і біо/неорганічних нанокомпозитних матеріалів приковує все пристальнішу увагу, як спосіб отримання структур з широким спектром нових, незнаних досі властивостей. Однак відомі методи їх отримання, такі, як вакуумне нанесення, фотолітографія, синтетична техніка Ленгмюра-Блоджетт мають певні застереження, пов'язані з обмеженою варіабельністю у виборі різноманітних гетероінгредієнтів та проблематичністю синтезу конфігурацій «господар-гість». Але саме в останніх системах можна досягати не тільки спрямованої зміни вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів матеріалів – «господарів», синтезу у їхньому внутрішньокристалічному полі хімічних речовин, але і формувати на атомно-молекулярному рівні певні структури, а в майбутньому і цілі функціональні блоки. Здійснити це можна інтеркаляцією – впровадженням гостьових компонентів в кристалоструктурні області дії ван-дер-ваальсових сил матеріалів-«господарів». Інтеркаляційні технології покликані створювати задані складні атомно-молекулярні комплекси (клатрати), користуючись певною послідовністю хімічних реакцій, забезпечуючи одночасно надійну антикоагуляційну матричну ізоляцію наносистем.

Сьогодні зацікавленість клатратами вища, ніж коли-небудь. Дотепер практично не вивчалася інтеркаляція напівпровідникових матеріалів-«господарів» супрамолекулярними «гостями» та фракталізованим контентом на їх основі. Очікується, що за допомогою саме таких архітектур вдасться подолати існуючу невідповідність між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур та бурхливим розвитком наноінженерії (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка), а також невідкладними задачами створення надвисокоємких молекулярних накопичувачів енергії. Саме це змушує звернути підвищену увагу власне до супрамолекулярних структур як об'єктів, з якими часто пов'язують можливість

реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, почасти – парадоксальних. В усіх супрамолекулярних ансамблях рецептор («господар») містить молекулярні центри налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного субстрата («гостя») за так званим принципом «замок-ключ». І в даному разі інтеркаляційний підхід не тільки підвищує синтетичну варіабельність супрамолекулярних систем, але і відкриває можливість формування ієрархічно-фрактальних супрамолекулярних архітектур. Очікується, що останні стануть новою віхою в наноматеріалознавстві, насамперед, для формування функціонально гібридних сенсорних давачів нового покоління.

Водночас, розвиток нанотехнологій вимагає інтегрування нановимірних енергетичних блоків у архітектуру наноструктур. Проте, таку задачу тільки недавно почали формулювати. Для подолання цих проблем, які віднесені до одних з десяти найважливіших задач, що стоять перед людством, практично немає альтернативи, крім як переходу на новий – квантовий рівень накопичення і зберігання енергії. Це дозволить виявити і зрозуміти нові явища і їх механізми, пов'язані з акумулюванням не тільки електронів, але і з їх спіновим вкладом власне в ці процеси, що спонукає пошук і синтез нових нанооб'єктів для їх ефективної реалізації. Отримані знання започаткують нову галузь – створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів, механізми роботи яких забезпечать принципову можливість досягнення таких питомих значень енергії і потужності, які не досягаються електрохімічними процесами.

Успіхи, досягнуті на цьому шляху, ще не можна вважати вражаючими. Поки що накопичений лише незначний досвід і зроблені тільки перші кроки. Очевидно, що фундаментальні і прикладні дослідження в цій галузі сприятимуть розвитку нового наукового напрямку – супрамолекулярної фізики (яка, на відміну від супрамолекулярної хімії, тільки зароджується) і технології супрамолекулярних ансамблів складної архітектури, які допоможуть розвинути нові підходи до їх практичного застосування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до напрямку наукової діяльності кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка» – «Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії» (№ державної реєстрації 0114U001695). Наукові положення та висновки дисертації пов'язані також з виконанням робіт за держбюджетними темами Міністерства освіти та науки України: ДБ/Рутил «Інтеркаляційна кристалоінженерія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоємкого генерування і накопичення електричної енергії» (№ державної реєстрації 0112U001203); ДБ/ФПМ «Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії» (№ державної реєстрації № 0113U003189); ДБ/Спін «Фізико-технологічні засади створення наноструктур для квантового генерування і акумулювання електричної енергії» (№ державної реєстрації № 0115U00438).

Мета і задачі дослідження. *Метою дисертаційної роботи* є розроблення способів формування фото- і магніточутливих за кімнатних температур клатратів, скероване на максималізацію їх сенсорних і зарядонакопичувальних можливостей, з'ясування природи зв'язку з їх супрамолекулярною архітектурою, наногеометрією і видом гостьового контенту на основі чого виробляються шляхи їх ефективного використання у наноелектроніці та для створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів.

Для досягнення мети вирішувалися такі *задачі*:

- наукове обґрунтування вибору матеріалів-«господарів» з різною кванторозмірністю підсистеми гостьових позицій;
- підбір методів та режимів процесів формування клатратів потрібної супрамолекулярної архітектури, виду і складу для забезпечення їх стабільності фото- і магніточутливості;
- з'ясування будови та термодинамічних характеристик отриманих

наноструктур; встановлення особливостей модифікації властивостей при формуванні їх у зовнішніх фізичних полях;

- вивчення фізичних властивостей синтезованих клатратів та їх поведінку у електричному, магнітному і світлової хвилі полях;
- вивчення впливу рівня ієрархічності архітектури на властивості і практичні спроможності клатратів;
- дослідження основних закономірностей зміни фізичних властивостей і практичної цінності клатратів в результаті їх синтезу у зовнішніх фізичних полях;
- з'ясування зарядо- і енергонакопичувальних спроможностей супрамолекулярних архітектур у енергетичних пристроях макроструктурування;
- розвинення підходів до ефективного застосування отриманих клатратів, як активних елементів нановимірних ліній затримки, високочутливих сенсорів магнітного і світлової хвилі полів за кімнатних температур в резистивному і ємнісному режимах;
- дослідження експлуатаційних параметрів синтезованих клатратів в якості високодобротних конденсаторів для радіочастотного діапазону, фото- і магнітоварікапів;
- розроблення науково-технологічних засад створення комерційно привабливих квантових акумуляторів і квантових конденсаторів.

Предметом дослідження є процеси формування клатратів з супрамолекулярною ієрархічною архітектурою, їх структура, кінетичні і поляризаційні властивості та вплив на них зовнішніх фізичних полів, механізми накопичення заряду на квантовому рівні.

Об'єкт дослідження – клатрати з різним рівнем супрамолекулярної ієрархічної архітектури, наногеометрією, видом і складом гостьового контенту, синтезованих за різних умов.

Для досягнення поставленої мети використані такі методи дослідження:

рентгенодифрактометрія та метод малокутового рентгенівського розсіювання, термодинамічний аналіз за методом ЕРС, імпедансна спектроскопія, метод термостимульованого розряду, фотоелектрична спектроскопія, концепція квантової ємності, метод функціоналу густини та незвідних функцій Гріна. Комп'ютерне моделювання здійснювали за допомогою прикладних математичних програм.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

1. Вперше розроблені ре- коінтеркаляційні способи формування клатратів з супрамолекулярною архітектурою, які за допомогою заздалегідь вибраного реєстру операційних режимів забезпечують керовану періодичну δ-модульовану чи фрактально-ієрархічну топологію неорганічних, органічних, біоорганічних нанопрошарків у заданих щільностних і агрегатному станах, в яких проявляються гігантські магнітоємнісний, фотодіелектричний та від'ємноємнісний ефекти заданої величини за кімнатних температур, керовані зовнішніми фізичними полями.

2. Дістала подальшого розвитку концепція синтезу клатратів у зовнішніх фізичних полях, як ефективного способу керування їх властивостями та поведінкою у зовнішніх фізичних полях. Вперше з'ясовано, що ефективність керування властивостями клатратів накладанням при їх синтезі фізичних полів залежить від рівня ієрархічності їх архітектури і параметрів нанообмеженої геометрії гостьового контенту.

3. Вперше доведено, що для адекватної побудови механізмів впливу гостьового контенту на властивості клатратів з супрамолекулярною архітектурою, необхідними є знання модифікації властивостей вихідних матриць при їх розширенні. З'ясовано, що кристалографічні параметри, енергетична топологія і ступінь дискретизації енергетичного спектру дефектів, що визначають їх кінетичні і поляризаційні властивості за кімнатних температур, як і поведінка у постійному магнітному полі та при освітленні не є монотонними функціями ступеня розширення.

4. Вперше встановлено, що на властивості клатратів і їх практичні

спроможності найсуттєвіше впливають рівень ієрархічності супрамолекулярної архітектури, розмірність і параметри наногеометрії гостьового контенту. Вперше показано, що формуванням ієрархічно-фракталізованих архітектур можна забезпечити реалізацію таких унікальних явищ, як спінова ЕРС, колосальний магнітоємнісний ефект за кімнатних температур у слабких магнітних полях, які в середовищі тих же прекурсорів не забезпечуються іншими звичними підходами.

5. Вперше експериментально обґрунтовано, що поява ефекту «від'ємної» ємності у клатратах з супрамолекулярним характером взаємодій з узагальнених позицій зумовлена розподілом електричного заряду перпендикулярно до нанопрошарків в метричному просторі з фракталізованою розмірністю Хаусдорфа з нерівноважною функцією, що визначається рівнянням Рімана-Ліувілля в дробових похідних, що у свою чергу дає підстави до опису відповідного імпедансу з узагальнених позицій фрактальності в частотному просторі. У випадку субдифузії для ієрархічних структур, коли $\alpha \neq 1$, ($\alpha \neq 1$ – маємо звичайну дифузію) функція Im$Z(\alpha)$ має мінімум, а індуктивний відгук більш яскраво виражений при вищих значення τ (час затримки потоку заряду по відношенню до градієнта концентрації) при однакових значеннях α з інтервалу $0{,}6 < \alpha \leq 0{,}8$. При цьому частотна дисперсія $Z(i\omega)$ зростає тільки зі збільшенням α, незалежно від τ. Водночас, низькі значення параметра субдифузії (наприклад, $\alpha \leq 0{,}2$) вказує на суттєві затруднення в процесах перенесення заряду і, як наслідок – накопичення просторового заряду.

6. Вперше встановлено, що у неметалічних клатратах з супрамолекулярною природою зв'язків, колосальні значення магніторезистивного, магнітоємнісного і фотодіелектричного ефектів за кімнатних температур у слабких відповідних фізичних полях зумовлені головним чином асиметрією густини станів високої щільності у вузькому околі рівня Фермі, характер якої визначає їх додатність, чи від'ємність. В цьому контексті ієрархизація деяких клатратів (наприклад, *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*) кардинально знижує розкид пасткових центрів (який є суттєвий окремо для

наноструктур *InSe<FeSO₄>* і *InSe<β-ЦД >*), «стягуючи» їх до рівня Фермі.

7. Вперше доведено, що поєднання колосальних значень діелектричної проникності ($\varepsilon \geq 10^6$) і значень кута електричних втрат, менших від 1 у інфранизькочастотному діапазоні ($\leq 10^{-2}$ Гц) за кімнатних температур, яке є необхідним для створення квантових акумуляторів електричної енергії, забезпечується супрамолекулярною природою зв'язку «господар-гість», яка формує квазінеперервний енергетичний спектр в околі рівня Фермі незалежно від рівня ієрархічності архітектури. При цьому колосальне значення є у клатратах з N-бар'єрною конфігурацією може бути зумовлене злиттям невзаємодіючих квантових ям шляхом тунелювання і не вимагає для його інтерпретації застосування відомого з літературних джерел поняття «від'ємної» густини станів.

8. Вперше розроблено технологію синтезу нанопористого карбону з природних супрамолекулярних прекурсорів для високоефективних молекулярних накопичувачів енергії. Кавітандний вуглець, синтезований з *β*-циклодекстрину забезпечує ємнісне накопичення заряду на межі його розділу з електролітом (30 % водний розчин *KOH*) величиною ~ 205 Ф/г. Кавітатизація *β*-циклодекстрину сульфатом заліза формує прекурсор, після активаційної карбонізації і *KOH*-модифікації якого утворюється кавітатний карбон, який представляє собою трифазну систему, що складається з немагнітної нанопористої вуглецевої матриці, котра містить магнітні наночастинки піротину $Fe_{0.92}S$ та магнетиту Fe_3O_4 і який забезпечує в аналогічних умовах питому ємність ~ 312 Ф/г.

9. Активаційною карбонізацією *β*-циклодекстрину між шарами мультиграфенової матриці синтезований новий тип нанопористого карбону для псевдоконденсаторів графено-С-кавітандний клатрат з ієрархічною архітектурою, який в діапазоні потенціалів 2,38÷2,81 В (відносно літієвого електроду) забезпечує фарадеєвське Li^+-інтеркаляційне струмоутворення, а при 3,25÷3,32 В реалізується псевдоємнісне накопичення енергії за участі аніонів величиною ~ 1070 Ф/г.

10. Вперше встановлено, що комерційна привабливість нового виду пристроїв – спінових конденсаторів, яка визначається наявністю спінової ЕРС величиною від декількох десятих до одиниць Вольта за кімнатних температур в слабких магнітних полях (одиниці кОе), забезпечується напівпровідниковими клатратами з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою субгосподар<господар<суперпарамагнітний контент>>, або з N-бар'єрною конфігурацією супрамолекулярних зв'язків, але додатково у електричному полі. При цьому спінова електрорушійна сила залежить не стільки від величини магніторезистивного ефекту (вона може бути навіть оберненою), скільки від характеру зеєманівської локалізації, тобто характеру модифікації густини станів в околі рівня Фермі.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені нові ефекти і явища забезпечують:

- практичне застосування сформованих клатратів, як активних елементів нановимірних ліній затримки, високочутливих за кімнатних температур давачів магнітного і світлової хвилі полів у ємнісному режимі, параметрами яких можна керувати за допомогою магнітного та електричного полів, а також освітленням. В цьому разі порівняно з відомими елементами нановимірних ліній затримки запропоновані перевищують за значенням L у 100÷10000 разів, а відповідні давачі магнітного і світлової хвилі полів у ємнісному режимі мають чутливість в 2,5÷1990 та $20 \div 10^5$ разів відповідно вищу від наявних за кімнатних температур;

- колосальні зміни діелектричної проникності при освітленні чи в магнітному полі при низькому значенні тангенса кута електричних втрат спонукає до розгляду нового підходу в технології виготовлення радіочастотних конденсаторів надвеликої ємності, зокрема – фото- і магнітоварікапів. Так, порівняно з відомими, запропоновані радіочастотні конденсатори перевищують існуючі аналоги за питомою ємністю у 4÷2600 разів;

- готові до впровадження розроблені технологічні операції інтеркаляційної «pre-post»-модифікації супрамолекулярних прекурсорів, що

дозволяють отримувати нанопористий біовуглець для пристроїв ємнісного накопичення енергії нового покоління. Досягнуті значення питомої ємності є більш ніж у 3 рази вищими порівняно з відомими системами на світовому ринку;

- синтезований клатратний ієрархічний карбоновий нанокомпозит відкриває шлях до створення принципово нових функціонально гібридних пристроїв накопичення енергії, які поєднують в собі функціональні можливості акумулятора і псевдоконденсатора. Розробка готова до проведення на її основі ДКР з наступним впровадженням у виробництво;

- здійснено перші практичні кроки з створення комерційно привабливих систем неелектрохімічного акумулювання електричної енергії – на квантовому рівні. Виготовлені лабораторні зразки квантових акумуляторів показали питому густину енергії ~ 14 МДж/кг, що є більше, як у 20 разів вищою від відповідної величини для літій-полімерних акумуляторів, а у спінових конденсаторах досягнуто питому потужність 398 Вт/кг при розрядному струмі 15 мА.

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в співавторстві, отримані за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. Автор самостійно зробив підбір та аналіз літературних джерел, підготував, синтезував та дослідив електропровідні та поляризаційні властивості неорганічно/органічних клатратів різної ієрархії гостьового компоненту [1-30, 38-49, 51-54]; приймав участь при синтезі інкапсулятів та дослідженні їх електропровідних і поляризаційних властивостей [31, 33, 35, 37, 55, 56]; також приймав учась у синтезі біовуглеців та інтеркалатів на основі окисленого графіту та дослідження їх характеристик в якості активних матеріалів для пристроїв високоємнісного накопичення електричної енергії [32, 34, 36, 50]. Провів розрахунок домішкового енергетичного спектру [6, 11, 16, 18]. Дослідив вплив зовнішніх електромагнітних полів прикладених підчас синтезу клатратів на їх електропровідні та поляризаційні властивості [11, 25, 26]. У сформованих структурах виявив ефекти квантової ємності [8], «від'ємної» ємності [6, 11, 14, 19, 20, 24, 35,], колосального магнітоопору [11,

17, 28], фотодіелектричний та магнітоємнісний ефекти [12, 13, 18, 28]. Виготовив лабораторні взірці квантового конденсатора та акумулятора [29, 30].

Вибір об'єктів дослідження, постановка завдань, обговорення, аналіз та інтерпретацію одержаних результатів здійснено спільно з науковим консультантом д.т.н. Григорчаком І.І. [1-56]. Синтез матеріалів [31, 33, 35, 37, 55, 56] здійснено спільно з Біщанюк Т.М., а [32, 34, 36, 50] – з Швецем Р.Я. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів проведений за участі інженера Балука В.І. та к.ф.-м.н. Кулика Ю.О. Обгрунтування теоретичних моделей та проведеня розрахунків здійснив за участі Лукіянця Б.А., Коструб'я П.П., Токарчука М.В. та Марковича Б.М.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: третій міжнародній науково-практичній конференції «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки» (Чернівці, 2013); IV міжнародній конференції «Nanomaterials: Applications & Properties - 2014» (Львів, 2014); IV міжнародній науково-практичній конференції «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки» (Чернівці, 2014); X міжнародній конференції «Електроніка і прикладна фізика» (Київ, 2014); Materials of XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Івано-Франківськ, 2015); V міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 2015); I міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (Луцьк, 2015); Науково-технічній конференції «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15) (Львів, 2015); VIII міжнародній науковій конференції «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» (Луцьк, 2016); V міжнародній науково-практичній конференції «Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах» (Чернівці, 2016); 13-й відкритій науковій конференції ІМФН, присвяченій 125-річчю від дня народження Стефана Банаха

(Львів, 2017).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 56 наукових праць, зокрема 1 монографія, 15 статей у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus або Web of Sciens, 5 статей у наукових періодичних виданнях інших держав, 14 статей у наукових фахових виданнях України, 19 тез доповідей на конференціях, 2 патенти України.

Структура та обсяг дисертації. Робота складається з переліку умовних скорочень, вступу, восьми розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 410 сторінок друкарського тексту, із них 11 сторінок вступу, 327 сторінок основного тексту, 308 рисунків, 22 таблиці, список використаних джерел із 428 найменувань.

РОЗДІЛ І.
СУЧАСНИЙ СТАН ТА ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ФІЗИКИ І ТЕХНІЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АНСАМБЛІВ

І.1. До питання про термінологію.

На кожному етапі розвитку науки і техніки важливого значення набуває задача впорядкування раніше існуючої і нової наукової термінології. Ріст зацікавленості в цьому питанні тієї чи іншої галузі – свідчення її високого рівня розвитку. Це повною мірою стосується як супрамолекулярних ансамблів, загалом, так і інтеркаляції – як одного із найперспективніших способів їх формування і модифікації, зокрема.

Сьогодні супрамолекулярне матеріалознавство є однією з найбільш динамічних областей досліджень. Його міждисциплінарна природа призвела до широкої співпраці між фізиками, фахівцями з комп'ютерного моделювання, кристалографами, хіміками-неорганіками, органіками-синтетиками, біохіміками і біологами. Естетична привабливість супрамолекулярних сполук та безпосередній зв'язок між наочним представленням, молекулярним моделюванням і поведінкою матеріалів-«господарів» і їхніх комплексів в експерименті до такої міри сприяли розвитку цієї області, що тепер вона займає одне з чільних місць в системі сучасних наукових знань. Родоначальниками цього напрямку досліджень стали хіміки, а фізики, нажаль, тільки нещодавно звернули увагу на нього. Визначення супрамолекулярної хімії як хімії «супрамолекулярних ансамблів і міжмолекулярних зв’язків» дав один із її засновників – лауреат Нобелівської премії 1987 р. Ж.-М. Лен [57]. Виражаючись розмовною мовою, можна сказати, що це є «хімія за межами молекули». Тобто. За межами молекулярної хімії, заснованої на маніпуляції ковалентними зв’язками, розташована область супрамолекулярної хімії, задача якої – підпорядкувати собі міжмолекулярні зв’язки. Деякі з дослідників називають її молекулярною соціологією.

Об’єктами супрамолекулярної хімії є супермолекули, які представляють собою по відношенню до молекул те, що і молекули по відношенню до атомів. Зокрема, фахівці, що працюють в галузі супрамолекулярної фотохімії дають наступне визначення супрамолекулярної сполуки: це група молекулярних компонентів, індивідуальні компоненти яких інтегровані у властивості цілого ансамблю. Так, повністю ковалентну молекулу, яка містить хромофор, спейсер і редокс-центр можна розглядати як супрамолекулярну завдяки здатності хромофору і редокс-центра відповідно поглинати світло чи змінювати ступінь окислення незалежно від того утворюють вони частину супра(супер)молекули чи ні. Відмінність між об’єктами молекулярної і супрамолекулярної хімії можна проілюструвати наступним рис. І. 1.

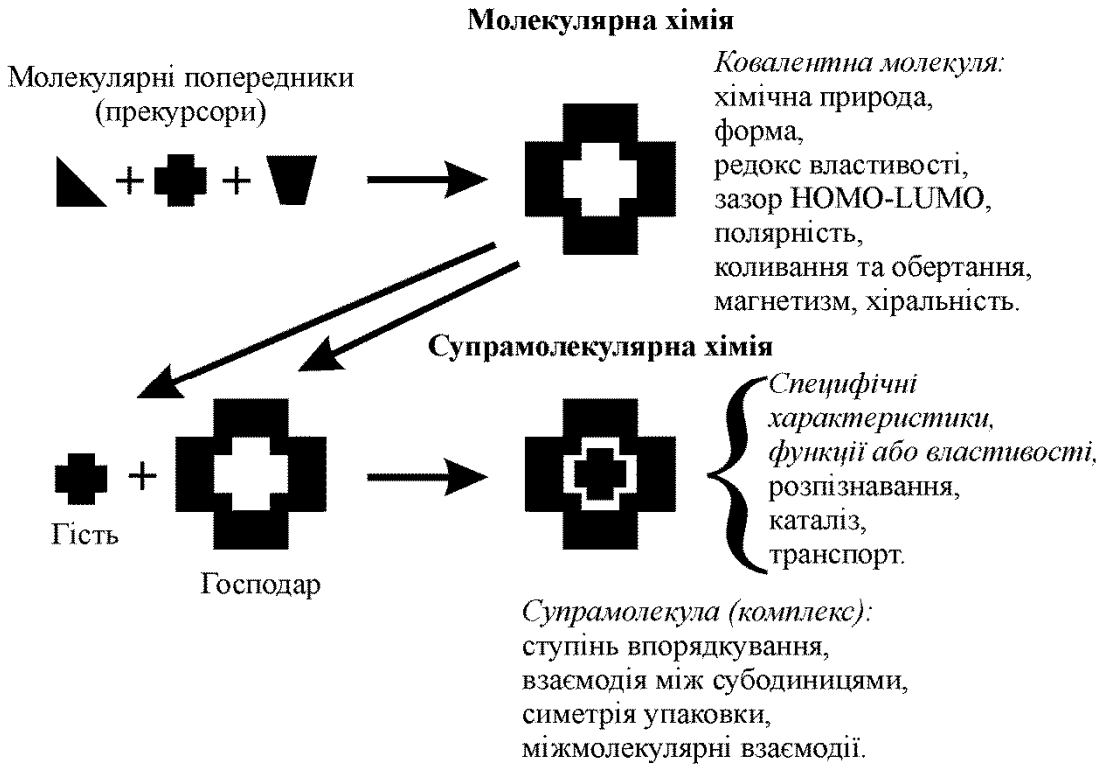


Рис. І. 1. Порівняння діапазонів молекулярної та супрамолекулярної хімії згідно Ж.-М. Лену.

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 прнцип комплементарності –

геометрична, топологічна і зарядова відповідність «гість-господар». Одне з перших формальних визначень супрамолекулярних структур «господар-гість», які нагадують клітину, запропоноване Г. Пауелом з Оксфордського університету в 1948 р. Він ввів термін «клатрат» для визначення типу з'єднання включення, як нового виду структурної організації речовини, *"в якому два або більше компонент об'єднані без утворення звичайної хімічної сполуки, – шляхом повного включення одного набору молекул у відповідну структуру, утворену іншим набором"*. Починаючи описувати структури «господар-гість», корисно розділити сполуки-«господарі» на два головні класи відповідно до топологічного взаємозв'язку між «господарем» і «гостем». Це *кавітанди* і *клатранди*.

Кавітанди можуть бути описані як «господарі» з внутрішньомолекулярними порожнинами. Це означає, що здатність порожнини зв'язувати «гостя» – власна молекулярна властивість «господаря» і існує як в розчині, так і в твердому стані. Навпаки, клатранди – «господарі» з міжмолекулярними порожнинами (така порожнина – це проміжок між двома і більше молекулами-«господарями»), існуючими тільки в кристалічному або твердому стані. Агрегат «господар-гість», утворений кавітандом, називають кавітатом, а клатранди утворюють клатрати.

Якщо агрегат «господар-гість» пов'язаний переважно електростатичними силами (включаючи взаємодії іон-диполь, диполь-диполь, водневі зв'язки і так далі), використовують термін «комплекс». Для структур же, що утримуються менш специфічними, часто слабкішими, ненапрямленими взаємодіями (наприклад, гідрофобними, ван-дер-ваальсовими або ефектами щільної упаковки), більше підходять терміни «кавітати» і «клатрати».

У науковій літературі для позначення способу формування супрамолекулярних ансамблів вживають термін інтеркаляція. Іменник «інтеркалювання» походить від латинського дієслова «intercalare» – вводити, вставляти, добавляти. В науковому плані його використовують уже більше півтора сторіччя для позначення процесу впровадження в міжшарові простори

або між плоскими кільцями нуклеїнових кислот. У фізико-хімії твердого тіла цей термін в основному застосовувався і застосовується для матеріалів із шаруватою кристалічною структурою, причому його і донині необґрунтовано пов'язують чи з самим характером процесу (зворотність), чи з видом рушійної сили (донорно-акцепторний перенос заряду). Тому з метою узагальнення поняття інтеркаляції як унікального багатогранного процесу найбільш доцільно відоме уебстерівське визначення – «поміщення чого-небудь між чим-небудь іншим» [58] трансформувати на області фізики і хімії як «впровадження або поміщення «гостьових» компонентів в матрицю-«господар» з наявною чи здатною до формування в ній в ході процесу системою «гостьових» ступеней вільності, що володіє дальнім порядком». Таке визначення, насамперед, підкреслює, з однієї сторони, індивідуальність феномену інтеркаляції (зокрема, не ідентичність з терміном «сорбція» в його класичному аспекті, а з другої – дозволяє виділити представлення, справедливі для всіх типів матриць (одномірні, двомірні, трьохмірні), характерів процесів (зворотні, незворотні), видів рушійних сил (донорно-акцепторний перенос, дисперсійна взаємодія, конфігураційний градієнт хімпотенціалу, тощо). Слідуючи йому, клатрати, як прояв нового принципу організації хімічної матерії [59] (до речі, дуже близького до біологічної) представляють собою інтеркалати з практично нерухомими «гостьовими» компонентами, що взаємодіють з «господарем» в основному слабкими ван-дер-ваальсовими силами.

«Гостьовими» компонентами можуть бути іони, атоми, молекули, гідрато- чи сольвато-комплекси, довільного агрегатного стану речовини. Вважається, що за своєю природою вони повинні бути відмінними від матеріалу-«господаря», хоч сама ідея можливості існування однорідних комплексів «господар-гість» має право на життя і обіцяє бути дуже цікавою. Для їх позначення будемо використовувати термін «інтеркалант».

Серед усіх термінів, що стосуються речовин, отриманих в результаті інтеркалювання, як справедливо зазначено в [60], слід віддати перевагу терміну «сполуки інтеркалювання», тобто терміну, що позначає сполуки процесу. Це

зумовлено тим, що вони представляють собою новий тип речовин, суттєво відмінними особливостями яких можуть бути: ступінь заповнення міжшарових просторів інтеркалянтом, стадійність, зворотність, а також та, що на їх основі можна «сконструювати» складні структури за типом гетеропереходів, що неможливо у випадку звичайних матеріалів. На противагу більшості груп традиційних хімічних сполук, які визначаються в умовах статики на основі співвідношень, що стосуються складу, структури або зв'язків, сполуки інтеркалювання, як група, характеризуються загальними принципами реакції, тобто процесом інтеркалювання, що веде до їх утворення. Тому надалі, застосовуючи для зручності термін «інтеркалат» будемо наділяти його вищеописаним смисловим навантаженням.

Для позначення інших інтеркаляційних процесів будемо, згідно [60], дотримуватися наступних термінів :

Деінтеркаляція – процес обернений процесу власне інтеркаляції.

Коінтеркаляція – одночасна інтеркаляція двома або більшим числом інтеркалантів в одні і ті ж «гостьові» області кристалічної структури матеріалу-«господаря».

Біінтеркаляція – процес інтеркалювання, при якому два різні інтеркаланти впроваджуються в різні «гостьові» області.

Введемо також поняття реінтеркаляції – інтеркаляції інтеркаланту в «гостьові» області після попередньої деінтеркаляції іншотипного «гостьового» компоненту з цих областей.

Формули сполук інтеркалювання треба приводити, якщо вони точно відомі, користуючись правилами IUPAC. Однак, слід мати на увазі, що така ситуація у інтеркаляційній хімії трапляється дуже рідко. Треба пам'ятати, що в загальному випадку інтеркалати представляють собою нестехіометричні сполуки впровадження, з дуже важко пояснюваними структурами. Проблематичним залишається і однозначний опис їхнього складу. Останнє зумовлено тим, що:

– у матриці або інтеркаланту може бути відсутній дальній порядок – вони

можуть не володіти постійністю складу навіть в масштабі до рівня елементарної комірки;

– навіть, якщо в рідких випадках інтеркалант являється впорядкованим, важко отримати монокристали достатньо великих розмірів для того, щоб мати можливість скористатися традиційними рентгеноструктурними методиками;

– часто трапляється так, що взаємодія «господар» (Hs) – «гість» (Gs) не носить однотипного характеру, наприклад, частина одного і того ж сорту інтеркаланту знаходиться в іонізованому стані, утворюючи солеподібний характер зв'язку, а інша частина – нейтральна, яка може зв'язуватися з матрицею водневим чи ван-дер-ваальсовим зв'язком.

Спираючись на вищесказане, думається, що в загальному випадку найбільш доцільним записом формул інтеркалатів є:

$$\prod_{i=1}^{n}\prod_{j=1}^{m} \mathrm{i(Gs)x}^{i}\,\mathrm{(Hs)\ j(Gs)x}^{j}, \qquad \text{(I.1)}$$

де x – кількість іонів, атомів чи молекул інтеркаланту, що припадає на одну формульну одиницю матриці-«господаря», n, m – відповідно кількість більш електропозитивного і менш електропозитивного сорту «гостьових» компонентів по відношенню до матриці. У випадках затруднення визначення співвідношення тих чи інших компонентів (особливо це стосується молекулярних форм інтеркаланту складної структури), або несуттєвості їхньої ідентифікації у процесах, що розглядаються формула (I.1) може приймати більш простий вид:

$$\prod_{i=1}^{n} \mathrm{(Hs)<(Gs)i>x}^{i}, \qquad \text{(I.2)}$$

де n – кількість сортів впроваджених «гостьових» компонентів, а x – відображає характер нестехіометричності. Зрозуміло, що в кожному конкретному випадку дані формули можуть бути уточнені, якщо це можливо, або необхідно в рамках задачі, що розглядається.

І.2. Особливості супрамолекулярних взаємодій та їх вплив на будову і властивості речовини. Комплементарність і молекулярне розпізнавання «замок-ключ».

Згідно Ж.-М. Лену, супрамолекулярну хімію можна розбити на дві широкі, частково такі, що накладаються одна на одну області [57]:

хімію супермолекул – чітко позначених олігомолекулярних часток, що виникають в результаті міжмолекулярної асоціації кількох компонентів – рецептора і його субстрату (субстратів) і, що будуються за принципом молекулярного розпізнавання;

хімію молекулярних ансамблів – полімолекулярних систем, які утворюються в результаті спонтанної асоціації невизначеного числа компонентів з переходом в специфічну фазу, що має більш-менш чітко позначену мікроскопічну організацію і залежні від її природи характеристики (наприклад, клатрати, мембрани, везикули, міцели).

Супрамолекулярні утворення можуть бути охарактеризовані просторовим розташуванням компонентів, їх архітектурою, «супраструктурою», а також типами міжмолекулярних взаємодій, що утримують компоненти разом. Супрамолекулярні ансамблі володіють цілком визначеними структурними, конформаційними, термодинамічними, кінетичними і динамічними властивостями, у них можуть бути виділені різні типи взаємодій, що розрізняються своєю силою, спрямованістю, залежністю від відстаней і кутів: координаційні взаємодії з іонами металів, електростатичні сили, водневі зв’язки, ван дер ваальсові взаємодії, донорно-акцепторні взаємодії і т. д. Сила взаємодій може варіювати в широкому діапазоні, від слабких або помірних, як при утворенні водневих зв’язків, до сильних і дуже сильних, як при утворенні координаційних зв’язків з металом. Проте в цілому міжмолекулярні взаємодії слабкіші, ніж ковалентні зв’язки, так, що супрамолекулярні асоціати менш стабільні термодинамічно, більш лабільні, кінетичні та більш гнучкі динамічно, ніж молекули [57].

Найпростіший приклад супрамолекулярних структур – це комплекси

типу «господар-гість», сформовані за принципом «замок-ключ». «Господарем» (рецептором) найчастіше виступає велика органічна молекула з порожниною в центрі, а «гостем» – більш проста молекуля чи іон.

Супрамолекули, в широкому сенсі, – це агрегати, зібраних разом спонтанно, або вимушено компонент. На рис. І. 2 подана структурна формула гідрохінонону, що має кристалічну структуру з порожнинами, здатними утримувати молекули-«гостей» [61]. Іншими словами – це «господар» (кавітанд), який має порожнину в яку можуть впроваджуватися інші молекули при цьому слабо взаємодіючи з «господарем».

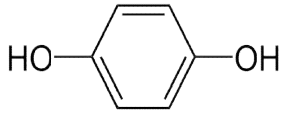


Рис. І. 2. Структурна формула гідрохінону.

Іншим видом кавітандів є краун-ефіри – циклічні поліефіри різних розмірів (містять у своїх циклах понад 11 атомів). Вони достатньо міцно зв’язують іони лужних металів (рис. І. 3.).

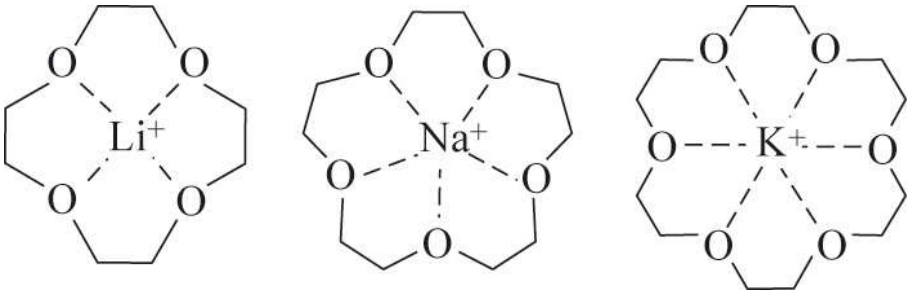


Рис. І. 3. Комплекси типу «господар-гість», утворені краун-ефірами і іонами лужних металів.

Краун-ефіри – це в’язкі рідини або кристалічні речовини, добре розчинні у більшості органічних розчинників і погано у воді. Їх хімічні властивості залежать від природи гетероатомів і функціональних груп в циклі [62].

Краун-ефіри утворюють стійкі ліпофільні комплекси з катіонами металів, особливо лужних та лужноземельних. При цьому катіон включається у внутрішню порожнину краун-ефіру і утримується там йон-дипольною взаємодією з гетероатомами. Найстійкішими є комплекси з розмірами іона співмірного з розмірами порожнини.

До групи органічних кавітандів відносяться і циклодекстрини – вуглеводи, циклічні олігомери глюкози, одержувані ферментативним шляхом з

крохмалю [62]. У складі циклодекстринів залишки D-(+)-глюкопіраноз об'єднані в поліпропіленгліколь *α*-D-1,4-глікозидними зв'язками. За властивостями циклодекстрини різко відрізняються від звичайних (лінійних) декстринів. Іноді циклодекстрини називають циклоамілозамами, цикломальтоолігосахаридами, цикломальтодекстринами. Історична назва: кристалічні декстрини Шардінгера. Всі циклодекстрини являють собою білі кристалічні порошки, нетоксичні, практично не мають смаку. Зовні – це білі кристалічні і аморфні субстанції. Циклодекстрини розрізняють за кількістю залишків глюкози, що містяться в одній їх молекулі. Так найпростіший представник – *α*-циклодекстрин – складається з 6 глюкопіранозних ланок, *β*-циклодекстрин містить 7, а *γ*-циклодекстрин – 8 ланок. Саме ці три типи найбільш поширені і досліджені. Форма молекул циклодекстринів в грубому наближенні являє собою тор, також нагадує порожнистий зрізаний конус

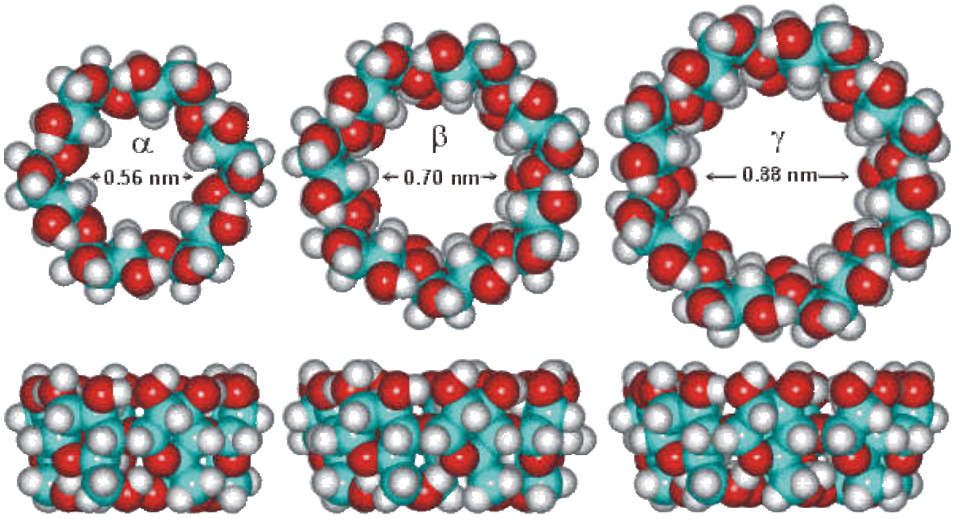


Рис. І. 4. α-, β-, γ-циклодекстрини.

(рис. І. 4). Дана форма стабілізована водневими зв'язками між *OH*-групами, а також *α*-D-1,4-глікозидними зв'язками. Всі *OH*-групи в циклодекстринів знаходяться на зовнішній поверхні молекули. Тому внутрішня порожнина циклодекстринів є гідрофобною і здатна утворювати у водних розчинах комплекси включення з іншими молекулами органічної та неорганічної природи. У комплексах включення кільце циклодекстрину є «молекулою господарем».

У вищенаведеному контексті надзвичайно цікавим проміжним «господарем» є циклодекстрин *β*-форми (рис. І. 4). Його унікальна структурна особливість, а саме поділ гідрофільних і гідрофобних груп, обумовлює незвичайні фізико-хімічні властивості. Найважливіша серед них – здатність зворотньо і селективно зв’язувати органічні, неорганічні, біологічні молекули, формуючи комплекси включення за типом «замок-ключ». Висока електронна густина усередині порожнини *β*-циклодекстрину (*β-ЦД*) може активовувати електрони молекул «гостей», що призводить до зміни спектральних властивостей як включених молекул, так і самих *β-ЦД*. Комплексоутворення з *β-ЦД* може помітно змінювати початковий спектр поглинання молекул. Утворення комплексів включення із *β-ЦД* призводить також до збільшення квантового виходу флуоресценції багатьох сполук. Утворення комплексів включення засноване на взаємодіях нековалентної природи – електростатичних, ван-дер-ваальсових, π-π-зв’язках і стеричних ефектах. Рушійні сили утворення комплексів включення: ван-дер-ваальсові (або гідрофобні) взаємодії між гідрофобною молекулою-«гостем» і порожниною *β-ЦД*; водневі зв'язки між полярними функціональними групами молекули-«гостя» і гідроксильними групами *β-CD*. Важливим фактором комплексоутворення є відповідність розміру порожнини *β-ЦД* і поперечного перерізу молекули-«гостя». Крім розмірної відповідності для утворення комплексів включення потрібна відповідна форма комплексного з’єднання, причому геометрична відповідність «гостя» порожнини *β-ЦД* навіть більш важлива, ніж хімічні чинники. Обидві частини порожнини ізольованих молекул *β-ЦД* відкриті, тому молекули «гостей» можуть впроваджуватися в кільце *β-ЦД* з двох сторін. Останнім часом появився інтерес до *β-ЦД* через його використання як кільцевого компонента у конструюванні різноманітних супрамолекулярних архітектур, таких як ротаксани, поліротаксани, псевдоротаксани і катенани. Ці ансамблі володіють унікальною структурою та властивостями, завдяки яким мають потенційне застосування як молекулярні перемикачі та молекулярні машини. При нагріванні вище 50-60° С комплекси зазвичай розпадаються повністю і зазвичай

відновлюють свою структуру при охолодженні.

Супрамолекулярним кавітандом може виступати і тіосечовина (*ТС*) – CH_4N_2S. Її ще називають тіокарбамідом. Вона може діяти як проміжний «господар» завдяки сильним міжмолекулярним водневим зв'язкам між кислотними протонами NH_2-груп і атомами кисню або сірки сусідніх молекул. В результаті утворюється хіральна спіральна порожниста трубка з молекул сечовини (рис. І. 5) з мінімальним ван-дер-ваальсовим діаметром 5,5÷5,8Å, в яку можуть ввійти гості з малим поперечним перерізом.

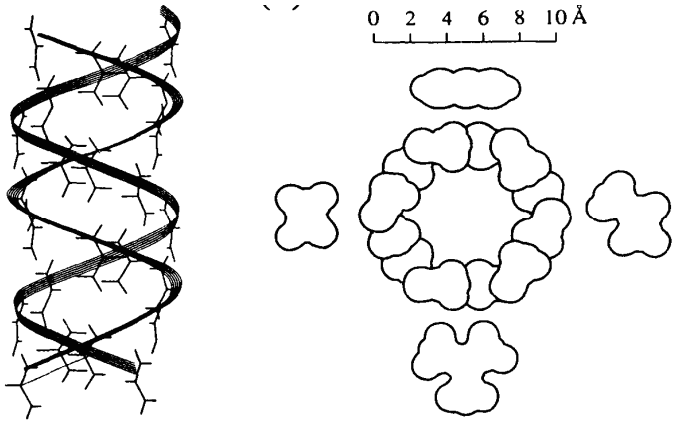


Рис. І. 5. Зображення будови тіосечовини.

Для супрамолекулярних структур характерні наступні властивості:

1. Наявність не одного, а кілька зв'язуючих центрів в «господар». В краун-ефірах, наприклад, цю роль виконують атоми кисню, що характеризуються неподіленими електронними парами.

2. Комплементарність: геометричні структури і електронні властивості «господаря» і «гостя» взаємно доповнюють один одного. В краун-ефірах це проявляється в тому, що діаметр порожнини повинен відповідати діаметру іона. Комплементарність дозволяє «господарю» здійснювати селективне зв'язування «гостей» строго визначеної структури за типом «замок-ключ» (рис. І.6).

3. Комплекси з великим числом зв'язків між комплементарними «господарем» і «гостем» володіють високою структурною організацією.

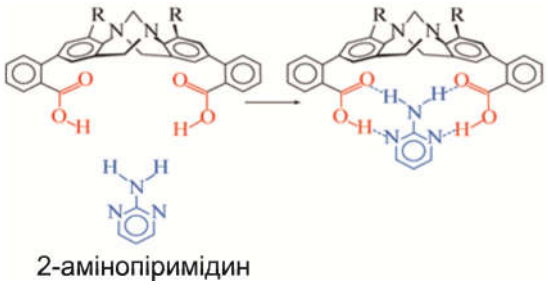


Рис. І.6. Молекулярне розпізнавання за допомогою водневих зв'язків.

Основними типами нековалентних взаємодій, що формують супрамолекулярні структури є іонні, іон-дипольні, ван-дер-ваальсові, гідрофобні та водневі зв'язки. Усі нековалентні

взаємодії слабші за ковалентні, однак велике число зв’язків між «господарем» та «гостем» забезпечує високу стабільність супрамолекулярних ансамблів.

Формування супрамолекулярних ансамблів може відбуватися самочинно, в цьому випадку невеликі молекулярні компоненти самочинно з’єднуються разом, утворюючи набагато більші і складніші супрамолекулярні агрегати. При цьому ентропія системи, $\Delta S < 0$, тому для того, щоби процес був самочинним, тобто мав від’ємну енергію Гіббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0,$$

необхідно, щоби $\Delta H < 0$ и $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Це означає, що утворення таких сполук відбувається із виділенням великої кількості тепла. Головною рушійною силою самого процесу служить прагнення хімічних систем до зменшення енергії Гіббса шляхом створення нових хімічних зв’язків, ентальпійний ефект тут переважає над ентропійним.

І.3. Інженерія кристалів і стратегія їх дизайну.

Процес кристалізації, за визначенням – це процес самозбирання в тому сенсі, що молекули контента (кристалічні або супрамолекулярні тектони) повинні самі знайти і упізнати один одного в розчині, а також прийняти оптимальну взаємну орієнтацію у рамках відведеного часу. Утворений, як агрегат вже, як ансамбль, повинен продовжувати пошук інших аналогічних тектонів. Врешті-решт, цей процес призведе до утворення впорядкованого зародка кристалізації, що має певну стабільність. Проте, слід провести чітку відмінність між самозбиранням кристалу і самозбиранням в розчині.

Самозбирання кристалу – нерівноважний процес, в ході якого кінцева структура матеріалу визначається як кінетичними, так і термодинамічними чинниками. Ця структура переважно залежить від умов кристалізації; при цьому, як правило, утворюються поліморфні структури (кристали, складені з однакових тектонів, але упакованих різним чином). Структури, які утворюються швидко, можуть домінувати над іншими структурами, навіть якщо останні стабільніші.

Самозбирання в розчині – термодинамічно контрольована рівноважна реакція, в ході якої компоненти здатні проходити через цілий ряд можливих структур, поки не сформується структура з максимальною стійкістю. Реакція протікає протягом «нескінченно» великого проміжку часу, тому можливі помилки в складанні ансамблю можуть бути «виправлені» в процесі розпаду комплексу, а потім – повторного комплексоутворення.

Синтез молекул і синтез кристалів відрізняються один від одного як масштабами, так і різноманіттям. Що стосується масштабу, то атоми і молекули є мікроскопічними частками, поведінка яких підпорядковується квантово-механічним законам. Кристали ж є макроскопічними об'єктами, що мають далекосяжний порядок і об'ємні властивості (електрична провідність, теплоємність тощо).

Синтез кристалів є значно складнішим для керування процесом, оскільки включає маніпулювання синергетичною системою, за присутністю взаємодій як далекосяжного, так і ближнього порядку. Деякі з них швидко слабшають зі збільшенням відстані, тоді як інші зв'язки можуть ефективно діяти на дуже великих відстанях. Тому не дивно, що тоді як структурний синтез складних молекул (таких, як природні сполуки, карцеранди і тому подібне) став реальним, все ще значною мірою не реалізовані можливості прогнозування і, отже, контролю за структуроутворенням практично усіх (за винятком найпростіших) кристалів.

Область інженерії (конструювання) кристалів досягла індивідуальності завдяки А. фон Хиппелю (A. von Hippel), який детально описав її основи 1962 р., використовуючи термін «молекулярне конструювання». Сучасна інженерія кристалів бере свій початок з 1960 р., коли вона спочатку розвивалася як метод вивчення регіоселективності і розподілу продуктів в молекулярних реакціях, що протікають в твердому стані. При цьому вивчали з'єднання, що відносяться до α, β-ненасичених карбонових кислот і *n*-хінонів, а сама галузь дістала назву «топонімія». Ця область швидко розвивалася, особливо після появи сучасних кристалографічних методик. Нині вона охоплює велике коло питань, таких, як

твердофазні міжмолекулярні взаємодії, отримання і інтерпретація різних структур, а також синтез нових молекулярних будівельних блоків і кристалічних матеріалів. Більше того, ця область включає і синтез твердих матеріалів, наприклад цеолітів.

Інженерія кристалів складається з двох основних розділів: аналізу і синтезу. Провідні фахівці в області інженерії кристалів визначають взаємодію між цими двома аспектами таким чином: «Розум і уява дивним чином переплітаються при пошуку нових функціональних твердих речовин, тоді як експеримент і розрахунки однаково важливі для прогнозування і дизайну кристалічних структур».

Отже, інженерія кристалів є конструюванням і отриманням кристалічного матеріалу на основі знань, або, принаймні, уявлень про стеричні і топологічні особливості наявних будівельних блоків, а також про їх здатність до міжмолекулярних взаємодій. Така здатність була названа міжмолекулярною валентністю за аналогією із загальноприйнятою валентністю атома елементу. Разом з цим будуть потрібні відомості з кінетики і термодинаміки процесів утворення центрів кристалізації, знання умов отримання кристалів різних типів щільної забудови і розуміння важливості їх взаємодій, які, діючи спільно, «монтують» кристалічний об’єкт.

Дизайн при інженерії кристалів значною мірою спирається на передбачення. Він включає інформацію про оптимальні міжмолекулярні відстані в системі, разом з молекулярними формою, топологією і електронними властивостями, для того, щоб вибрати і підготувати один або більше компонентів, здатних у твердому стані спонтанно утворити бажану кристалічну структуру. Далі ці компоненти змішують в потрібному співвідношенні у відповідному розчиннику і піддають кристалізації за допомогою цілої низки способів, починаючи від повільного випаровуваввння або повільного охолодження і закінчуючи складнішими способами, такими, як конвекція, дифузія рідини в рідині або дифузія пари. Участь розчиненої фази украй потрібна, оскільки суміші твердих компонентів за відсутності розчинника хоч і

можуть спонтанно сформувати бажану фазу в результаті «притирання», кінетично ці процеси протікають надзвичайно повільно і отримані продукти, як правило, непридатні для дифракційного аналізу. Дизайн кристалів такого типу частіше призводить до невдачі, ніж до успіху, а самі прогнози структури кристалів є поки, що на ранніх стадіях свого розвитку. Загалом переважна більшість відомих до теперішнього часу структур «господарів» була відкрита випадково, а не в результаті дизайнерських досліджень. Проте, оскільки наші знання відносно багатьох важливих чинників, що керують даними процесами, все ж накопичуються, то можна сподіватися, що з часом, спираючись на потужніші методи розрахунків і моделювання кристалів, ми досягнемо значніших успіхів.

Розглянемо кристал, складений з двох окремих молекулярних компонентів (супрамолекулярный тектон). На одному кінці спектру взаємодій його можна розглядати як комплекс «господар-гість», або клатрат з кристалічною сіткою, утвореною одним компонентом, служить «господарем» по відношенню до іншого компонента. Для такого комплексу необхідно, щоб «господар» утворював практично інваріантну сітку, не залежну від природи «гостя». Це означає, що «господар» повинен уміти «пристосовуватися» до найрізноманітніших «гостей». Ціла низка речовин задовольняють цій вимозі (наприклад, тримезинова кислота, сечовина, спіральні тубуланди тощо). Дизайн подібних речовин значно полегшується, якщо молекулярна структура «господаря» може бути змінена без порушення будови основного мотиву кристалічної упаковки, що робить можливим «налаштування» структури. Подібна маніпуляція невластива, наприклад, для сечовини, тоді як властива для структури аліциклічних діолів сімейства спіральних тубуландів. Прості стратегії дизайну, які використовували для сіток «господарів», включають вибір частково несиметричних, або зігнутих, молекул «неправильної» форми, які не можуть забезпечити щільну забудову і не здатні включати молекули другого компонента – «гостя», навіть якщо останні підходять за розміром.

Проте в багатьох подібних системах не проглядається цей очевидний

зв’язок між молекулярною структурою і структурою кристалу. На іншому боці спектру двохкомпонентних взаємодій знаходяться тектони, що мають здатність утворювати водневі зв’язки. Такі тектони, будучи змішані, кристалізуються спільно, а не утворюють окремі кристали кожного компонента. У подібних випадках відмінність між «господарем» і «гостем» стає досить умовною, а сама термінологія «господар-гість» втрачає сенс.

Стратегії дизайну кристалів можуть грунтуватися на електронній природі заступників (донор і акцептор, кислота і луг) або на їх просторовому розташуванні в межах молекули.

Ідея «неправильної» форми молекули «господаря» і сильно взаємодіючих функціональних груп – як інструмент для дизайну кристалів була розвинена Е. Вебером і співробітниками в «координаційно-клатратному» підході, згідно з яким «господар» не лише має «неправильну» форму і, отже, «погано» упаковується, але при цьому у нього ще є окремий центр для зв'язування гостя (наприклад, водневими зв’язками) (рис. I.7). Характерний приклад – 9,9'-спирофлуорен-2,2'-дикарбонова кислота (рис. I.8), яка взаємодіє з частками-«гостями» за рахунок утворення водневих зв’язків з карбоксигрупами *COOH*, але не може кристалізуватися як індивідуальна речовина через свою «неправильну», скручену форму.

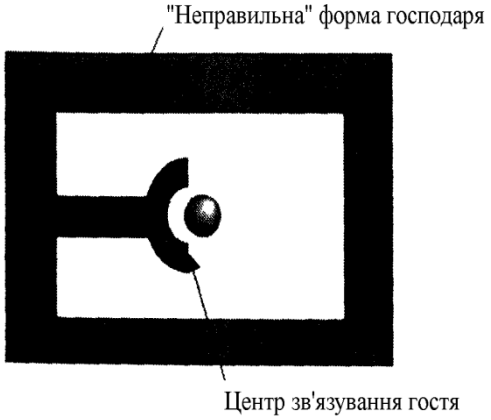


Рис. I.7. Ілюстрація "координаційно-клатратного" підходу до дизайну кристалів.

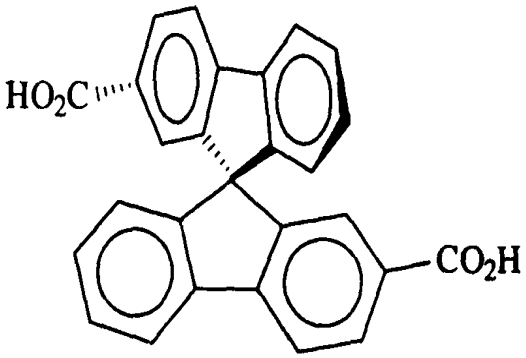


Рис. I.8. Структура „господаря” -9,9 '- спірофлуорен- 2,2 '- дикарбонової кислоти.

На підставі геометрії кристалів клатратів фенолу і гідрохінону (вісь шостого порядку) були запропоновані структури шестичленних «господарів». Пакування кристалу гідрохінону зводиться до утворення структури з

розташуванням ароматичних кілець «вгору-вниз»; при цьому залишається порожнина, досить велика, для того, щоб прийняти «гостей», навіть таких, як фуллерен C_{60}. Шляхом заміни шестичленного кільця з водневими зв'язками (рис. І.9 зліва) на подібне ж кільце, але з ковалентними зв'язками, були отримані цілий ряд «господарів» (наприклад, рис. І.9 справа), молекули яких в твердому стані об'єднуються таким чином, що за своєю здатністю до акомодації «гостей» нагадують свого попередника – гідрохінон.

Інша очевидна стратегія дизайну полягає в підборі геометрично сумісних донорів і акцепторів водневих зв'язків. Ці пари можуть бути або взаємно сумісними, як, наприклад, карбонові кислоти, або донорно-акцепторними, як спирти і алкиламіни. Особливий інтерес становить дизайн нецентросиметричних кристалів для використання їх як при хіральному розподілі так і в нелінійній оптиці (подвоєння або потроєння частоти лазерного променя при проходженні його через кристали, що генерують другу гармоніку). Це завдання досягається шляхом введення асиметричного центру в молекулу «господаря». Інші методи – це темплатування хіральних граток хіральними кристалічними добавками або внесення виділених кристалів одного з енантіомерів як зародка.

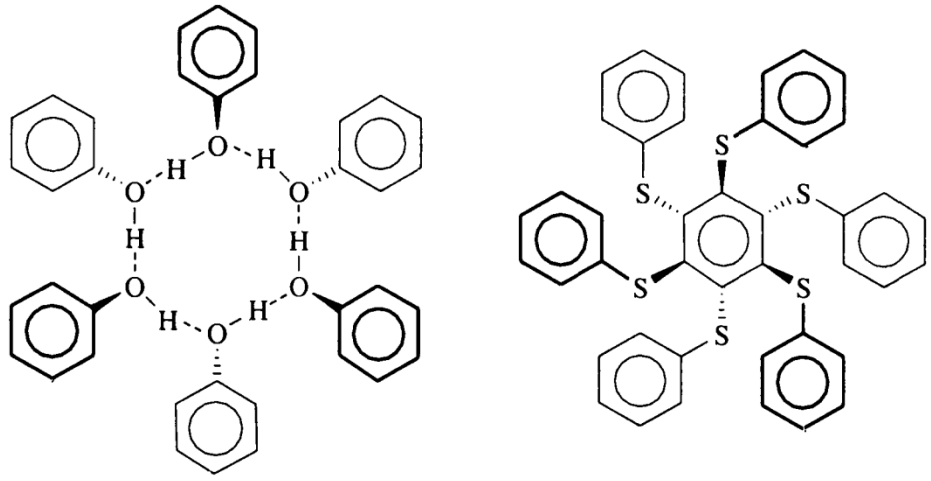


Рис. І.9. Структури гідрохінон-похідних «господарів».

І.4. Інтеркаляційне формування супрамолекулярних ансамблів та їх властивості.

Відомі методи отримання нанокомпозитних матеріалів, такі як вакуумне нанесення, фотолітографія, синтетична техніка Ленгмюра-Блоджетт мають певні застереження, пов'язані з обмеженою варіабельністю у виборі різноманітних гетероінгредієнтів та проблематичністю синтезу архітектури «господар-гість». Але саме в останніх системах можна досягати не тільки спрямованої зміни вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів матеріалів-«господарів», синтезу у їхньому внутрішньокристалічному полі хімічних речовин, але і формувати на атомно-молекулярному рівні певні структури, а в майбутньому і цілі функціональні блоки. Здійснити це можна шляхом використання інтеркаляційних технологій, які покликані створювати задані складні атомно-молекулярні комплекси, користуючись певною послідовністю хімічних реакцій, забезпечуючи одночасно надійну антикоагуляційну матричну ізоляцію наносистем [63]. Інтеркаляція має широкі перспективи практичного застосування, основні напрями якого схематично показані на рис. І.10.

Основна ідея інтеркаляційної «інженерії кристалів» – конструювання

Рис. І. 10. Основні напрями застосування інтеркаляції

періодичних структур з бажаною супрамолекулярною архітектурою, що дозволяє реалізувати або модифікувати в очікуваному матеріалі потрібну властивість. В основі такого «конструювання» лежить можливість передбачити особливості структури та деякі властивості кінцевого матеріалу, виходячи з природи і будови «елементарних блоків», що утворюють кристалічну фазу,

тобто молекул, іонів, координаційних центрів, лігандів або їх найпростіших асоціатів.

Пошук кристалічних твердих тіл, придатних для інтеркалювання, завжди знаходився і знаходиться в центрі уваги, визначаючи нові напрямки досліджень і очікуваний прогрес в даній галузі знань.

Види нині відомих кристалічних граток придатних до інтеркалювання можна розділити умовно на три групи [64]:

1) лінійна (наприклад: $(SN)_x$, поліацетилен);
2) двомірна (наприклад, графіт, тригонально-призматичний TiS_2, V_5O_8, Mo_8O_{23}, $NiPS_3$);
3) тримірна (наприклад, перовскіт $BaTiO_3$, ReO_3, рутил TiO_2, гекса- і тригональний оксид вольфраму WO_3).

Різновидність сортів «гостьових» компонентів, які можуть бути впроваджені при інтеркалюванні практично необмежена. За своєю фізико-хімічною природою це можуть бути протони, іони, атоми, молекули, гідрато-чи сольватокомплекси, хімічні речовини довільного агрегатного стану. Їх зручно розділити на три основні групи згідно характеру і величини електронної спорідненості або структури верхніх валентних орбіталей наступним чином:

1) яскраво виражені донори електронів (*s*-елементи Періодичної системи: *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Ca*, *Ba*; гідразин, аміак, основи Льюіса і т.п.);
2) сильні акцептори електронів (*p*-елементи Періодичної системи: *F*, *Cl*, *Br*, *I*; неорганічні – $SbCl_5$, AsF_6 і органічні – бензонітрил);
3) компоненти проміжної окислювально-відновної дії (*d*-елементи Періодичної системи – *Cu*, *In*, *Co*, *Ni*, *Fe* неорганічні – $AlCl_3$, $FeSO_4$ і органічні – антрацен, *TCNQ*-молекули, а також структури з просторово розділеними донорно-акцепторними центрами (цвіттер-іони, органометали типу перилену)).

З позицій фізики і технології найбільш повно вивчені клатрати з гостьовими компонентами першої і другої груп. Тому ми основну увагу

звертатимемо на гостьовий контент, що відноситься до третьої групи.

Найбільш поширені методи інтеркалювання можна розділити на три основні групи:

1) термічно-експозиційні – пряме експонування матеріалу-«господаря» в пароподібному чи рідинному середовищі впроваджуваної речовини-«гостя»;
2) хімічно-селективні – кристал, що інтеркалюється поміщається в середовище (найчастіше – рідинне), яке виділяє впроваджуваний компонент, без коінтеркаляції декомпозиційованої основи;
3) електрохімічні – матеріал-«господар» інтеркалюється іонізованими атомами, або молекулами при катодній чи анодній поляризації з твердого електроліту або його розчину.

Одним з особливих способів розташування «гостьового» компонента являється «ешелонування» або стадіювання: «гість» входить тільки в деякі із доступних областей між шарами кристалічної матриці. Сполуки інтеркалювання з «ешелонуванням» *n*-го порядку – це сполуки, в яких впровадження відбулося тільки в кожний *n*-ий міжшаровий простір; тобто, індекс *n* показує скільки шарів кристалічної структури знаходиться між шарами інтеркаланту (рис. І.11.). Іноді співіснують декілька різних стадій, а іноді, звичайно, в стані рівноваги, стадії добре впорядковані. Якщо при стадії *n* задана упаковка повторюється регулярно вздовж осі *C* і при цьому в даному напрямку спостерігається одномірний дальній порядок, то така сполука називається «чистою стадією». При кімнатній температурі більшість впроваджених «гостей» утворюють розупорядковані прошарки, а при пониженій температурі може відбутися перехід типу «безлад-лад», не змінюючи стадії сполуки.

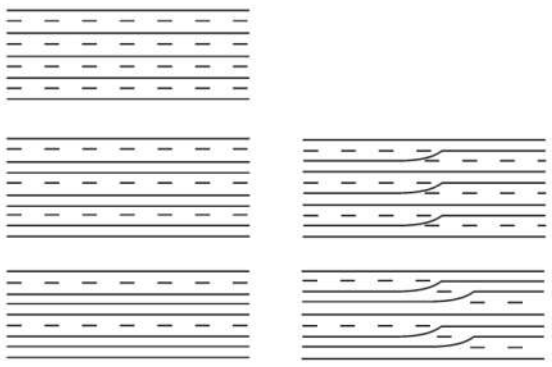


Рис. І.11. Структура і розвиток стадій при інтеркалюванні графіту. Ліворуч знизу вверх: третя, друга та перша ступені сполук. Праворуч: перетворення стадій.

Найбільш обґрунтована модель, яка пояснює розвиток стадій при

інтеркалюванні, була запропонована для графіту Даумасом і Херольдом в 1969 році, а теоретичні роботи Сафрана і Хаманна (1980), Дана і Хаєрінга (1982), Бака і Фергюса (1985) дають впевненість у ній. Допускається, що впроваджений «гостьовий» компонент може бути присутній в кожній області дії Ван-дер-Ваальсових зв'язків, причому має місце утворення кластерів для формування острівців або доменів внаслідок взаємодії притягування впроваджених компонентів. При цьому енергія пружної деформації являється домінуючою рушійною силою. Кулонівська взаємодія також відіграватиме роль, але для графіту було показано, що вона не так істотна за рахунок екранування Томаса-Фермі, крім випадку, де необхідно визначати кінцевий рівноважний стан. Дюма і Герольдом запропонована також модель унікального явища – перетворення стадій в інтеркальованому графіті, яка зводиться до доказу відсутності плоских вуглецевих шарів макроскопічних розмірів (~1 мм); тобто шари вуглецю викривлені так, що є можливість руху інтеркаланту в поперечному напрямку, пов'язаному з розповсюдженням викривлень, що і приводить до можливості переходів стадія n – стадія m (рис. I.11 праворуч). Подальші дослідження показали, що явище стадіювання також спостерігали в деяких дихалькогенідах металів, шаруватих силікатах, триоксиді вольфраму [65-68].

При утворенні інтеркалатів після досягнення рівноважного стану «гостьова» підсистема може бути нейтральною, додатньо чи від'ємно зарядженою. Відповідно, «гостьові» компоненти не обмінюються зарядом з матрицею, або виступають донорами чи акцепторами електронів. Одна і та ж «гостьова» частинка в різних матеріалах-«господарях» різним чином проявляє свою здатність до обміну зарядами. Наприклад, атоми літію з чітко вираженими донорними властивостями повністю іонізовані при x_m в графіті (LiC_6), де передача електронів графеновим шарам становить один електрон на один атом літію [69,70], в той час, як для Li_xTiS_2 повна іонізація «гостьової» підсистеми зберігається лише до $x = 0{,}8$, а при подальшому рості ступеня інтеркаляції літій

залишає деяку густину *s*-електронів [71,72].

За рахунок великого стеричного фактору і різного типу орієнтації органічних компонентів в областях дії Ван-дер-Ваальсових сил кристалів-«господарів» можна суттєво змінити початкову структуру кристалу. Встановлене зростання міжплощинної відстані від 2 до 20 разів, залежно від орієнтації молекул. Максимальне зростання характерне при впровадженні довголанцюжкових молекул. Енергетична вигідність максимальної упаковки молекул дозволяє розташувати їх перпендикулярно до шарів в декілька ярусів. Так, в гранично інтеркальованих матеріалах TaS_2 і PbI_2 [73] відповідно n-октадециламін і n-дециламін розміщуються в два і чотири шари, збільшуючи міжплощинну віддаль на 54 і 66,56 Å. При менших значеннях довжини ланцюжка C_4 - C_9 (наприклад, аліфатичні аміни) молекули починають орієнтуватися похило до шарів акцепторів електронів, а аміни з короткими ланцюжками (метиламіни) пакуються так, щоб їхня довша вісь була паралельна до цих шарів [74].

Для органічних циклічних донорних молекул (піперидин, анілін, хінолін) уже не спостерігається чіткої залежності між величиною зміни міжплощинної відстані і «довжиною» молекули за напрямком атома азоту. Циклічні молекули, які практично не відрізняють за стеричним фактором, при впровадженні між шари PbI_2, змінюють міжшарому відстань, причому до різних значень таких, як 7,3 Å (з піперидином), 13,04 Å (з аніліном) і 23,02 Å (з хіноліном) [73]. Це свідчить, що стеричний фактор може тільки «параметрично» впливати на тенденцію зміни вихідної кристалічної гратки. Для різних типів матеріалів-«господарів» і «гостьових» компонентів не знайдено якоїсь суттєвої різниці в модифікації кристалічних структур: збільшення міжшарової відстані в межах 6 ÷ 8 Å характерно для $SnSe_2$<кобальтоцен> [75], $CdPS_3$<фероцен> [76], $FeOCl$<перилен> [77], а в межах 18 ÷ 820 Å – для $Sn(HPO_4)_2$<аліламін> [78], BiI_3<піперидин> [79] і Ag_2F<бензонітрил> [80]. Достатньо зауважити, що останні з двох сполук впровадження відрізняються як за типом «гостей» (піперидин – донор електронів, бензонітрил – акцептор), так і за фізичною

природою атомів, що вистеляють шари (*Ag* – метал, *I* – яскраво виражений неметал).

Як правило, при інтеркалюванні дихалькогенідів перехідних металів, йодидів свинцю і вісмуту відповідно донорними органічними молекулами [81] відбувається передача електронів на рівні металічних атомів матриці, компенсуючи їхній додатній заряд, а величина цього переносу залежить від відновлюючої здатності інтеркаланту. Крім відновлюваної здатності інтеркаланту, ступінь іонізації «гостьової» підсистеми може визначатися місцем локалізації її компонентів, як це спостерігається при інтеркалюванні $CdPS_3$ фероценом [76], де енергетично найнижчим вакантним станом для переданого електрону є антизв'язуюча *p-p* орбіталь, або фазовим станом, як при інтеркаляції графіту AsF_5, де максимальна передача електронів – 1/3 досягається на другій ступені [82]. Заряд, переданий периленом матриці *FeOCl* складає 0,11 $e^- / FeOCl$ [77]. Серед матеріалів-«господарів» деякі структури легко утворюють сполуки інтеркалювання з донорами, інші – з акцепторами; а є такі, що з однаковим успіхом інтеркалюються як донорами, так і акцепторами. Останні носять назву амфотерних. Це дуже цікаві об'єкти для вивчення фізики і хімії інтеркалювання.

У сполуках інтеркалювання дихалькогенідів перехідних металів з органічними молекулами в основному спостерігається незначний ріст концентрації вільних носіїв заряду в широкому інтервалі значень *x* і різка зміна анізотропії електропровідності за рахунок значно сильнішого падіння рухливості після інтеркаляції перпендикулярно до шарів. Так, в $2H-TaS_2$ провідність вздовж шарів при кімнатній температурі після інтеркаляції піридином зменшується майже в два рази в основному внаслідок 2-кратного розширення структури, в той же час, провідність перпендикулярно до шарів зменшується майже на 5 порядків величини, досягаючи значення 0,05 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ [83], при яких механізм руху електронів між шарами вже являється перескоковим. При впровадженні гідразину (N_2H_4) розширення структури

$TiSe_2$ незначне і спостерігається ріст концентрації вільних носіїв більш як на порядок для стехіометрії 2/3. При цьому температурна залежність σ не змінює металічного характеру після інтеркалювання, однак нівелює властиву вихідному дисельніду титану аномалію при 202 К, пов'язану з появою надструктури [74].

Перпендикулярно до шарів механізм провідності не такий зрозумілий. Питомий опір надто великий, щоб можна застосовувати формалізм Больцмана-Блоха; хвильове число в напрямку осі *C* уже не можна вважати повністю визначеним параметром. Тому на «арену» виходять перескокові механізми, зумовлені фононами і домішками. Причому в низькостадійних сполуках стрибки пов'язані з домішками відіграють більшу роль, ніж перескоки, зумовлені фононами, а у високостадійних сполуках – навпаки. Автори [84,85] провідність перпендикулярно до шарів пов'язують з існуванням шляхів струму наскрізь їх, зокрема, внаслідок неідеальності структури, і з процесом, якому відповідає сукупний процес поглинання і випромінювання фононів.

Формувати клатрати можна не тільки впровадженням гостьового контенту між шари матриці-«господаря», але і в пори матеріалів. Багато робіт присвячено власне цьому аспекту дизайну наноструктур. Зокрема, в роботі [86] розроблено метод введення речовин в мезопори з водних розчинів солей без заповнення макропор між частинками на прикладі металічного нікелю (з розчину $Ni(NO_3)_2$), а потім методами вертикального осадження и седиментації відповідно вирощували плівкові фотонні кристали (ФК) та фотонні стекла (ФС) з монодисперсних сферичних мезопористих частинок кремнезему. Такі ФК і ФС володіють ієрархічною структурою пор: макропорами між частинками і мезопорами всередині частинок. Причому в мезопорах частинок синтезовано оксид нікелю і металічний *Ni*. Цей метод дозволяє керувати ступенем заповнення мезопор *Ni* в межах 0-25 % об.

Корисною є робота [87] з синтезу флюоросцентних монодисперсних сферичних кремнеземних частинок, що містили барвник всередині гексагонально-упакованих каналів розміром ~3 нм. Тут розроблена методика

покриття флюоросцентних мезопористих кремнеземних частинок, з барвником всередині, оболонками SiO_2 і SiO_2-цетилтриметиламоній бромід (SiO_2-*CTAB*) та досліджено кінетику виходу родаміна 6Ж з пор. Показано, що барвник краще утримується в порах тих частинок, які синтезовані з додаванням *CTAB* в реакційну суміш чи мали оболонку зі *CTAB*. Частинки з повільною кінетикою виходу родаміну (> 400 год) можуть використовуватись в якості біомаркерів, з яких вихід барвника на шляху до досліджуваних хворих органів небажаний. Ці частинки також можуть бути застосовані для створення випромінюючих колоїдних ФК і ФС. Монодисперсні сферичні мезопористі кремнеземні частинки *mS(R)*, *SR*, *mS(R)/S*, що продемонстрували більш швидку кінетику видалення органічних речовин з пор (1−100 год), можуть використовуватись в якості систем доставки токсичних лікувальних препаратів. Управління кінетикою виходу транспортованого агента шляхом створення частинок із заданою морфологією дозволить контролювати дозування і час дії препарату на хворі тканини організму людини, наприклад, при хіміотерапії раку.

Одними з матеріалів, які досліджували останніми роками в якості гостьового компонента, виступали сегнетоелектричні сполуки. Найчастіше такими компонентами виступали нітрит натрію [88-94], титанати барію та стронцію [95], сегнетова сіль [96]. У сегнетоелектричному нітриті натрію, що знаходиться в матрицях MCM-41 (різного діаметру пор) чи SBA-15, пік діелектричної проникності, що відповідає сегнетоелектричному фазовому переходу, зсувається до високих температур при зменшенні розміру пор [93,94]. В роботах [89,94] отримано результат, згідно якого в нанопорах існує сегнетоелектрична фаза і розплавлена фаза нітриту натрію. Перша фаза має властивості, подібні до властивостей об’ємного нітриту натрію, включаючи сегнетоелектричний фазовий перехід, а друга фаза сприяє високій електропровідності зразків і аномальному зростанню ефективної діелектричної проникності зразків. Дослідження змішаних сегнетоелектриків $(NaNO_2)_{1-x}(KNO_3)_x$ в нанопористих силікатних матрицях *MCM-41* показало, що діелектрична проникність зростає зі збільшенням вмісту KNO_3. Для x=0,05 та

0,1 фазовий перехід в параелектричну фазу зміщується на 3-4 К в бік вищих температур порівняно з об'ємним зразком. В той же час вплив обмеженої геометрії на провідність матеріалів в порах зменшується з ростом концентрації KNO_3 [91]. Положення максимумів діелектричної проникності змінюється і при введені сегнетової солі в пористу матрицю Al_2O_3 [96]. Було показано розширення області існування сегнетоелектричної фази структури Al_2O_3<сегнетова сіль> за рахунок пониження температури нижнього переходу та зростання температури верхнього фазового переходу. В роботі [92] було виявлено існування температурного гістерезису 8±2º в поведінці параметра порядку $\eta(T)$ для нанокомпозитних матеріалів на основі сегнетоелектричного нітриту натрію впровадженого в опали. Титанат барію – стронцію в матриці пористого оксиду алюмінію формується переважно у вигляді нанотрубок чи наностовпчиків довжиною декілька мікрометрів. Розмір кристалітів титанату барію – стронцію в подібних агломератах складає 3-100нм [95].

Дослідження гостьових компонентів з магнітоактивними властивостями проводилося в працях [97-106]. Аналіз обмінних взаємодій в структурі ε-Fe_2O_3 в рамках моделі непрямих зв'язків приводить до висновку, що оксид заліза є восьмипідгратковим антиферомагнетиком з сильною залежністю температури Неєля від степені впорядкування заліза по кристалографічним позиціям [97].

В роботі [99] висловлено припущення, що малі частинки (≤1 нм) *Pd* в зразках нанопористого вуглецю (НПВ), що мають не ГЦК-решітку, можуть бути джерелами феромагнетизму і це узгоджується з тим фактом, що феромагнетизм спостерігається в зразку *C(SiC):Pd*, де малих кластерів набагато більше. Магнітометричні виміри вихідних зразків (без кластерів паладію) показали наявність лише парамагнетизму, тому висловлено припущення, що наявність суперпарамагнітних кластерів в зразках з впровадженим *Pd* пов'язано з тісною взаємодією частини атомів паладію з атомами вуглецю всередині об'єднаних структурних кластерів [100]. Розміщення наночастинок *Fe-C* всередині вуглецевих нанотрубок [101] дали несиметричні діаграми розподілу енергій магнітної анізотропії в наночастинках цементиту Fe_3C, що свідчить про

наявність в досліджуваному матеріалі двох типів частинок Fe_3C, які відрізняються величиною енергії магнітної анізотропії.

В роботі [102] досліджували магнітні частинки *Co*, *Ni* та Fe_3O_4 в опалових матрицях (*OM<Co>*, *OM<Ni>*, $OM<Fe_3O_4>_{-1}$, $OM<Fe_3O_4>_{-2}$). Для *Co*-вмісних наночастинок в ОМ виявлено високі значення коерцитивної сили та низькі значення ефективного магнітного моменту, що обумовлено одночасною присутністю в зразках металічного кобальту і його оксиду. Значна різниця в значеннях коерцитивних сил для двох зразків $OM<Fe_3O_4>$ пояснюється особливостями їх морфології, а саме різними *OM*. Зразки з металічними частинками *Ni* демонструють найвищу швидкість насичення, що пояснюють найбільшими розмірами металовмісних частинок, ніж в інших зразках [102].

Встановлено [103], що вуглецеві волокна, котрі містили нанокластери кобальту в слабкому магнітному полі демонстрували позитивний магніторезистивний ефект, який обумовлений наявністю спін-орбітального розсіювання. Від'ємний магніторезистивний ефект для них в більш сильних магнітних полях пов'язувався з пригніченням процесів слабкої поляризації магнітним полем.

Дослідження фотолюмінесценції (ФЛ) пористого кремнію (ПК), просоченого вольфрам-телуритним склом з добавками рідкоземельних металів показало можливість на порядок збільшити квантовий вихід люмінесценції ербію (1530 нм) при довгохвильовому збудженні, посилити майже в 50 разів ФЛ ітербію (980 нм) і в 25 разів ФЛ ербію при короткохвильовому накачуванні [104]. В чистому ПК і ПК з хромом на кремнієвих епітаксійних структурах спостерігались ознаки дискретного тунелювання електронів [105].

Дослідження структури і магнітних властивостей нанокомпозитів *C<Fe>* та *C<Ni>* [106] показало, що величина намагніченості для нанокомпозиту *C<Fe>* склала ~100 $Ам^2/кг$ замість очікуваної 152 $Ам^2/кг$. Це пояснюється наявністю *α-Fe*, *γ-Fe*, нерівноважного твердого розчину вуглецю в залізі, а також цементиту. Суперпарамагнітний вклад в намагніченість є несуттєвим навіть при кімнатній температурі. Дослідження напівпровідникових кристалів

CdSSe, розміром 2-5 нм, в матриці силікатного скла [107] виявило короткохвильовий зсув краю оптичного поглинання, що свідчить про вплив розмірного квантування на енергетичну структуру нанокристалів.

Введення неорганічного люмінофору нітрита натрію в пори штучного опалу [90] супроводжується зміною виду спектру вторинного випромінювання. Частково, в геометрії «на просвіт» власна флуоресценція нітриту натрію подавлюється, і відбувається загорання інтенсивності світіння поблизу краю стоп-зони. Такий ефект обумовлений проявом аномалії густини фотонних станів поблизу границі стоп-зони глобулярного фотонного кристалу.

В [108] було синтезовано наночастинки діоксину ванадію в силікатних пористих матрицях. Встановлено, що вони володіють нелінійно-оптичними властивостями з пікосекундною швидкодією у видимому і ближньому ІЧ-діапазоні. Методами числового моделювання показано, що основний вклад в нелінійно-оптичний відгук вносить індукована світлом зміна перерізу поглинаня наночастинок, що може бути використано для створення швидкодіючих оптичних перемикачів та обмежувачів випромінювання видимого та ближнього інфрачервоного діапазону.

Закономірності формування і властивості іонно-синтезованих нанокристалів (НК) в оксидних матрицях SiO_2 та Al_2O_3 досліджено в [109]. Вони є аналогічні, але необхідною умовою появи фотолюмінесценції НК *Si* в Al_2O_3 є утворення навколо них оболонки SiO_2. В осаджених плівках Al_2O_3 НК *Si* з оболонками SiO_2 формуються при відпалі навіть в нейтральній атмосфері. Використання окислювального середовища відпалу (N_2+O_2) з контролюючим вмістом кисню дозволяє керувати процесом окислення НК *Si* в матриці Al_2O_3 і тим самим – інтенсивністю їх люмінесценції. Дослідження механізму випромінювання світла для системи НК *Si* в SiO_2 показала, що люмінесценція обумовлена міжзонною рекомбінацією між рівнями розмірного квантування (при розмірах НК не менше 3 нм). Електролюмінесценція виявлена лише в діодних структурах на основі шарів SiO_2 з НК *Si* і пояснена механізмом спільного тунелювання електронів та дірок.

1.5. Фоточутливі напівпровідникові господарі *InSe*, *GaSe* та природні мінерали з гостьовими позиціями – новітня ресурсна база для супрамолекулярного дизайну клатратів ієрархічної архітектури.

Вибір матеріалів-«господарів» для синтезу наногібридизованих неорганічно/неорганічних, неорганічно/органічних і біо/неорганічних структур для пристроїв сенсорики і накопичення енергії повинен забезпечити наявність у вихідній матриці гостьових позицій і здатність до відгуку на зовнішні фізичні поля. Цим вимогам у повній мірі відповідають напівпровідникові монокристали з шаруватою кристалічною граткою групи $A^{III}B^{VI}$.

Відомо одинадцять халькогенідів складу $A^{III}B^{VI}$, з яких тільки сульфід алюмінію (*AlS*) нестійкий на повітрі та сульфід бору (*BS*) існує лише в газовій фазі, а інші дев'ять – стійкі на повітрі тверді речовини і складають наступні підгрупи кристалографічних аналогів: сполуки зі структурою типу сульфіда галію, в якій кристалізуються *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InS*, *InSe* та сполуки зі структурою типу *TlS*, *TlSe* і *InTe*. Телурид талію не має структурних аналогів серед сполук класу $A^{III}B^{VI}$ [110]. Характер напівпровідникових властивостей обидвох зазначених підгруп відрізняється мало чим, але структурні особливості та деякі відмінності в зв'язку між атомами вносять відмінності і в їхні властивості. В шаруваті структури кристалізуються *GaS*, *GaSe*, *GaTe*, *InS* і *InSe*, які складаються з окремих шарів. Кожний одиничний шар містить чотири щільно упаковані підшари ВААВ (А – *Ga*, *In*; В – *S*, *Se*, *Te*).

Із групи бінарних сполук $A^{III}B^{VI}$ в першу чергу слід виділити *InSe* і *GaSe*, внаслідок цінності фізико-хімічних властивостей та можливості широкого практичного використання анізотропії їх кристалічного поля [111,112]. У них «гостьові» позиції локалізовані в областях ван-дер-ваальсових зв'язків між вистеляючими сусідні шарові пакети атомами халькогену (рис. І.15). Всередині кожного такого підшару атоми мають ковалентний зв'язок, так, що кожен атом А (катіон) оточений по тетраедру, який утворюють три атоми В (аніони) і другий атом катіона. Атоми А мають тетраедричну координацію sp^3, а атоми В – пірамідальну p^3 із заповненою s^2 оболонкою. Між окремими шарами в

кристалах зі структурою *GaS* існує звєязок типу Ван-дер-Ваальса, що робить їх близькими з кристалами молекулярного класу. Окремі молекули в таких кристалах в дійсності незалежні один від одного і можуть розглядатися як димери із зв'язком метал-метал.

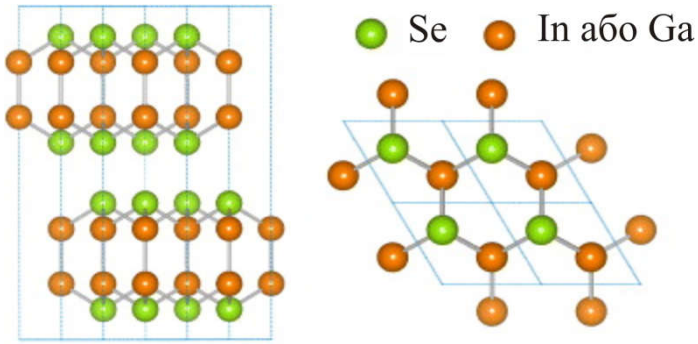


Рис. І. 15.Схематичне зображення кристалічної структури InSe та GaSe.

InSe – чорний шаруватий кристал, що розщеплюється подібно до слюди на дуже тонкі, гладкі, прозорі, коричневі із зеленуватим відтінком шари. Температура плавлення – 933 К, густина 5,560 г/см^3, мікротвердість 5,88·10^8 Па. На повітрі і у воді стійкий. Моноселенід індію кристалізується у двох модифікаціях: гексагональній і ромбоедричній (просторова група *R3m*). В структурі моноселеніду індію атоми металу оточені трьома атомами *Se* і одним атомом *In* та мають координаційне число 4. Всередині одного шару атоми індію розташовуються так, що один атом його знаходиться над іншим, в результаті чого відбувається спарювання електронів металу і поява діамагнетизму [113-115]. Нелеговані кристали *InSe* володіють електронним типом провідності. Питома електропровідність, в залежності від чистоти зразка, змінюється від 10^{-2} до 10^{-4} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ при Т=300 К [116-119]. Різкий максимум фотопровідності лежить при 1,03 мкм, який співпадає з краєм основного поглинання, що відповідає ширині забороненої зони 1,20 еВ при Т=300 К [120]. Для моноселеніду індію характерно стимульоване випромінювання з максимум спектра біля 1,29 еВ при збудженні електронним пучком [121].

GaSe – м'яка, шарувата речовина червоно-бурого кольору. В подрібненому стані масна, змащуюча субстанція. Температура плавлення 1233 К, густина 5,030 г/см^3. На повітрі і у воді стійкий, добре зберігається без розкладу. Мікротвердість 7,85·10^8 Па. Всім вирощеним монокристалам селеніда галію притаманний р-тип провідності. Відомі, [122], чотири політипи *GaSe*, які прийнято позначати ε, β, γ, δ. При вирощуванні монокристалів зазвичай

зустрічаються перші три. Політип δ був виявлений тільки у порошковій фазі. Упаковка атомів в шарі ε-*GaSe* щільна, гексагональна. Елементарна комірка побудована на двох трансляційно-нееквівалентних шаруватих пакетах: (АββА) і (ВδδВ). Структура описується просторовою групою симетрії D_{3h}^{1}. Постійні гратки: а=3,7551 Å, с=15,9461 Å. Структура β-*GaSe*, яка описується групою D_{6h}^{4}, на відміну від попередньої, характеризується наявністю центру інверсії. Постійні гратки в зазначених політипах однакові. В γ-*GaSe* є три трансляційно нееквівалентних шаруватих пакети. За рахунок наявності ще одного трансляційно нееквівалентного шаруватого пакета, в порівнянні з ε-політипом, елементарна комірка в γ-політипі – ромбоедрична призма і описується більш низькою C_{3V}^{5} просторовою групою симетрії. Постійні гратки: а=3,7551 Å, с=23,9210 Å. В елементарну комірку δ-*GaSe* входять чотири трансляційно нееквівалентні шаруваті пакети. Кристалічна структура цього політипу гексагональна і описується групою C_{6V}^{4}. Постійні гратки: а=3,7551 Å, с=31,9910 Å. В структурі *GaSe* кожен атом галію зв'язаний з трьома атомами селену та другим атомом галію. Зв'язок *Ga-Ga* з компенсацією надлишку електронів утворює структуру напівпровідникових зон.

Монокристали *GaSe* володіють цікавими електричними, фотоелектричними, оптичними і люмінесцентними властивостями. Під дією постійного або змінного електричного поля монокристали *GaSe* світяться яскраво-червоним кольором. В монокристалах *GaSe* спостерігаються різноманітні незвичайні фотоелектричні ефекти: розігрів носіїв струму електричним полем, інжекційні струми, від'ємна залишкова фотопровідність, ІЧ-гасіння залишкової провідності, лазерний ефект та ін. [123-127]. Основні фізичні параметри моноселенідів індію і галію представлені в таблиці І.1.

Таблиця І.1.

Основні фізичні параметри *InSe* і *GaSe*

Параметри	*GaSe*	*InSe*
Параметри гратки, 10^{-10} м	а=3,76; с=15,94	а= 4,04; с=16,92

Міжшарова відстань,10^{-10} м	3,86	4,19
Стандартна ентальпія утворення, 10^3 Дж/моль	-165,418	118,211
Стандартна ентропія, Дж/К•моль	70,2	8412,4
Питома теплоємність, Дж/К•моль	48,310	50,410
Ширина забороненої зони при 300К, еВ	2,02	1,20
Температурна залежність ширини забороненої зони, еВ/К	$-5{,}5\cdot10^{-4}$	$-4{,}2\cdot10^{-4}$
Концентрація вільних носіїв, $см^{-3}$	10^{13}-10^{14}	10^{14}-10^{15}
Рухливість основних носіїв заряду при 300 К, $см^2$/В•сек	50-80	500-1000
Ефективна маса носіїв заряду, m_0	0,50	0,15
Коефіцієнт термо- ЕРС, В/К	$2\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$

Вивчення впливу інтеркалювання на їхні властивості викликає підвищений інтерес. Такі дослідження були започатковані в роботі [128] і продовжені іншими дослідниками (наприклад, [129-132]).

Шарувату кристалічну будову має і природний мінерал графіт. Графіт – єдина термодинамічно стійка в звичайних умовах алотропна модифікація вуглецю. Він являє собою жирну на дотик речовину від чорного до темно-сірого кольору з металевим блиском (залежно від дисперсності і походження). Кристали графіту мають шарувату структуру, близьку за параметрами до MoS_2 і *BN*. Атоми вуглецю в кристалічній решітці графіту розташовані в кутах шестикутників базисних площин. Базисні площини зміщені відносно один одного на 0,1415 нм (1,415 Å). міжплощинна відстань ($c_{002}/2$) дорівнює 0,33538 нм (~ 3,35 Å) [133] (див. рис. І. 16). Атоми вуглецю базисних площин пов'язані міцними ковалентними зв'язками. Між базисними площинами (шарами) діють слабкі Ван-дер-Ваальсові зв'язки.

Існує дві поліморфні модифікації графіту: гексагональна і ромбоедрична

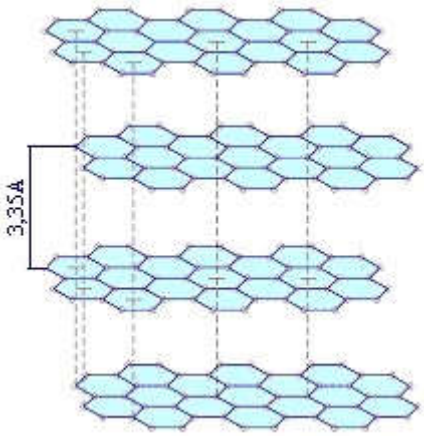


Рис. І.16. Схема кристалічної решітки графіту (гексагонального.)

[134]. Чергування шарів в гексагональній кристалічній решітці можна представити як АВАВ (другий шар зміщений відносно першого на 0,1415 нм, як показано на рис. І.16.). Чергування шарів у ромбоедричній решітці – *ABCABC* (третій шар зміщений щодо другого в тому ж напрямку на 0,1415 нм). Найбільш поширена в природі гексагональна модифікація. Вміст ромбоедричної модифікації в графіті може бути від 4 до 30 % залежно від типу родовища (як правило, 4-5 %) і може змінюватися при механічних і хімічних обробках [135]. Фізичні та хімічні властивості обох модифікацій дуже близькі.

У кристалічній решітці графіту атом вуглецю знаходиться в стані sp^2-гібридизації і утворює 3 σ-зв'язки і 1 π-зв'язок. Саме наявністю π-електронів обумовлені властивості графіту, що наближають його до металів (металевий блиск, електропровідність та ін.).

Шаруватою структурою графіту обумовлена анізотропія твердості, теплопровідності, електропровідності, оптичних та інших фізичних властивостей.

За звичайних умов графіт хімічно інертний. При досить високих температурах він з'єднується з багатьма елементами, виявляючи відновні властивості. З більшістю металів, бором і кремнієм графіт утворює карбіди. З воднем графіт починає реагувати при 1200°С, з фтором – вище 900°С. При пропусканні електричного розряду між вугільними електродами в атмосфері азоту утворюється ціан. Температура початку взаємодії графіту з киснем повітря за різними джерелами різна: від 400 до 600° С.

У роботах [136-139] та ін. описано отримання (як правило, в лабораторних умовах) інтеркальованого графіту з природних графітів (різного гранулометричного складу від різних родовищ), штучних графітів, піролітичного графіту, антрацитів, вугілля та інших вуглецевих матеріалів.

В залежності від призначення кінцевого продукту в якості агентів для інтеркаляції графіту, відповідно до [135, 136, 139-147] можуть бути використані: лужні метали, хлориди і фториди деяких металів, фтор, сірчана кислота, азотна кислота, суміш сірчаної та азотної кислот, суміш сірчаної та оцтової кислот, фосфорна кислота, хлорна кислота та інші речовини. Інтеркаляцію кислотами найчастіше проводять у присутності окислювача: перекису водню, біхромату калію, оксиду хрому (VI), перманганату калію, персульфату амонію і т.д. Інтеркаляцію лужними металами проводять під високим тиском в запаяних ампулах. За механізмом реакції розрізняють хімічну і електрохімічну (методом анодного окислення) інтеркаляції.

Найбільш технологічним для процесу отримання інтеркальованого графіту на прикладі отримання сировини для гнучкої фольги визнаний бісульфат графіту [148], склад якого може бути описаний формулою :

$$C_x^+(HSO_4)^- \times nH_2SO_4,$$

де x = 24, 48, 96 і т.д.

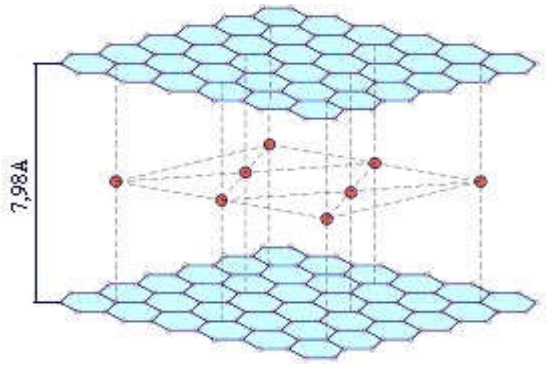


Рис. I.17. Схема кристалічної решітки інтеркальованого графіту.

Процес інтеркаляції зводиться до впровадження молекул та іонів сірчаної кислоти, в присутності окислювача (зазвичай – перекису водню, біхромату калію, перманганату калію, азотної кислоти) між шарами кристалічної решітки графіту (див. рис. I.17). При цьому відбувається збільшення міжшарової відстані вуглецевої матриці. Розподіл шарів впровадженої H_2SO_4 між вуглецевими шарами може відповідати 1÷11 ступеням стадійного упорядкування. Повнота заповнення міжшарових просторів визначається ступенем тривимірного впорядкування вуглецевої матриці (наприклад, графіт, сажа або кокс) і наявністю в ній дефектів. Може виникнути питання, чому ж з'єднання при впровадженні графіту не називають карбідами або сполуками вуглецю? Відповідь така: виключно тому, що в реакціях синтезу графітові шари поводяться як гігантські молекули, які навіть після розкладання сполуки зберігають свою

індивідуальність [149]. Це власне і є характеристикою супрамолекулярного дизайну.

Оксидами графіту (ОГ) називають продукти змінного складу, що утворюються при окисленні графіту. Ідеальна формула оксиду графіту – $C_8O_2(OH)_2$. Синтез, структура і хімічні властивості ОГ недавно були систематизовані і детально описані в оглядах [150, 151]. Отримані таким чином речовини складаються з гідрофільних шарів оксиду графену (міжплощинні відстані від 6 до 12 Å) та інтеркальованих молекул води. Структура оксиду графіту точно не встановлена, припущено кілька моделей. Передбачається, що в ОГ атоми вуглецю можуть бути пов'язані з гідроксигрупами або з епоксидними містками, а краї площин модифіковані карбоксильними і карбонільними групами. Завдяки гідрофільним властивостям ОГ легко утворює у воді стійкі колоїдні розчини з концентрацією до 14 мг*мл$^{-1}$, що спостерігалося ще в роботах 60-х років XX століття і було більш детально вивчено пізніше у зв'язку із зростаючим інтересом до даного матеріалу як до попередника графена. Крім того, при УЗ-обробці ОГ повністю розщеплюється в полярних органічних розчинниках, таких як диметилформамід [150, 152, 153] і пропіленкарбонат [154].

На відміну від графену ОГ є діелектриком, тому проводяться численні дослідження процесів його відновлення. В якості відновників найчастіше використовують водні розчини гідразину [155] або безводний гідразин [156]. Запропоновані також процеси з застосуванням диметилгідразину [157], гідрохінону [158], тетрагідрідоборату натрію [159], системи $NaBH_4$-концентрована сірчана кислота [160], *п*-фенілен діаміну [161], гідриду натрію [162] і порошку алюмінію [163].

В роботі [164] показано, що оброблення ОГ концентрованим лугом при помірному нагріванні (50-90º С) призводить до видалення кисневмісних груп без використання інших відновників. Механізм відновлення залишається остаточно не встановленим, хоч передбачається, що він повинен бути «зворотнім» по відношенню до процесів окислення графіту в сильних кислотах.

Спостерігалася залежність швидкості реакції від *pH* середовища: чим вище *pH*, тим швидше відбувалося відновлення.

Крім відновлення ОГ хімічними реагентами при звичайних умовах, можливе його термічне [165] і мікрохвильове [166] відновлення в твердій фазі, що подібне до процесів термічного розкладання інтеркальованих з'єднань графіту при отриманні розширених графітів. Описано мікрохвильове [167], електрохімічне [168] і фотокаталітичне [169] відновлення ОГ в розчинах.

Загалом, необхідно розрізняти інтеркальовані і ковалентні сполуки графіту. Інтеркальовані з'єднання графіту – це тверді похідні графіту, в яких шари вуглецевих макромолекул зберігають плоску структуру і ароматичну електронну систему, характерну для вихідного графіту. У ковалентних з'єднаннях оксидів і фторидів графіту сітка вуглецевих атомів спотворена, а ароматична π-система зруйнована. Утворюється при цьому хімічний зв'язок між киснем і фтором, і атомами вуглецю, тому ці сполуки, на відміну від інтеркальованих сполук, не можуть самочинно перейти в графіт. Вони можуть бути застосовані у хімічних джерелах струму. Це інтеркалати графіту з неорганічними кислотами (H_2SO_4, $HClO_4$, HBF_4, HF) [170], фторидами сурми (V) і миш'яку (V) [171], лужними металами [172], а також ковалентні сполуки: оксиди [173] і фториди[174] графіту.

Сьогодні значний інтерес викликають дослідження фізичних властивостей і матеріалів з порами нанометрового діапазону. Розмірні характеристики інкапсулатів на їх основі визначаються розмірами пор, їх геометрією, ступенем заповнення пор і змочуванням їхніх стінок.

Найчастіше в нанотехнологіях використовують пористий кремній та інші пористі напівпровідники, пористий анодний оксид алюмінію, трекові мембрани, синтетичні опали та ряд органічних плівок, що являють собою масиви щільно розміщених сферичних макромолекул. В таблиці І.2 наведені основні характеристики названих матеріалів [91, 94-98, 100, 102, 175].

Таблиця І.2.

Основні характеристики пористих матеріалів, що використовуються в нанотехнологіях як матриці та технологічні маски для формування наноструктур

Матриця	Максимальна площа, $см^2$	Мінімальний розмір пор, нм	Товщина/аспектне відношення	Щільність пор, $см^{-2}$	Ступінь впорядкування
Полімери	10	20	30…7 нм/1:1	10^{11}	Квазі
Опал	2	83	200 нм/1:1	$2 \cdot 10^{10}$	Квазі
ПАОА	25	10	60 мкм/600:1	$10^{9}…10^{11}$	Квазі
Трекові мембрани	10	8	6 мкм/200:1	10^{10}	Невпорядковані

Серед діелектричних структур найчастіше застосовується мезопориста силікатна матриця *MCM-41* (Mobile Crystalline Material). Зображення структури *MCM-41* подане на рис. І.18. Вона являє собою впорядкування гексагональних каналів, що не перетинаються і отримується за темплатною технологією [176, 177]. У неї гексагональна структура типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6…0,8 нм і каліброваним розміром пор. Його можна направлено змінювати в діапазоні 3-10 нм. Стінки пор *MCM-41* мають аморфну структуру, але на великих масштабах володіють дальним порядком, що проявляється в наявності у спектрах порошкової дифракції рентгенівських променів вузьких піків в інтервалі малих брегівських кутів. Матриця *MCM-41* стабільна при нагріванні до 870 К. Згідно даних електронної мікроскопії для *MCM-41* розміри пор становили ~37 Å. Питома поверхня каналів становить 984 $м^2/г$, а питомий об'єм пор для молекулярних граток має порядок ~ 1 $см^3/г$.

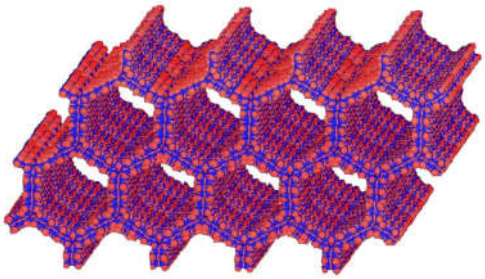


Рис. І. 18. Зображення структури молекулярно-граткової матриці MCM-41.

До природних феноменів в частині матриць «господарів» можна віднести гідроксиди алюмінію, які можна представити як неорганічні аналоги системи органічних краун-ефірів. Вони існують у вигляді різних модифікацій, які

розрізняються за хімічним складом і кристалічною структурою, і тому термічні перетворення кожного з них мають свої особливості. Різноманітні технології синтезу гідроксидів алюмінію для приготування гетерогенних каталізаторів можуть призводити до отримання високодисперсних продуктів з різним ступенем досконалості кристалічної структури. З точки зору інтеркаляційних технологій, вони є потенціально придатні до розміщення невеликих за розмірами «гостьових» молекул не тільки в міжшаровому просторі, але і всередині шарів у октаедричних пустотах.

Основний структурний мотив тригідроксидів алюмінію (гібсит, байєрит, нордстрандит). – двомірні шари, з'єднані водневими зв'язками. Шари складаються з двох сіток щільно упакованих гідроксид-іонів. Іони алюмінію займають дві третини октаедричних пустот цієї упаковки, одна третина октаедричних пустот, радіус яких складає 0,60-0,70 Å, не зайнята [178-183].

На відміну від діоктаедричних алюмосилікатів октаедричні пустоти не екрановані кремнекисневою сіткою та мають безпосередній вихід у міжшаровий простір. Тому можна припустити, що такий розмір і доступність пустот дозволяють розмістити в них невеликі катіони (літію, алюмінію, магнію, нікелю, кобальту) без суттєвої деформації шару. Дійсно, розташування невеликих катіонів в октаедричних пустотах щільної упаковки гідроксид-іонів без її суттєвої деформації спостерігається для бурситу ($Mg(OH)_2$), гідроталькіту та манасеїту $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3*4H_2O$ [184-189]. Так як розмір цих пустот малий для розміщення в них більш крупних катіонів (натрію, кальцію, калію та ін.) без суттєвої деформації щільної упаковки, то це дозволяє очікувати можливості прояву раніше не спостережуваного молекулярно-ситового ефекту під час інтеркаляції в шаруваті матриці. Нарешті, з літературних джерел відомо, що аморфні гідроксиди алюмінію є ефективними селективними сорбентами солей літію зі складних сольових середовищ [190-193].

Той факт, що взаємодія гідроксидів алюмінію з солями літію призводить до фіксації катіонів літію в октаедричних пустотах, утворених гідроксид-іонами, дозволяє шукати аналогію в їх поведінці з краун-ефірами. З цієї точки

зору нейтральний алюміній-гідроксидний шар можна розглядати як гігантську шарувату макромолекулу неорганічного краун-ефіру, що містить впорядковано розміщені октаедричні площини. Найближча відстань між центрами цих порожнин складає приблизно 5 Å. Впровадженя катіонів літію в октаедричні пустоти призводить до деякого повертання гідроксид-іонів, що утворюють цю пустоту, та зміни середньої відстані між цими іонами. Шаруватий характер такої макромолекули веде до її великої жорсткості в порівнянні з органічними краун-ефірами. Молекулярно-ситовий ефект для такого неорганічного краун-ефіру по відношенню до катіонів невеликого розміру, особливо літію, виражений в більшій степені, ніж у його органічних аналогів.

Серед природних мінералів існує ще один представник, що містить «гостьові» позиції. Це – пірофіліт – $Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$, кристалічна структура якого показана на рис. І.19. Пірофіліт – ізоструктурний до тальку, але

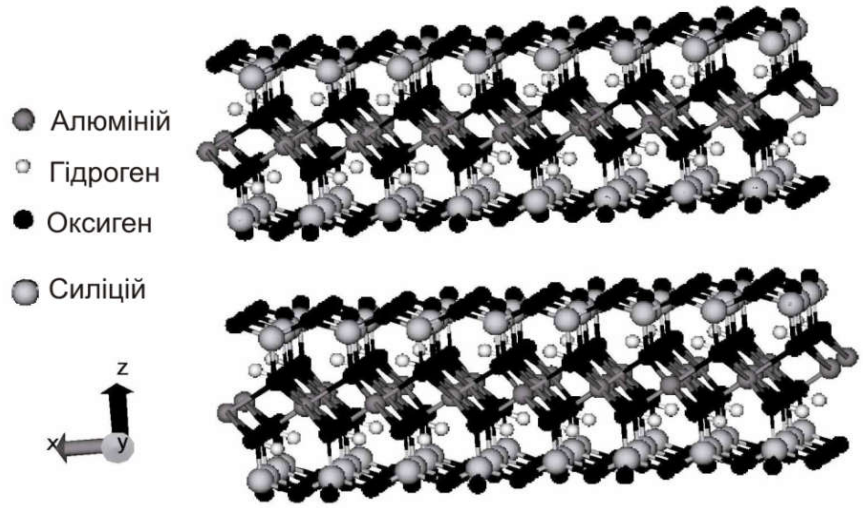


Рис. І. 19. Зображення структури пірофіліту.

відмінний від нього за електронною будовою, що проявляється у нижчому значенні *pH* [194].

І.6. «Філософія» супрамолекулярного пристрою. Супрамолекулярна електроніка і енергетика.

Супрамолекулярний пристрій можна означити як комплексну систему, сконструйовану із молекулярних компонентів з певними індивідуальними

властивостями. Ці властивості притаманні молекулярному компоненту незалежно від того чи він є частиною пристрою, чи ні. Іншими словами, енергія взаємодії між компонентами супрамолекулярного пристрою має бути малою порівняно з іншими енергетичними характеристиками цієї системи. Отже, не важливо, як компоненти пов'язані в цьому пристрої (ковалентними, водневими зв'язками, координаційними взаємодіями і та ін.); істотньо тільки те, що кожен компонент повинен вносити до цієї системи щось унікальне і властиве тільки йому. Якщо це не так і функціонування системи зумовлене усією молекулою на противагу окремим компонентам, тоді краще вважати цей комплекс «великою молекулою», а не супрамолекулярною системою.

Таке визначення супрамолекулярного пристрою не виключає традиційних понять «господар-гість» або «рецептор-субстрат». Акт молекулярного розпізнавання між «господарем» і «гостем» може бути однією з операцій супрамолекулярного пристрою, яка забезпечує зв'язування і сигналізує про присутність «гостя». Звичайні компоненти супрамолекулярних пристроїв, що вивчаються нині, – фотохімічні і редокс-активні молекули, тобто молекули, здатні поглинати і/або випромінювати світло, і молекули, здатні віддавати або приймати електрон. Визначення супрамолекулярного пристрою, складеного з цих компонентів, ілюструє рис. III.20. Якщо опромінення молекули (♦↔●) світлом супроводжується утворенням збуджених станів, істотно локалізованих

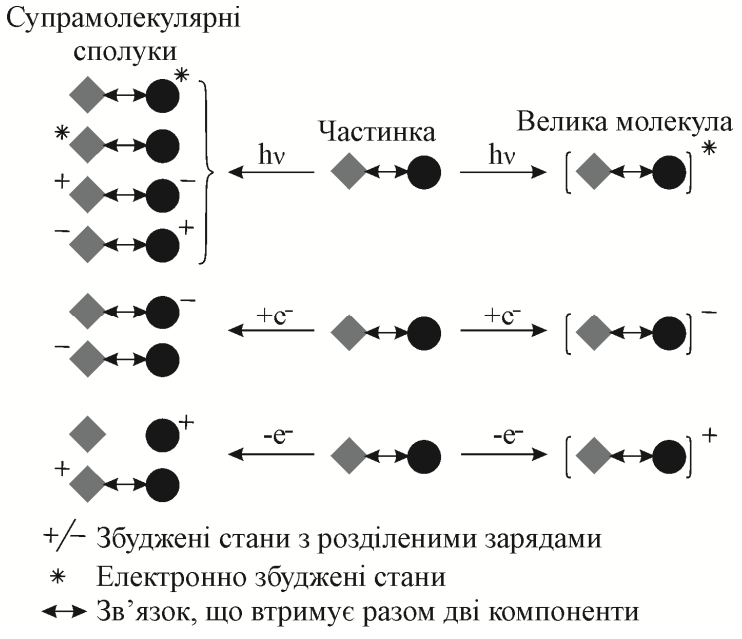


Рис. III.20. Схема процесів, притаманна супрамолекулярному пристрою.

на одному з двох компонентів (♦ чи ●), або спричиняє перенесення електрона від одного компонента до іншого, тоді говорять, що сполука супрамолекулярна. Якщо збуджений стан істотно делокалізовано по обох компонентах, тоді краще вважати цей комплекс просто великою молекулою. Аналогічні міркування справедливі і по відношенню до редокс-процесів. При цьому слід усвідомлювати, що характер взаємодій між двома компонентами критичним чином залежить від природи зв'язку між ними (↔): чи буде це мостиковий ліганд, жорсткий, чи рухливий ковалентний спейсер чи нековалентний зв'язок.

Останнє десятиліття стало свідченням величезного прогресу в галузі органічної електроніки [195-198]. Можливість використання молекулярних матеріалів і окремих молекул як активних елементів електроніки все більше привертає увагу дослідників різноманітних галузей науки. Ведуться пошуки нових напівпровідникових матеріалів з високомобільними носіями струму, для покращення характеристик пристроїв органічних польових транзистрів, органічних світодіодів та органічних електронних пристроїв. В даний час велику зацікавленість привертає використання самозбірних органічних матеріалів як активних складових у виготовленні оптоелектронних пристроїв [199-203].

Супрамолекулярна електроніка – термін, введений Мейєром та його колегами, що окреслює область досліджень, що стосується електронних функцій, які виникають у самозбірних π-кон'югованих матеріалах в області довжин від 5 до 100 нм (проміжних між молекулярною електронікою та пластичною електронікою) рис. I.21. Очікується, що специфічні квантові явища, що спостерігаються у таких системах, можуть лягти основою створення принципово нових типів електронних приладів.

Перехід на квантовий рівень, безсумнівно, є новим, важливим етапом у розвитку електроніки, так як дозволяє працювати практично з одиничними електронами і створити елементи пам'яті, де електрон може відповідати одному біту інформації. Проте створення штучних квантових структур представляє надзвичайно складне технологічне завдання. Стало очевидно, що реалізація

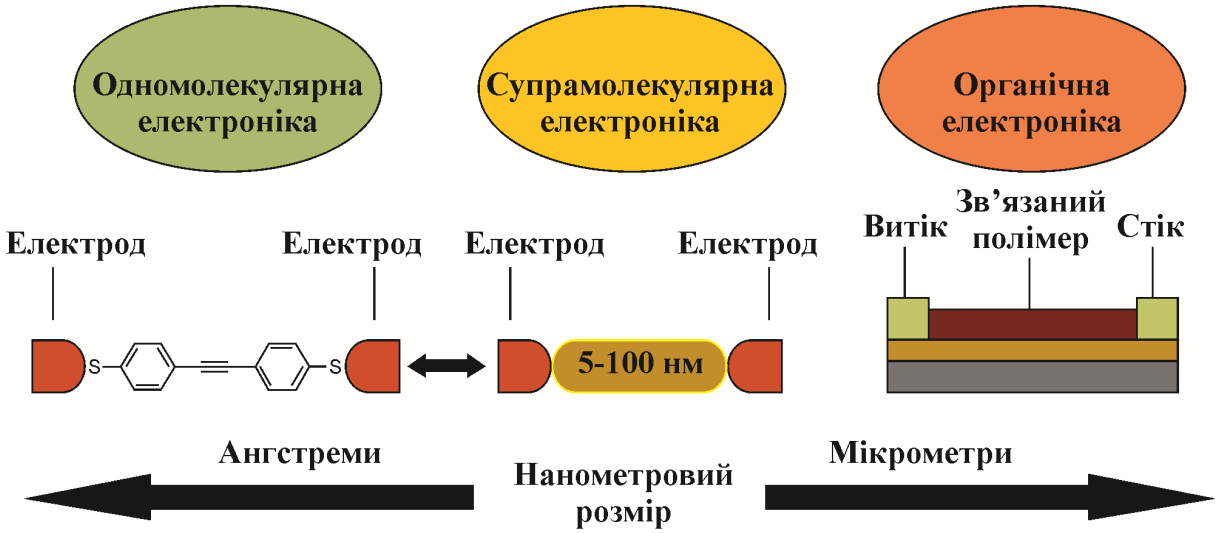


Рис. І.21. Місце супрамолекулярних пристроїв в електроніці.

одиничних елементів таких структур пов'язана з великими технологічними труднощами, а створення чіпів, які міститимуть мільйони таких елементів взагалі надскладно. Виходом з такого становища, на думку багатьох дослідників, є перехід на нову технологію – супрамолекулярну електроніку.

Таке вирішення проблеми обрано не випадково, адже молекула є ідеальною квантовою структурою, що складається із окремих атомів, рух електронів через яку задається квантово-механічними законами і природною межею мініатюризації. Іншою, не менш важливою особливістю супрамолекулярної технології, є простота створення подібних квантових структур за принципом самоскладання. Як уже зазначалося, останнє – це здатність атомів і молекул за певних умов спонтанно з'єднуватися в наперед задані молекулярні сполуки, що і є способом організації мікроскопічних квантових структур. Саме синтез супрамолекулярної системи є першою ланкою самоскладання відповідних пристроїв. Цим досягається ідентичність зібраних ансамблів, ідентичність розмірів елементів і тим самим, надійність і ефективність перебігу квантових процесів, функціонування молекулярних пристроїв.

З початку розвитку молекулярного підходу в мікроелектроніці відкритим залишилося питання фізичних принципів функціонування молекулярних електронних пристроїв. Тому головні зусилля зосереджувалися на пошуку, як одиничних молекул так і їх молекулярних ансамблів. Попри велику кількість

робіт у цьому напрямі, практична реалізація молекулярних пристроїв далека до завершення.

Розвиток нового підходу в мікроелектроніці потребує розв'язання низки проблем у трьох основних напрямах: розробка фізичних принципів функціонування електронних пристроїв; синтез нових молекул, здатних зберігати, передавати і перетворювати інформацію; розроблення методів організації молекул в супрамолекулярный ансамбль чи молекулярний електронний пристрій.

Нині ведеться інтенсивний пошук концепцій розвитку супрамолекулярної електроніки і фізичних принципів функціонування, і розробляються основи побудови базових елементів. Супрамолекулярна електроніка стає новою міждисциплінарною областю науки, об'єднуючою фізику твердого тіла, молекулярну фізику, органічну і неорганічну хімії та ставить за мету переведення електронних пристроїв на нову елементну базу. Ідеї супрамолекулярної електроніки не зводяться до глобальної заміни напівпровідникового транзистора на молекулярний, хоча вирішуватиметься і це часткове завдання. Головна мета – це створення складних молекулярних систем, що реалізують одночасно кілька різних ефектів і виконуватимуть складне завдання. До такого завдання природно, насамперед, віднести завдання створення універсального елемента пам'яті, як найважливішої частини будь-якого інформаційно-обчислювального пристрою. Створення засобами супрамолекулярної електроніки штучних нейронів, різних типів сенсорів, включених їх в єдину мережу, відкриє шлях до реалізації нейрокомпьютерної ідеології, дозволить створити принципово новий тип інформаційно-обчислювальних систем і підійти впритул до вирішення проблеми створення штучного інтелекту.

I.7. Сенсорні властивості інкапсулатів.

Синтез та подальше дослідження супрамолекулярних ансамблів передбачає, що в майбутньому такі системи будуть використовуватись в

наноелектроніці. Тому постає питання як керувати властивостями таких структур? Найчастіше це здійснюють зміною температури [204, 205], потенціалу [206-208], кислотності [205], адсорбцією/десорбцією газів [209, 210], прикладанням електричного [211], магнітного [205, 212-215] чи світлової хвилі [216-221] полів тощо. Найпопулярнішими методами є вплив на матеріал магнітного та/або світлової хвилі полів, оскільки ці методи є безконтактними. Дослідженню саме таких впливів присвячено багато теоретичних та експериментальних робіт.

Серед експериментальних досліджень значного успіху досягнуто у керуванні супрамолекулярними структурами за допомогою магнітного поля. Загалом, однорідні магнітні сили ідеально підходять для одночасного маніпулювання багатьма супрамолекулярними ансамблями і можуть застосовуватися безконтактним і неінвазивним способом, на відміну від інших методів.

В роботі [212] показано контрольовану магнітну деформацію сферичних нанокапсул, зібраних з болаамфіфільних сексітіофенів, у сплюснені сфероїди. Деформовані капсули можуть зберігати свою форму поза магнітним полем, якщо їх зафіксувати в органогелі. Авторами планується використовувати магнітні сили в якості перспективного інструменту маніпуляції супрамолекулярними структурами, такими як наноконтейнери, реактори чи анізотропні фотонні наносфери.

В [213] запропоновано шлях до конструювання і керування молекулярними пристроями спінтроніки: було сформовано супрамолекулярний спіновий клапан, що складався з квантових магнітів (а саме тербіум фталоціаніну) і компонентів одностінкової вуглецевої нанотрубки. При зміні напрямку магнітного поля пристрій володів магнетоопором $\delta = \frac{\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}}{\sigma_{\perp}}$ до 300%.

В [217] показано, що направлений синтез супрамолекулярних систем («господар-гість», димерів, агрегатів) може дозволити створювати оптично активні центри з різноманітними оптичними властивостями: розміщенням і

формою смуг поглинання, флуоресценції, фосфоресценції, інтенсивностями електронних перходів і т.д. Розглянуто формування комплексу β-циклодекстрину з включеною в її порожнину молекулою та відзначено створення на цій основі комплексів барвників «гість-господар» як один з можливих напрямків створення оптично активних центрів з унікальними оптичними і фотохімічними властивостями.

В [218] побудувано супрамолекулярну фотовольтаїчну комірку, що складається з нанокластеру фулерену і барвників, таких як похідні порфірину і ксантену, які добре скоординовані з наночастинками TiO_2. Значення ефективності фотоструму для композиту кластерної системи порфірин і C_{60} з наночастинками TiO_2 (ОПЕ/SnO_2/$(H_2P\text{-}COO\text{-}TiO_2+C_{60})_n$) (ОПЕ – оптично прозорий електрод) є кращим в порівнянні з використанням двох еталонних систем (ОПЕ/SnO_2/$(H_2P)_n$) і (ОПЕ/SnO_2/$(H_2P\text{-}COO\text{-}TiO_2)_n$). Найвище значення ефективності перетворення енергії досягається в ОПЕ/SnO_2/$(DPAX\text{-}COO\text{-}TiO_2+C_{60})_n$) (0,46%), що складається з наночасток TiO_2 модифікованих ксантеновою похідною (*DPAX*) і містить донорний фрагмент електронів (*DPA*) і кластери C_{60}. Такі фотовольтаїчні системи планують використати для перетворення сонячної енергії в електричну.

Цікавою виявилась робота [219], де катіони молекул барвників (родамін 6Ж та метиленового синього) інкапсулювались у паралельні канали. У сформованій супрамолекулярній системі передача енергії збудження відбувалася від родаміну 6Ж як донора до метиленового синього як акцептора у супрамолекулярну систему заповнену сумішшю обох барвників. Тобто світло, що поглинається молекулами родаміну 6Ж інкапсульованими в одному з «гостьових» каналів, мігрує по каналах «господаря» і, в кінцевому рахунку, потрапляє в пастковий центр інкапсульованого метиленового синього. Нові супрамолекулярні комплекси господарів, що містять $[\text{-}Fe(CN)_6]_4$-блоки, можуть бути використані в якості основи для побудови штучних антен.

У [221] повідомляється про синтез і використання в якості донора в гетеропереходах для сонячних батарей різних спряжених структур. Перші

результати, отримані на основі 3,4-етилендіоксітіофену (*EDOT*) спряжених олігомерів показали, що крім прямого впливу на електронні властивості спряженого ланцюга, число і положення *EDOT*-блоків керується в значній мірі орієнтацією молекул на підкладці і, отже, бере участь у формуванні сонячних елементів. Для уникнення необхідності контролю орієнтації молекул було реалізовано перші зразки об'ємних гетеро-переходів на основі феніл-масляної кислоти метилестеру і тривимірних кон'югованих систем з ізотропними електронними властивостями. Ефективність перетворення енергії склала 0,30% при освітленні білим світлом. Цей результат, отриманий з 3D-донора на основі спряженого ланцюга тертіофена з дуже обмеженим поглинанням видимого спектра показує великі потенційні можливості цієї нової концепції, наприклад в сонячних батареях.

У роботі [222] автором запропоновано формування інтеркалатних структур за нормальних умов, а також при накладанні постійних електричного, магнітного полів та освітлення. Показано, що при полімеризації оліго-диметиламіно-метакрилату (*DiMe-PTCDI*) у розширених ван-дер-ваальсових областях неорганічного напівпровідника *GaSe* накладання електричного поля та освітлення веде до формування електретного та фотоелектретного станів, які модифікують поляризаційні явища і фотопроцеси. У інтеркальованих рідким кристалом, *18-краун-6*, метиленовим помаранчевим та *DiMe-PTCDI* шаруватих кристалах *GaSe* та *InSe* проявляється оптична, електрична і термічна керованість індуктивним відгуком. При цьому для структури *InSe<ВАРК>* (*ВАРК* – від'ємноанізотропний рідкий кристал) виявлено колосальне зростання опору перпендикулярно до нанопрошарків та частотна осциляція діелектричної проникності при накладанні постійного магнітного поля.

I.8. «Soft expanding» та інтеркаляційне модифікування природніх мінералів і біосировини для підвищення ефективності молекулярних накопичувачів енергії.

Пошуки нових перспективних матеріалів для виготовлення електродів

хімічних джерел струму з високими питомими характеристиками привернули увагу до реакцій інтеркаляції іонів металу в шаруваті структури, зокрема, графіту з утворенням нової фази впровадження.

Перебіг процесу електрохімічної інтеркаляції залежить від особливостей решітки електродного матеріалу, а саме: термодинамічної або кінетичної стабільності матриці в процесі реакцій інтеркаляції; наявності системи пов'язаних вакантних позицій для перенесення і розміщення інтеркалянта; наявності електронної провідності і відповідної зонної структури, що забезпечує можливість інжекції електронів; високої рухливості іонів при кімнатних температурах [223]. Для створення електрохімічних систем джерел струму з високою питомою енергією найбільш перспективне застосування електродних матеріалів на основі сполук з такими елементами, таких як *O*, *F*, *S*, *Cl* та інші. З цієї точки зору одними з найбільш перспективних матеріалів є ковалентні і інтеркальовані сполуки графіту.

Розрізняють інтеркальовані і ковалентні сполуки графіту. Інтеркальовані з'єднання графіту – це тверді похідні графіту, в яких шари вуглецевих макромолекул зберігають плоску структуру і ароматичну електронну систему, характерну для вихідного графіту. У ковалентних з'єднаннях оксидів і фторидів графіту сітка вуглецевих атомів спотворена, а ароматична π-система зруйнована. Утворюється при цьому хімічний зв'язок між киснем і фтором та атомами вуглецю, тому ці сполуки, на відміну від інтеркальованних сполук, не можуть самочинно перейти в графіт [224].

На сьогодні відомо, що вивчалося застосування у хімічних джерелах струму інтеркальованих сполук графіту з неорганічними кислотами (H_2SO_4, $HClO_4$, HBF_4, HF) [170], фторидами сурми (V) і миш'яку (V) [171], лужними металами [172], а також ковалентних сполук графіту: його оксидів [173] і фторидів [174].

Великий інтерес при розробці високоенергетичних літієвих джерел струму (ЛДС) приковує до себе фторграфіт, який може застосовуватися в елементах в якості катода з теоретичною енергоємністю 0,864 А*год/г [174].

Вперше фторований графіт був синтезований в 1934 р. прямим фторуванням графіту при підвищеній температурі [225]. Вміст фтору в цій сполуці залежить від режиму фторування. В результаті такої реакції фтор впроваджується в кристалічну решітку графіту, розсуваючи вуглецеві шари і взаємодіючи з π-системою, утворюючи ковалентні зв'язки. Після фторування відстань між вуглецевими шарами зростає з 3,34 Å до 5,85 Å. Це з'єднання досить стабільне і розкладається термічно при температурах порядку 500ºС і вище, залежно від ступеня фторування [226].

В роботі [227] проведено рентгеноструктурний аналіз фторографіту і встановлено, що в міру його електровідновлення в апротонних розчинниках, продуктами відновлення цієї речовини є фтористий літій і аморфний вуглець. Тобто, сумарна реакція має наступний вигляд:

$$N_xLi+(CF_x)_n \rightarrow nxLiF+C_n$$

Фторований графіт з високим вмістом фтору не електропровідний, тому при виготовленні електрода в нього додають струмопровідні добавки. Фториди графіту в даний час широко використовуються як катодний матеріал в літієвих батареях.

Менший науковий і, особливо, прикладний інтерес дослідників до оксидів графіту, в порівнянні з фторидами, пояснюється насамперед складністю синтезу і великими труднощами, що виникають при вивченні будови і характеру функціональних груп, а також слабкою відтворюваністю результатів. З іншого боку, теоретична енергоємність катодів з оксидів графіту значно вище, ніж у фторграфіту і досягає 1,007 А*год/г.

У роботі [228] вивчений катодний процес електродів на основі оксиду графіту в апротонних електролітах (1 моль/л $LiClO_4$ в пропіленкарбонаті, 1 моль/л $LiAsF_6$ в пропіленкарбонаті) і запропонована загальна схема реакції для оксиду графіту:

$$C_8O_{1,48}(OH)1_{,48}*1,44H_2O+4,44e \rightarrow C_8*1,44H_2O+1,48O_2-+1,48OH$$

Іони ж O_2 і OH реагують надалі з анодом, утворюючи оксид та гідроксид літію. Автори [174] вважають, що при повному розряді сумарна катодна

струмоутворююча реакція електрода на основі оксиду графіту в літієвій батареї з електролітом на базі апротонного розчинника (1 моль/л $LiClO_4$ в пропіленкарбонат) має вигляд:

$$6Li+C_8O_2\,(OH)_2 \rightarrow 8C+2Li_2O+2LiOH$$

Поліанілін (ПАН), поліпіррол, політіофен були першими полімерами, що володіли стійкістю по відношенню до навколишнього середовища. Можуть бути застосовані, як активні матеріали електрохімічних конденсаторів, завдяки їхній редокс-хімії, як самостійно, так і в складі карбонових композитів. У провідних полімерах електрична енергія може бути зворотньо накопичена, як тільки делокалізовані π-електрони приймуть участь в процесі електрохімічного допування/дедопування. Розрізняють два типи допування:

- *p-doping*: $\text{polymer} + yA^- \rightarrow (\text{polymer})^+_y\, yA^- + ye^-$
- *n-doping*: $\text{polymer} + yC^+ + ye^- \rightarrow (\text{polymer})^-_y\, yC^+$

Отримане значення питомої ємності в електрохімічній комірці конфігурації *Carbon +PANI || 1MH_2SO_4 || Carbon +PANI* склало 714 Ф/г [229].

Сьогодні також відомі структури інтеркалювання V_2O_5 і MoO_3 з поліаніліном, висока провідність яких зумовлена вторинним допуванням ПАН.

Встановлено, що електронна будова полі(2,5-дімеркаптотіофену) (ПДТ) визначає можливу стабільність в процесі редокс-перетворень при заряді-розряді 2- і 3-компонентних нанокомпозитів типу *ПДТ*-V_2O_5 і (*ПАН+ПДТ*)-V_2O_5 в рідких органічних електролітах.

На основі досліджень спектральних властивостей і функціональних електрохімічних характеристик 2- і 3-компонентних нанокомопозитів типу «гість-господар» на основі електропровідних полімерів (ЕПП) і V_2O_5 показано, що збільшення розрядної ємності нанокомпозитів, їх стабільність в процесі редокс-перетворень при заряді-розряді, зростання коефіцієнтів дифузії іонів літію в нанокомпозитах обумовлені будовою матеріалів та взаємодією між органічними і неорганічними компонентами.

В результаті прямої інтеркаляції вторинно допованого м-крезолом 10-камфорасульфокислого поліаніліну (*ПАН·КСК)* із м-крезолу в наночастинки

золю V_2O_5 (з розміром ~10 нм) отримано гібридний матеріал $(ПАН{\cdot}КСК_{0,25})_{0,67}$ V_2O_5, що містить 5,6 мас. % м-крезолу і 8,9 мас. % води, *[ПАН·КСК* V_2O_5*]*, і в якому за даними рентгенофазового аналізу відбувається збільшення міжплощинної відстані з 11,6 Е в $V_2O_5{\cdot}1{,}5H_2O$ [ксерогель V_2O_5] до 14,1 Е у нанокомпозиті. Висота міжшарових галерей в наночастинках V_2O_5 в нанокомпозиті (з урахуванням моношару води, який має товщину 2,8 Е) дорівнює 5,3 Е, що відповідає поперечним геометричним розмірам ланцюга *ПАН* і може свідчити про входження *ПАН* в галереї оксиду ванадію, а допант – об'ємний аніон *КСК* – не входить всередину галерей V_2O_5 Частина *ПАН·КСК*, яка не входить всередину галерей V_2O_5, вміщує вторинний допант (м-крезол).

Проведені дослідження методом гальваностатичного титрування нанокомпозитів як катодних матеріалів в діапазоні потенціалів від 4 до 2 В відносно Li/Li^+-електроду в електроліті 1М *LiClO4*/етиленкарбонат-диетилкарбонат показали, що коефіцієнти дифузії іонів літію (*D*) в двокомпонентних нанокомпозитах на основі V_2O_5 з *ПАН*, поліетиленоксидом (*ПЕО*) або *ПДТ* збільшуються майже в 1,5-2 рази, тоді як в трикомпонентних нанокомпозитах *(ЕПП+ПЕО)-*V_2O_5 – на порядок більше, ніж в ксерогелі V_2O_5, при всіх значеннях $x(Li^+)$. Коефіцієнти дифузії іонів літію в нанокомпозитах на основі *ПДТ* покращуються лише при малих значеннях $x(Li^+)$, що обумовлено механізмом відновнювального розриву зв'язку – *S-S-* в *ПДТ*. Ймовірно, *ЕПП* і *ПДТ* сприяють прискоренню дифузії іонів літію в нанокомпозитах за рахунок власної редокс активності, тоді як *ПЕО* – завдяки іонній провідності Li^+ вздовж ланцюгів полімеру, як всередині галерей неорганічної матриці, так і за її межами, забезпечуючи контакт з електролітом.

Встановлено, що в результаті прямої інтеркаляції допованого *ПАН* в оксиди ванадію і молібдену можна одержувати нанокомпозити з високою електропровідністю на рівні 10 Ом/см, яка обумовлена вторинним допуванням *ПАН*. Вперше показано можливість одержання нового класу гібридних нанокомпозитів типу «гість-господар», в яких в міжшарових галереях наночастинок V_2O_5 одночасно розміщені макромолекули поліетиленоксиду

(*ПЕО*), здатні до іонної провідності, і спряженого полімеру (поліанілін, поліпірол (*ППі*)) з електронним типом електропровідності, причому макромолекули електропровідного полімеру (*ПАН*, *ППі*) вбудовуються в галереї V_2O_5 між макромолекулами *ПЕО*, а не розташовуються між *ПЕО* і V_2O_5 з утворенням додаткового шару [230].

Знайдено, що узгодженість значень редокс-потенціалів полі(2,5-димеркаптотіофену) (*ПДТ*) та V_2O_5, яка була досягнута за рахунок цілеспрямованого вибору структури гетерокільця полімеру з дисульфідними зв'язками, призводить до стабільності в процесі редокс-перетворень полімеру при заряді-розряді нанокомпозиту завдяки пригніченню розчинення в рідкому органічному електроліті продуктів відновлення *ПДТ*.

В останні десятиліття особлива увага також приділяється дослідженню порошкових вуглецевих матеріалів мікро- та нанометричних розмірів з метою їх використання і в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів. Зокрема, це активоване вугілля [231-233], вуглецеві аерогелі [234,235], вуглецеві нанотрубки [236-239], мікропористе вугілля [240] і темплатно отримане мезопористе вугілля [241-244]. Серед них звичайне активоване вугілля володіє обмеженою доступністю активної поверхні (в основному, за рахунок мікропор), що призводить до низької густини енергії та потужності; вуглецеві аерогелі і вуглецеві нанотрубки є добрими модельними системами з великою кількістю мезопор і високою провідністю, що забезпечує високу потужності, але низької густини енергії через їх малу площу активної поверхні; мікропористе вугілля [240] також має обмеження у значенні ємності і процес його підготовки, хлоруванням карбідів при високій температурі, є небезпечним. Темплатно отримане вугілля має досить добре поєднання густини енергії і густини потужності у зв'язку з великою площею поверхні і відносно великим розміром пор. Однак, недостатня і нерегульована мікропористість перешкоджає подальшому вдосконаленню цих матеріалів за низького значення густини енергії. В роботах [240,245] показано, що вугілля з більшою і контрольованою мікропористістю, великою мезопористістю і відповідною

мікропоро/мезопорною архітектурою буде покращеним матеріалом електродів для конденсаторів з подвійним електричним шаром. Зауважемо, що запорукою успіху створення ефективних високопотужних систем акумулювання і зберігання енергії є забезпечення поєднання оптимальної пористої структури з відповідною електронною будовою матеріалу, яка забезпечувала б деблокування гельмгольцевої ємності ємністю області просторового заряду в твердому тілі.

Існують наступні методи активаційної модифікації вуглецевих матеріалів пов'язаних з їх цілenапрямленою модифікацією. Умовно їх можна розділити на чотири методи, а саме: хімічний, термічний, ультразвуковий та інтеркаляційний.

За першим з них проводилась обробка вуглецевих матеріалів в кислих та лужних середовищах.

В роботі [246] в експериментах використовувалися активовані вугілля, отримані активаційною карбонізацією вихідної сировини різної природи: фенолформальдегідної смоли, стиролдивінілбензольного сополімеру, фруктових кісточок, деревини і вуглецевих нанотрубок. В результаті досліджень було встановлено, що важливим є не тільки склад модифікуючого хімічного середовища, але і послідовність застосування відповідних хімічних реагентів. Оскільки залишок золи в матеріалах має різний хімічний склад, тому важливим є підбір хімічних реагентів при хімічній модифікації.

В роботі [247] обробка даних матеріалів проводилась впродовж 22÷24 годин при кімнатній температурі в наступній послідовності: концентрована *HF*, концентрована *HCl*, 30% HNO_3. В результаті проведених досліджень показано найоптимальніші параметри щодо забезпечення енергетичної структури зарядонакопичувальних часток, яка приводить до деблокування ємності щільної частини подвійного електричного шару та зменшенню послідовного еквівалентного опору.

Хоча загальний спектр робіт, пов'язаних з хімічним методом модифікації є надзвичайно великий, наприклад [248-251], проте вони не дають

одночасної цілеспрямованої зміни електронної будови, а лише змінюють пористість матеріалу.

Суть термічного методу полягає в нагріванні матеріалу до таких температур, при яких забезпечується десорбція у вакуумі атомів і функціональних груп з поверхні чи об'єму. Температура нагріву зразка і час витримки залежать від досліджуваного матеріалу і природи речовин, що з нього видаляють. Процес високотемпературної обробки (ВТО) зразків в вакуумі зазвичай включає в себе дві стадії: довготривалу ВТО і короткочасну ВТО безпосередньо перед кожним вимірюванням.

Мета довготривалої ВТО полягає у видаленні домішок з об'єму зразка. При короткочасній ВТО домішки видаляють тільки з поверхні зразка.

В роботі [252] було проведено експериментальні дослідження впливу високотемпературної обробки активованого вуглецевого матеріалу (АВМ) на повітрі. В ході експерименту вихідний АВМ, поміщений в кювету з нержавіючої сталі, нагрівався в діапазоні температур 100-800 С на повітрі. В залежності від температури нагріву та її тривалості можна певним чином впливати на розподіл пор за їх діаметрами, а отже і оптимізувати його під вибраний електроліт. Крім того, модифікація активованого вуглецевого матеріалу вказаним чином дає змогу досягти відповідного співвідношення між об'ємними долями робочих мікропор (0,7-2 нм) і транспортних пор (>20 нм). При цьому питома ємність модифікованого АВМ істотно зростає (35-50 %) в порівнянні з вихідним матеріалом.

Задля підвищення питомої ємності та потужності відповідних молекулярних накопичувачів енергії, в роботі [253] вперше запропоновано новий підхід, а саме застосування ультразвукового опромінення нанопористого вугілля. Поставлене завдання вирішується тим, що у запропонованому способі [253] виготовлення електродів для молекулярного накопичувача енергії, який включає в себе очистку поверхні зарядонакопичувального матеріалу та просмоктування його електролітом, операцію просмоктування суміщають з операцією очистки поверхні зарядонакопичувального матеріалу, яку проводять

при кімнатній температурі у 28÷30 % водному розчині гідроксиду калію за допомогою ультразвукового генератора потужністю 20÷25 Вт та частотою 21÷22 кГц на протязі 10÷14 годин в центрі п'єзокерамічної сфери діаметром 70±5 мм. В цьому разі, ультразвукова обробка виконує в крайньому разі дві функції: гідрофілізаційно очищує поверхню та забезпечує добре просмоктування пор, і таким чином, збільшує межу розділу електрод||електроліт, підвищує питому енергію.

Запорукою ефективної роботи конденсаторів на подвійному електричному шарі є, як уже зазначалося, забезпечення певного виду пористої структури активованого вугілля та його електронної будови. За першим аспектом найоптимальнішою являється пориста структура, з максимумом розподілу пор за їхнім діаметром в інтервалі 15-20 Å. За другим аспектом – забезпечення як можливо більшої густини станів на рівні Фермі. В роботі [254] пропонується спряжене вирішення цих двох проблем в єдиному технологічному циклі. Запропонований підхід базується на тому, що усуваються графітизовані фази, які містяться в довільному активованому вуглецевому матеріалі, і, які є гідрофобними центрами, що зменшують активну поверхню інтеркаляційним способом, який забезпечує:

- десторсію зазначених включень з одночасним проникненням електролітної фази;
- керування електронною будовою шляхом співінтеркаляції 3d-елементами.

I.9. Зародження і шляхи розвинення неелектрохімічних методів генерування, перетворення і накопичення енергії в матеріалах.

Існуючі сьогодні основні електрохімічні системи були розроблені більш як століття тому, а досягнутий прогрес з тих пір може бути віднесений, хіба що, до суперконденсаторів та літій-іонних акумуляторів. Однак отримані значення питомої ємності для останніх не перевищують 200 мАгод/г, що є недостатнім для всезростаючих вимог сучасних схемотехнічних рішень, альтернативної

енергетики і електромобілебудування. Водночас, розвиток нанотехнологій вимагає інтегрування нановимірних енергетичних блоків у архітектуру наночипів, нанороботів тощо. Проте таку задачу тільки недавно лише почали формулювати.

Невід'ємною складовою довільної системи, що забезпечує енергонезалежність пристроїв є електричний акумулятор. В даний час звичайні свинцеві акумулятори мають питому енергію 0,08 МДж/кг, нікель-кадмієві – 0,2 МДж/кг, натрій-сірчані – 0,4-0,6 МДж/кг при робочих температурах більших від 500 К і літій-полімерні – 0,6-0,7 МДж/кг при кімнатній температурі. Ця характеристика значно поступається питомій енергії бензину – 44 МДж/кг, що, зокрема, робить створення масового економічного электромобіля проблематичним. Крім того, обмежене число циклів зарядки (200-1000) обмежує термін эксплуатації аккумуляторів 1,5-2 роками. Тепер велика надія покладається на електрохімічні суперконденсатори. Вони володіють добрими динамічними характеристиками, великою кількістю циклів заряд/розряд, але їх питома ємність в декілька разів менша, ніж у свинцевих аккумуляторів. І поки, що не видно шляхів значно її збільшити. Зрозуміло, що без комплексного вирішення проблеми акумуляторів сформувати ринки нової енергетики не буде змоги. Для подолання цих проблем, які віднесені до одних з десяти найважливіших задач, що стоять перед людством, практично немає альтернативи, крім як переходу на новий – квантовий (безіонний) рівень накопичення і зберігання енергії, адже, жодна з електрохімічних систем не взмозі забезпечити густину енергії, зрівняною з енергією, яка вивільняється при сполюванні еквівалентного об'єму бензину. Отримані на основі таких досліджень знання започаткують нову галузь – створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів, механізми роботи яких забезпечать принципову можливість досягнення таких питомих значень енергії і потужності, які не досягаються електрохімічними процесами.

Розвиток нанонауки дозволив на означені проблеми подивитися в іншому ракурсі, повернувшись, як не парадоксально, до найстарішої ідеї зберігання

електричної енергії – у діелектричних матеріалах. До ери нанотехнологій вона не розвивалася через відсутність відповідних ефективних структур. Адже для цього теоретично передбачалася [255] необхідність синтезу матеріалів з діелектричною проникністю не меншою від 10^5 з розвиненою межею розділу наногетерофаз. Однак, необхідно відзначити (на що не часто звертається увага) необхідність спряження її з меншим від 1 значенням тангенса кута електричних втрат, особливо для частот менших від 10^{-2} Гц.

Так, фахівці з Illinois University (США) запропонували систему з вакуумних нанотруб і назвали її «цифровою квантовою батареєю». Вона представляє собою мільярди крихітних конденсаторів, в кожному з яких електроди знаходяться на відстані всього 10 нм. Правда, сьогодні вона знаходиться тільки у вигляді теоретичних викладок [256]. Дослідники з Rensselaer Polytech. Inst. (США) для збереження електричної енергії запропонували використати надзвичайно тонкий діелектричний шар при великій площі контакту, яку реалізували у наноструктурованих композитах з кераміки і скла. Значення діелектричної проникності складало ~$2*10^6$ (Заявка PCT BY 99/00012). Передбачається досягнення питомої енергії ~1,6 МДж/кг.

Електрорушійна сила спінового походження в спеціально підготовленій наноструктурі може відкрити дорогу до створення акумуляторів, що також зберігають енергію в «квантовій формі». Сендвіч, діаметром з людську волосину, що містить декілька почергових нанорозмірних магнітних і немагнітних шарів матеріалів перетворився в ефективну «батарейку». Всередині сандвіча сформовано магнітний тунельний перехід, який утримує «армію» квантових наномагнітів визначеного складу. Така комбінація приводить до появи в мініатюрному приладі ЕРС в статичному магнітному полі. Практичне застосування можливе зразу в двох областях: на основі магнітного тунельного переходу можна створити високощільну енергонезалежну пам’ять, а за умов вдалого масштабування спінову батарею з величезною енергією у квантових магнітних ефектах. Так за першим з них у наноструктурі з почерговими магнітними і немагнітними нанопрошарками

всередині якої був сформований тунельний перехід, що містив величезну кількість квантових наномагнітів певного складу, було виявлено електрорушійну силу спінового походження величиною 20 мВ впродовж 100÷1000 секунд при температурі 3К в статичному магнітному полі з індукцією 10 кГс. В цьому разі магнітна енергія перетворювалася в електричну в процесі магнітного квантового тунелювання [257]. За другим – спіновий конденсатор був запропонований на основі кремнієвого польового транзистора, який за розрахунками мав би забезпечувати появу ЕРС за рахунок спін-поляризованої інжекції [258].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ І

Як видно з представленого огляду літератури, в даний час на фоні значного прогресу, досягнутого в галузі інтеркаляції матеріалів-«господарів» неорганічними компонентами та їх широкого практичного застосування в літієвих джерелах струму, питанням впровадження органічних «гостьових» компонентів навіть з утворенням ковалентних чи іонних сполук з дихалькогенідами перехідних металів не було надано достатньої уваги. Більше того, інтеркаляція органічними компонентами високофоточутливих напівпровідників складної молекулярної будови практично не вивчалася, як і не досліджувалися послідовно реінтеркаляційні процеси загалом, та формування клатратних неорганічно/органічних систем ієрархічної архітектури з специфічними супрамолекулярними взаємодіями із заданим складом і рівнем ієрархічності, зокрема. Але саме в таких системах можна очікувати появу унікальних, почасті парадоксальних властивостей та віднайти специфічні спроможності для нових напрямків їх практичного застосування.

Загалом, переважна більшість інтеркалати мали звичну архітектуру – «гість» в «господарі». Водночас, цікаві властивості, які криються в інтеркалатах ієрархічної архітектури субгосподар<проміжний господар<гість>> сьогодні лише почали досліджуватися, а для таких перспективних органічних кавітандів як β-циклодекстрин, тіосечовина зовсім не відомі.

Бурхливий розвиток нанотехнологій призвів до суттєвого прогресу у нанофотоелектроніці, однак успіхи в наносенсориці ще не можна вважати вражаючими. Основні досягнення тут стосуються фоторезистивним та магнеторезистивним ефектам, які в більшості випадків є відчутними або при низьких температурах, або ж сильних полях. Спроби ефективного практичного застосування магнетоємнісного чи фотодіелектричного ефектів за звичних умов поки, що так і не завершилися успіхом. Водночас, таким важливим питанням, як високодобротні широкосмугові магнетоварікапи також практично не приділялася увага.

Аналіз сучасного стану фундаментальних і технологічних пошуків створення пристроїв генерування і накопичення енергії, придатних до інтегрування у наночіпи чи наноелектронні пристрої показує, що тут зроблені лише перші кроки і накопичений незначний досвід. Зазначена відсутність даних про практичну реалізацію накопичення енергії на квантовому рівні.

РОЗДІЛ ІІ.
РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАСАД І ВСТАНОВЛЕННЯ ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ ТА РЕЖИМІВ ФОРМУВАННЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ АНСАМБЛІВ ЗАДАНОГО РІВНЯ ІЄРАРХІЧНОСТІ. АДАПТАЦІЙНІ МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ.

ІІ.1. Метод інтеркаляційної кристалоінженерії для модифікації матеріалів-«господарів». Закономірності зміни фізичних властивостей вихідних матеріалів при розширенні їх кристалічної решітки.

Для розширення кристалічної гратки монокристалів *GaSe* та *InSe* в напрямку осі С, яке покликано цілеспрямовано модифікувати стеричні і енергетичні параметри гостьових позицій, був застосований інтеркаляційно-деінтеркаляційний підхід у кристалоінженерії. На першій стадії у вихідну матрицю впроваджували нітрит натрію методом прямого експонування в його розплаві напівпровідникового монокристалу. Температура розплаву становила 300 С. В результаті *n*-стадійного упорядкування [259,260] відстань між відповідними шарами суттєво зростала (рис. ІІ.1). Наступним кроком була деінтеркаляція нітриту натрію з кристалу шляхом його екстрагування впродовж п’ятикратного 24-годинного циклу та висушування при температурі 110°С і пониженому тиску.

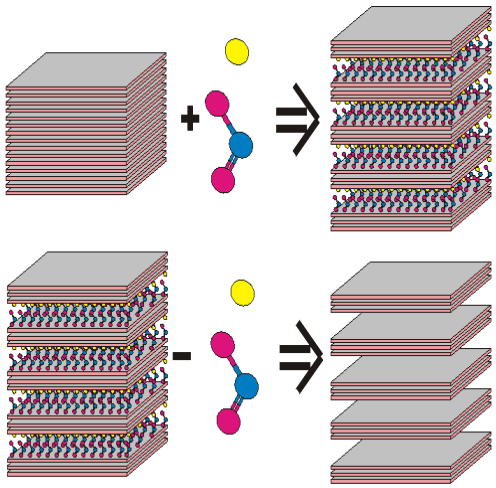


Рис. ІІ.1. Схема розширення кристалічних граток GaSe і InSe.

Деінтеркальована матриця за рахунок суттєво послаблених ван-дер-ваальсових зв’язків та модифікованих внутрішньокристалічних силових полів між окремими пачками атомних листів (рис. ІІ.1) стає придатною до інкапсуляції контента з великими стеричними параметрами та низькою обмінною взаємодією. Кожна із стадій розширення супроводжувалася гравіметричним і масспектральним аналізами.

Вище наведений процес розширення кристалічної гратки монокристалів *InSe* та *GaSe* безперечно буде призводити до зміни фізичних властивостей вихідних матриць. Були встановлені закономірності таких змін в залежності від ступеня розширення. Так, на рис. II.2 наведені частотні залежності реальної складової питомого комплексного імпедансу (*ReZ(ω)*) для різного ступеня розширення моноселеніду індію. Неординарною особливістю наведених залежностей є немонотонність росту *ReZ(ω)* при збільшенні ступеня розширення кристалічної гратки. Побудовані діаграми Найквіста є однотипними для усіх розширених матриць (вставка до рис. II.3), яким відповідає заступна електрична схема, наведена на вставці до даного рисунку. Вона складається з двох послідовно з'єднаних паралельних R||C (або ж R||CPE) ланок, високочастотніша з яких відображає струмопроходження всередині кожного з пакетів атомних шарів, а низькочастотніша – перенесення заряду між сусідніми пакетами. При цьому слід зауважити, що тільки для двократно розширеної матриці в дослідженому частотному діапазоні добре візуалізується максимум на частотній залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу (рис. II.3).

Цікавим є також те, що тільки після 4-кратного розширення кристалічної гратки *InSe* виникає додатний магніторезистивний ефект. Враховуючи

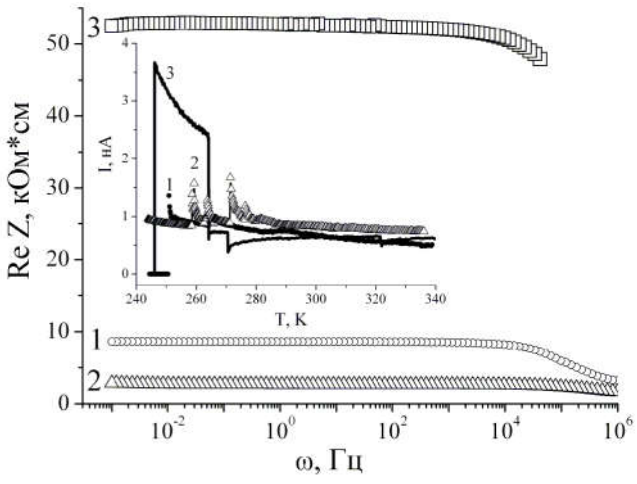


Рис. II. 2. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матрицю InSe. На вставці – відповідні спектри струмів ТСР.

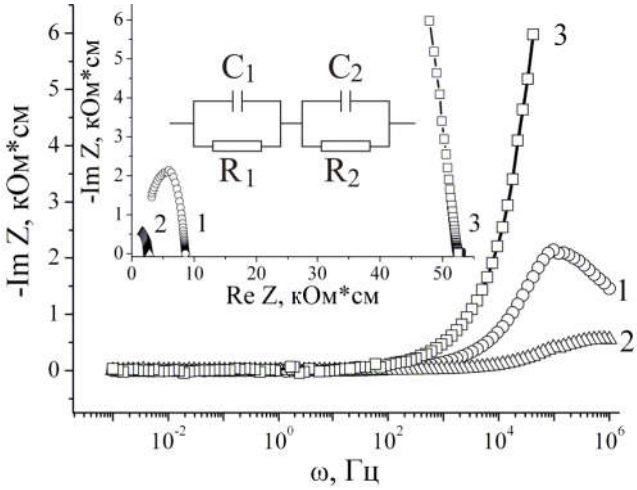


Рис. II. 3. Частотні залежності уявної складової комплексного імпедансу 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матрицю InSe. На вставці – відповідні діаграми Найквіста та еквівалентна їм електрична схема.

геометрію вимірів, можна допустити, що його природа пов'язана із зеєманівською локалізацією електронів.

Аналіз вольт-амперних залежностей показав, що фотоелектрорушійна сила в напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків залежить від ступеня розширення (табл. II.1).

Таблиця II.1.

Фото-ЕРС розширених напівпровідникових матриць

	2-кратне розширення	**3-кратне розширення**	**4-кратне розширення**
InSe	145 мкВ	24 мкВ	< 1 мкВ
GaSe	280 мкВ	310 мкВ	< 1 мкВ

Для селеніду галію ситуація є аналогічною по відношенню до немонотонності зміни *ReZ(ω)* (рис. II.4). Проте вона є відмінною щодо фоточутливості (резистивний режим) структури по відношенню до струмопроходження. Як видно з гістограми (рис. II.5) спостерігається сильне зростання фоточутливості при 4-кратному розширенні кристалічної гратки. Воно, найімовірніше, пов'язане з тим, що нерівноважні носії струму набувають енергії, що задовольняє умову резонансного тунелювання.

Аналіз спектрів струмів термостимульованого розряду як для *InSe*, так і *GaSe* свідчить, що власне для 3-кратного розширення характер залежності суттєво відмінний від випадків 2- і 4-кратного розширення. Так, для першого

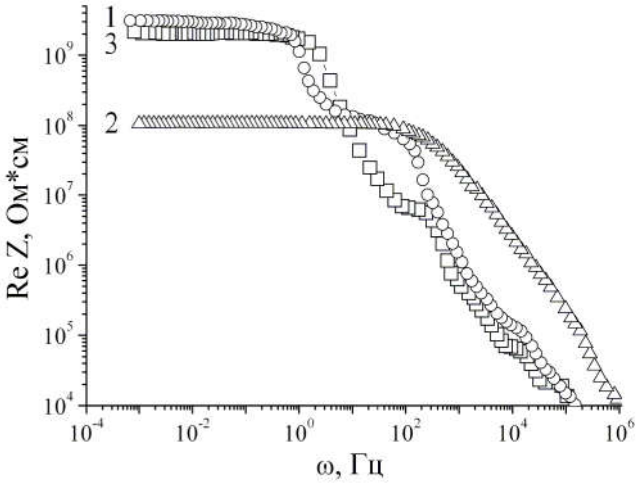


Рис. II.4. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, виміряні в напрямку осі С 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матриці GaSe.

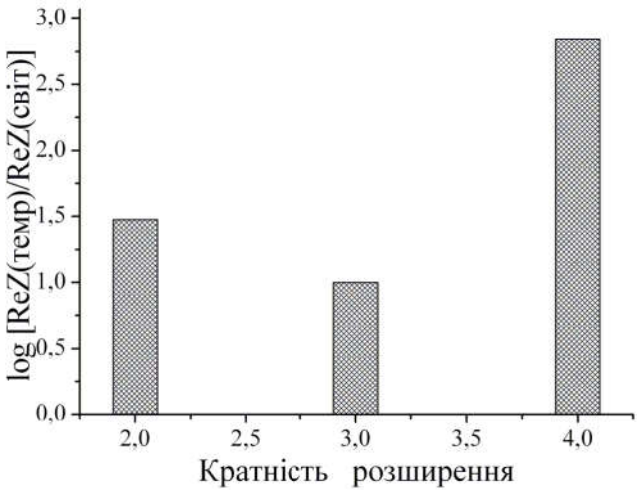


Рис. II.5. Фоточутливість розширеної матриці GaSe.

виду матриць спостерігаємо формування мінізонного домішкового спектру (вставка до рис. II.2), а для другого – наявність глибоких домішкових рівнів.

Для побудови фізичної моделі спостережуваних явищ були проаналізовані зміни кристалічної структури матриць при їх розширенні.

Рентгенодифракційні дослідження шаруватих монокристалів *InSe* (*GaSe*) проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в режимі двохкристального спектрометра. В якості первинного монокристала-монохроматора використано досконалий монокристал *LiF* з відбивальною площиною (200). Виміряні криві дифракційного відбивання від найбільш інтенсивного максимуму (004) монокристалів *InSe* (*GaSe*). Криві відбивання отримано в режимі θ-2θ сканування навколо брегівського положення (θ – кут повороту площини поверхні зразка, 2θ – кут повороту детектора).

На рис. II.6 наведено результати досліджень у вигляді кривих відбивання від пакетів атомних шарів, розділених збільшеними ван-дер-ваальсовими проміжками для монокристалів *InSe* з різним ступенем розширення.

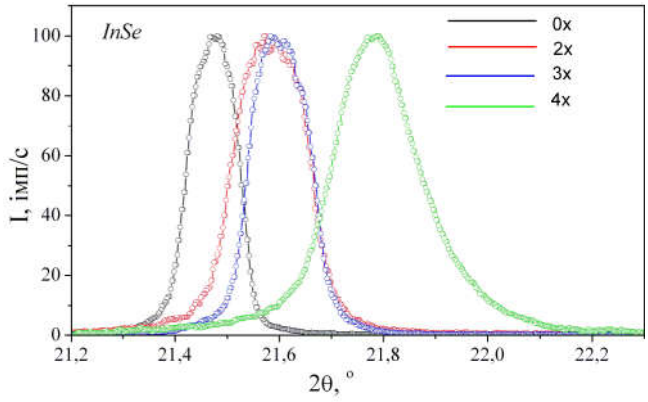


Рис. II.6. Криві відбивання (004) монокристалів InSe з різним ступенем розширення.

Аналіз експериментальних результатів дозволяє виділити ряд структурних змін, що проявляються в процесі розширення монокристалів:

- як видно з рис. II.6, в результаті інтеркаляційної модифікації спостерігається зміщення кутового максимуму кривих в бік більших кутів розсіяння, що є особливо вираженим в зразку з 4-кратним розширенням. У відповідності до формули Вульфа-Брегга $d_{(hkl)} = \dfrac{\lambda}{2\sin(\vartheta)}$ (λ =1,5418 Å – довжина хвилі CuK_α-випромінювання), даний результат обумовлений зменшенням міжплощинної відстані $d_{(004)}$ і, відповідно, відстані між шарами в нерозширених пакетах монокристалів *InSe*. Значення брегівського кута дозволяє визначити параметр *c*

елементарної комірки *InSe*:

$$c = l \cdot d_{(hkl)} = 4 \cdot d_{(004)}$$

Графік залежності параметра c від ступеня розширення наведено на рис. II.7. Помітно, що спостерігається яскраво виражена тенденція до зменшення параметра комірки в напрямку, перпендикулярному до шарів монокристалу, особливо для зразка після 4-кратного розширення;

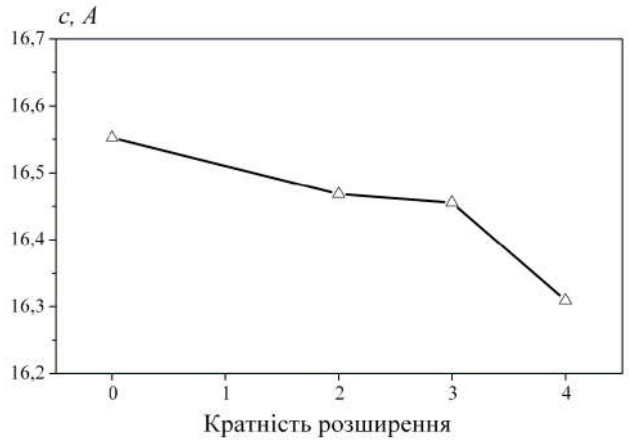


Рис. II.7. Залежність параметра комірки c від ступеня розширення монокристалу InSe.

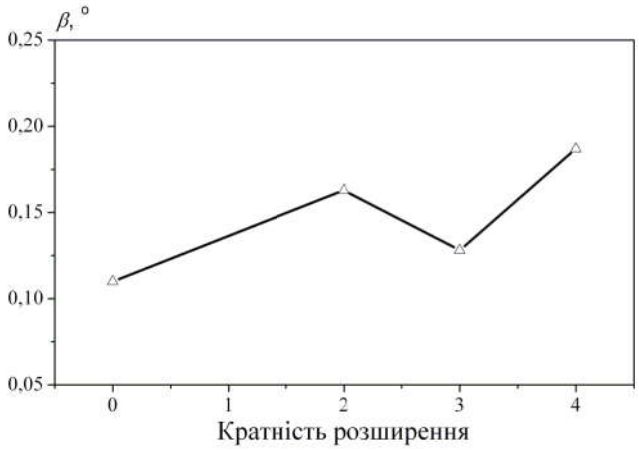


Рис. II.8. Зміна півширини кривих відбивання в залежності від ступеня розширення в монокристалах InSe.

- окрім зміщення кутового положення брегівського максимуму, також спостерігається збільшення півширини кривих дифракційного відбивання порівняно з вихідним зразком. Слід зауважити, що в зразках після 2- та 3-кратного розширення, останнє виявляє симетричний характер, тоді як в 4-кратно розширеному зразку спостерігається асиметрія зі сторони більших кутів розсіяння. З формули Вульфа-Брегга випливає:

$$\frac{\Delta d}{d} = -ctg(\vartheta) \cdot \Delta\vartheta$$

Таким чином, розширення кривих відбивання є пропорційним до відносної зміни міжплощинної відстані, тобто вказує на присутність флуктуацій відстані між шарами в монокристалах. Зміну півширини кривих відбивання ілюструє рис. II.8. Як видно, в результаті 4-кратного розширення півширина кривої збільшується майже у 2 рази. Асиметрія кривої зі сторони більших кутів розсіяння підтверджує формування областей з меншими значеннями відстані

між шарами.

Криві дифракційного відбивання монокристалів *GaSe* з різним ступенем розширення наведені на рис. II.9. Як і в монокристалах *InSe*, найбільш суттєві зміни спостерігаються в зразках з найвищим ступенем модифікації. Особливо вираженим є зменшення параметра комірки для нерозширених пакетів в напрямку, перпендикулярному до шарів, а відповідно, і відстані між шарами (рис. II.10). В той же час у 2-кратно розширеному зразку спостерігається деяке збільшення як параметра *c*, так і півширини кривої відбивання (рис. II.11).

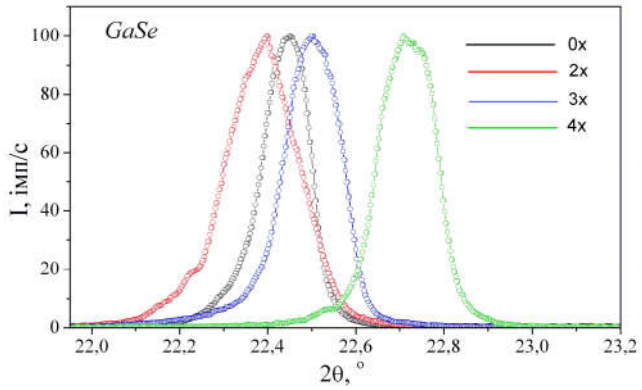


Рис. II.9. Криві відбивання (004) монокристалів GaSe з різним ступенем розширення.

Збільшення ступеня розширення призводить до зниження даних параметрів,

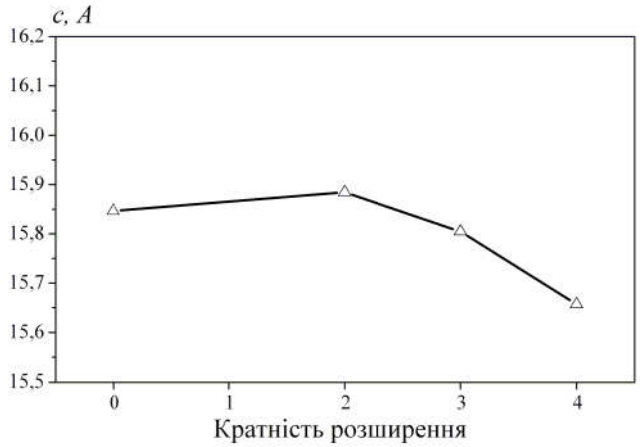


Рис. II.10. Залежність параметра комірки c від ступеня розширення монокристалу GaSe.

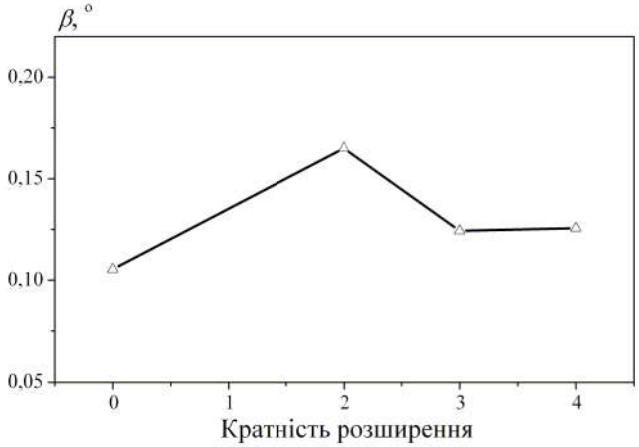


Рис. II.11. Зміна півширини кривих відбивання в залежності від ступеня розширення в монокристалах GaSe.

півширина кривих залишається при цьому більшою ніж у вихідному зразку. Отже, розширення монокристалів призводить до збільшення рівня флуктуацій відстані між шарами.

На гістограмах (рис.II.12) наведені параметри енергетичного спектру дефектів, які, власне, і забезпечують електропровідність за кімнатних температур. Бачимо, що за нормальних умов маємо неординарну поведінку густини станів на рівні Фермі, а саме – немонотонність N_F з ростом ступеня розширення кристалічної матриці. Найцікавішим є те, що максимальне

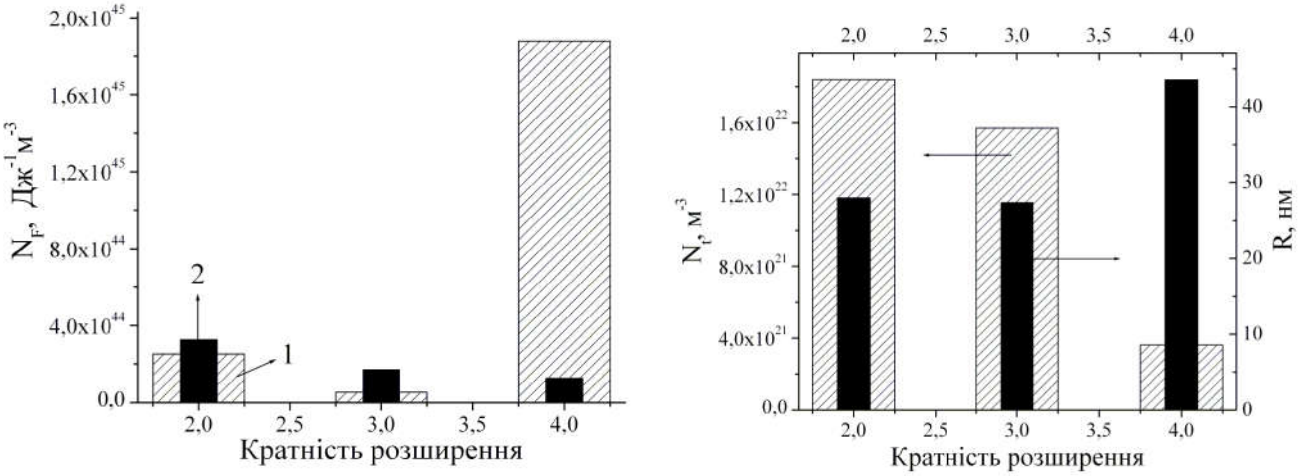


Рис. II.12. Гістограми густини станів на рівні Фермі за нормальних умов (1) і в магнітному полі (2) (ліворуч) та концентрації глибоких пасток і радіуса перескоку (праворуч) при різних ступенях розширення селеніду галія.

значення N_F відповідає найвищому (з досліджених) ступенів розширення. Причини цьому можуть бути різними: від тривіальних (неадекватність кількості згенерованих дефектів в енергетичному інтервалі ~ kT ступеню розтягу кристалічної гратки) до більш складних, наприклад, розщеплення енергетичного спектру, в результаті якого рівень Фермі захоплюється смугою делокалізованих станів. Якщо останнє порівняти з даними для *ReZ* (температура вимірювань 290 К) і спектрами термостимульованого розряду, то можна допустити, що для 3-кратно розширеної матриці *GaSe* визначальним механізмом у зміні процесу струмопроходження слід прийняти зміну рухливості носіїв струму. Адже, незважаючи на найнижчу густину станів на рівні Фермі при практично (в межах похибки експерименту) однаковій концентрації глибоких пасток і радіуса перескоку з 2-кратно розширеною матрицею провідність, зумовлена делокалізованими носіями є найвищою. Цей факт, можливо, слід пов’язати з тим, що для трикратно розширеної матриці реалізуються умови, найближчі до резонансного тунелювання між окремими

атомними пакетами. Натомість, для 2- та 4-кратного розширення тунельний струм найнижчий, що знаходиться у добрій відповідності з частотною дисперсією найнизькочастотніших ділянок відповідних діаграм Найквіста. В цьому контексті цікаво зазначити, що накладене магнітне поле не міняючи характер зміни N_F, N_t, R суттєвим чином впливає на густину станів на рівні Фермі саме для 4-кратного розширення. Останнє можна розуміти як зеєманівське вивільнення захопленого рівня Фермі.

Для розширених матриць *InSe* ситуація є подібною в тому плані, що найвища електропровідність делокалізованих носіїв спостерігається також для 3-кратного розширення. Однак, на відміну від *GaSe*, в цьому разі спостерігається кореляція між електропровідністю і густиною станів на рівні Фермі (рис. II.13)

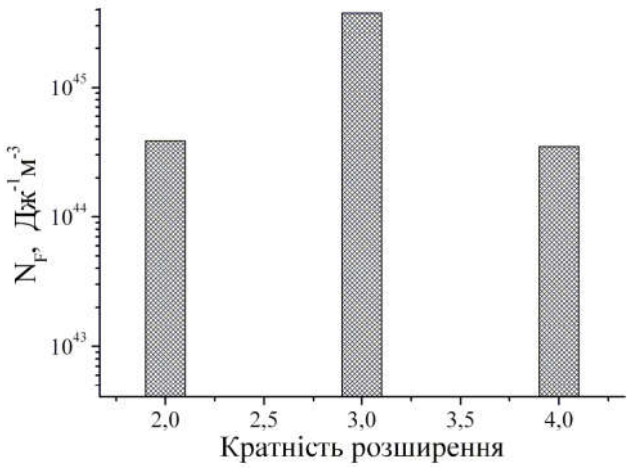


Рис. II.13. Гістограми густини станів на рівні Фермі при різних ступенях розширення InSe.

Як виявилося, від ступеня розширення кристалічної матриці залежать і поляризаційні властивості. Вони аналізувалися для *GaSe*, оскільки для нього на відміну від *InSe* тангенс кута електричних втрат був меншим від одиниці в частотному інтервалі $10^2 \div 10^6$ Гц (рис. II. 14), що є важливим з практичної точки зору. З рисунка видно, що його значення і характер частотної дисперсії змінюється при накладанні як магнітного поля перпендикулярно до шарів, так і освітлення. Так, в магнітному полі появляється сильний релаксаційний максимум в околі 10^5 Гц для 3-кратно розширеної матриці, який зберігається і при освітленні, хоч і меншої величини.

Частотні характеристики діелектричної проникності досліджуваних матриць наведені на рис. II.15. Як і раніше, вирізняється 3-кратно розширена

матриця – значення її діелектричної проникності є найменшими у всьому

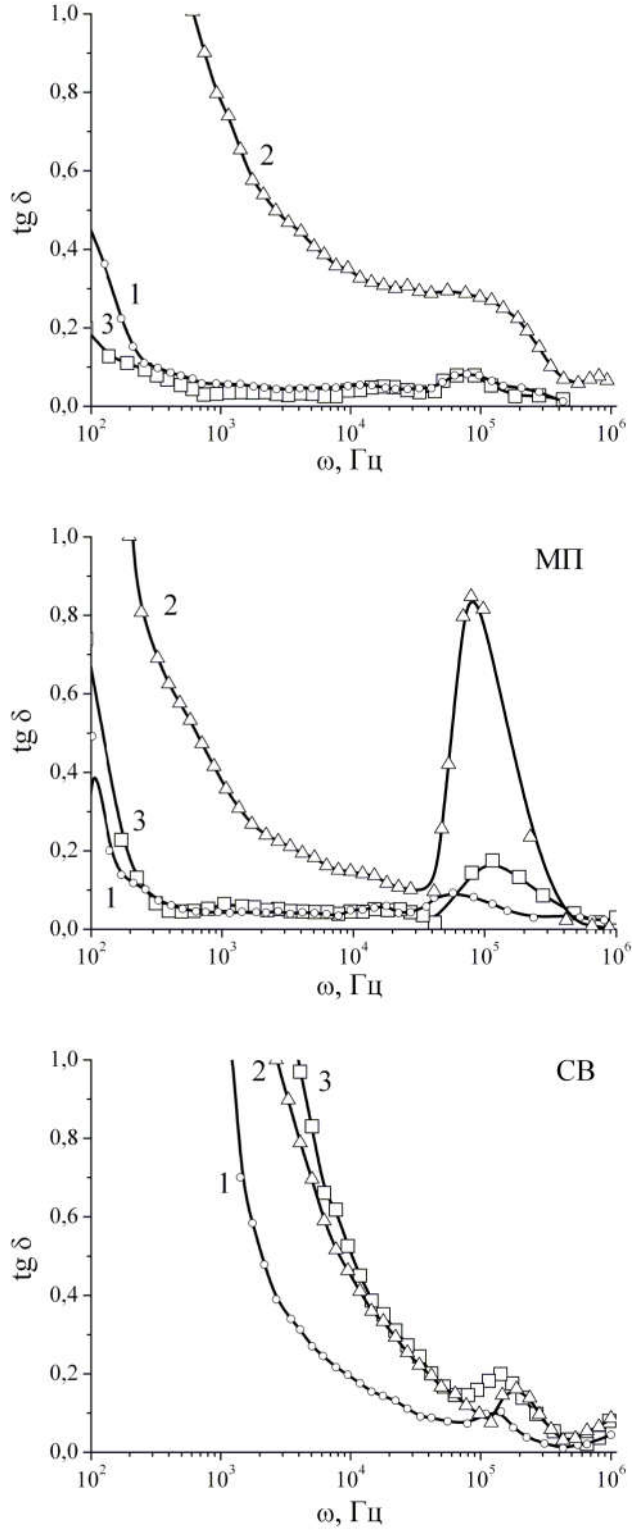


Рис. II.14. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі C 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матриці GaSe. Вимірювання проводилися в темряві, в магнітному полі (МП) і при освітленні (СВ).

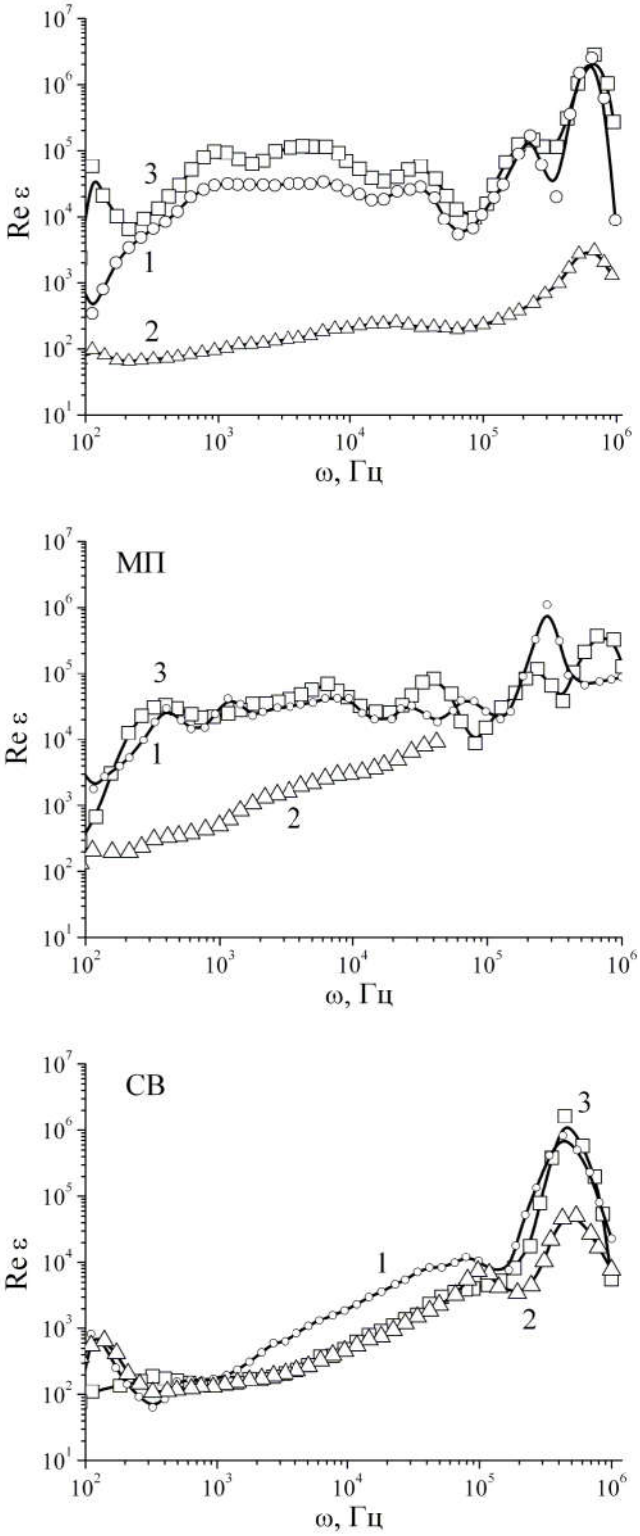


Рис.II.15. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі C 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матриці GaSe. Вимірювання проводилися в темряві, в магнітному полі (МП) і при освітленні (СВ).

дослідженому частотному інтервалі. Більше того, саме для неї спостерігається найістотніший вплив магнітного поля – суттєвий ріст діелектричної проникності, в той час як освітлення слабо її змінює. Натомість, для 4-кратно розширеної матриці ситуація протилежна: фіксується колосальний від'ємний фото-діелектричний ефект (при освітленні діелектрична проникність зменшується більш як в 100 разів), а магнітоємнісний ефект практично не візуалізується.

Таким чином, вищенаведені дані свідчать про те, що знання зміни властивостей матриць при їх розширенні є необхідним для правильної побудови механізмів впливу гостьового контенту на властивості отримуваних наногібридизованих структур.

II.2. Умови та режими термічного і електромагнітного розширення природного графіту та їх зв'язок з будовою і фізичними властивостями. Мультиграфенові асоціати.

Для контрольованого розширення («soft-expanded») кристалічної гратки графіту в якості вихідного прекурсору був використаний гідролізований інтеркальований сірчаною кислотою графіт першої стадії ешелонування (*ГІГ*). Розширення кристалічної гратки здійснювалося термічним та мікрохвильовим електромагнітним випромінюванням. Термічне розширення проводилося при температурі 600º С протягом 2-х та 4-х годин та 800ºС впродовж 1-ї години в муфельній електричній печі із електронним регулятором температури.

На рис. II.16 наведені дифрактограми термообробленого при 600ºС протягом 2-х та 4-х годин прекурсору у порівнянні з невідпаленим (еталонним) матеріалом. Як показали результати аналізу, на дифрактограмах відсутні рефлекси з усіма відмінними від нуля індексами Міллера *(hkl)*, що свідчить про відсутність трьохмірного упорядкування графенових шарів. Крім того, спостерігається зміщення положення максимуму (*002)*, що відповідає розсіянню від базисних (графенових) площин, в сторону більших кутів розсіяння, а також зростання його півширини (рис. II.16а). Профіль максимуму

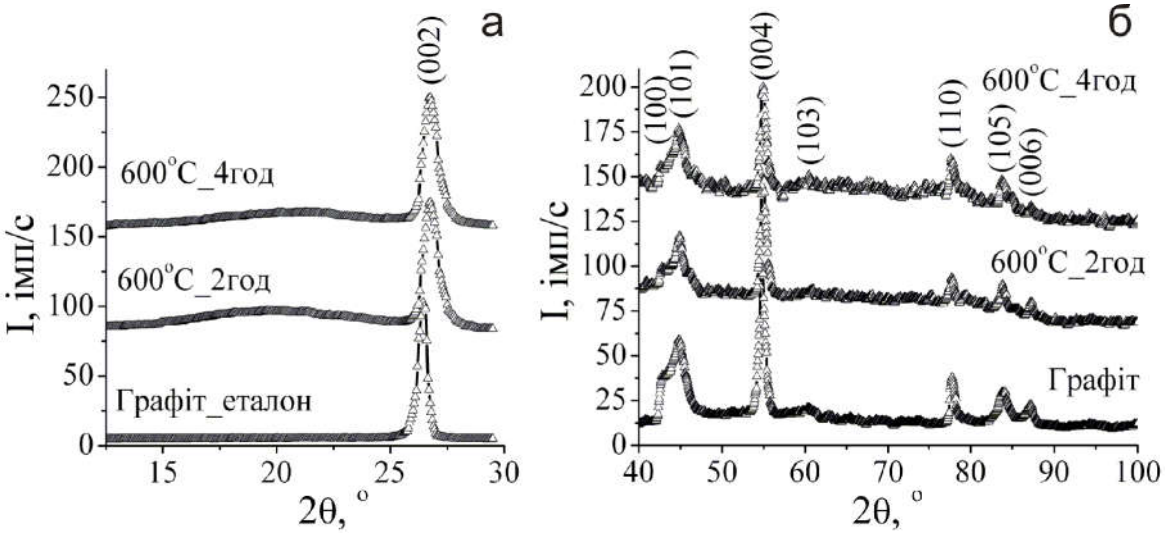


Рис. II.16. Рентгенівські дифракційні спектри ГІГ в різних кутових інтервалах (а,б), відпаленого при 600 ^{0}C.

(002) апроксимували функцією Лоренца, що дало змогу визначити його півширину та розрахувати розмір блоків когерентного розсіювання за формулою Дебая-Шерера. Отримані дані вказують на деяке зменшення в процесі термообробки відстані між шарами $d_{(002)}$, параметра гратки *C* та розміру блоків когерентного розсіяння, порівняно з еталоном, для якого $d_{(002)}$=3,373 Å, *c*=6,712 Å.

Розширення графіту при підвищенні температури до 800ºС суттєво змінило рентгенодифракційні спектри (рис. II.17). В області кутів дифракції $2\theta=15\text{-}25^o$ спостерігається широкий дифузний максимум, поява якого ймовірно зумовлена тим, що в досліджуваному матеріалі присутня аморфна вуглецева фаза. Слід відзначити, що на дифрактограмах вихідного інтеркальованого графіту дифузний максимум у вказаній кутовій області не візуалізується. Результати

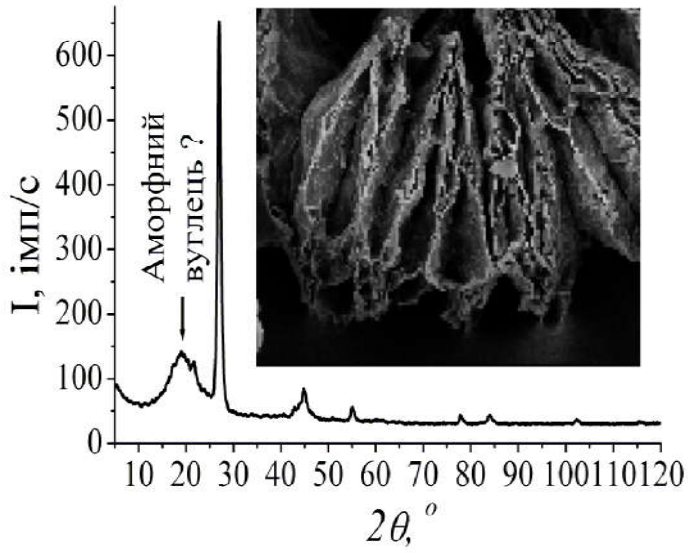


Рис. II.17. Рентгенівський дифракційний спектр ГІГ, розширеного при 800^{0}C. На вставці до рисунка показано його електронне зображення

аналізу фазового складу виявили присутність в матеріалі двох політипних модифікацій кристалічної структури термічно розширеного графіту (гексагональної *(H)* та ромбічної *(R)*). Цей факт підтверджується аналізом тонкої структури дифракційних максимумів. Так, основний дифракційний пік при $2\theta \approx 27°$ з високою точністю апроксимується сумою двох симетричних максимумів, що відповідають відбиванням від площин *(002)H* та *(003)R* двох кристалічних модифікацій графіту (рис. II.18а). Профіль максимумів описується функцією Лоренца. Аналогічно, складний максимум в області кутів $2\theta \approx 41\text{-}48°$ може бути описаним комбінацією п'яти дифракційних максимумів (рис. II.18б), причому два з них належать гексагональній модифікації, два – ромбічній модифікації, а широкий максимум при $2\theta = 45{,}12°$ відповідає

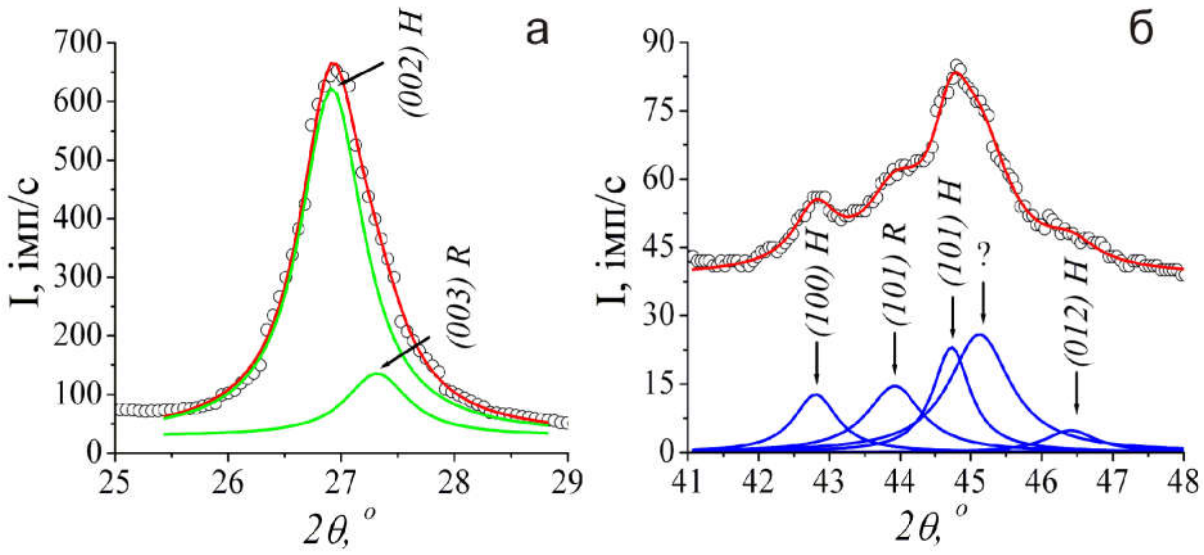


Рис. II.18. Розклад дифракційних максимумів в області кутів 2θ=25-29 (а) та 2θ=41-48 (б).

розсіянню від аморфної вуглецевої фази. Електронно-мікроскопічне зображення розширеного графіту наведене на вставці до рис. II.17. Обчислено, що термообробка бісульфату графіту при 800ºС призводить до збільшення об'єму пор приблизно в 4 рази [261].

За другим підходом, процес розширення гідролізованого інтеркальованого графіту I стадії проводили в полі електромагнітного мікрохвильового випромінювання частотою 2458 МГц впродовж 10, 20, 40 і 60 секунд. Схематичне зображення лабораторної установки представлено на

рис. II.19. Досліджуваний порошок графіту засипався у корундовий тигель 6, який поміщався у теплоізоляційний циліндр з кришкою 4 і все разом в свою чергу поміщалося в мікрохвильову піч потужністю 700 Вт. Після цього об'єм мікрохвильової печі заповнювався аргоном, який подавався з балону 15 через прохідний кран 14. Далі порошок піддавався мікрохвильовому опроміненню під час якого система оберталася за допомогою обертового стола 3. Газоподібні продукти реакції разом із аргоном відводилися через гідрозатвор 1. Температура реакції розширення графіту вимірювалася інфрачервоним температурним сенсором 8 та передавалася на електронний вимірювач значень температури 7.

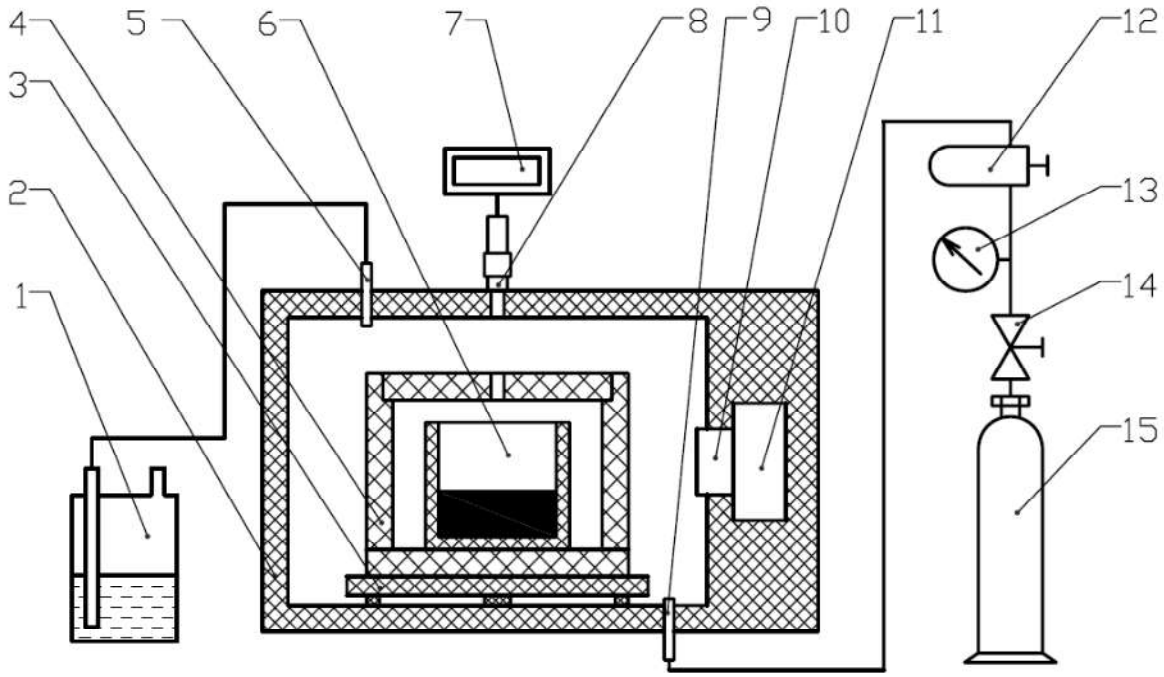


Рис. II.19. Технологічна схема установки для мікрохвильової обробки гідролізованого інтеркальованого графіту: 1 – гідрозатвор, 2 – кожух мікрохвильової печі, 3-обертовий стіл, 4 – теплоізоляційний циліндр з кришкою, 5 – штуцер виходу аргону, 6 – корундовий тигель, 7 – електронний вимірювач значень температури, 8 –інфрачервоний температурний сенсор, 9 – штуцер підводу аргону, 10 – хвилевід, 11 – магнетрон мікрохвильової печі, 12 – редуктор газовий, 13 – манометр, 14 – кран прохідний, 15 – балон з аргоном.

На рис. II.20 наведені дифрактограми (*Cu-Kα*-випромінювання, монохроматизоване відбиванням від площини (002) монокристалу піролітичного графіту) модифікованого графіту у порівнянні з вихідним. Як видно, для вихідного гідролізованого інтеркальованого графіту характерне

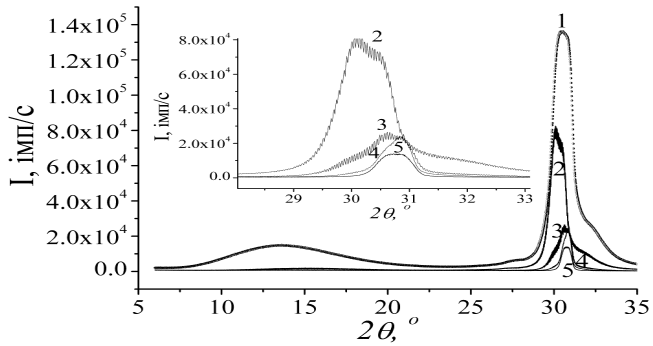


Рис. II.20. Рентгенодифрактограми ГІГ до (крива 1) та після розширення в мікрохвильовому електромагнітному полі впродовж 10 (2), 20 (3), 40 (4) та 60 (5) секунд. На вставці – тонка структура дифракційних максимумів.

аморфне гало в кутовому інтервалі $2\theta = 7{,}5 \div 23{,}9^{\circ}$ (яке відсутнє у чистому графіті), що добре відповідає літературним даним [262]. Воно практично зникає уже після 10-секундного мікрохвильового опромінення з одночасною появою інтерференційних осциляцій, амплітуда яких зменшується з ростом тривалості опромінення. В літературних джерелах такі осциляції розглядаються як свідчення досконалості графенових утворень [263], товщину яких можна оцінити з періоду таких осциляцій. Однак для нашого випадку це твердження потребує окремого дослідження.

Процеси структурної перебудови, що спостерігаються під час мікрохвильової обробки не є тотожними до послідовного нагрівання при сталих температурах, які досліджували, наприклад в [264], де, на основі електронно-мікроскопічних досліджень, було показано, що залишкові сполуки бісульфату графіту (попередник терморозширеного графіту) на всіх стадіях термообробки, включаючи високотемпературне швидке нагрівання з метою одержання ТРГ, у структурному відношенні являють собою гетерогенну систему. Вона включає кристали графіту, області структурних неоднорідностей, обумовлені розподілом залишків інтеркаланту з різним ступенем упорядкування, а також принаймні дві фази залишків інтеркаланту різної дисперсності. Температура обробки визначає якісний склад і кількісне співвідношення фазових утворень.

З рис. II.20 також можна бачити неординарну динаміку зміни міжплощинної відстані у графенових пакетах, яка при 10 секундному режимі зростає до 3,44 Å з подальшим спадом до 3,36 Å після 20 секундного

опромінення. Для 40 і 60-секундних режимів вона починає спадати до міжплощинної відстані вихідного графіту з точністю $\pm 0{,}01$ Å. Враховуючи більш як стократне зростання об'єму при 40 і 60 секундному режимах, можна допустити, що відбувається граничне розширення до структури зв'язаних окремих пачок графенових шарів з сильно збільшеними відстанями між пачками та відновленими за рахунок цього міжплощинними відстанями всередині окремих пачок [265].

У спектрах малокутового розсіяння досліджуваних матеріалів спостерігається монотонний спад інтенсивності у всьому діапазоні кутів розсіяння (рис. II.21), що вказує на хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей. Особливої уваги заслуговує поведінка кутової залежності

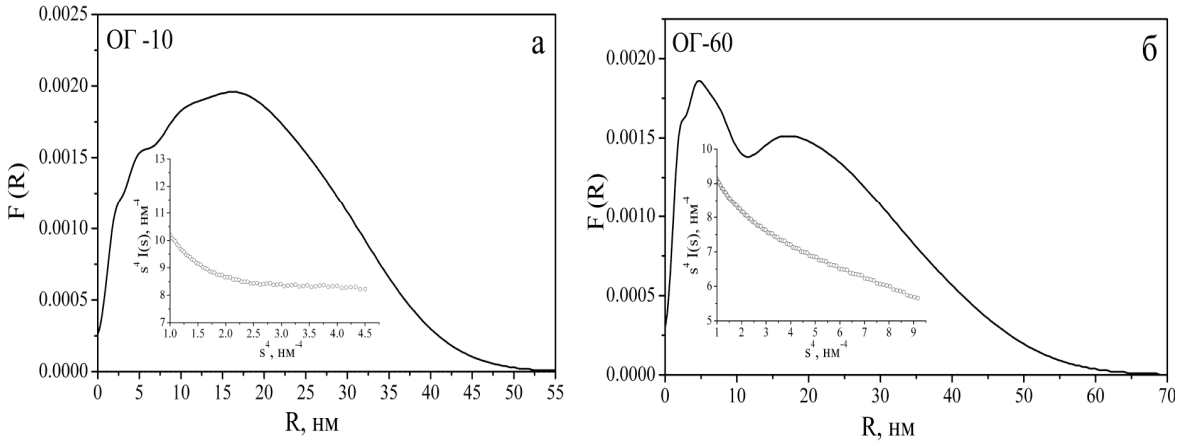


Рис. II.21. Об'ємні функції розподілу пор за їхнім радіусом інерції для мультиграфенових асоціатів 10 секундного режиму (а) та 60 секундного режиму (б).

інтенсивності для зразка 60 секундного режиму. В даному випадку, на ділянці більших кутів розсіяння залежність $I(s)$ в подвійних логарифмічних координатах виявляє лінійний характер, тобто $I(s) \sim s^{-n}$ Зауважимо, що значення показника $n = 4,75$ суттєво перевищує відповідне значення $n = 4$ для закону Порода, що описує асимптотичну поведінку $I(s)$ на великих кутах розсіяння ($s \to \infty$). Такий результат свідчить про формування перехідного дифузійного шару на межі поділу «матриця-пори». Ймовірно, утворення перехідного шару зумовлене окисленням поверхні графітових кристалітів в процесі мікрохвильового опромінення. Розподіл розсіювальної густини всередині

такого шару описується степеневою залежністю $\rho(r) = \rho_0 (\frac{R-r}{\sigma})^{\alpha}$, причому $\alpha = \frac{1}{2}(n-4)$, σ – ефективна товщина перехідного шару, ρ_o – густина, R – радіус частинки ядра. У випадку $n = 4$, показник $\alpha = 0$, а отже $\rho(r) = \rho_0$, що відповідає гладкій міжфазній поверхні. Як показали проведені оцінки значення товщини дифузійного шару $\sigma \approx 0,5$ нм.

Для більш детального аналізу відмінностей в поведінці кривих інтенсивності в залежності від тривалості обробки, перебудуємо криві в координатах Порода: $s^4 I(s) = f(s^4)$ (вставки до рис. II.21).

На підставі порівняння обох графіків можна зауважити наступне:

1) в мультиграфенових асоціатах 10 секундного режиму значення $s^4 I(s) \approx const$ при $s \to \infty$, отже виконується закон Порода для розсіяння гладкою міжфазною поверхнею;

2) в мультиграфенових асоціатах 60 секундного режиму спостерігається нетипова спадна залежність $s^4 I(s)$ зі збільшенням s, що дає можливість стверджувати про існування розмитої (дифузійної) міжфазної поверхні.

За допомогою моделі полідисперсних сфер проведено розрахунок об'ємних функцій розподілу радіусів пор (рис. II.21). Встановлено, що процеси мікрохвильової електромагнітної обробки призводять до формування мезопористої структури з широким розподілом радіусів пор в інтервалі до 60 нм. В зразку 10 секундної тривалості опромінення крива розподілу не має виражених особливостей, а найбільш ймовірний радіус пор $R_{im.} \approx 16$ нм. В той же час, крива розподілу пор в зразку 60 секундного режиму виявляє двомодальний характер і характеризується двома найбільш ймовірними радіусами пор $R^1_{im.} \approx 4,7$ нм та $R^2_{iм} \approx 17,2$ нм. Результати проведеного аналізу показали, що збільшення тривалості термообробки призводить до збільшення на 75 % об'ємної частки нанопор радіусом $2 \div 5$ нм.

Комплексний термічний аналіз, котрий дає можливість одночасно

проводити термогравіметрію (ТГ) і диференціальний термічний аналіз (ДТА), проводили на синхронному термоаналізаторі STA 449 *F3* фірми NETZSCH. Термічну поведінку зразків вихідного інтеркальованого графіту та після обробки у мікрохвильовій печі протягом 10 та 60 секунд вивчали в інтервалі температур від кімнатної до 1000ºС в потоці аргону за швидкості нагрівання 10º С/хв.

Криві ДТА досліджуваних зразків (рис. II.22а) мають однотипний характер – на них вирізняються екзо-ефекти, котрі значно відрізняються за амплітудою. Перший екзо-ефект в інтервалі від кімнатних температур до 800ºС з температурою максимуму 420ºС, другий від 800ºС до 1000ºС з температурою максимуму 880ºС. Втрата маси вихідного зразка та після обробки у мікрохвильовій печі протягом 10 секунд (рис. II.21б) в основному має місце в інтервалі температур від 230ºС до 440ºС, тобто в межах першого екзотермічного перетворення.

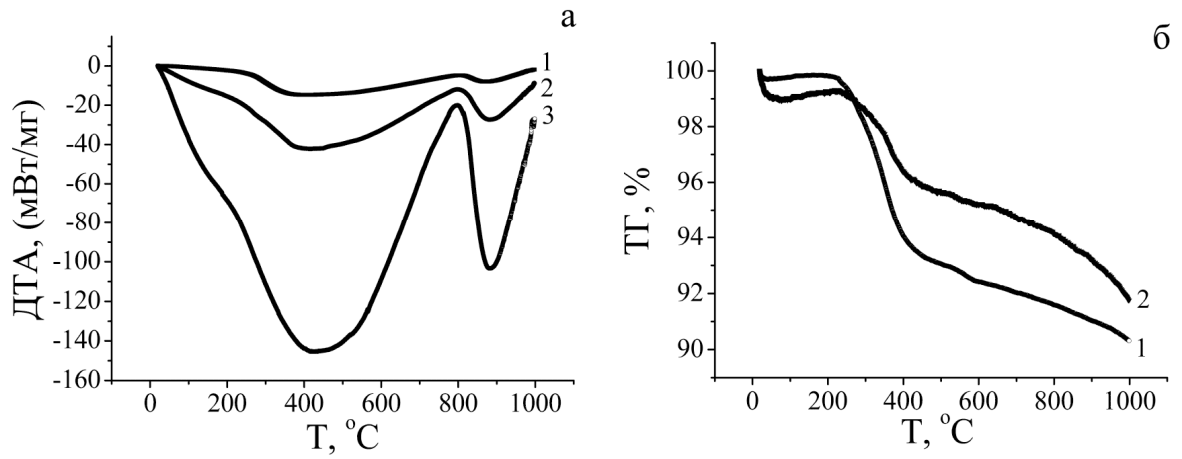


Рис.II.22. Криві ДТА (а) та ТГ (б) досліджуваних зразків: 1 – ГІГ (вихідний), 2,3 – після обробки мікрохвильовим випромінюванням протягом 10 секунд та 60 секунд відповідно.

Зменшення маси, очевидно, викликане стадійним видаленням зв'язаної води, виділенням залишкової кислоти, розкладом поверхневих функціональних груп. У зразку 60 секундного режиму втрата маси не зареєстрована. Очевидно, процеси, відповідальні за втрату маси, відбулися в короткий період часу при мікрохвильовому опроміненні.

На основі розширеного графіту при 60-секундній тривалості

мікрохвильового опромінення синтезували ієрархічні дублетно-матричні структури шляхом термовакуумної десорбції, яка проводилася при температурі 140 °С впродовж 2 годин при залишковому тиску 10^{-2} мм. рт. ст. та наступного впровадження насиченого розчину *β-ЦД* та *β-ЦД<$FeSO_4$>*.

Після цього проводилося відмивання поверхнево адсорбованих органічних прекурсорів і висушування до постійної маси. Далі отримані карбонові ієрархічні архітектури *G<β-ЦД>*, G<*β-ЦД <$FeSO_4$>>* були піддані карбонізації і активації при температурі 830 ºС впродовж 2 годин, відповідно. Оптимальні режими та технологічна схема лабораторної установки беде представлена нижче.

II.3. Способи формування неорганічно/органічних і біо/неорганічних наногібридизованих структур сотової і планарної конфігурацій з δ- чи періодично модульованою локалізацію гостьового контента.

Для формування сотових інкапсулатів, де матеріалом-«господарем» виступала молекулярно-граткова матриця *MCM-41* (рис. I.18 та II.23а) проводили її термо-вакуумне просмоктування «гостьовим» компонентом. З отриманого матеріалу пресувалися таблетки та наносилися контакти. Таким чином, ми отримували інкапсулат першого рівня ієрархічності (рис. II.23б,в).

Інкапсулати другого рівня ієрархічності (рис. II.23г) формувались аналогічним чином, але на етапі впровадження гостьового компоненту у реакційний об’єм впорскували розчин із попередньо сформованого кавітату.

На заключному етапі проводилося відмивання від прекурсорів і висушування до постійної маси.

На підставі аналізу кутових положень рентгенодифракційних максимумів розраховувалися відповідні міжплощинні відстані, що в поєднанні з даними малокутового

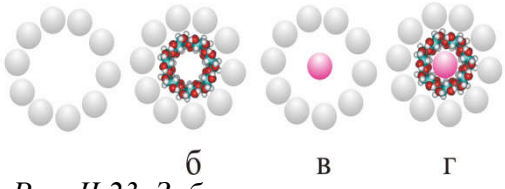


Рис. II.23. Зображення структури молекулярно-граткової матриці MCM-41(а) та інкапсулатів першого (б,в) і другого(г) рівня гостьової ієрархії.

рентгенівського розсіювання давало змогу знаходити номера стадій синтезованих планарних інкапсулатів, які являли собою «ешелоновані» конфігурації. Загалом, трансформація рентгенівського спектру залежить від виду впровадженого органічного «гостя» та його кількості і зводиться до появи чи зникнення певних додаткових рефлексів, зміни їх кутового розташування, перерозподілу інтенсивностей – переважно зменшення у малокутовій області і збільшення у великокутовій. Для інкапсулатів сотової конфігурації загальні закономірності структурних змін репрезентувалися подавленням аморфного гало дифракційних максимумів вихідної матриці. Підтвердження наявності «гостьового» компонента дублювалося гравіметричним методом та мас-спектроскопією.

Представлення про можливий характер змін кристалічної структури шаруватих кристалів при формуванні неорганічно/органічних клатратів дає рентгенодифракційний аналіз клатратів *InSe<TC>* з 2- та 4-кратним розширенням.

Так на рис. II.24 наведена крива дифракційного відбивання (004), 2-кратно розширеного *InSe* з впровадженою тіосечовиною та вихідного зразка. Звертає увагу складний профіль кривої, клатрату, який можна представити суперпозицією трьох гаусових піків. Помітно виділяється наплив зі сторони менших кутів розсіяння, ймовірно зумовлений дифузним розсіянням від дефектів структури. Суттєво розширений основний максимум розщеплений на дві компоненти, що вказує на формування областей з різними значеннями відстані між шарами. Водночас максимум кривої суттєво зміщений в бік менших кутів розсіяння, що викликане збільшенням відстані між шарами.

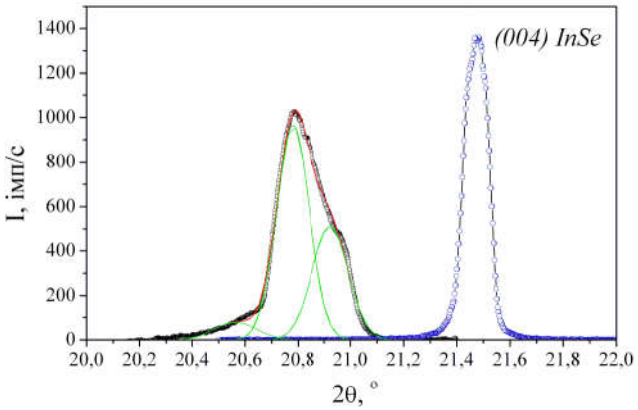


Рис. II.24. Крива дифракційного відбивання 2-кратно розширеного InSe<TC> (ліворуч) та вихідного InSe (праворуч).

Крива дифракційного відбивання (004) 4-кратно розширеного *InSe* з впровадженою тіосечовиною наведена на рис. II.25. Як і раніше, інтеркаляція призводить до суттєвого збільшення відстані між шарами. Розширений профіль максимуму задовільно описується суперпозицією трьох гаусових піків: широкого дифузного максимуму, зміщеного до менших кутів розсіяння та двох вузьких максимумів, наявність яких може вказувати на формування структурних областей з різними значеннями відстані між шарами. Потрібно відзначити збільшення півширини усіх компонент максимуму, а також збільшення частки дифузного максимуму порівняно з 2-кратно розширеним клатратом. Це свідчить про збільшення ступеня дефектності структури.

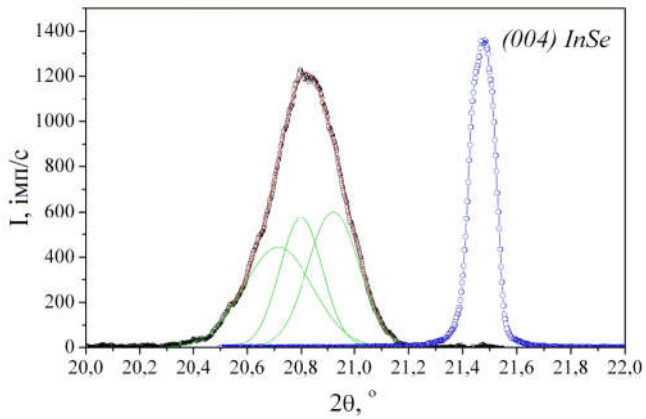


Рис. II.25. Крива дифракційного відбивання 4-кратно розширеного InSe<TC> (ліворуч) та вихідного InSe (праворуч).

Крива дифракційного відбивання (004) зразка 2-кратно розширеного *GaSe<TC>* наведена на рис. II.26. Як і в зразку *InSe*, на кривій дифракційного відбивання спостерігається наплив зі сторони менших кутів розсіяння, викликаний дифузним розсіянням. Також спостерігається суттєве розширення максимуму та зміщення в бік менших кутів розсіяння. Основний пік можна представити у вигляді суми двох гаусових піків, що як і для *InSe<TC>* має місце формування структурних областей з різними відстанями між шарами.

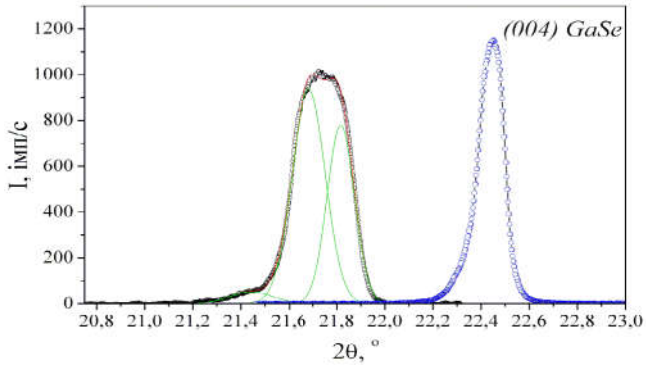


Рис. II.26. Крива дифракційного відбивання 2-кратно розширеного GaSe<TC> (ліворуч) та вихідного GaSe (праворуч).

II.4. Ре- і коінтеркаляційні методи формування супрамолекулярних ансамблів заданого рівня ієрархічності.

Оскільки супрамолекулярний контент (*СК*) безпосередньо ні у *GaSe*, ні у *InSe* не впроваджуються, то для формування супрамолекулярних ансамблів заданого рівня ієрархічності була застосована тристадійна схема «кристалоінженерії». Вона відрізнялася від наведеної вище схеми рис. II.1 наявністю третьої стадії (рис. II.27), на якій проводили інтеркаляційне формування кавітандних чи кавітатних нанопрошарків в розширеній кристалічній гратці методом прямого експонування в рідинофазному «гостьовому» компоненті отриманих деінтеркальованих матриць при кімнатній температурі впродовж 48 годин. Далі, в залежності від виду гостьового компонента проводилося або висушування зразків при температурі 30 ÷ 40 °С, або ж полімеризація його між шарами напівпровідникової кристалічної матриці відомими способами. Одночасно впродовж процесу входження і/чи полімеризації для модифікування кінцевих властивостей отримуваних структур, прикладалися постійне електричне, постійне магнітне та світлової хвилі поля як разом так і по окремо (рис. II. 27). Після цього, на обидві грані (перпендикулярні до кристалографічної осі *C*) отриманої наноструктури наносили омічні контакти.

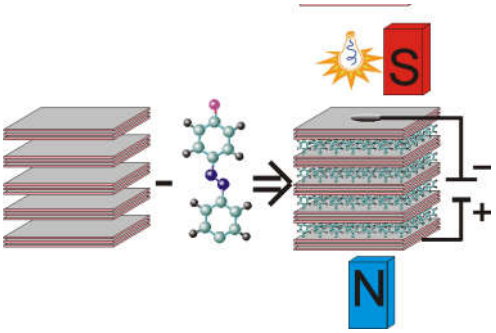


Рис. II.27. 3 стадія формування гетероагрегатних мультишарових наноструктур GaSe<СК>, InSe<СК> та модифікування їх властивостей шляхом прикладання зовнішніх фізичних полів.

З метою поєднання в гостьовому компоненті фаз з різними параметрами порядку на третьому етапі проводили також коінтеркаляцію. Коінтеркаляцію проводили з рідкої фази, або розплаву де відповідні компоненти змішані в певній пропорції. В результаті двокомпонентний «гостьовий» композит впроваджувався в одні і ті ж міжшарові області монокристалів *GaSe* та *InSe*.

Процес інтеркаляції та деінтеркаляції на кожному із етапів контролювався за допомогою прецизійного гравіметричного аналізу та масспектроскопією (деінтеркаляція $NaNO_2$ проводилася до тих пір поки маса зразка не була рівна вихідній масі вирізаного зразка).

II.5. Технологічні засади «pre-post» спряженої оптимізації електронної будови і нанопористої структури карбону, отриманого з біосировини.

В галузі автономної енергетики переважний масив робіт щодо удосконалення активних матеріалів суперконденсаторів необгрунтовано пов'язується лише з модифікацією їхньої пористої структури [248, 266-268] чи з привиттям до поверхні певних функціональних редокс-груп [269-271] без належної уваги щодо забезпечення потрібної електронної будови та мінімізації шкідливого впливу на довкілля. За своєю суттю вищеозначені два аспекти проблеми є тісно пов'язаними, оскільки, як відомо [270], структура вихідної сировини визначає характеристики пористої будови отриманого з неї активованого вугілля і, як правило, його електронні властивості. Запорукою успіху на цьому шляху є забезпечення поєднання оптимальної пористої структури з відповідною електронною будовою матеріалу, яка забезпечувала б деблокування ємності Гельмгольца ємністю області просторового заряду в твердому тілі. Зазначена проблема блокування практично відсутня для металевих електродів, але актуальна для вуглецевих, оскільки в них радіус екранування Томаса-Фермі може складати досить велике значення. Саме забезпечення великого значення C_{SC} є в більшості випадків пріоритетним по відношенню до розвитку надвеликої площі активної поверхні не тільки з точки зору ємнісних характеристик [272], але і з позицій потужнісних параметрів. Використовувані з цією метою відомі хімічні методи модифікації пористої структури [273-276] не дають одночасної необхідної зміни електронної будови. Спрямовану зміну електронної будови активованого вугілля очевидно доцільніше проводити одночасно з активаційною карбонізацією, але потрібно, щоб для цього була придатною структура вихідної сировини. Виходячи саме з останнього, в якості вихідної сировини нами обрано: волокна льону, які містять структурні канали для сорбції легуючих добавок (рис. II.28), та β-циклодекстрин, який містить внутрішньо молекулярні пустоти (рис. I.4), в які можуть бути акомодовані «гостьові» компоненти шляхом молекулярного

розпізнавання за принципом «замок-ключ» [277, 278].

Задля забезпечення можливості легування під час формування «лляного вугілля» процес карбонізації і активації був суміщений в єдиному процесі в закритому автоклаві, заповненому водою (рис.II.29). Процес проводили при температурі 780 °С впродовж 2 годин. Формування кавітату *β-ЦД<$FeSO_4$>* проводилося із насичених розчинів β-циклодекстрину та сульфату заліза в молярній пропорції 1:1 при кімнатній температурі впродовж 8 годин, після чого суміш висушувалася а відтак піддавалася карбонізації і активації при температурі 840 ºС впродовж 1 години, відповідно.

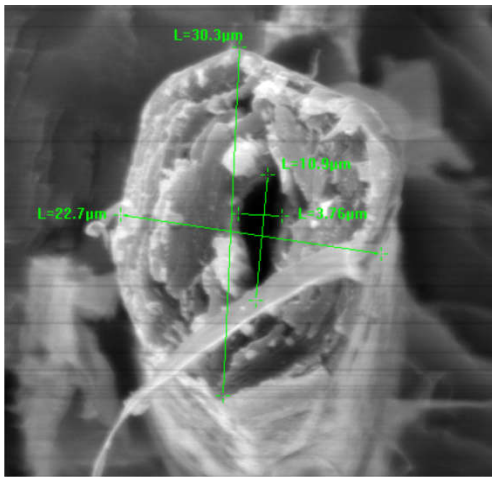


Рис. II.28. Мікро фотографія перерізу волокна льону.

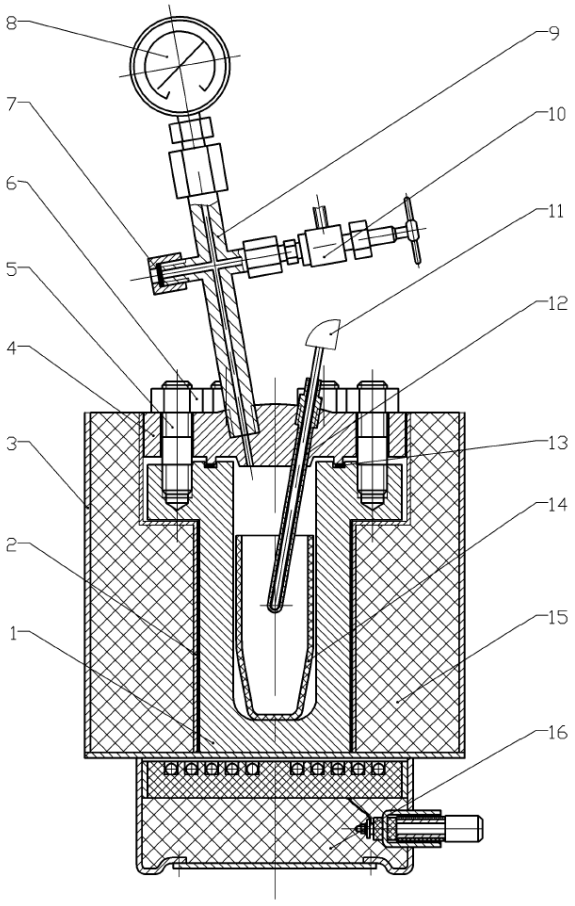


Рис. II.29. Схема установки для активаційної карбонізації вуглецевого матеріалу: 1 – корпус; 2 – стакан; 3– кожух; 4 – фланець: 5 – шпилька; 6 – гайка; 7 – запобіжний клапан; 8 – манометр; 9 – трубка; 10 – кран голчастий;11 – термопара; 12 – ніша для термодавача;13 – ущільнююча прокладка; 14 – стакан керамічний; 15 – термоізоляційна набивка; 16 – електропіч.

З іншої сторони успіху в досягненні поставленої мети можна добитися шляхом формування частинок електродного матеріалу ієрархічної архітектури <субгосподар<господар для іону>>, із застосуванням в процесах

енергонакопичення третього основного виду організації речовин – клатратного (або супрамолекулярного) з огляду на його структурно-енергетичні особливості [1,62]. Це може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного фарадеєвського накопичення енергії при потрібному вигляді зміни електродного потенціалу.

Весь процес приготування вуглецевого матеріалу можна умовно розділити на такі етапи:

1) Приготування вихідної природної сировини для подальшої активаційної карбонізації. На цьому етапі проводиться подрібнення та висушування сировини.

2) Активаційна карбонізація, яка проводилася в експериментальній піролізній установці.

3) Продрібнення та диспергування карбонізованого вуглецю до потрібних розмірів частинок.

4) Хімічна активація, яка проводилася в експериментальній лабораторній установці.

Синтези вуглецевих нанокомпозитів проводили в установці, схема котрої наведена на рис. II.30. Трубчастий реактор 9, виконаний з нержавіючої сталі Х18Н10Т, поміщувався в електропіч 2. На дно реактора встановлювали алундовий стакан 6 з матеріалом для піролізації 7. Температура в реакторі контролювалась хромель-алюмелевою термопарою 4, з’єднаною з електронним блоком контролю та регулювання температури 26. Термічна обробка сировини проводилась до температур 860 ºС у вакуумі або в потоці аргону. Вакуум забезпечувався насосом 1 і контролювався манометром 8. Аргон з балону 22 через редуктор 19 і ротаметр 18 подавався в реактор. Швидкість нагрівання складала 10 град./хв. .По досягненні заданої температури триходовий кран 14 перемикався для пропускання потоку газу через ультразвуковий генератор аерозолю 13. Необхідний рівень рідини в генераторі підтримувався шляхом подачі її з допомогою автоматичного поршневого дозатора 15. Газоподібні продукти піролізу евакуювали з реактора по газовідвідній трубці через колбу

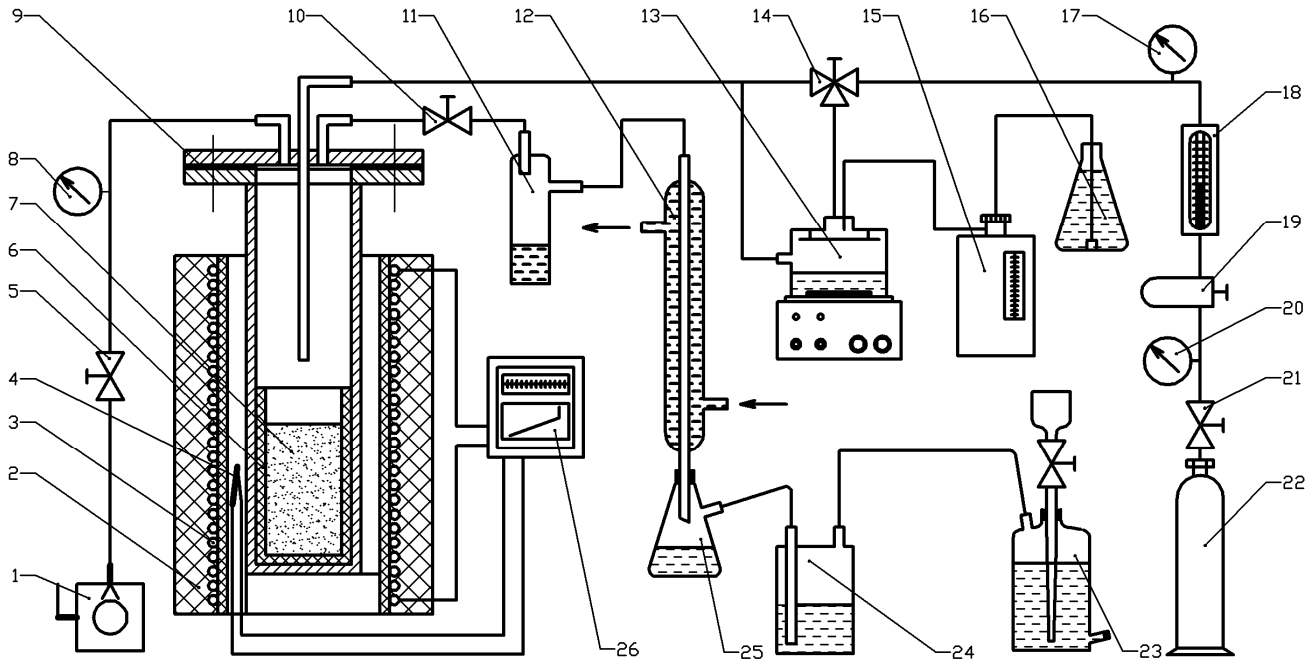


Рис. II.30. Технологічна схема лабораторної установки для піролізу вуглеводнів: 1 – вакуумний насос; 2 – трубчаста електропіч; 3 – нагрівний елемент електропечі; 4 – термопара; 5,10,21 – крани прохідні; 6 – стакан керамічний; 7 – матеріал для піролізу; 8,17,20 – манометри; 9 – реактор трубчастий; 11 – колба для відбору рідких продуктів; 12 – холодильник; 13 – ультразвуковий генератор аерозолю; 14 – кран триходовий; 15 – дозатор автоматичний поршневий; 16 – колба з дистильованою водою; 18 – ротаметр; 19 – редуктор газовий; 22 – балон з аргоном; 23 – газометр; 24 – гідрозатвор; 25– колба для відбору рідких продуктів; 26 – електронний регулятор температури.

для відбору рідких продуктів 11, де вони частково конденсувалися. Несконденсована частина газів подавалась через водоохолоджуваний холодильник 12 в колбу 25. Залишки несконденсованих газів після барботації через шар води гідрозатвору 24 подавали до газометра 23. По закінченні процесу активації вимикали генератор, електропіч, перемикали триходовий кран для пропускання газу в обхід генератора. Охолодження твердого залишку в реакторі до кімнатної температури можна проводити у потоці аргону або у вакуумі. Технологічний процес хімічної активаційної вуглецю представлений на рис. II.31.

Технологічний процес приготування електродів для систем накопичення електричної енергії представлений на рис. II.32.

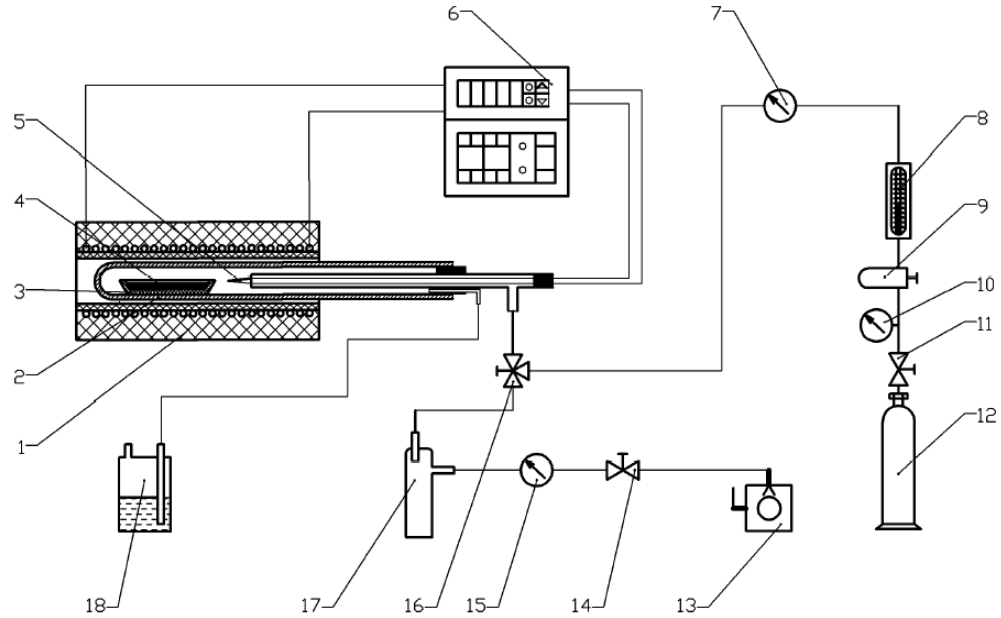


Рис. II.31. Технологічна схема лабораторної установки для хімічної активації вуглецю: 1 – трубчаста електропіч; 2 – реактор кварцовий; 3 – човник керамічний; 4 – суміш вуглецю з активаційними компонентами ; 5 – термопара; 6 – електронний регулятор температури РТ-0102; 7,10,15 манометри; 8 – ротаметр; 9 – редуктор газовий; 11,14 крани прохідні; 12 – балон з аргоном; 13 – вакуумний насос; 16 – кран триходовий; 17 – колба для відбору рідких продуктів; 18 – гідрозатвор;

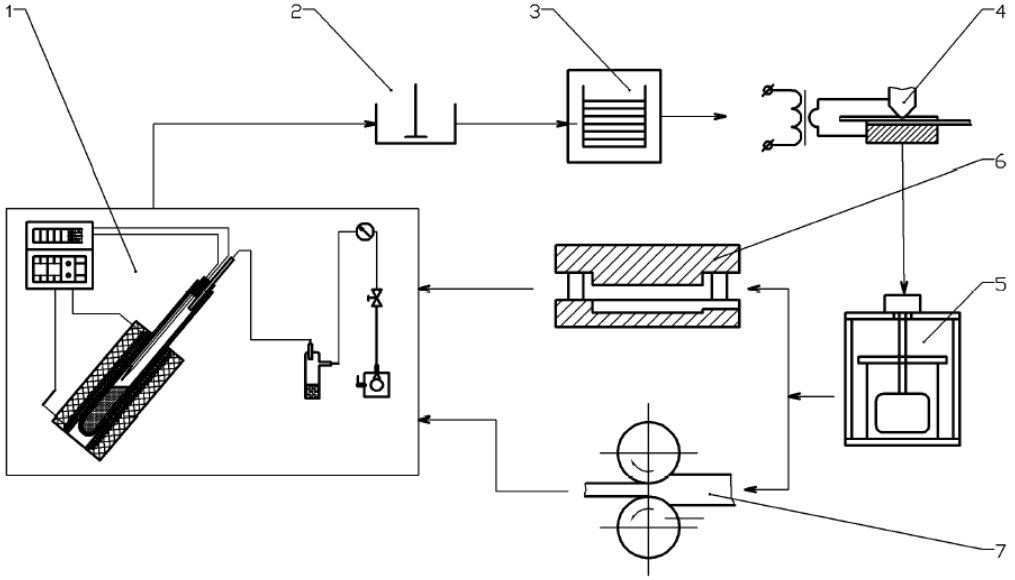


Рис. II.32. Технологічна схема приготування електродів з мікропористого вуглецевого композиту: 1 – установка для термовакуумної обробки; 2 – мішалка; 3 – сушильна шафа; 4 – пристрій для електроконтактного зварювання; 5 – мішалка; 6 – прес – форма, прес; 7 – вальці вальцювальні;

II.6. Гідротермальні та темплатні технології формування фракталізованих клатратів.

Однією із найважливіших проблем сьогодення в галузі електрохімічної

енергетики є пошук та формування нової ресурсної бази катодних матеріалів на базі дешевих, екологічно безпечних та поширених у природі мінералів та супрамолекулярних клатратів на їх основі. Цікавим в цьому плані є гідроксид алюмінію ($Al(OH)_3$ – гібсид). В матеріалі передбачається реалізація молекулярно-ситового ефекту при інтеркаляції катіонів невеликого розміру, особливо *Li*. Для дослідження використовували гібсид торгівельної марки «Sigma-Aldrich» монодиспергований із розміром сферичних частинок 42±3 мкм. З метою модифікації його структури відповідно до методики описаної в [279] гібсид інтеркалювали насиченими водними розчинами солей $LiCl$, $FeCl_3$ та їх сумішшю з подальшим відпалом при температурі 800° С впродовж 3 годин. Після цього отриманий матеріал термовакуумно десорбувався до постійної маси.

Іншим цікавим матеріалом з точки зору Li^+-інтеркаляційного струмоутворення є халькопірит. З метою отримання монодисперсного нанорозмірного порошка його синтез відбувався в темплаті автоклавним методом. Для синтезу $CuFeS_2$ відповідну кількості $CuCl$, $FeCl_3{+}6H_2O$ і водного розчину $(NH_4)_3S$ поміщали в нержавіючий стальний автоклав ємністю 3,5 мл. Темплатою, що також засипалася в автоклав для забезпечення нанорозмірності та моно дисперсності халькопіриту служив кремнеземова молекулярно-граткова матриця марки *MCM-41* (рис. І.18). Далі автоклав заповнювався до 90 % об'єму водою і герметично закривався. Після цього його поміщали в розігріту піч до температури 200-250° С та витримували протягом 10 год. Після охолодження до кімнатної температури одержаний матеріал відмивався дистильованою водою на фільтрувальному папері з метою видалення NH_4Cl та інших домішок. Висушування проводили при температурі 70° С до постійної маси. Темплата видалялася фтористо-водневою кислотою. В результаті було отримано монодисперсний халькопірит із розміром порошинок 35 Å.

Іншим ефективним способом забезпечення високих параметрів електрохімічних джерел живлення є використання супрамолекулярних комплексів «господар-гість» розміщених у періодичну матрицю субгосподаря

фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ізоляцією субгосподар<господар<гість>>. Це дозволить з одного боку збільшити розрядну ємність (ступеня максимального «гостьового» навантаження), що можна досягнути, реалізувавши ситуацію, при якій кулонівське відштовхування змінилося б на притягання між гостьовими компонентами. У другому випадку контрольована зміна як власного, так і домішкового енергетичного спектру дасть змогу «конструювати» вигляд розрядної кривої за допомогою зміни положення рівня Фермі. Матеріалом «субгосподаря» служив *MCM-41*. Синтез ієрархічної дублетно-матричної структури *MCM-41*<TiO_2> проводився наступним чином. Після термовакуумної десорбції молекулярно-граткової структури *MCM-41*, яка проводилася при температурі 140°С впродовж 2 годин при залишковому тиску 10^{-2} мм. рт. ст., вона при тому ж залишковому тиску, але при пониженій до 80°С температурі була просочена тетрабутоксититаном *($Ti(OC_4H_9)_4$)* впродовж 2 годин. Після цього проводилося відмивання поверхнево адсорбованого органічного прекурсора в ізопропіловому спирті і висушування при температурі 130°С до постійної маси. Піроліз здійснювався за схемою:

$$Ti(C_4H_9O)_4 \xrightarrow{430^{\circ}C} TiO_2 + 4C_4H_6 \uparrow\uparrow + 2H_2O$$

в потоці аргону (1 л/хв) протягом 2 години при температурі 440±10°С.

Як і вище, темплата видалялася фтористо-водневою кислотою.

II.7. SAXS- ідентифікація структури і фрактальної організації складних супрамолекулярних ансамблів.

Беручи до уваги складну архітектуру синтезованих клатратів, велику ретикулярну електронну густину матриці-господаря, високі номера стадій ешелонування та сильне розширення міжшарових відстаней адекватні відомості про його структуру не завжди можна отримати за допомогою дифракції рентгенівських променів. В цьому разі актуальною є методика малокутового розсіяння рентгенівських променів (SAXS).

Малокутове розсіяння рентгенівських променів зумовлене формуванням в речовині неоднорідностей розподілу електронної густини. Тому метод малокутового (рентгенівського або нейтронного) розсіяння є одним з найбільш ефективних методів вивчення надатомної структури речовини в діапазоні розмірів від 1 до 100 нм. Важливою перевагою методу є можливість дослідження повністю невпорядкованих об'єктів, до яких також належать аморфні вуглецеві матеріали. Основні співвідношення, що пов'язують структурні характеристики нанооб'єктів з інтенсивністю розсіяння визначаються їх розсіювальною здатністю відносно речовини основи. Завдяки цьому метод SAXS широко використовується підчас розв'язання таких проблем, як визначення розмірів та розподілу пор та вивченні структурних характеристик фрактальних кластерів.

Основною експериментальною проблемою методу SAXS є формування вузького пучка рентгенівського випромінювання та його фокусування на приймальній щілині детектора. Для його реалізації на рентгенівських дифрактометрах, виникає потреба в застосуванні кристалів монохроматорів та спеціальних колімуючих пристроїв для задання відповідних просторових розмірів пучка. Схему експериментальної установки для вимірювання спектрів SAXS, реалізованої на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 показано на рис. II.33.

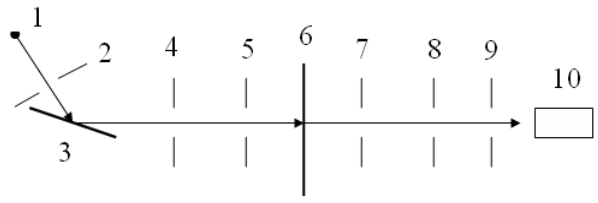


Рис. II.33. Схема експериментальної установки SAXS.

Первинний пучок випромінювання з фокуса рентгенівської трубки (1) через вхідну щілину (2) монохроматора потрапляє на плоский монокристал *LiF* з відбивальною площиною (200). Монохроматизований пучок променів через щілини (4) та (5) потрапляє на зразок (6). За допомогою щілини (4) шириною

0,1 мм формуються просторові розміри пучка, а встановлена перед зразком захисна щілина (5) призначена для зменшення інтенсивності фонового розсіяння від країв щілини (4). В якості щілини (5) використано спеціальний щілинний пристрій, який передбачає можливість переміщення країв щілини в напрямку перпендикулярному до падаючого пучка. Зразок (6) поміщується в кювету, яка фіксується в тримачі зразків, призначеному для суміщення осі зразка з віссю гоніометричного пристрою. Оптимальна товщина зразка визначається з умови, що $\mu_L d \approx 1$, де μ_L – лінійний коефіцієнт поглинання. Зокрема для високопористих вуглецевих матеріалів оптимальна товщина $d \approx 2$ мм. Розсіяне зразком випромінювання потрапляє в коліматор, що складається з вхідної щілини (7) та розсіювальної щілини (8) шириною 0,1 мм, призначених для зменшення інтенсивності фонового розсіяння у повітрі. Приймальна щілина детектора (9) визначає кутову роздільну здатність дифрактометра. В якості детектора розсіяного випромінювання (10) використовували сцинтиляційний лічильник. Вихідні сигнали детектора аналізували за допомогою електронно-обчислювального комплексу УЕВУ-3М, спряженого з комп'ютером. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи з $s = 0{,}1\ \text{нм}^{-1}$, де $s = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\vartheta)$ – хвильовий вектор, 2ϑ – кут розсіяння. Ширина приймальної щілини детектора 0,1 мм забезпечувала кутове розділення $\Delta 2\vartheta = 0{,}03^\circ$. Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування кроком $0{,}05^\circ$, час експозиції $\tau = 125$ с. В ділянці найменших кутів розсіяння на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням в зразку. З метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

$$I^*(2\vartheta) = I_{exp.}(2\vartheta) - T \cdot I_0(2\vartheta), \qquad \text{(II.1)}$$

де $I^*(2\vartheta)$ – істинна інтенсивність розсіяння, $I_{exp.}(2\vartheta)$ – експериментальна інтенсивність розсіяння, $I_0(2\vartheta)$ – розподіл інтенсивності первинного пучка,

$T = I_{exp.}(0)/I_0(0)$ – коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора). Для визначення коефіцієнта трансмісії проводили вимірювання інтенсивності розсіяння в положенні детектора $2\vartheta = 0^\circ$ методом поглинальних фільтрів. В отримані криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора.

Розглянемо ряд структурних характеристик вуглецевих матеріалів, які можна отримати методом SAXS.

Визначення ефективних радіусів інерції пор та їх розподілу. Одним з найпростіших методів визначення радіусів інерції та побудови об'ємної функції розподілу є метод дотичних [280]. Даний метод ґрунтується на наближенні Гіньє для інтенсивності розсіяння порами певного радіуса. На основі аналізу кривої інтенсивності розсіяння, він дозволяє визначити радіуси інерції декількох фракцій пор (від найменших до найбільших) та їх об'ємний вміст.

Інший метод побудови об'ємних функцій розподілу ґрунтується на безпосередньому розв'язку інтегрального рівняння:

$$I(\mathrm{s}) = \int_0^{R_{max}} i_0(sr) m^2(r) D_v(r) dr, \qquad \text{(II.2)}$$

де $i_0(sr)$ – формфактор розсіяння, $m(r)$ – функція, що пов'язує ефективний розмір частинки та її об'єм, зокрема для сферичних частинок $m(r) = \frac{4}{3}\pi r^3$, $D_v(r)$ – об'ємна функція розподілу, R_{max} – максимальний радіус частинки.

Для визначення функції $D_v(r)$ з інтегрального рівняння (II.2) використовують метод непрямого Фур'є-перетворення, який реалізовано в пакеті прикладних програм GNOM. В роботі розрахунок функцій розподілу пор в досліджуваних матеріалів проводили в рамках моделі полідисперсних сферичних частинок. Значення максимального радіуса пор R_{max} підбирали таким, щоб забезпечити мінімальне відхилення модельної інтенсивності розсіяння, розрахованої за формулою (II.2), від експериментальної

інтенсивності розсіяння.

Визначення питомої площі поверхні пор. Площа поверхні пор у вуглецевих матеріалах належить до важливих фізичних характеристик, що визначають їх абсорбційні властивості. Для її визначення методом SAXS, виникає необхідність в розрахунку інваріантів інтенсивності розсіяння. Зауважимо, що інваріантами називають структурні характеристики наночастинок (пор), які можуть бути безпосередньо визначені через інтенсивність розсіяння [281].

Для розрахунку таких інваріантів, як площа поверхні та об'єм пор, розглядають асимптотичну поведінку інтенсивності на великих кутах розсіяння ($s \to \infty$), відому як закон Порода [282]:

$$I(s) = I_p + \frac{K_p}{s^4}, \qquad \text{(II.3)}$$

де I_p – постійна величина, яка характеризує внесок атомного розсіяння в інтенсивність малокутового розсіяння, а константа Порода K_p є пропорційною до повної площі поверхні пор [282].

Розрахунок параметрів I_p та K_p виконується шляхом побудови графіків залежностей $s^4 I(s) = f(s^4)$. Тоді, виділивши на графіках лінійні ділянки при $s \to \infty$, параметри I_p та K_p можна визначити методом найменших квадратів. Визначивши константу Порода, можна розрахувати інваріант Порода, значення якого пропорційне до об'єму пор: $Q_p = \int_0^{s_{max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{S_{max}}$, де s_{max} – максимальне значення хвильового вектора. Питому площу поверхні пор обчислюють за формулою:

$$\frac{S}{m} = \pi w \frac{K_p}{\rho_m Q_p}, \qquad \text{(II.4)}$$

де $w = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_x}$ – об'ємна частка пор, ρ_m – реальна густина, ρ_x – структурна густина матеріалу.

Визначення характеристик фрактальних кластерів. Порівняно з іншими методами, метод SAXS володіє унікальною можливістю визначення фрактальної розмірності нанооб'єктів за безпосереднім аналізом кривих інтенсивності розсіяння. Якщо фрактальний кластер формується за механізмом агрегації первинних наночастинок (об'ємний фрактал), просторовий розподіл густини кластера можна описати таким чином:

$$\rho(r) = \rho_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^{3-D_\nu}, \qquad \text{(II.5)}$$

де r_0, ρ_0 – радіус та густина первинних наночастинок, D_ν – фрактальна розмірність, причому $1 < D_\nu < 3$.

Оскільки інтенсивність розсіяння безпосередньо пов'язана з просторовим розподілом густини, її кутова залежність також виявлятиме степеневу залежність:

$$I(s) \sim s^{-n}, \qquad \text{(II.6)}$$

де показник n рівний фрактальній розмірності.

Таким чином, на побудованій в логарифмічних координатах $\lg I(s) = f(lg\, s)$ кривій інтенсивності в певному кутовому діапазоні спостерігатиметься лінійна ділянка, яка відповідає розсіянню фрактальними агрегатами. Фрактальну розмірність в цьому випадку визначають за нахилом лінійної ділянки:

$$D_\nu = -\frac{\Delta(lg\, I(s))}{\Delta(lg\, s)}. \qquad \text{(II.7)}$$

На відміну від об'ємних, поверхневі фрактальні кластери характеризуються негладкою (шорсткою) міжфазною поверхнею. Їх розмірність змінюється в межах $3 < D_s < 4$, значення $D_s = 4$ відповідає формуванню гладкої поверхні кластера. Аналогічно, розсіяння поверхневими фрактальними кластерами також приводитиме до появи лінійної ділянки на кривій $\lg I(s) = f(lg\, s)$, нахил якої визначається фрактальною розмірністю поверхні: $n = 6 - D_s$, відповідно $D_s = 6 - n$.

II.8. Адаптація імпедансного моделювання до структур з ієрархічними і кратними потенціальними бар'єрами.

Ієрархічність отримуваних наногібридів передбачає розгляд розподілу електричного заряду перпендикулярно до нанопрошарків в метричному просторі з фракталізованою розмірністю Хаусдорфа D з нерівноважною функцією, що визначається рівнянням Рімана-Ліувілля в дробових похідних [285, 286]. У свою чергу це дає підстави до опису відповідного імпедансу з узагальнених позицій фрактальності в частотному просторі.

Для математичного моделювання даних процесів ми застосували рівняння субдифузії з дробовою похідною за часом Рімана-Ліувілля. В загальному, процеси субдифузії відбуваються у системах, де руху частинок значно перешкоджає внутрішня структура середовища, наприклад як в пористому середовищі, гелі, аморфних напівпровідниках та ін. [287-301]. Субдифузія характеризується часовою залежністю середнього квадрату зміщення частинки:

$$\langle \Delta x^2 \rangle = 2D_\alpha t^\alpha / \Gamma(1+\alpha),$$

де D_α – субдифузійний коефіцієнт, виміряний в одиницях m^2/c^α і α – параметр субдифузії зі значенням в діапазоні $0 < \alpha < 1$. Для $\alpha = 1$ ми маємо звичайну дифузію. У роботі [299] для опису субдифузійних процесів було запропоновано рівняння Кеттано [288]:

$$\tau \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial t^2} + \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^{1-\alpha}}{\partial t^{1-\alpha}} \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}, \qquad \text{(II.8)}$$

у якому параметри D_αі τ (час на який потік затримується відносно градієнту концентрації *c(x,t)*) розглядаються як незалежні один від одного. На основі рівняння (II.8), можна досліджувати частотну залежність імпедансу наноструктурної системи.

На основі розв'язків рівняння Кеттано (II.8) із застосуванням перетворення Лапласа імпеданс *Z(iω)* визначається співвідношенням

$$Z(i\omega) = R_w \frac{\hat{c}(0,i\omega)}{\hat{j}(0,i\omega)},$$

де R_w – опір варбурга, $\hat{j}(0,i\omega)$ – потік заряду, ω – частота. Далі будемо

припускати, що процес перенесення зарядів у системі описується узагальненим рівнянням Кеттано (II.8) з наступними початковими і граничними умовами (на межі L): $c(x,0) = \frac{\partial}{\partial t} c(x,t)_{|t=0} = 0, a_j j(L, t+\tau) + b_L c(L,t) = 0$ [302]

II.9. Концепція квантової ємності і метод квантового імпедансу для побудови мікроскопічних математичних моделей N-бар'єрних та ієрархічних структур.

Традиційне розв'язання «бар'єрних» задач методом зшиванням розв'язків в областях з різними потенціалами з врахуванням граничних умов вимагає громіздких перетворень. Натомість, концепція квантового імпедансу для квантово-механічної хвилі носить вагомий фізичний зміст, дозволяє скористатися апаратом теорії ліній передачі і спростити розв'язання [283, 284]. Незважаючи на явні переваги, такий підхід для розв'язання квантово-механічних задач лише набуває поширення.

Імпеданс (від лат. impedio – перешкоджаю) характеризує силу реакції середовища на хвильове збурення. На межі середовищ з різними імпедансами сили хвильового збурення і реакції середовища різні, що викликає появу відбитої хвилі. Показано, що область у якій енергія електронів більша, ніж потенціал, можна розглядати як лінію передач без втрат енергії шляхом визначення величини хвильової функції як напруги хвилі і ефективної маси, розділеної на хвильове число [303]. Встановлено, що шляхом впровадження уявного ідеального опору послідовно до імпедансу і паралельного до адмітансу на одиницю довжини лінії передач можна безпосередньо визначити частоти електронів і контуру.

Одновимірне, залежне від часу рівняння Шредінгера має вигляд:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x^2} \psi(x,t) + U\psi(x,t) \qquad \text{(II.9)}$$

Тут $\psi(x,t)$ – хвильова функція; $\hbar$ – стала Планка; m і U відповідно, ефективна маса і потенціал електрона, які сталі в даній області; E – енергія електрона; i – уявна одиниця. Варто звернути увагу на те, що рівняння (II.9)

містить уявні коефіцієнти, тому воно дещо відрізняється від звичайного для хвилі, що поширюється в лінії передач з розподіленими опорами і ємностями. Розглянемо рівняння (II.9) у випадку стаціонарної хвильової функції [304]:

$$\psi(x,t) = \phi(x)\exp\left(i\frac{E}{\hbar}t\right) \qquad \text{(II.10)}$$

Приведене рівняння показує, що електрон коливається з енергією *E*. Кутову частоту можа визначити $\omega = E/\hbar$. Після підстановки рівняння (II.10) в рівняння (II.9), стаціонарна хвильова функція $\psi(x)$ набуває вигляду:

$$E\phi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + U\phi(x) \qquad \text{(II.11)}$$

Рівняння (II.11) – це незалежне від часу рівняння Шредінгера. Використовуючи цілочисельні коефіцієнти A і B для випадку *E>U* узагальнений розв'язок для рівняння (II.11), можна представлена так:

$$\phi(x) = A\exp(-skx) + B\exp(ikx) \qquad \text{(II.12)}$$

$$k = \sqrt{(2m/\hbar^2)(E-U)} \qquad \text{(II.13)}$$

Перший і другий доданки в правій частині рівняння (II.12) хвилі, що поширюються в позитивному і негативною напрямках осі *x*, відповідно, прямі і зворотні хвилі, а хвильове число *k* – стала фази для хвилі, що поширюється в розподіленій лінії передач.

<u>Задача розсіювання електронів хвилі на східцевому потенціальному бар'єрі.</u>

Сходинковий потенціальний бар'єр зображений на рис. II.34. розділяє області 1 і 2. Вважається, що розсіювання електронної хвилі, яка падає на східцевий потенціальний бар'єр зліва є стаціонарним. Ефективна маса і потенціал у кожній області сталі, а енергія електронів більша від потенціалу. Амплітуда падаючої хвилі приймається за 1. Ввівши позначення коефіцієнтів відбивання і проходження, *R* і *T* – хвильова функція в кожній області східцевого потенціалу записується таким чином:

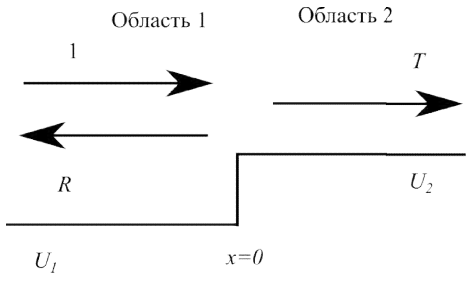


Рис. II.34. Сходинка потенціалу

$$\phi_1(x) = \exp(-ik_1x) + R\exp(ik_1x) \qquad (x \le 0) \qquad \text{(II.14a)}$$

$$\phi_2(x) = T\exp(-sk_2x) \qquad (0 \le x) \qquad \text{(II.14б)}$$

$$k_i = \sqrt{(2m_i/\hbar^2)(E-U)} \qquad i = 1{,}2 \qquad \text{(II.15)}$$

де E – енергія електрона; m_i, U_i, і k_i – відповідно ефективна маса електрона, потенціал і хвильове число в області i = 1 або 2.

Наприклад, граничні умови для гетероструктури *GaAs/AlGaAs* можна апроксимувати наступним чином:

- хвильова функція неперервна;

- перша похідна від хвильової функції, розділена на ефективну масу неперервна [305].

Використовуючи ці граничні умови і рівняння (II.14), коефіцієнт відбивання R і коефіцієнт пропускання T визначаються співвідношеннями:

$$R = \frac{m_2/k_2 - m_1/k_1}{m_2/k_2 + m_1/k_1} \qquad \text{(II.16а)}$$

$$T = \frac{2m_2/k_2}{m_2/k_2 + m_1/k_1} \qquad \text{(II.16б)}$$

Записані у попередніх рівняннях коефіцієнти відбивання і пропускання, можна задати схемою резисторів зображеною на рис.II.35 [303].

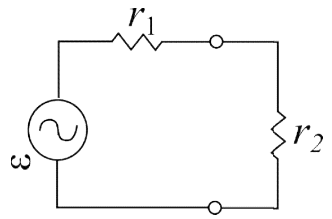


Рис. II.35. Схема з двома опорами.

Опори r_1 і r_2, зображені на схемі рис.II.32 можна виразити через квантові константи в областях 1 і 2, такими співвідношеннями

$$r_1 = m_1/k_1 \qquad r_2 = m_2/k_2, \qquad \text{(II.17)}$$

відповідно коефіцієнти відбивання і пропускання R і T в рівнянні (II.16) також можна визначити через параметри еквівалентної схеми, зображеної на рис.II.35.

<u>Еквівалентна схема для постійної потенціальної ями</u>

Потенціальну яму у заданій області, з певною ефективною масою m_i і потенціалом U_i також можна задати, як розподілену лінію передач; хвильове число описується формулою (II.15), а її характеристичний імпеданс є опором, який визначається формулою (II.17). Надалі, якщо характеристичний імпеданс є опором, то його просто називатимемо характеристичним опором.

Стала фази і характеристичний імпеданс розподіленого постійного кола

задаються еквівалентним контуром у вигляді послідовного імпедансу Z_i та паралельного адмітансу Y_i на одиницю довжини. Іншими словами, вони задовольняють таким співвідношенням:

$$\sqrt{Z_i Y_i} = ik_i \qquad \text{(II.18а)}$$

$$\sqrt{Z_i / Y_i} = m_i / k_i \qquad \text{(II.18б)}$$

Звідки, Z_i і Y_i приймають вигляд:

$$Z_i = im_i \qquad \text{(II.19а)}$$

$$Y_i = i\frac{2}{\hbar^2}(E - U_i) = i2\frac{\omega}{\hbar} - i2\frac{U_i}{\hbar^2} \qquad \text{(II.19б)}$$

Оскільки, послідовний імпеданс im_i і паралельний адмітанс $-i2\frac{U_i}{\hbar^2}$ не залежать від енергії електронів (або частоти) і є чистими реактивністю і субреактивністю, то їх можна представити уявними опорами [306]. Інакше кажучи, еквівалентну схему квантової ями можна вважати колом з розподіленими уявними опорами і ємністю, як зображено на рис. II.36. Таким чином, комплексні коефіцієнти в одновимірному рівнянні Шредінгера (II.9) визначають необхідність розширення розподіленої схеми для складної системи.

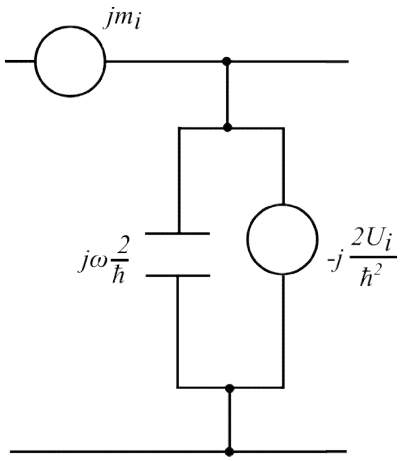


Рис.II.36. Еквівалентна схема на одиницю довжини квантової ями.

<u>Задача розсіювання хвилі електрона на потенціальному бар'єрі</u>

Розглянемо задачу розсіювання хвилі електрона на потенціальному бар'єрі, зображеному на рис. II.37 для випадку коли енергія електронів E більша, ніж потенціали U_1 і U_3 в областях 1 і 3, але менша, ніж потенціал U_2, в області 2. Загальні розв'язки рівняння (II.11) в кожній області матимуть вигляд:

$$\phi_1(x) = A_1\exp(-ik_1x) + B_1\exp(ik_1x) \qquad (x \le L_1)$$

$$\phi_2(x) = A_2\exp(-b_2x) + B_2\exp(b_2x) \qquad (L_1 \le x \le L_2)$$

$$\phi_3(x) = A_3\exp(-ik_3x) + B_3\exp(ik_3x) \qquad (L_2 \le x)$$

Тут A_2 і B_2 амплітуди хвиль електрона в області 2, що поширюються в

напрямках вправо і вліво, відповідно. Стала поширення в області 2 є дійсне число, яке позначається b_2, щоб відрізнити її від хвильового числа. Інакше кажучи:

$$b_2 = \sqrt{2m_2/\hbar^2(U_2 - E)}$$

Область, яка має малу сталу поширення та блокує хвилю електрона (область 2) називають потенціальним бар'єром (або просто бар'єром). Ширина потенціалу $l=L_1-L_2$, вважається настільки малою, що відбувається тунелювання. Застосовуючи згадані граничні умови при $x = L_1$ і L_2, можна визначити амплітуду хвилі електрона ліворуч і праворуч від бар'єру.

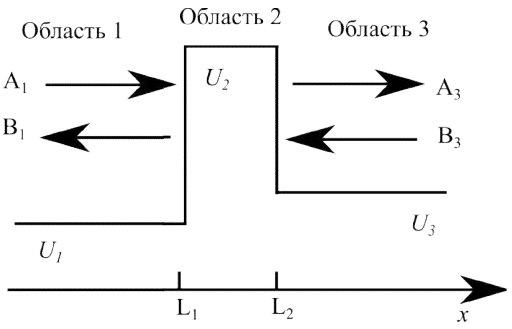


Рис. II.37. Потенціальний бар'єр.

Області 1 і 3 відповідають схемі лінії передач без втрат, амплітуду можна визначити з коливання напруги. Позначаючи характеристичний опір в областях 1 і 3, як r_1 і r_3 можна записати:

$$\frac{|A_1|^2}{r_1} - \frac{|B_1|^2}{r_1} = \frac{|A_3|^2}{r_3} - \frac{|B_3|^2}{r_3}.$$

Така форма запису показує, що немає споживання ефективної потужності всередині потенціального бар'єру. Відповідно, свідчить про те що потенціальний бар'єр можна реалізувати без втрат у колі.

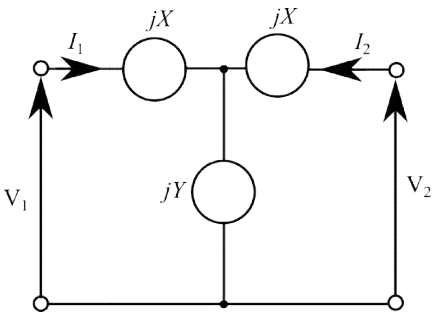


Рис. II.38. Еквівалентна схема потенційного бар'єру.

Еквівалентна схема для потенціального бар'єру представлена на рис. II.38.

Рис. II.39 показує багатобар'єрну структуру та її еквівалентну схему, побудовану на основі методу квантового імпедансу. Області з лівої та правої сторін, є напівнескінченними областями однакового середовища і їх характеристичний опір

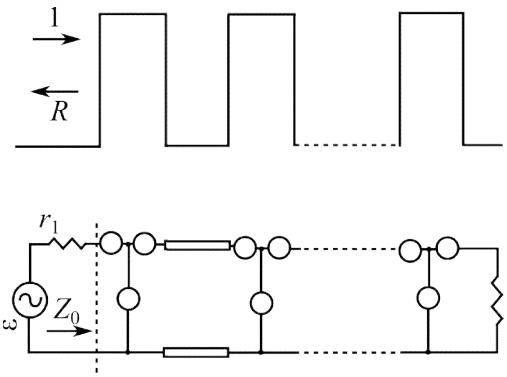


Рис. II.39. Багатобар'єрна структура і її еквівалентна схема.

представляється, відповідно, як внутрішній опір джерел і скінченний опір.

Позначаючи внутрішній опір джерела, r_1 і імпеданс з боку входу Z_0, коефіцієнт відбивання R і ймовірність проходження P_t можна визначити співвідношеннями:

$$R = \frac{Z_0 - r_1}{Z_0 + r_1}$$

$$P_t = 1 - |R|^2$$

З цих рівнянь видно, що умова резонансу узгоджується між r_1 і Z_0.

Використання матриці границь середовищ у еквівалентному контурі, може відображати більш загальні граничні умови на гетеро межах і дозволити знайти енергетичні рівні і мінізони квантових ям та періодичних потенціалів структур $GaAs/Al_xGa_{1-x}As$ і $InAs/GaSb$ [307].

Напругу $u(x,t)$ і струм $i(x,t)$ з часово-залежного одновимірного рівняння Шредінгера можна визначити у такий спосіб:

$$u(x,t) = \varphi(x,t)$$

$$i(x,t) = i\frac{\hbar}{m_{eff}(x)}\frac{\partial}{\partial x}u(x,t) \qquad \text{(II.20)}$$

Відповідно до означень заданих формулами (II.20) напруга та струм мають задовольняти наступним диференціальним рівнянням в частинних похідних:

$$\frac{\partial}{\partial x}u(x,t) = -i\frac{m_{eff}(x)}{\hbar}i(x,t),$$

$$\frac{\partial}{\partial x}i(x,t) = 2\left(i\frac{U(x)}{\hbar} - \frac{\partial}{\partial x}\right)u(x,t) \qquad \text{(II.21)}$$

Так як $u(x,t)$ і $i(x,t)$ по суті комплексні величини, схема, що відповідає рівнянню (II.21) є складним розподіленим колом з еквівалентною схемою на одиницю довжини показаною на рис. II.40.

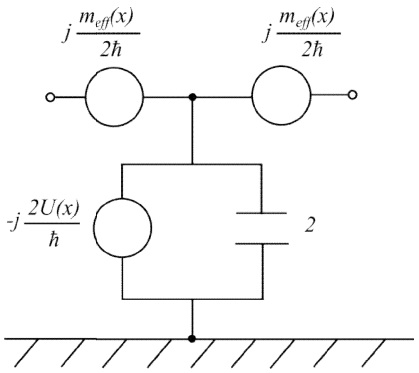


Рис. II.40. Еквівалентне коло на одиницю довжини.

Кружечки на рисунку є ідеальними елементами схеми і їх значення задаються за допомогою чисто уявного числа iX, що задовольняє співвідношенню $u(x,t)=iXi(x,t)$. Вони називаються уявним опором.

Ці елементи не мають втрат при визначенні миттєвої потужності $P(x,t)$=Re$(u(x,t)i(x,t)^*)$. Тут *Re* вказує на дійсну частину, а «*» означає комплексно спряжену величину. Параметри уявного опору послідовних і паралельних елементів еквівалентної схеми подані в виразами імпедансу і адмітансу.

Густина $S(x,t)$ потоку ймовірності пов'язана з миттєвою потужністю $P(x,t)$ співвідношенням:

$$S(x,t) = \mathrm{Re}\left[\{\psi(x,t)\}\left\{-i\frac{\hbar}{m_{eff}(x)}\frac{\partial\psi(x,t)^*}{\partial x}\right\}\right] = \mathrm{Re}\{u(x,t)i(x,t)^*\} = P(x,t) \quad \text{(II.22)}$$

У стаціонарному стані з енергією E (частота $\omega = E/\hbar$), напруга і струм пов'язані формулами

$$u(x,t) = U(x,\omega)\exp(i\omega t)$$
$$i(x,t) = I(x,\omega)\exp(i\omega t)$$

де $\psi(x,t)$, $U(x,\omega)$ та $I(x,\omega)$ – хвильові функції, напруги та струму в стаціонарному стані. Взаємозв'язок напруги і струму для стаціонарного стану задається

$$\frac{dU(x,\omega)}{dx} = -i\frac{m_{eff}(x)}{\hbar}I(x,\omega),$$
$$\frac{dI(x,\omega)}{dx} = -i\frac{2\big(\hbar\omega - U(x)\big)}{\hbar}U(x,\omega)$$

Надалі, змінна ω опускається, якщо немає збурення.

Якщо потенціал $U(x)$ є постійний (=U_0,) і ефективна маса $m_{eff}(x)$ постійна (=m_{eff0}) при $x \in (x_1, x_2)$, співвідношення між двома точками x=x_1 і x=x_2 можна виразити матрицею

$$\begin{bmatrix} U(x_1) \\ I(x_1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(\gamma l) & zsinh(\gamma l) \\ \frac{1}{2}sinh(\gamma l) & cosh(\gamma l) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} U(x_2) \\ I(x_2) \end{bmatrix},$$

$$l = x_2 = x_1$$

де
$$\gamma = \begin{cases} \frac{\sqrt{-2m_{eff0}}(\hbar\omega - U_0)}{\hbar} : m_{eff0}(\hbar\omega - U_0) < 0 \\ i\frac{\sqrt{2m_{eff0}}(\hbar\omega - U_0)}{\hbar} : (\hbar\omega - U_0) > 0, \quad m_{eff0} > 0 \\ -i\frac{\sqrt{2m_{eff0}}(\hbar\omega - U_0)}{\hbar} : (\hbar\omega - U_0) < 0, \quad m_{eff0} < 0 \end{cases} \quad \text{(II.23)}$$

$$z = i\frac{m_{eff0}}{\gamma} \qquad \text{(II.24)}$$

Наведене вище формулювання має представлення для валентної зони (дірки), якщо ефективна маса змінюється на $m_{eff0}=-m_h$ ($m_h>0$) [306].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ II

Розширення кристалічної гратки монокристалів *InSe* та *GaSe* суттєво впливає не тільки на рівень флуктуації міжшарової відстані, але і параметри енергетичного спектру дефектів та поляризаційні властивості, спричиняючи, водночас, до змін відгуку на постійне магнітне поле і освітлення. Характерною рисою таких змін є немонотонність по відношенню до ступеня розтягу міжшарових відстаней. Останнє в поєднанні з неординарністю самих модифікацій, однозначно вказує на необхідність їх врахування для правильної побудови механізмів впливу "гостьового" контенту на властивості отримуваних наногібридизованих структур з супрамолекулярними взаємодіями. Впровадження тіосечовини у двократно розширену матрицю *InSe* у магнітному поліприводить до зростання *ReZ(ω)* та візуалізації додатного магнітоопору, в той час як для чотирикратно розширеної матриці навпаки – до зменшення *ReZ(ω)* та від'ємного магнітоопору. Формування наноструктур у магнітному полі забезпечує смугастий характер спектру ТСР, а зміна ступеня розширення ініціює інверсію асиметрії густини станів під та над рівнем Фермі. В інтервалі частот $10^3 \div 10^6$ Гц спостерігаємо суттєве зменшення *-ImZ* і зникнення яскраво вираженого максимуму після впровадження тіокарбаміду тільки для чотирикратного розширення.

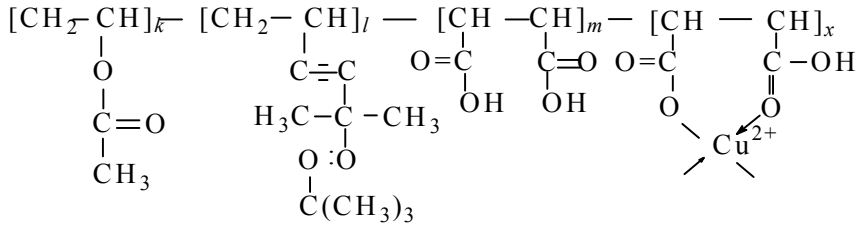
Описана технологія розширення структури графіту, яка дозволяє його ефективне використання як катодних матеріалів літієвих джерел струму. Показано, що процеси структурної перебудови, що спостерігаються під час мікрохвильової обробки окисленого графіту не є тотожними до послідовного нагрівання при сталих температурах. В структурах, отриманих при 10-секундній тривалості опромінення найбільш ймовірний радіус пустот

відповідає $R_{ім.} \approx 16$ нм. Для 60-секундного режиму властивим є двохмодальний характер з двома найбільш ймовірними радіусами пустот $R^1_{ім.} \approx 4{,}7$ нм та $R^1_{ім.} \approx 17{,}2$ нм.

РОЗДІЛ III
БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНІЧНО/НЕОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНО/НЕОРГАНІЧНИХ КЛАТРАТІВ З 2-D І 1-D НАНООБМЕЖЕНОЮ ГЕОМЕТРІЄЮ ГОСТЬОВИХ ПОЗИЦІЙ

III.1. Олігомери і π-спряжені полімери між шарами фоточутливих напівпровідників. Вплив ступеня розширення кристалічної гратки матриці-«господаря» на властивості клатратів.

Оліго-диметиламіно-метакрилат (*ОДМ*) є яскравим представником класу органічних фаз – олігомерів. Його структурна формула показана на рис. III.1. Дослідження його як гостьового компоненту викликає не тільки науковий, але і практичний інтерес. Оскільки *ОДМ* безпосередньо ні в *GaSe,* ні у *InSe* не впроваджується, то для формування інтеркалатних *GaSe<ОДМ>* і *InSe<ОДМ>* була застосована описана вище (розділ II) тристадійна схема інтеркаляційної «кристалоінженерії».



k=22 %
l=34 %
m=42 %
x=2 %

Mn - 2000 g/mol
[Cu]=1.1%

Рис. III.1. Структурна формула олігопероксидного метало комплексу.

Рентгеноструктурні дослідження селеніду галію до та після інтеркалювання оліго-диметиламіно-метакрилату наведені на рис. III.2. Найперше слід відзначити, що після інтеркаляції інтенсивність рефлексів падає (наприклад, в околі $2\theta = 25{,}9$ в ~ 4 рази) крім кутового околу $2\theta = 55$, де вона зросла вдвічі. Друге, на що потрібно звернути увагу, це збільшення після інтеркаляції *ОДМ* числа інтенсивних дифракційних рефлексів в інтервалі кутів

$2\theta = 5 \div 120$ град. При цьому малокутові рефлекси ($2\theta = 11{,}1$ та $2\theta = 22$) зсунуті в малокутову область по відношенню до рефлексів вихідної матриці ($2\theta = 13{,}3$ та $2\theta = 25{,}9$, відповідно), а великокутові ($2\theta = 70{,}8$ та $2\theta = 85$) – у висококутову. Все це свідчить про кардинальну зміну структури внаслідок інтеркаляції селеніду галію оліго-диметиламіно-метакрилатом.

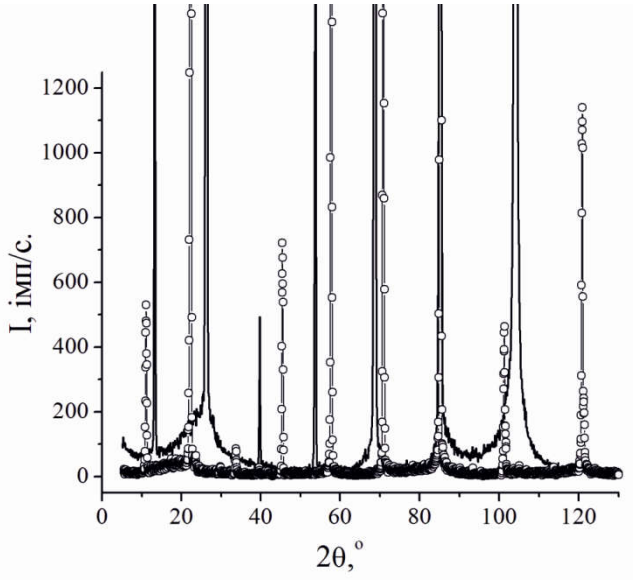


Рис. III.2. Рентгенодифрактограми GaSe до (суцільна лінія) та після(лінія з кружечками) впровадження оліго-диметиламіно-метакрилату.

Як виявилося, процеси струмопроходження перпендикулярно до нанопрошарків отриманих гетерофазних наногібридизованих структур суттєвим чином залежать від ступеня розширення вихідної кристалічної гратки вздовж осі *C*. Так, на рис. II.3*а* і III.3*б* наведені частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу $Re\, Z(\omega)$, виміряні в напрямку перпендикулярному до площин нанопрошарків (в напрямку осі С) *GaSe<ОДМ>* з різним ступенем розширення. Для вихідних 2- і 4-кратно розширених матриць

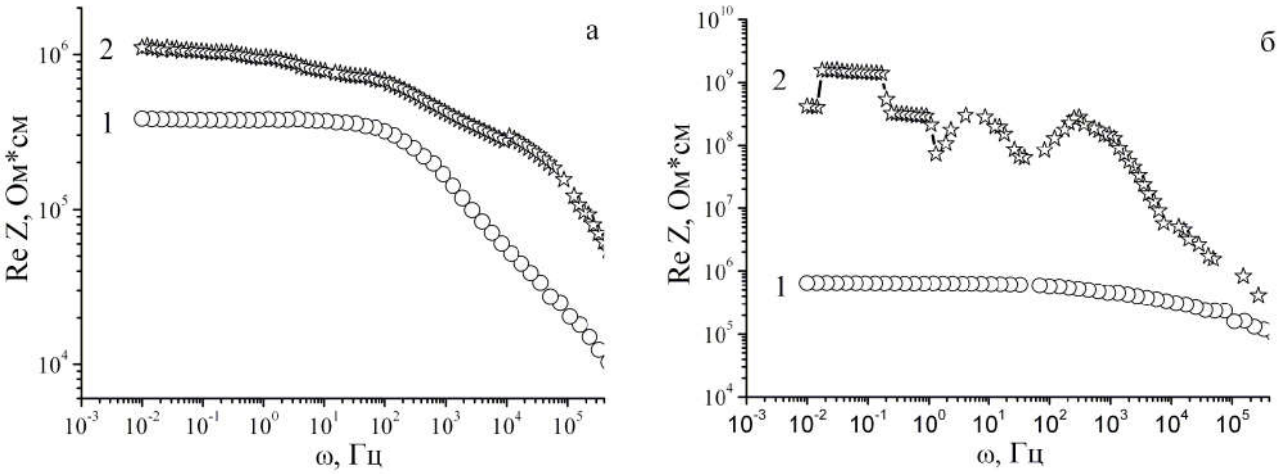


Рис. III.3. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, виміряні в напрямку осі С 2-кратно (а) та 4-кратно (б) розширеної матриці GaSe (1) та наноструктури GaSe<ОДМ> (2).

Re Z(ω) веде себе звичайним чином – його падінням з ростом частоти за рахунок внеску перескокової провідності по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процесів збудження-захоплення їх у хвости зон чи в зони делокалізованих станів [308, 30918]. Однак, найперше слід звернути увагу на наступний неординарний факт – сильну деформацію низькочастотної вітки *Re Z(ω)* з одночасним її колосальним ростом.

Неординарний характер мають і діаграми Найквіста – вони радикально міняються порівняно з вихідною розширеною матрицею. Передусім видно, що після впровадження *ОДМ* у 2-кратно розширену матрицю діаграма Найквіста трансформується від однодугового характеру (який відображає ємнісний відгук локалізованих станів і власне частотозалежний імпеданс) до яскраво вираженого тридугового (крива 2 на рис. III.4а). Такий характер свідчить про формування після впровадження *ОДМ* енергетичного рельєфу, в якому суттєвим є внесок трьох видів енергетичних бар'єрів. Перший з них (найвисокочастотніший) пов'язаний з вихідною матрицею, другий – з прошарками органічного контенту, а найнизькочастотніша дуга відображає струмопроходження через міжфазні межі неорганічного напівпровідника і олігомеру.

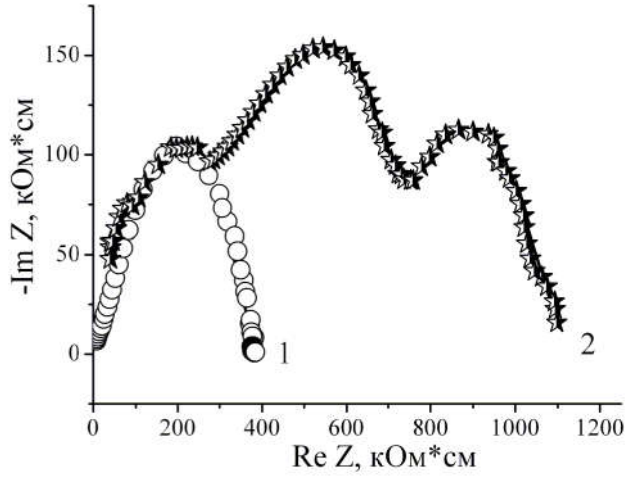


Рис. III.4а. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку вздовж осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe (1) та наноструктури GaSe<ОДМ> (2).

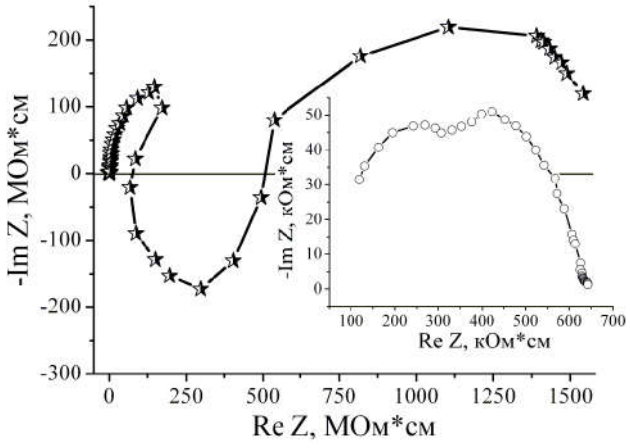


Рис. III.4б. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (вставка до рисунку) та наноструктури GaSe<ОДМ>.

При входженні олігомеру в 4-кратно розширену матрицю *GaSe* спостерігається відповідність між деформацією низькочастотної вітки *Re Z(ω)* і переходом відповідної вітки діаграми Найквіста у IV-й «індуктивний» квадрант комплексної площини (рис. III.4*б*). При цьому ми спостерігаємо унікальний випадок – індуктивний відгук в середньочастотному інтервалі.

Вольтамперним характеристикам *GaSe<ОДМ>* виміряним в напрямку осі *C* притаманний гістерезис для обох ступенів розширення, проте з різним їхнім виглядом (рис. III.5*а*, III.5*б*).

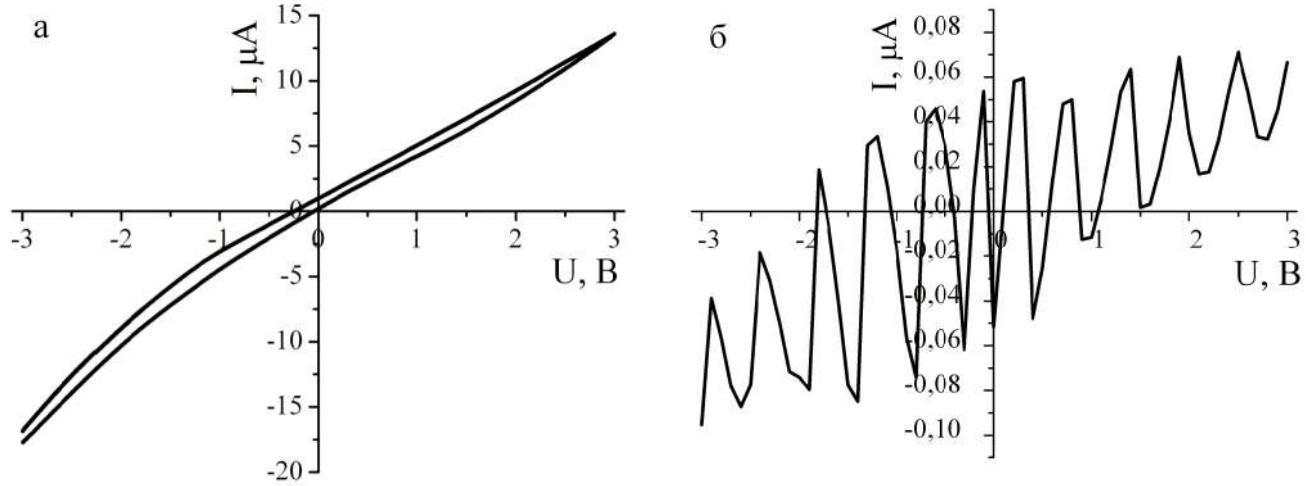


Рис. III.5. Вольтамперні характеристики виміряні в напрямку осі C інтеркалату GaSe<ОДМ> із 2-кратним (а) та 4-кратним (б) розширенням вихідної матриці.

Поляризаційні характеристики є неординарними і також залежать від ступеня розщеплення. Насамперед зазначимо, що для наноструктури, отриманої на основі 2-кратно розширеної матриці, тангенс кута електричних втрат є вищим від одиниці в досліджуваному частотному діапазоні і не становить інтересу з точки зору конденсаторобудування. Діелектрична проникність після впровадження *ОДМ* зменшується в 4 рази, зберігаючи частотний генезис 2-кратно розширеного селеніду галія. Ситуація є суттєво відмінною для інтеркалату, отриманого з 4-кратно розширеної матриці. Як видно, з рис. III.6а, III.6б в цьому разі маємо зменшення тангенса кута втрат і діелектричної проникності на три порядки після введення олігомеру та появу високочастотної осциляції діелектричної проникності.

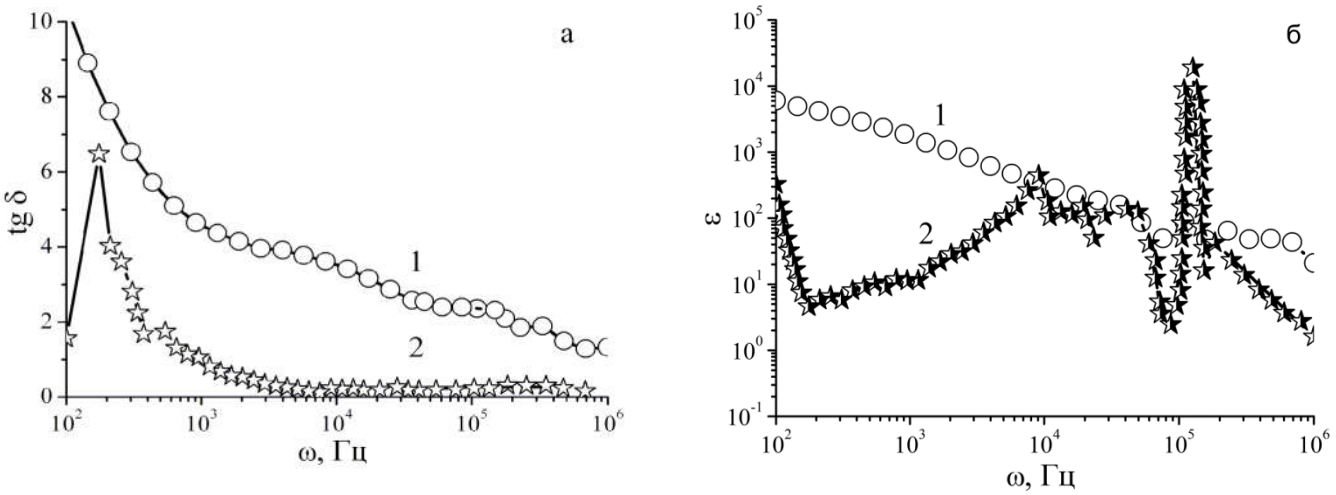


Рис. III.6. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат, (а) та діелектричної проникності (б) виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1) та інтеркалату GaSe<ОДМ> – (2).

На рис. III.7 наведена частотна поведінка дійсної складової питомого імпедансу, вздовж осі С інтеркалату *InSe<ОДМ>* з різною ступінню розширення вихідної матриці. Видно, що збільшення ступеня розширення вихідної матриці *InSe* призводить до зменшення *Re Z(ω)*. Найімовірніше, це зумовлено збільшенням відносного вмісту прошарків олігомеру, які виступають як добре провідні «мостики» між окремими шарами розширеної матриці [20]. Для більш детального з'ясування природи частотної поведінки *Re Z*(*ω*) проаналізуємо діаграми Найквіста, наведені на рис. III.8.

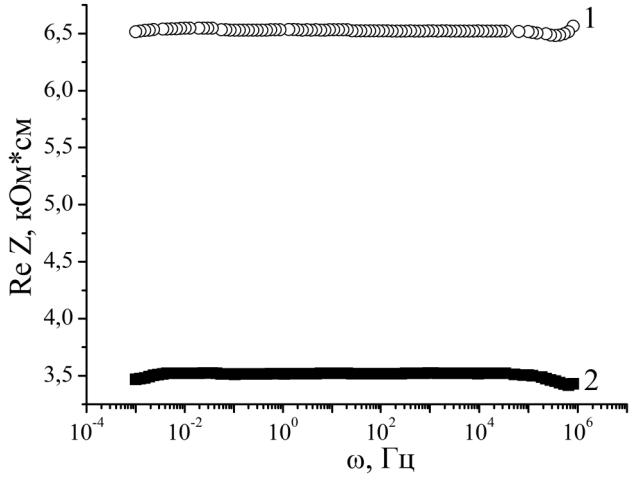


Рис.III.7. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу, виміряні в напрямку осі С інтеркалату InSe<ОДМ>, із 2-кратним – (1) та 4-кратним – (2) розширенням вихідної матриці.

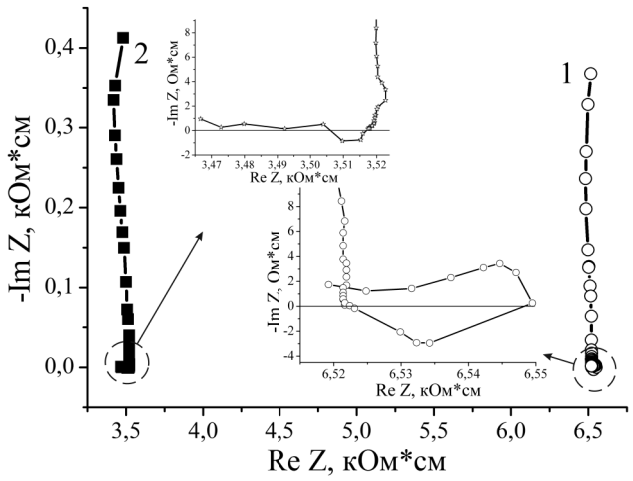


Рис. III.8. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку вздовж осі С наноструктури InSe<ОДМ>, із 2-кратним – (1) та 4- кратним – (2) розширенням.

Як видно, годографи імпедансу являють собою лінії, практично паралельні до осі уявної частини імпедансу, за винятком хіба, що низькочастотного δ-околу. Така поведінка поза зазначеним околом з високою точністю моделюється послідовно з'єднаними резистором і конденсатором, тоді як в самому δ-околі ситуація є складнішою. Так, для більш розширеної матриці *InSe* найнизькочастотніша вітка годографу імпедансу вказує на прояв квантової ємності C_Q, зумовленої, як дискретизацією енергетичного спектру нанопрошарків *InSe* [310], так і скінченністю часів тунелювання [311]. Натомість, для менш розширеної матриці бачимо перехід низькочастотної вітки годографу у IV-й «індуктивний» квадрант площини комплексного імпедансу. Найцікавішим є те, що спостережуване явище «від'ємної» ємності в цьому разі не пов'язане з деформацією *Re Z(ω)*, як це було для *GaSe<ОДМ>*.

Добре відомо [312], що об'єднуючись у ансамблі олігомери утворюють більш складний органічний гостьовий контент – полімери. Серед останніх сьогодні широкого практичного застосування у електроніці набув поліанілін (*ПАН*). Його структурна формула показана на рис. III.9. Особливістю даного полімера є здатністю міняти свої властивості при допуванні йодом [312]. А тому мультипошарова конфігурація наноструктур *GaSe<ПАН>* та *GaSe<ПАН+J_2>* може забезпечити не тільки можливість виявлення нових ефектів, але і відкрити нові грані їх практичного застосування.

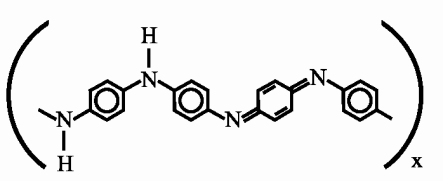


Рис. III.9. Структурна формула поліаніліну (ПАН).

На рис. III.10 наведені рентгенодифрактограми селеніду галію до та після інтеркалювання поліаніліном. Найперше слід відзначити, що після інтеркаляції інтенсивність рефлексів суттєво падає лише в околі $2\theta = 68{,}5$; 84, 9 та 104,4 (більш як в 10 разів). В кутовому околі $2\theta = 25{,}9$ та 54,1 вона після інтеркалювання зростає (в останньому випадку майже вдвічі). Друге, на що потрібно звернути увагу, так це збільшення після інтеркаляції поліаніліном числа інтенсивних дифракційних рефлексів в 2θ-кутовому інтервалі 5 ÷ 120 град. При цьому малокутові рефлекси ($2\theta = 10{,}95$ та $2\theta = 22{,}0$)

зсунуті в малокутову область по відношенню до рефлексів вихідної матриці ($2\theta = 13{,}3$ та $2\theta = 25{,}9$, відповідно), а великокутові ($2\theta = 57{,}7$ та $2\theta = 70{,}9$) – у великокутову. Цікавим є те, що при подальшому збільшенні 2θ рентгенодифракційний максимум при 85,5 град. практично не міняє свого положення, а при $2\theta = 101{,}6$ знову зсунутий у малокутову область ~ на $2\theta = 4{,}1$ град.

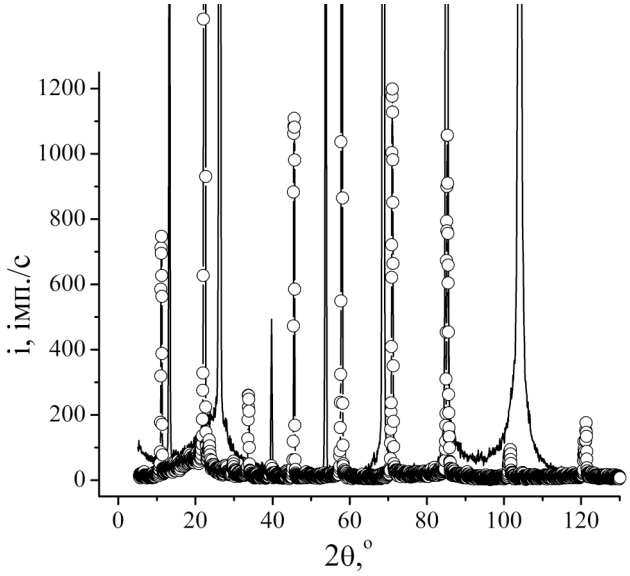


Рис. III.10. Рентгенодифрактограми GaSe до (суцільна лінія) та після(лінія з кружечками) впровадження поліаніліну.

Таким чином ми спостерігаємо не тільки збільшення параметра ідентичності вздовж кристалографічної осі *C*, але і появу додаткових дифракційних максимумів, які свідчать про кардинальну зміну структури внаслідок інтеркаляції *GaSe* поліаніліном. Зіставлення додаткового спектру з еталонами рентгенограм фонду JCPDS (випуски $1 \div 22$) не дозволило віднести додаткові лінії ні до однієї із систем фаз *Ga-Se-N-C-O-H*, що містяться у фонді. Водночас дані якісного аналізу, проведеного за допомогою масспектрального аналізатора IEU-100 фірми «Бальцерс», виявили присутність в досліджуваних інтеркальованих зразках *C*, *N*, *O* (на жаль, дана методика не була придатною для ідентифікації водню). Беручи до уваги розширення зразків *GaSe* після впровадження поліаніліну у 3,2 рази, положення спектру додаткових дифракційних максимумів, а також добре відомий факт, що формування інтеркалатів з молекулярними «гостями» відбувається за механізмом *n*-стадійного ешелонування [260] було розраховано, що отриману наногібридизовану структуру слід віднести до «ешелонованої» конфігурації 3-ї стадії.

На рис. III.11. наведені частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, виміряні в напрямку перпендикулярному до

площин шарів. Видно, що формування прошарків поліаніліну в 3-кратно розширеній матриці *GaSe* призводить до 10-кратного падіння *Re Z(ω)*. Найімовірніша причина – «зшивання» поліаніліновими «містками» хвильових функцій носіїв заряду сусідніх напівпровідникових шарів, перекриття яких було порушене при розширенні вихідної кристалічної решітки селеніду галію. Тут можна виділити два неординарні аспекти:

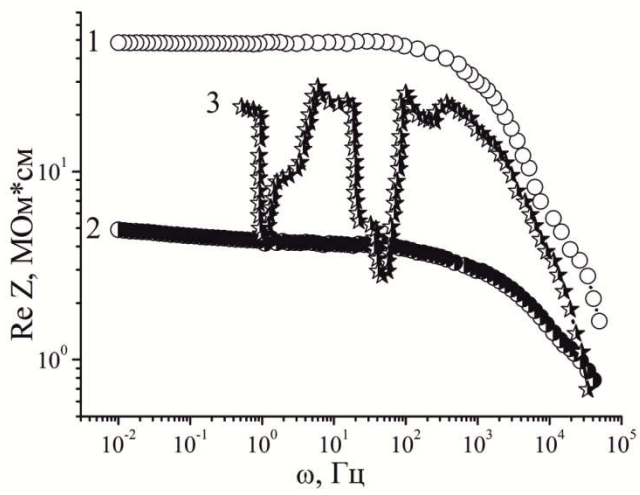


Рис. III.11. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі C 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<ПАН> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

- ріст реальної складової комплексного питомого імпедансу виміряної вздовж кристалографічної осі *C* інтеркалату *GaSe<ПАН>* при освітленні, що є неочікуваним, так як її напівпровідниковий контент є фоточутливим у видимій області спектру;
- деформуюча спектр *Re Z(ω)* дія СП.

У першому випадку ми, напевно, маємо справу з ефектом від'ємної фотопровідності [313].

Другий неординарний аспект може бути пояснений появою фотоіндуктивного відгуку після впровадження поліаніліну, як це було виявлено нами в [314]. У свою чергу, наявність елемента індуктивності при певних співвідношеннях параметрів електричної схеми може візуалізувати переважаючий індуктивний відгук системи, або прояв так званого явища «від'ємної» ємності [315-317]. Підтвердження цього отримуємо при відображенні повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин – *Re Z, -Im Z* (рис. III.12). Видно, що при освітленні наноструктури *GaSe<ПАН>* низькочастотна вітка діаграми Найквіста – побудованої у означеній площині залежності уявної частини повного імпедансу від його реальної частини, переходить у IV-й «індуктивний»

квадрант комплексної площини (крива 3 на рис. III.12). В цьому разі еквівалентна електрична схема, що моделює відповідний годограф імпедансу для нашого випадку у відповідності до підходу Войта [318] міститиме послідовне з'єднання трьох паралельних ланок: $CPE_1||R_1$, $CPE_3||R_3$ та $L_2CPE_2||R_2$, які відображають процеси перенесення заряду відповідно через прошарки напівпровідникової матриці *GaSe*, поліаніліну та міжфазну межу матриця || поліаніліновий прошарок (рис. III.13). В ній елемент постійної

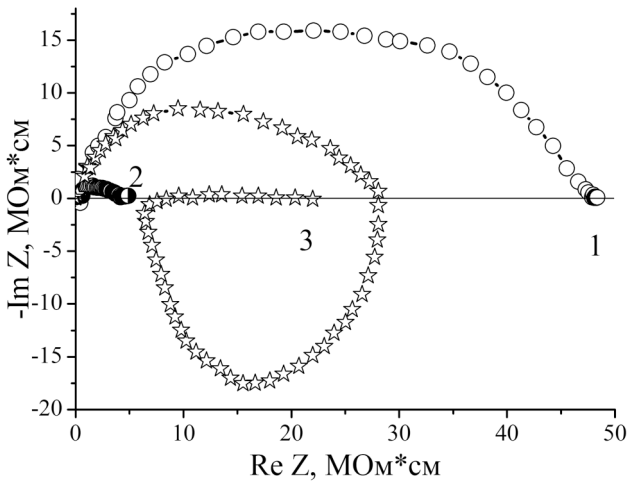


Рис.III.12. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<ПАН> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

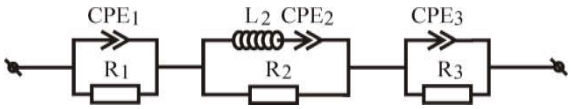


Рис. III.13. Заступна електрична схема для наноструктури GaSe<ПАН> у відповідності до кривої 3 на рис. III.12.

сталої фази CPE, імпеданс якого у комплексній площині виражається як:

$$Z_{CPE}=K^{-1}(j\omega)^{-\gamma} \qquad \text{(III.1)}$$

(де K – коефіцієнт пропорційності; γ – степеневий показник, що позначає фазове відхилення), відображає розподіленість ємності для кожного релаксаційного процесу.

Без освітлення годографи імпедансу для вихідної розширеної матриці і наноструктури *GaSe<ПАН>* (криві 1 і 2 на рис. III.12.) відображають аналогічну частотну дисперсію.

На рис. III.14. наведені частотні залежності діелектричної проникності вздовж кристалографічної осі *C*, для частотного діапазону, в якому тангенс кута електричних втрат є меншим від 1. Цікаво бачити не тільки збільшення значень $\varepsilon(\omega)$, але і її аномальну частотну дисперсію (ріст $\varepsilon(\omega)$ при $\omega > 1000$ Гц, що у відповідності з [319] може бути зумовлено появою додаткової поляризації при перескоковому перенесенні заряду). Тоді можна висунути припущення, що спостережувані на рис. III.14 високочастотні осциляції $\varepsilon(\omega)$ відображають

мінізонний характер смуг локалізованих станів, сформований моделюючим потенціалом нанопрошарків органічного полімеру. У всякому разі незаперечним є позитивний практичний аспект для технології радіочастотних конденсаторів – поєднання високого значення діелектричної проникності з низьким значенням тангенса кута електричних втрат у радіочастотному діапазоні.

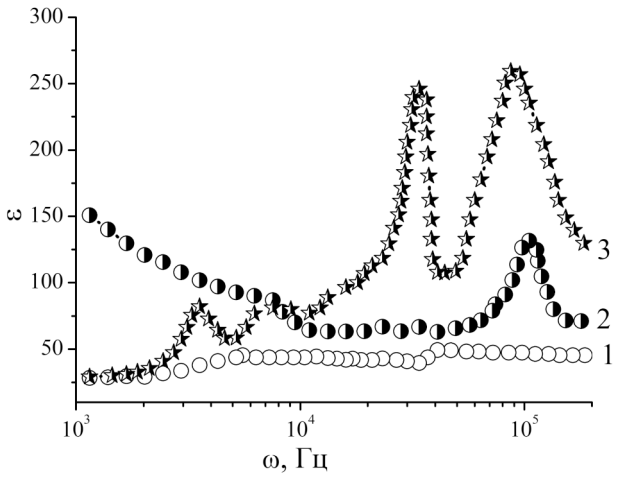


Рис. III.14. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі C 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інкапсулату GaSe<ПАН> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

III.2. Структура і властивості біо/неорганічних напівпровідникових клатратів з періодично модульованою локалізацію гостьових амінокислот. Явище інверсії осі анізотропії електропровідності.

Для формування біоорганічно/напівпровідникових наногібридів в якості біологічно активного гостьового компонента застосовувалася *L*-аспарагінова кислота ($COOHCH_2CHNH_2COOH$) (*ЛАК*) (рис. III.15). Вона являється однією з двадцяти стандартних амінокислот, які зустрічаються в складі білків усіх живих організмів. В ізоелектричній точці (величина *pH*, при якій сумарний заряд молекули амінокислоти є рівний нулю) амінокислоти є цвіттер-іонами, тобто володіють властивостями як аніона, так і катіона. Цвіттер-іони – це є нейтральні молекули, які містять частини, що несуть як додатній, так і від'ємний заряди, локалізовані на різних атомах. В результаті цього така молекула має колосальний дипольний момент. А тому мультипошарова «неорганічний господар || амінокислота» конфігурація наноструктур може забезпечити не тільки можливість формування нового виду біо/неорганічних нанокомпозитів, але і виявлення нових ефектів та відкриття нових граней їх практичного застосування.

На рис. III.16 наведені частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, виміряного в напрямку перпендикулярному до площин нанопрошарків (*Re Z(ω)*) інтеркалату *GaSe<ЛАК>*. Насамперед видно, що впровадження у розширені ван-дер-ваальсові області монокристалу *GaSe L*-аспарагінової кислоти викликає незначний ріст *Re Z(ω)*, який в низькочастотній області становить ~ 25% у порівнянні з вихідною розширеною матрицею. Освітлення інтегральним світлом уздовж кристалографічної осі *C* наноструктури *GaSe<ЛАК>* призводить до ~ 3-кратного її зменшення в частотному діапазоні $10^{-3} \div 10^{3}$ Гц.

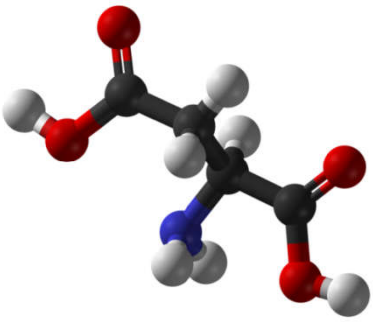


Рис. III.15. Кульково-стрижнева модель L-аспарагінової кислоти.

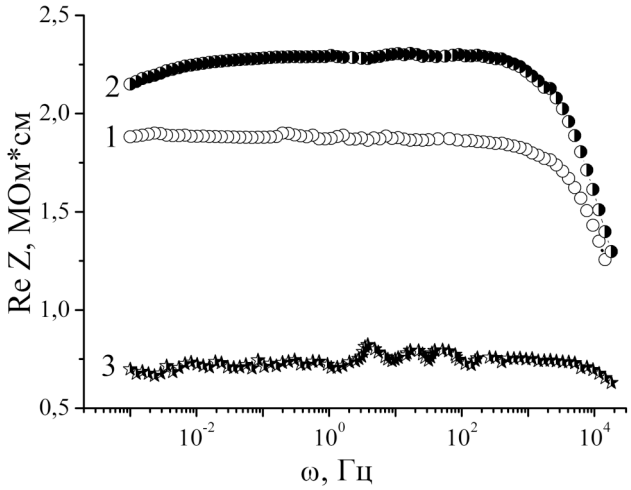


Рис. III.16. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу виміряні в напрямку осі C 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<ЛАК> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

Те, що при освітленні помітно зменшується питомий опір уздовж кристалографічної осі *C* інтеркалату *GaSe<ЛАК>* є очікуваним, оскільки її напівпровідниковий контент є фоточутливим у видимій області спектру. Але беручи до уваги, що для розширеної матриці без *ЛАК* зменшення *Re Z(ω)* при освітленні є 2,5-кратним, бачимо, що впровадження *L*-аспарагінової кислоти призводить до росту фоточутливості. Неординарним є інший аспект – деформуюча спектр уявної частини комплексного імпедансу дія поля світлової хвилі (рис. III.17). Спостережувана осциляція *-Im Z(ω)* (вставка на рис. III.17) відтворюється і на середньочастотній вітці діаграми Найквіста – побудованої у означеній площині

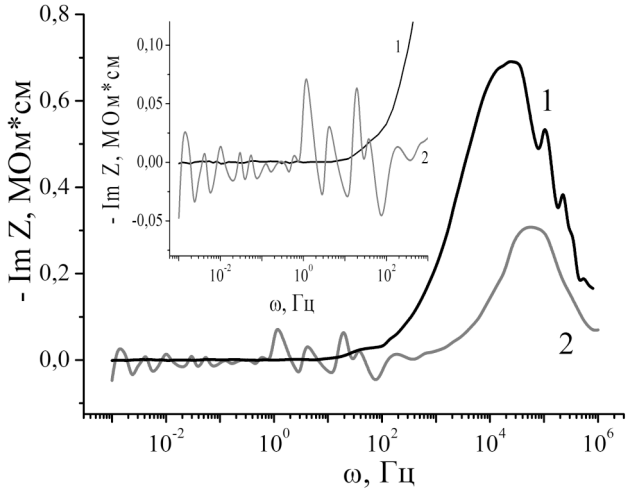


Рис. III.17. Частотні залежності уявної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С інтеркалату GaSe<ЛАК>. Вимірювання проводилися за НУ – (1), у СП – (2).

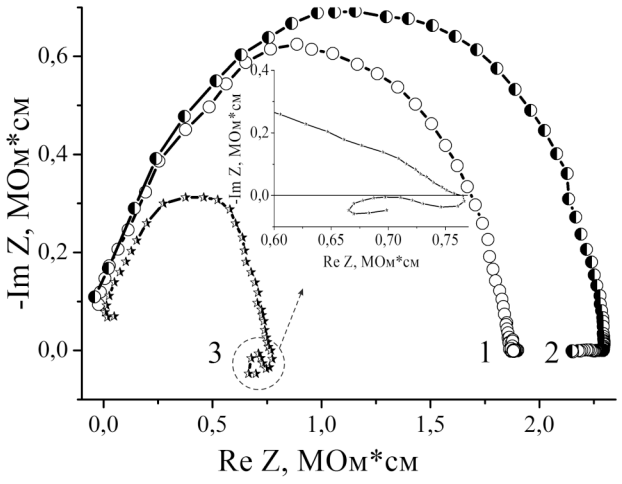


Рис. III.18. Діаграми Найквіста, пудовані для напрямку вздовж осі С 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інеркалату GaSe<ЛАК> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

залежності уявної частини повного імпедансу від його реальної частини (рис. III.18). Осциляційний характер *-Im Z(ω)* ймовірно можна пояснити явищем квантово-механічного резонансного тунелювання, у відповідності до якого в нашому випадку частота зовнішнього електричного поля, переводячи локалізовані носії заряду у квантових ямах на вищі енергетичні рівні, призводить, тим самим, до досягнення умов резонансного тунелювання через сукупність потенціальних бар'єрів, що розмежовують квантові ями, міняючи, тим самим, реактанс сформованої *N*-бар'єрної структури. Експериментально спостережувана немонотонність таких осциляцій вказує лише на не ідеальність структури.

Для вихідної розширеної матриці (крива 1, рис. III.18) годограф імпедансу представляє собою дугу, яка є незавершеною у високочастотній (фононній) області. Водночас, впровадження *L*-аспарагінової кислоти призводить до появи низькочастотного горизонтального відрізку діаграми Найквіста (крива 2 на рис. III.18) найімовірніше пов'язаного з візуалізацією квантової ємності (C_Q). В цьому разі для низькочастотної вітки годографу імпедансу можна запропонувати наступну еквівалентну електричну схему (рис. III.19), в

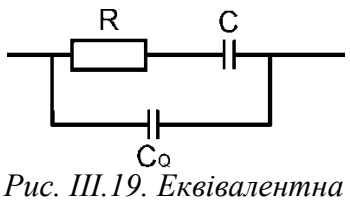


Рис. III.19. Еквівалентна електрична схема для діаграми Найквіста – крива 1 на рис. III.18.

якій послідовна RC-ланка відображає класичну бар'єрну ємність, а C_Q-квантову. І дійсно, комп'ютерна параметрична ідентифікація цієї моделі дала добре співпадання з експериментальною залежністю.

При освітленні *GaSe<ЛАК>* низькочастотна вітка діаграми Найквіста переходить у IV-й «індуктивний» квадрант комплексної площини (крива 3 на рис. III.18) демонструючи цим явище фотоіндукованої «від'ємної» ємності, що має важливе практичне значення для виготовлення оптично керованих ліній затримки.

Як видно з рис. III.20, в частотному інтервалі 0,1÷40 кГц діелектрична проникливість вздовж кристалографічної осі *C* дуже слабо відмінна для досліджуваних зразків, маючи, при цьому класичну частотну дисперсію. Однак з подальшим підвищенням частоти залежність *ε(ω)* набуває аномального характеру, як і для клатратів, описаних у попередньому пункті. Одночасно такі наноструктури є перспективними для створення конденсаторів з високою добротністю для частотного діапазону 70 кГц÷1 МГц (рис. III.21).

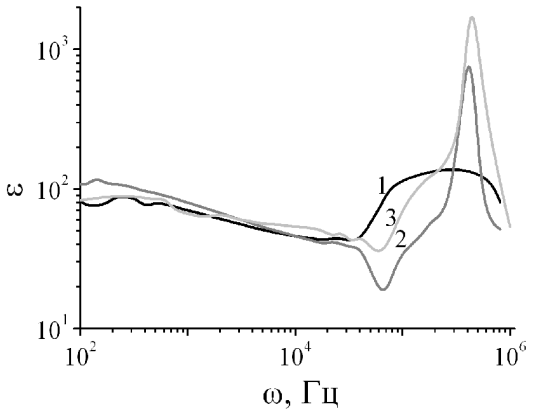


Рис. III.20. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі C 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<ЛАК> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

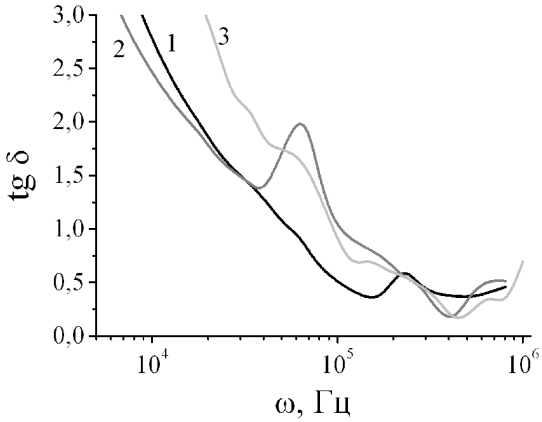


Рис. III.21. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі C 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<ЛАК> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

Впровадження *L*-аспарагінової кислоти у еквідистантно розширену кристалічну матрицю селеніду індія викликає помітний (більш, як в два рази) ріст *Re Z(ω)* (рис. III.22) та адекватне зменшення тангенса кута електричних втрат без зміни характеру частотної дисперсії (рис. III.23).

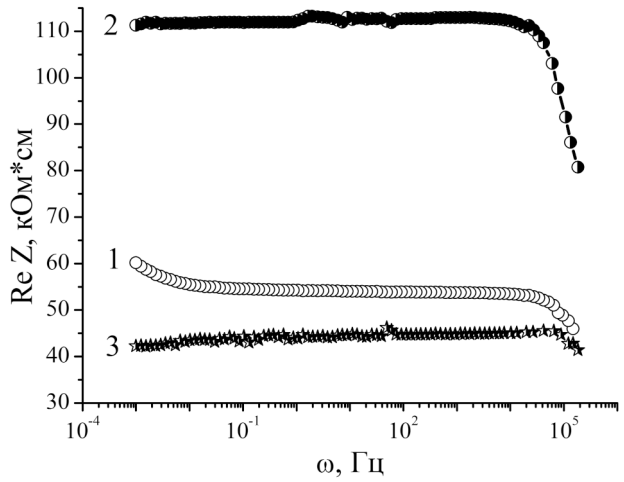


Рис. III.22. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу виміряні в напрямку осі C 3-кратно розширеної матриці InSe – (1) та наноструктури InSe<ЛАК> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

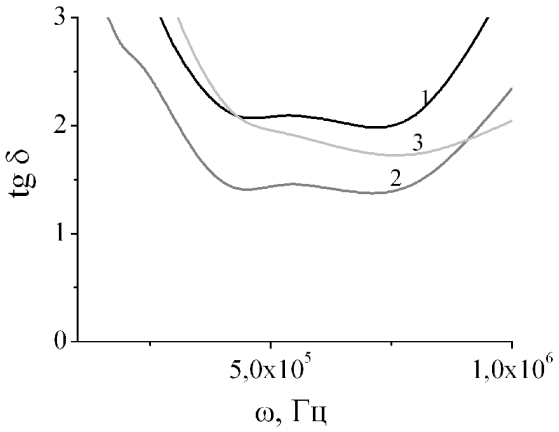


Рис. III.23. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі C 3-кратно розширеної матриці InSe – (1) та наноструктури InSe<ЛАК> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

Як і для селеніду галія, впровадження *L*-аспарагінової кислоти в *InSe* модифікує енергетичний рельєф вихідної матриці, внесенням додаткового енергетичного бар'єру від гостьового контента. Водночас, як і раніше, освітлення викликає індуктивний відгук, хоч частотний характер прояву ефекту «від'ємної» ємності є іншим (крива 3 на рис. III.24,). Цікаво відзначити, що низькочастотна горизонтальна вітка діаграм Найквіста (крива 1 на рис. III.24) має протилежний до квантової ємності частотний генезис.

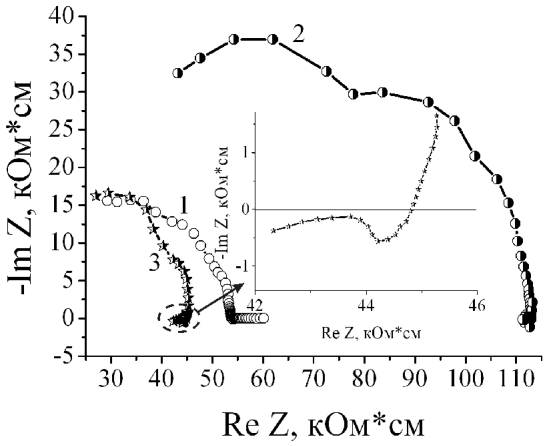


Рис. III.24. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі C 3-кратно розширеної матриці InSe – (1) та інтеркалату InSe<ЛАК> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

Характерною особливістю частотних залежностей діелектричної проникності, перпендикулярної до нанопрошарків *InSe<ЛАК>* є її частотні осциляції (рис. III.25), які також властиві і уявній складовій комплексного

імпедансу. Як і для *GaSe<ЛАК>* це може бути зумовлено процесами накопичення заряду на міжфазних межах та резонансним тунелюванням в утвореній наногібридизацією *N*-бар'єрній структурі.

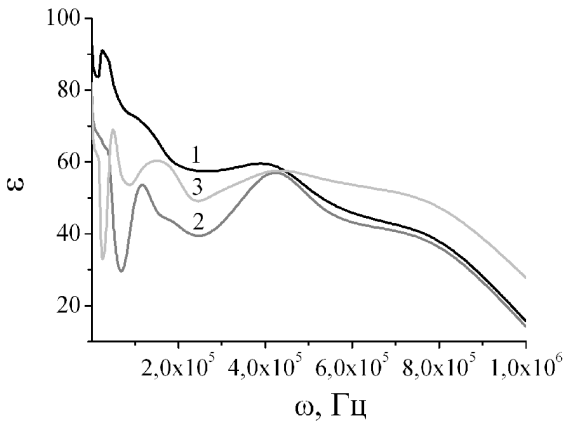


Рис. III.25. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С 3-кратно розширеної матриці InSe – (1) та інтеркалату InSe<ЛАК> – (2,3). Вимірювання проводилися за НУ – (1, 2); у СП – (3).

Іншою не менш цікавою з точки зору властивостей гостьового контенту є амінокислота гістидин (*ГТД*) ($C_6H_9N_3O_2$) (рис. III.26).

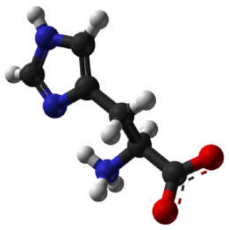


Рис. III.26. Кульково-стрижнева модель гістидину (ГТД).

На рис. III.27 наведені частотні залежності реальної частини комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків (*Re Z(ω)*) наноструктури *GaSe<ГТД>*. Насамперед видно, що впровадження у розширені ван-дер-ваальсові області селеніду галію гістидину викликає 20-кратний ріст *Re Z(ω)* в низькочастотній області ($10^{-3} \div 1$ Гц), який не міняється при накладанні магнітного поля. В таблиці III.1 наведені параметри зонного спектру до і після впровадження в *GaSe* гістидину, обчислені за теорією Джебола-Поллака.

Таблиця III.1.

Параметри зонного спектру до і після впровадження гістидину в GaSe.

	Густина станів на рівні Фермі $N(F)\cdot10^{43}$, $Дж^{-1}м^{-1}$	Радіус перескоку $R\cdot10^{-8}$, *м*	Розкид пасткових рівнів біля рівня Фермі $J\cdot10^{-22}$, *Дж*	Реальна густина глибоких пасток $Nt\cdot10^{22}$, $м^{-3}$
GaSe	6,56	3,02	2,63	1,73
GaSe<ГТД>	10,60	2,83	1,99	2,10

Освітлення інтегральним світлом уздовж кристалографічної осі *C* інтеркалату *GaSe<ГТД>* призводить до зменшення *Re Z(ω)* майже в $5*10^3$ разів в зазначеному частотному інтервалі (крива 4 на рис. III.27). У порівнянні із розширеною матрицею впровадження *ГТД* призводить до майже 20-кратного

росту фоточутливості.

Для вихідної розширеної матриці (крива 1 на рис. III.28а) маємо звиклу ситуацію – відповідний годограф імпедансу представляє собою дводуговий характер. Дані дуги моделюються кінечним елементом постійної фази (BCPE), який відображає струмопроходження в просторово-обмеженій області з комплексною електропровідністю [320]. Найнизькочастотніша ділянка

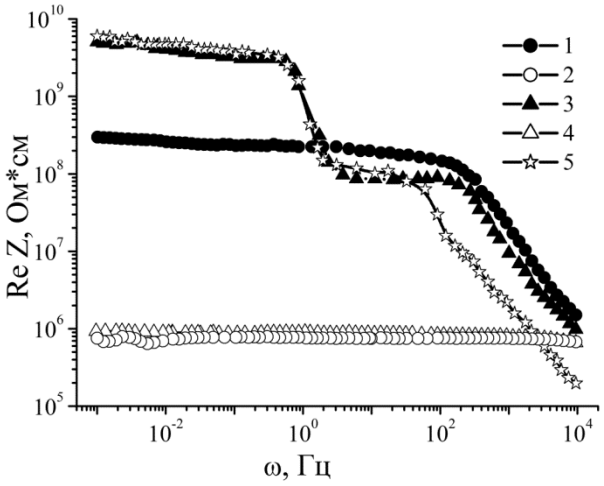


Рис. III.27. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі C 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1,2) та інтеркалату GaSe<ГТД> – (3,4,5). Вимірювання проводилися за НУ – (1,3); у СП – (2,4) та у МП – (5).

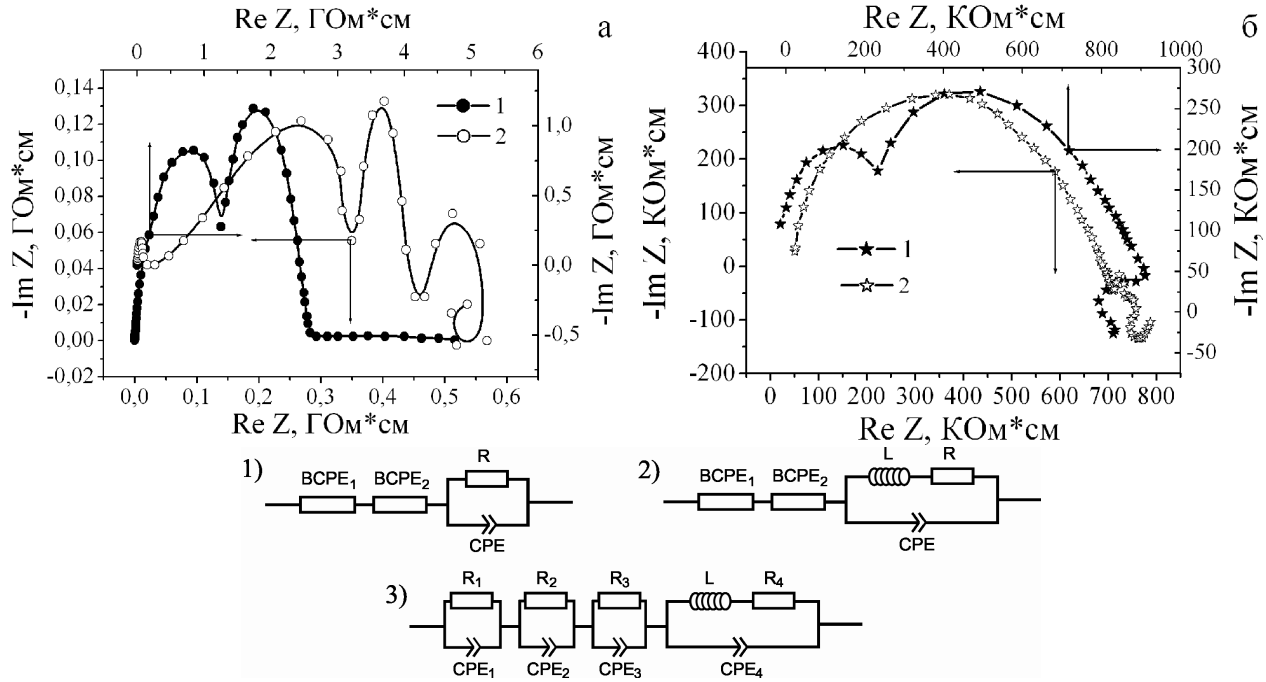


Рис. III.28. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі C 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1), та для інтеркалату GaSe<ГТД> – (2). Вимірювання проводилися за НУ – (а) та у СП –(б).На вставці 1, 2 та 3 представлені еквівалентні електричні схеми.

відображає розподіленість елемента активного опору (зумовленого дискретизацією енергетичного спектру розширеної матриці селеніду галія), який моделюється елементом сталої фази CPE з низьким показником фазового відхилення $\xi < 0{,}1$ [318]. Заступна електрична схема в цьому випадку наведена на вставці 1 до рис. III.28. У випадку освітлення вихідної розширеної матриці

(крива 1 на рис. III.28б) еквівалентна електрична схема міститиме котушку індуктивності – L (вставка 2). Впровадження гістидину приводить до збільшення частотної дисперсії годографу імпеданса (крива 2 на рис. III.28а та III.28б) як в темряві так і при освітленні та вказує на появу додаткових потенціальних бар'єрів. Відповідно, еквівалентна електрична схема в цьому випадку сильно видозміниться (вставка 3 до рис. III.28). Комп'ютерна параметрична ідентифікація цієї моделі дозволила знайти значення індуктивності, яке склало колосальну величину для наногібриду *GaSe<ГТД>* в темряві ~10^7 Гн, що майже на 3 порядки перевищує відомі значення для сонячних елементів [317].

Поведінка годографів імпедансу уздовж шарів *GaSe<ГТД>* має такий же характер, що і при вимірюванні перпендикулярно до них, за виключенням впливу магнітного поля (рис. III.29). В цьому разі зростає частотна дисперсія, а середньо-високочастотні вітки діаграми Найквіста переходить у IV-й «індуктивний» квадрант площини комплексного імпедансу (вставка до рис. III.29). Це в певній мірі корелює із зеєманівською делокалізацією носіїв струму.

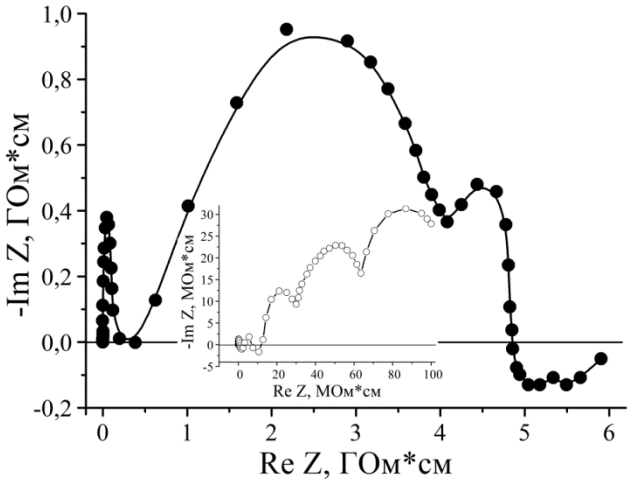


Рис. III.29. Діаграми Наквіста побудовані для напрямку вздовж осі С та перпендикулярно до неї (вставка) інтеркалату GaSe<ГТД>.

Дослідження струмопроходження вздовж шарів наногібридизованої структури *GaSe<ГТД>* показало, що в частотному діапазоні $10^{-3} \div 1$ Гц анізотропія електропровідності $\frac{\sigma_\perp}{\sigma_\parallel} \approx 10^2$ (де $\sigma_{||}$ – електропровідність вздовж осі С, а $\sigma_\perp$ – електропровідність перпендикулярно до осі С), засвідчуючи явище інверсії осі її анізотропії, 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: *Re Z(ω)* в магнітному полі зростає більш, як вдвічі. Цікаво, що в цьому разі при освітленні спостерігається перехід ВАХ до випрямляючого характеру (рис. III.30). Найбільш імовірно це пов'язати з формуванням, або ж візуалізацією фотоелектретного ефекту за рахунок фотоіндуковапних багатозарядних центрів [321]. 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 вздовж нанопрошарків переходить у «індуктивний» квадрант площини комплексного імпедансу, що в певній мірі корелює з вищезгадуваною зеєманівською локалізацією носіїв струму.

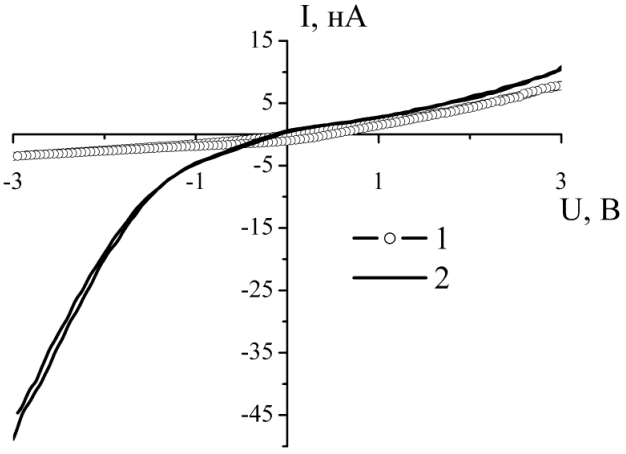


Рис. III.30. ВАХ інтеркалату GaSe<ГТД> виміряна за НУ – (1) та у СП – (2) в напрямку перпендикулярному до осі С.

Температурна залежність *GaSe<ГТД>* уздовж шарів демонструє кардинально відмінні механанізми електропровідності в температурних областях $-30 < t°\,C \le 10$, $10 < t°\,C \le 30$, $30 < t°\,C \le 50$ (рис. III.31). Якщо першому і останньому температурним інтервалам відповідає активаційний механізм, то при температурах $10 < t°\,C \le 30$ маємо неактиваційний механізм електропровідності.

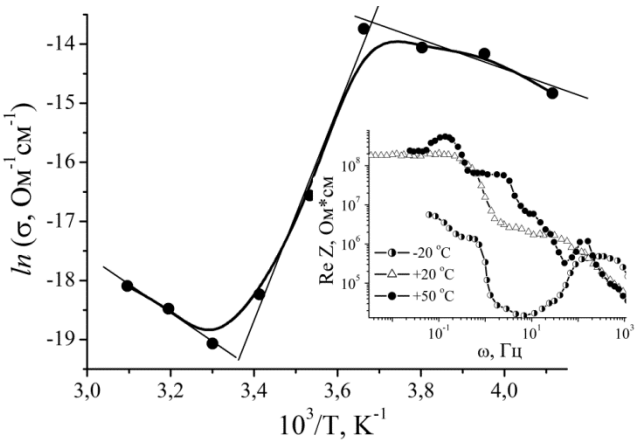


Рис. III.31. Температурні залежності реальної складової імпедансу в напрямку перпендикулярному до осі С інтеркалату GaSe<ГТД>. На вставці – їх частотні залежності.

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. І дійсно, після впровадження гістидину в *GaSe* відповідні частотні інтервали, в яких діелектрична проникливість набуває аномального характеру міняють своє розташування на частотній осі (рис. III.32). Більше того, спостерігаємо суттєве зменшення значення тангенса кута електричних втрат за нормальних умов перпендикулярно до нанопрошарків у низькочастотній області (рис. III.33) і ріст діелектричної проникності (рис.III.32).

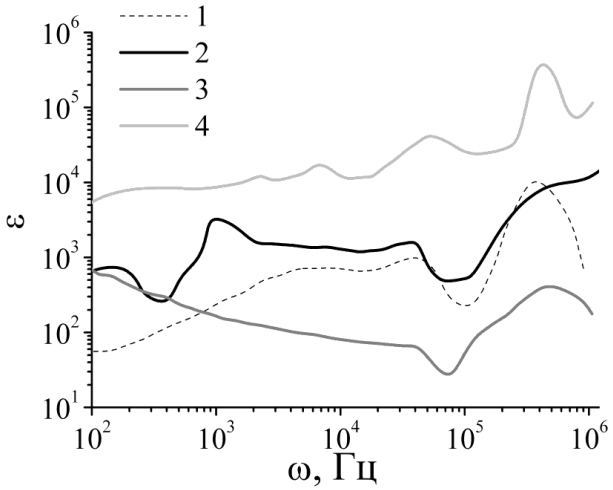


Рис. III.32. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<ГТД> – (2,3,4). Вимірювання проводилися за НУ – (1,2); у СП – (3) та у МП – (4).

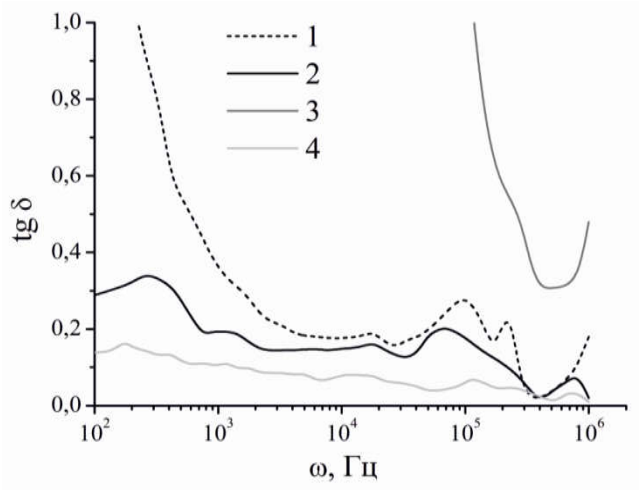


Рис. III.33. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі С 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<ГТД> – (2,3,4). Вимірювання проводилися за НУ – (1,2); у СП – (3) та у МП – (4).

Частотна дисперсія тангенса кута електричних втрат вздовж шарів інтеркалату *GaSe<ГТД>* 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. III.34), так що її анізотропія $\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \approx 10^2$ (де $\varepsilon_{\perp}$ – діелектрична проникність виміряна в напрямку перпендикулярно до осі С, а $\varepsilon_{||}$ – діелектрична проникність виміряна в напрямку осі С).

Для з'ясування можливих механізмів, які є відповідальними за колосальне її значення з самого початку необхідно звернутися до структури досліджуваних об'єктів. Добре відомо, що фазами, яким властиве гігантське значення діелектричної проникності в певному температурному околі є сегнетоелектрики. В цьому аспекті з температурної залежності *GaSe<ГТД>* (рис. III.35) випливала би наявність трьох точок Кюрі (для класичного сегнетоелектрика – сегнетової солі – характерна наявність двох точок Кюрі в напрямку сегнетоелектричної осі [322]. Однак сильний ріст значень ε з підвищенням частоти і практично на три-чотири порядки більше її значення порівняно з відомими сегнетоелектриками вказують на необхідність пошуку альтернативного механізму спостережуваних явищ. При цьому слід додати, що наявність на температурній залежності *tg δ(t)* більше двох максимумів свідчить про те, що механізми релаксації є більш складними, ніж ті, які гіпотетично можна було б віднести до релаксаційних процесів матриці і гостьового контенту.

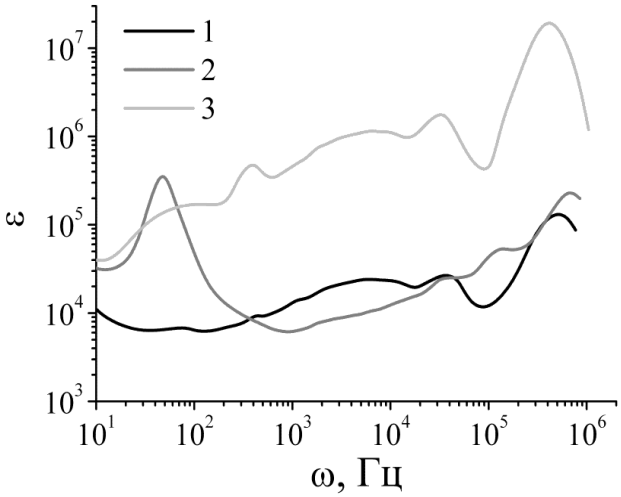


Рис. III.34. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку перпендикулярно до осі С інтеркалату GaSe<ГТД>. Вимірювання проводилися за НУ – (1); у СП – (2) та у МП – (3).

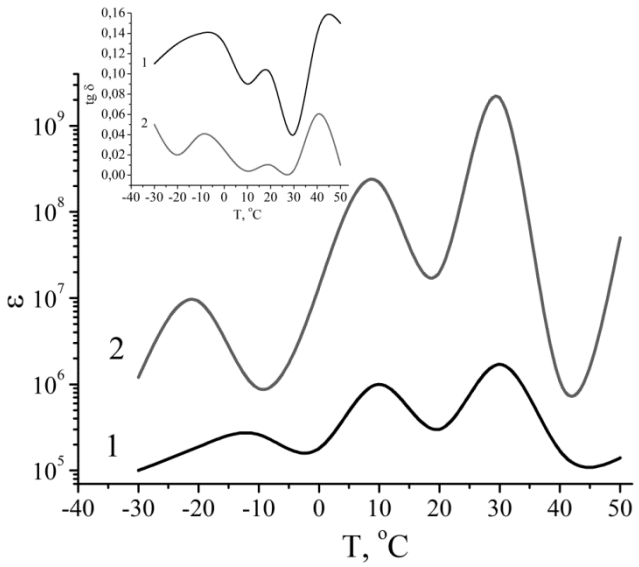


Рис. III.35. Температурні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат (вставка) виміряні в напрямку перпендикулярному до осі С інтеркалату GaSe<ГТД>. Вимірювання проводили за НУ на частоті 150 кГц – (1) та 300 кГц – (2).

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, які утворюють квазінеперервний спектр локалізованих станів в забороненій зоні [323]. З огляду на це аналіз літературних даних [324-326] дає змогу резюмувати наступний можливий альтернативний механізм колосального значення діелектричної проникності (на жаль, в них відсутні дані по тангенсу кута електричних втрат). Гіперколосальне значення діелектричної проникності може бути пов'язане з особливим станом електронної підсистеми, а саме – перерозподілом носіїв заряду між нанокластерами у деформаційному полі таким чином, що сусідні пари різних фаз заряджені протилежним знаком і їх можна розглядати як диполі, які за рахунок зарядової поляризації вносять суттєвий вклад в діелектричну проникність. Механізм розподілу між різними фазами може бути зумовлений:

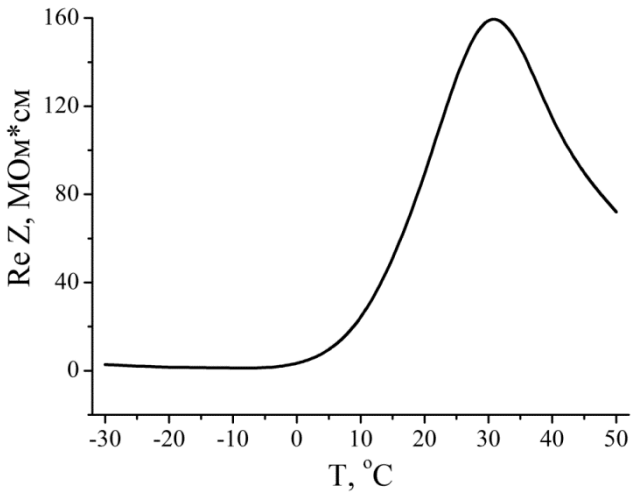


Рис. III.36. Температурні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напряку перпендикулярно до осі С інтеркалату GaSe<ГТД>. Вимірювання проводили за НУ на частоті 0,001 Гц.

- різним значенням хімпотенціалу фаз;
- тунелюванням, при якому час життя електронів на певних прошарках може бути досить великим і система буде заряджена. Як правило, опір при цьому падає.

Даний процес напевно найпомітніше проявляється в температурних інтервалах $-30 < t° C < -5$ та $30 < t° C \leq 50$. При температурах $-5 < t° C < 30$ зростання *Re Z(0,001)* з підвищенням температури (рис. III.36) вказує на термоактивовані центри прилипання у квантових ямах, які, як правило [327], формуються на міжфазних межах.

Впровадження гістдину у еквідистантно розширену кристалічну матрицю селеніду індія викликає колосальний (більш, як 40-кратний) ріст *Re Z(ω)* перпендикулярно до нанопрошарків (рис. III.37). Як і для селеніду галія,

гостьовий впроваджений гістидин в *InSe* модифікує енергетичний рельєф вихідної матриці, внесенням додаткового енергетичного бар'єру від гостьового компонета. Освітлення викликає індуктивний відгук (крива 2 та 4 на рис. III.38), що корелює з низькочастотною осциляцією *Re Z(ω)* при освітленні (крива 3 та 6 на рис. III.37). В цьому разі механізм фото індукованої «від'ємної» ємності найімовірніше пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формуванням, таким чином, пасткових центрів для інжектованих електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу. У відповідності до цього еквівалентна електрична схема може бути представлена у вигляді, наведеному на рис. III.39. У ній, перша, найвисокочастотніша паралельна ланка $R_1||CPE_1$ (де CPE_1 – елемент постійної фази ємнісного типу [318]) моделює розподілену ємність, зумовлену наявністю вакансій або домішкових дефектів, які

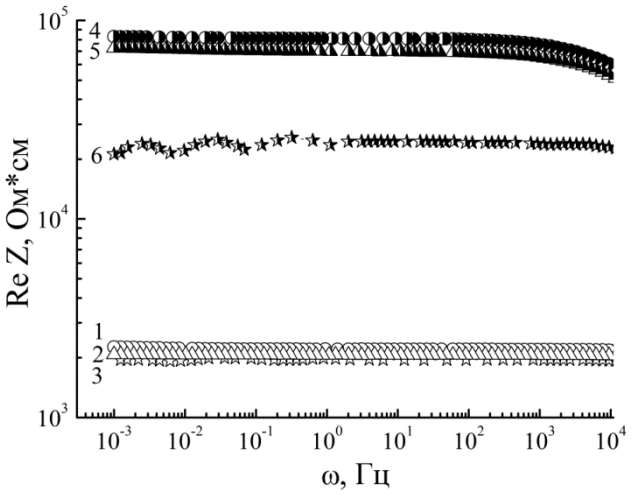
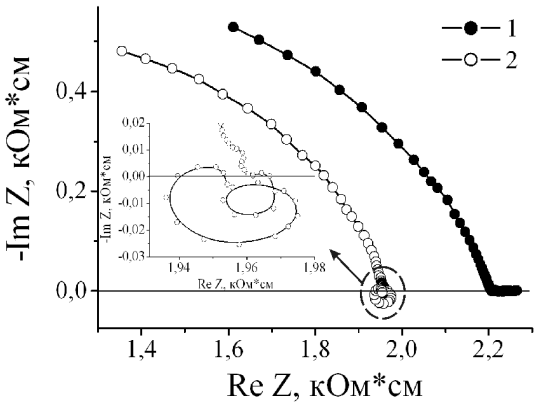


Рис. III.37. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу виміряні в напрямку осі С 3-кратно розширеної матриці InSe – (1-3) і наноструктури InSe<ГТД> – (4-6). Вимірювання проводилися за НУ – (1,4); у МП – (2,5) та у СП – (3,6).

а



б

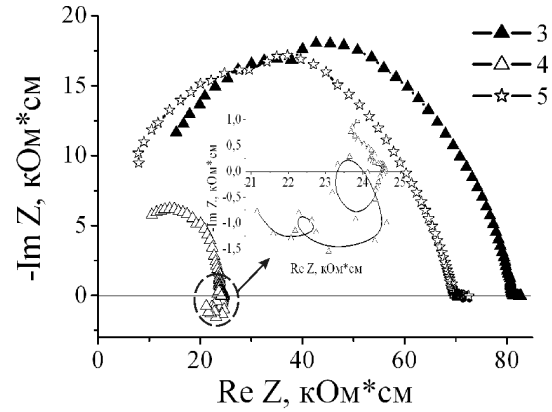


Рис. III.38. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку вздовж осі С: а)вихідної 3-кратно розширеної матриці InSe – (1,2); б) інтеркалату InSe<ГТД> – (3,4,5). Вимірювання проводили за НУ – (1,3), у СП – (2,4) та в МП – (5).

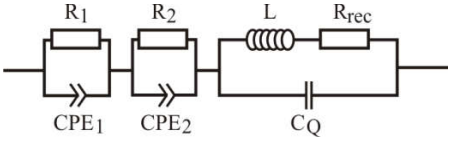


Рис. III.39. Еквівалентна електрична схема.

забезпечують електронну провідність при кімнатній температурі. Друга $R_2||CPE_2$, середньочастотна ланка відображає струмопроходження через енергетичні бар'єри в гостьових позиціях. Найнизькочастотніша ланка $C_Q||R_{rec}L$ моделює струмопроходження через межу поділу гістидин/напівпровідникова матриця. В ній R_{rec} – опір рекомбінації, який моделює бар'єр для заряджання C_Q, L – індуктивність, C_Q – квантова ємність [310], яка описується рівнянням $C_Q = e^2 dn / dE_{Fn}$, де n – концентрація електронів, E_{Fn} – енергетичне положення електронного квазірівня Фермі. Для останньої вітки у низькочастотній ділянці адмітанс може бути записаний як:

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{rec}} - i\omega C \qquad \text{(III.2)}$$

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

Відповідно до рівняння (III.2), на дуже низьких частотах ($\omega < \frac{1}{R_{rec}C}$) 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-й «індуктивний» квадрант, демонструючи індуктивний відгук. В таблиці III.2 наведені параметри зонного спектру до і після

Таблиця III.2.

Параметри зонного спектру до і після впровадження гістидину в InSe.

	Густина перескокових центрів біля рівня Фермі $N(F)\cdot10^{44}$, $Дж^{-1}м^{-1}$	Радіус перескоку $R\cdot10^{-8}$, $м$	Розкид пасткових рівнів біля рівня Фермі $J\cdot10^{-23}$, $Дж$	Реальна густина глибоких пасток $Nt\cdot10^{22}$, $м^{-3}$
InSe	32,13	2,90	0,61	1,96
InSe<ГТД>	2,32	2,39	15,07	3,50

впровадження в *InSe* гістидину, обчислені за теорією Джебола-Поллака. Видно, що інкапсуляція гістидину на порядок зменшує густину станів біля рівня Фермі, що добре корелює з низькочастотними ділянками *Re Z(ω)*, одночасно суттєво зменшуючи розкид пасткових центрів. Радіус перескоку можна вважати незмінним.

Після впровадження гістидину як в темряві, так і при освітленні годограф імпедансу трансформується до яскраво вираженого двохдугового характеру. Цікаво, що фото-ЕРС Дембера в даній геометрії вимірів після впровадження гістидину зростає від 27 мВ до 73 мВ.

На рис. III.40 наведені частотні залежності реальної складової питомого комплексного імпедансу уздовж шарів наноструктури *InSe<ГТД>*, а на рис. III.41 відповідні діаграми Найквіста. Порівнюючи їх з даними струмопроходження перпендикулярно до нанопрошарків, констатуємо, що в частотному діапазоні (10^{-3}÷1 Гц) анізотропія електропровідності із впровадженням гістидину зростає від 67 до 226.

Зростання *Re Z(ω)* перпендикулярно до нанопрошарків після впровадження гістидину може бути викликано зменшенням рухливості носіїв заряду внаслідок формування «обертового» полярона, а її падіння уздовж них

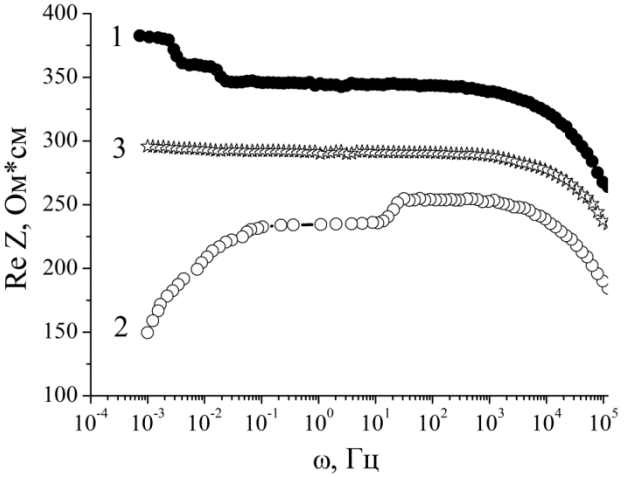


Рис. III.40. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку перпендикулярному до осі С інтеркалату InSe<ГТД>. Вимірювання проводили за НУ– (1), у СП (2) та в МП – (3).

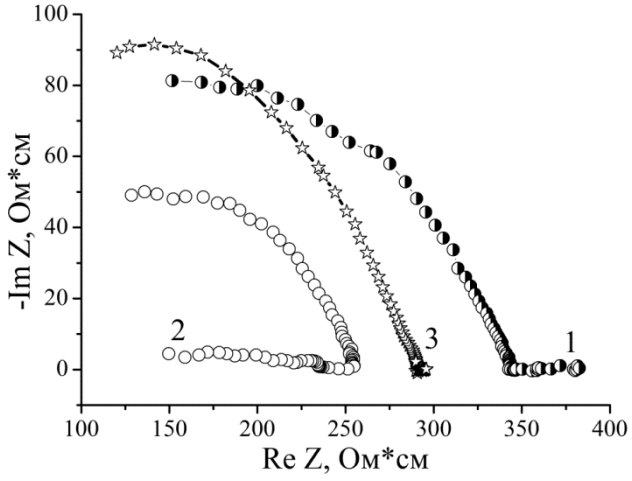


Рис. III.41. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку перпендикулярного до осі С інтеркалату InSe<ГТД>. Вимірювання проводили за НУ– (1), у СП (2) та в МП – (3).

найімовірніше зумовлене ростом концентрації носіїв за рахунок модифікації зонної структури *InSe* електричним полем «гостьових» диполів, якщо допустити «сегнетоелетричне» впорядкування диполів гістидину уздовж шарів, як це представлено на рис. III.42а.

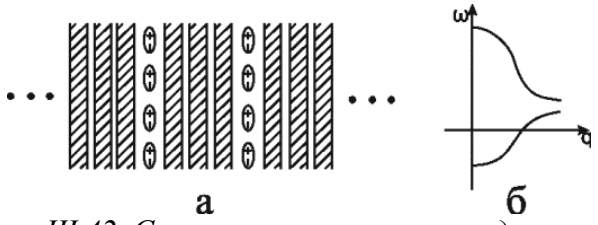


Рис. III.42. Сегнетоелектричне впорядкування диполів (а) та схематичне представлення модифікації зонної структури (b) прошарків інтеркалату InSe<ГТД>.

Як було показано нами в [2], для останнього випадку вздовж q-осі зони Бріллюена валентна зона розщеплюється на дві підзони, причому ширина підзон зменшується порівняно з незбуреною системою.

Аналогічну ситуацію отримаємо і для зони провідності. В результаті одна із гілок валентної зони піднімається вздовж шкали енергій «вверх», а одна із віток зони провідності опускається «вниз» (рис. III.42б). Внаслідок цього відбувається зменшення ефективної ширини забороненої зони, або ж захоплення рівня Фермі зоною провідності, що і веде до росту концентрації носіїв струму.

Фоточутливість уздовж шарів *InSe<ГТД>* є майже вдвічі меншою (рис. III.40) ніж перпендикулярно до них (рис. III.37), тоді як для розширеної матриці ці значення є практично однакові. При освітленні спостерігається аномальна частотна залежність *Re Z(ω)* – монотонне зростання з підвищенням частоти в доволі широкому частотному інтервалі (крива 2 на рис. III.40). В цьому разі низькочастотна вітка годографу імпедансу є практично паралельною до осі *Re Z* з протилежним її генезисом як до ω (крива 2 на рис. III.41), так і до відповідної вітки годографа, побудованого для вимірювання у темряві (крива 1 на рис. III.41). Якщо останній з них моделюється кінечним елементом постійної фази (*BCPE*) [318], який відображає струмопроходження в просторово-обмеженій області з комплексною електропровідністю, то при освітленні можна запропонувати імпедансну модель уздовж шарів, що містить ланку з квантовою ємністю Лурі [310]. В такому разі вона репрезентує вклад нанокластерів гістидину з дискретизованим енергетичним спектром у струмопроходження,

зумовлене нерівноважними носіями. В результаті провідність нерівноважних носіїв за рахунок потяжіння у відповідності з [328] повинна спадати з ростом частоти, що і спостерігається на рис. III.40 (крива 1).

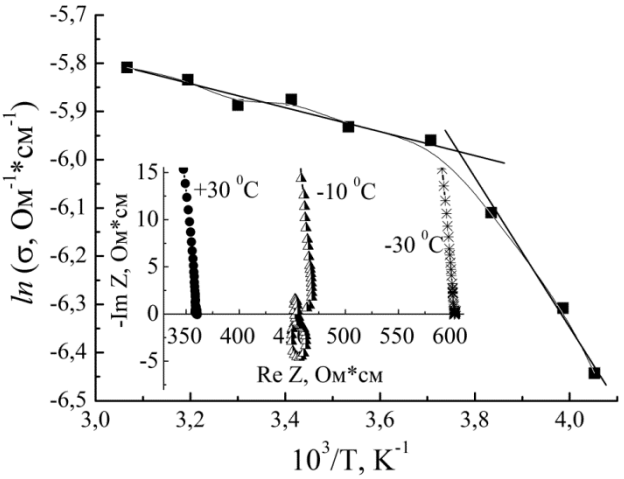


Рис. III.43. Температурні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряного в напрямку перпендикулярно осі С інтеркалату InSe<ГТД>. На вставці – відповідні годографи імпедансу.

Температурні залежності реальної складової комплексного імпедансу уздовж шарів (рис. III.43) свідчать про напівпровідниковий характер електропровідності наногібриду з двома енергіями активації 1,6 меВ у низькотемпературній та 0,25 меВ у високотемпературній області. Цікаво зазначити, що власне температурі зміни механізму електропровідності (-10 °С) відповідає радикальна зміна низькочастотної вітки діаграми Найквіста – перехід у четвертий, індуктивний, квадрант (вставка до рис. III.43). Це дає змогу припустити, що при температурах вищих за -10 °С електрони захоплені пастковими центрами є вивільненими. При пониженні температури до -30 °С локалізовані електрони уже не можуть бути делокалізованими у хвости густини станів.

III.3. Органічні барвники родамін-6Ж і родамін-С з сотовим впорядкуванням в неорганічній молекулярно-гратковій матриці. Вплив електронної будови «гостя» та його вмісту на енергетичну топологію координаційних дефектів з від'ємною кореляційною енергією.

Барвники родамін-6Ж (*Р6Ж*) та родамін-С (*РС*) відносяться до групи ксантенових барвників. Алкільні залишки в них однакові, що говорить про їх симетричність. Застосування родамінів в якості «гостьового» контенту, напевно, дозволить більше зрозуміти фізичні закономірності зміни властивостей вихідної матриці завдяки добре встановленим відмінностям

електронної будови *РС* від *Р6Ж* [329]. Впровадження барвників у молекулярно-граткову регулярну матрицю *МСМ-41* проводили за допомогою методики інкапсуляції описаної у розділі II.

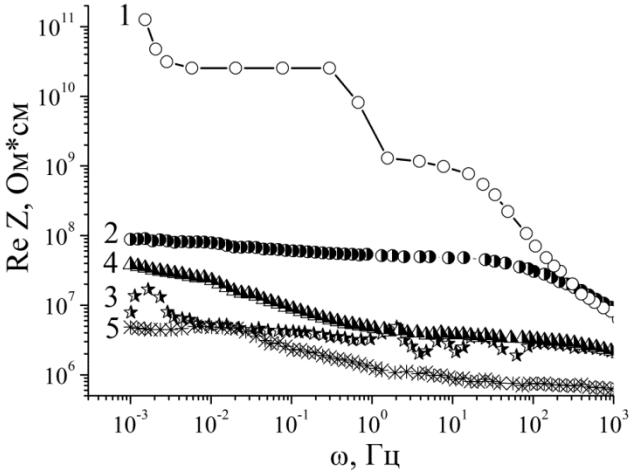


Рис.III.44. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу матриці МСМ-41 – (1), інкапсулатів МСМ-41<РС> – (2,3) та МСМ-41<Р6Ж> – (4,5). Вимірювання проводили за НУ (1,2,4) та у СП (3,5).

На рис. III.44 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу досліджуваного *МСМ-41* до і після впровадження *Р6Ж* та *RC,* виміряні за нормальних умов та в полі світлової хвилі.

Видно, що при кімнатній температурі *Re Z* для вихідної матриці *МСМ-41* веде себе звиклим чином: низькочастотна вітка переходить у низспадаючу при високих частотах. При цьому *Re Z* є монотонною функцією частоти. Після інкапсуляції барвників реальна складова комплексного питомого імпедансу в найнизькочастотнішій 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<РС>* спостерігається деформація (немонотонна частотна дисперсія) низько- та середньочастотних ділянок *Re Z(ω)*. Як було показано нами в [24], така поведінка, як правило, спряжена з появою індуктивного відгуку. І дійсно, як бачимо з наведених на рис. III.45 діаграм Найквіста низькочастотна вітка відповідного годографу переходить у IV-й «індуктивний» квадрант.

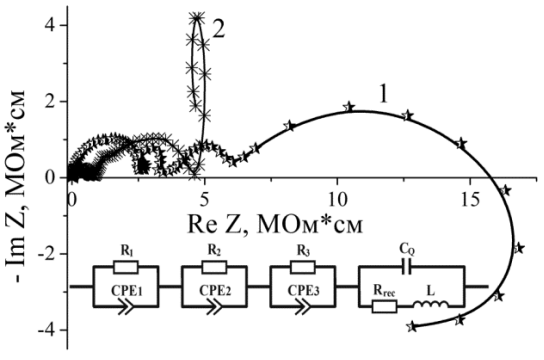


Рис. III.45. Діаграми Найквіста побудовані для інкапсулатів МСМ-41<РС> (1) та МСМ-41<Р6Ж> (2), виміряні у СП.

З рис. III.45. видно, що для обох видів контенту характерною спільною ознакою є чотирьохдуговий 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.

Як зазначалося вище, механізм гігантської від'ємної фотоємності найімовірніше пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формуванням таким чином пасткових центрів для інжектованих 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. III.45. У ній, найвисокочастотніша паралельна ланка $R_1||CPE_1$ (де CPE_1 – елемент сталої фази ємнісного типу [20] 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. Найнизькочастотніша 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.

Виходячи з результатів комп'ютерної параметричної ідентифікації еквівалентної електричної схеми встановлено для МСМ-41<*PC*> індуктивність становить $2{,}2*10^7$ Гн. Принагідно зазначимо, що величина індуктивного відгуку більше як на порядок перевищує відповідне значення, знайдене в [317] для сонячних елементів.

Поява струмів ТСР (рис. III.46) викликане наявністю пасткових центрів, які є причиною виникнення залишкової поляризації внаслідок викиду

електронів і дірок з екранованих просторовим зарядом асиметричних потенціальних ям [330-334]. Як видно з рис. III.46, температурний генезис струмів термостимульованого розряду, виміряних в режимі короткозамкнутих контактів, відображає відмінність в електронній будові гостьового контенту.

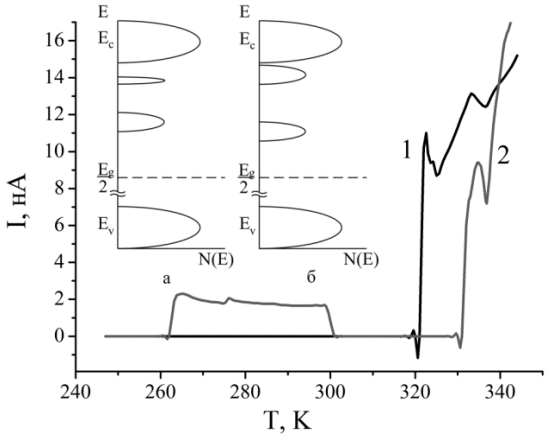


Рис. III.46. Струми термостимульованого розряду інкапсулатів МСМ-41<РС> (1) та МСМ-41<РбЖ>(2). На вставці енергетичні діаграми притягувальної взаємодії між «гостьовими» компонентами РС (а) і РбЖ (б).

Так, на відміну від *МСМ-41<РС>* для *МСМ-41<РбЖ>* 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. III.46. Водночас слід відзначити зміщення високотемпературного релаксаційного максимуму ~ на 10° в бік високих температур, тобто формування більш глибоких центрів прилипання. За такої зміни температури відбувається зміна механізмів провідності (рис. III.47), найімовірніше від активаційного (низькотемпературна область) до тунельного при $t > 10°$ С.

Вищенаведені особливості механізмів струмопроходження в синтезованих наногібридах повинні певним чином проявитися і в поляризаційних властивостях, хоч би за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при

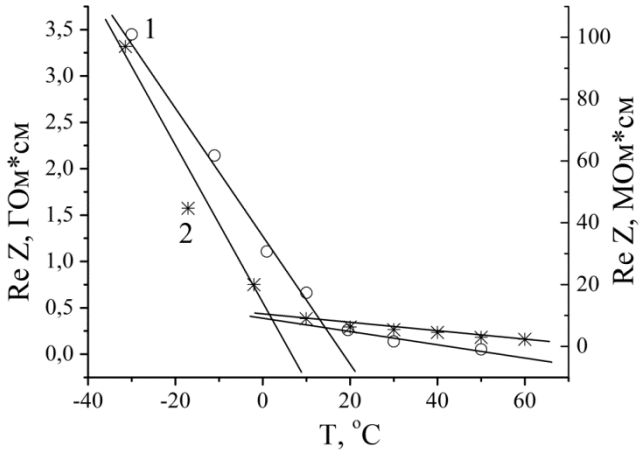


Рис. III.47. Температурні залежності реальної складової комплексного імпедансу інкапсулатів МСМ-41<РС> (1) та МСМ-41<РбЖ> (2).

перескоках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Для експериментального обгрунтування цих міркувань, аналіз поляризаційних характеристик проводився у діапазоні частот 1 кГц÷1 МГц, оскільки в ньому тангенс кута електричних втрат (*tg δ*) матриці *МСМ-41* є суттєво меншим від одиниці (рис. III.48).

Як видно з рисунку, впровадження барвників викликає ріст *tg δ*, що є очікуваним, так як в цьому разі зростає дисипація енергії, пов'язана з електропровідністю. Аналогічну природу має і ріст *tg δ* при освітленні. Діелектрична проникливість у даній частотній області після інкапсуляції *Р6Ж* і *РС*, дійсно, сильно зростає (рис. III.49), причому для *Р6Ж* цей ріст суттєво перевищує ріст, викликаний інкапсуляцією *РС*.

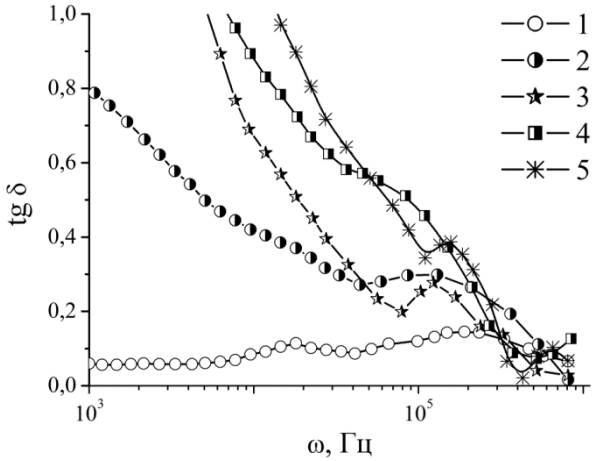


Рис. III.48. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат матриці МСМ-41 – (1), інкапсулатів МСМ-41<РС> – (2,3) та МСМ-41<Р6Ж> – (4,5). Вимірювання проводили за НУ (1,2,4) та у СП (3,5).

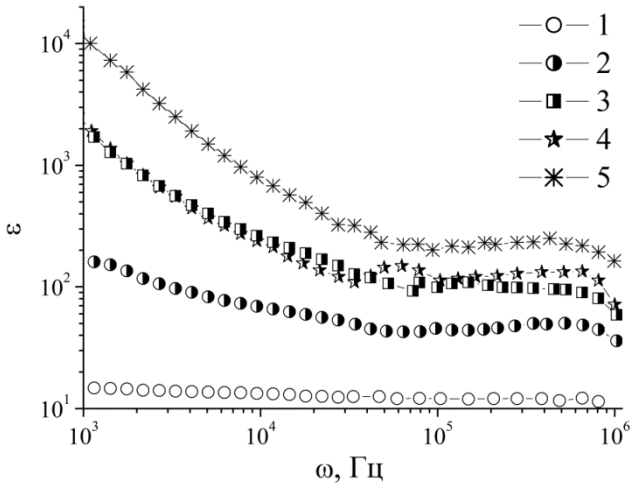


Рис. III.49. Частотні залежності діелектричної проникності матриці МСМ-41 – (1), інкапсулатів МСМ-41<РС> – (2,3) та МСМ-41<Р6Ж> – (4,5). Вимірювання проводили за НУ (1,2,4) та у СП (3,5).

Екстремуми на температурних залежностях діелектричної проникності ε (рис. III.50) знову ж таки зсунуті на 10°, засвідчуючи немонотонний характер *ε(T)*. Освітлення викликає подальший ріст діелектричної проникності, причому, сильніший для *РС*, і спричиняє появи аномальної частотної дисперсії *ε* для *МСМ-41<РС>* у діапозоні $34 < \omega < 63$ кГц. Більш як десятикратний ріст діелектричної проникності на частоті 1000 Гц при освітленні вказує на перспективсність застосування синтезованих наногібридів для створення високодобротних фотоварікапів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

При цьому слід додати, що протилежний до *ε(T)* температурний генезис *tg δ(T)*, властивий лише для низькотемпературних ($T < 10°$ C) екстремумів (рис. III.51), свідчить про те, що екстремуми дисипації енергії мають різну

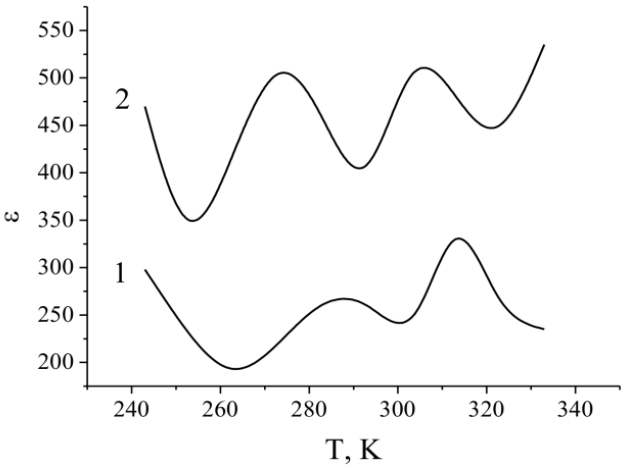


Рис. III.50. Температурні залежності діелектричної проникності інкапсулатів МСМ-41<РС> (1) та МСМ-41<Р6Ж> (2) виміряні на частоті 50 кГц.

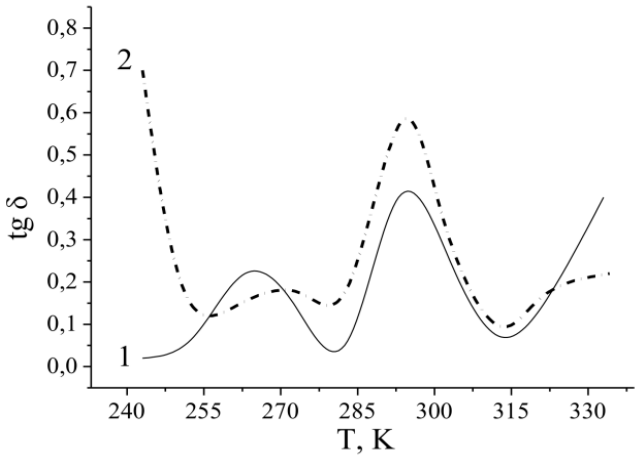


Рис. III.51. Температурні залежності тангенса кута електричних втрат інкапсулатів МСМ-41<РС> (1) та МСМ-41<Р6Ж> (2), виміряні на частоті 50 кГц.

фізичну природу і залежать від механізму струмопроходження. Це добре відображається і частотними залежностями *tg δ* (рис. III.52), які ілюструють зміну різко немонотонної частотної поведінки на плавну з підвищенням температури від -10 °C до +40 °C. Все це вказує на складніші механізми релаксації, ніж дебаєвський чи джоншерівський [335].

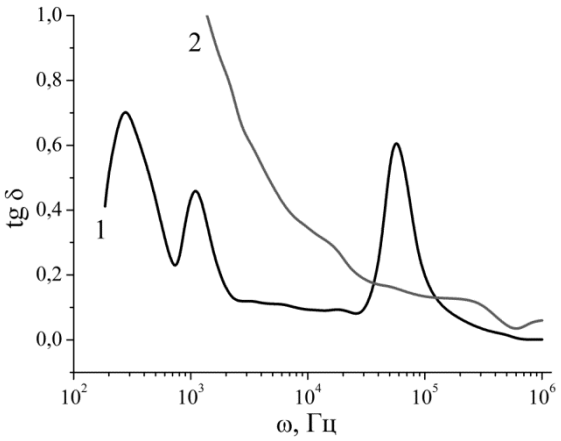


Рис. III.52. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат інкапсулату МСМ-41<РС>, виміряні при температурах -10° С (1) та +40° С(2).

В межах розглянутої в попередньому пункті моделі колосального значення діелектричної проникності стає зрозумілим спостережуване нами гігантське зростання діелектричної проникності при освітленні видимим світлом (рис. III.49). Адже освітлення таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів [336]. 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.

III.4. Мультипошарові напівпровідникові клатрато-кавітандні комплекси з фракталізованою гостьовою системою. Залежність перебігу кінетичних і поляризаційних процесів від ступеня гостьового навантаження.

Сьогодні широкого практичного застосування набув органічний кавітанд – циклодекстрин, зокрема його β-форма (*β-ЦД*) [337].

Збільшення вмісту *β-ЦД* в розширених матрицях *GaSe* та *InSe* досягали поетапним доінтеркалюванням зразків з попереднім вмістом гостьового контенту.

На рис. III.53 наведені частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу (*Re Z(ω)*), перпендикулярного до площин нанопрошарків *GaSe* до і після впровадження різної кількості *β*-циклодекстрину. Видно, що при кімнатній температурі без накладання зовнішніх полів *Re Z(ω)* для вихідної розширеної матриці *GaSe* веде себе звиклим чином: низькочастотна вітка переходить у внизспадаючу при високих частотах. Перше впровадження *β-ЦД* (крива 2) призводить до майже п’ятикратного росту *Re Z(ω)* в низькочастотних інтервалах, зумовленої головним чином зонними носіями. Збільшення кількості *β-ЦД* у розширених ван-дер-ваальсових областях *GaSe* до 10 молярних % практично не міняє ріст *Re Z(ω)* в зазначеному частотному інтервалі, проте видозмінює характер частотної залежності у

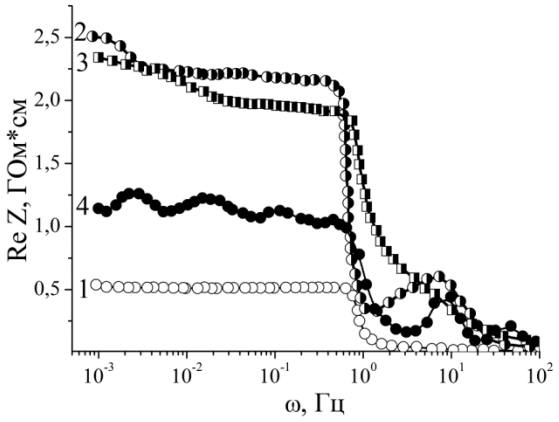


Рис. III.53. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<β-ЦД>$_y$ при y=6 – (2), y=10 – (3) та y=20 – (4) мол. %. Вимірювання проводилися за НУ.

середньо- та високочастотних ($1\ \text{Гц} < \omega < 10^6\ \text{Гц}$) інтервалах, усуваючи, зокрема, деформації середньочастотної вітки дійсної складової комплексного імпедансу. При досягненні значення $y = 20$ мол.% спостерігаємо зменшення низькочастотних значень *Re Z*, та появу додаткових осциляцій найнизькочастотнішої вітки (крива 4 на рис. III.53).

Присутність *β-ЦД* в розширеній матриці селеніду галія викликає ріст фоточутливості (рис. III.54а), напевно через компенсацію вихідної розширеної матриці, вказуючи на донорні властивості органічного контенту в матриці *GaSe*. Але найбільш неординарним ефектом є поява осциляційної частотної дисперсії *Re Z(ω)* практично для всього дослідженого частотного інтервалу,

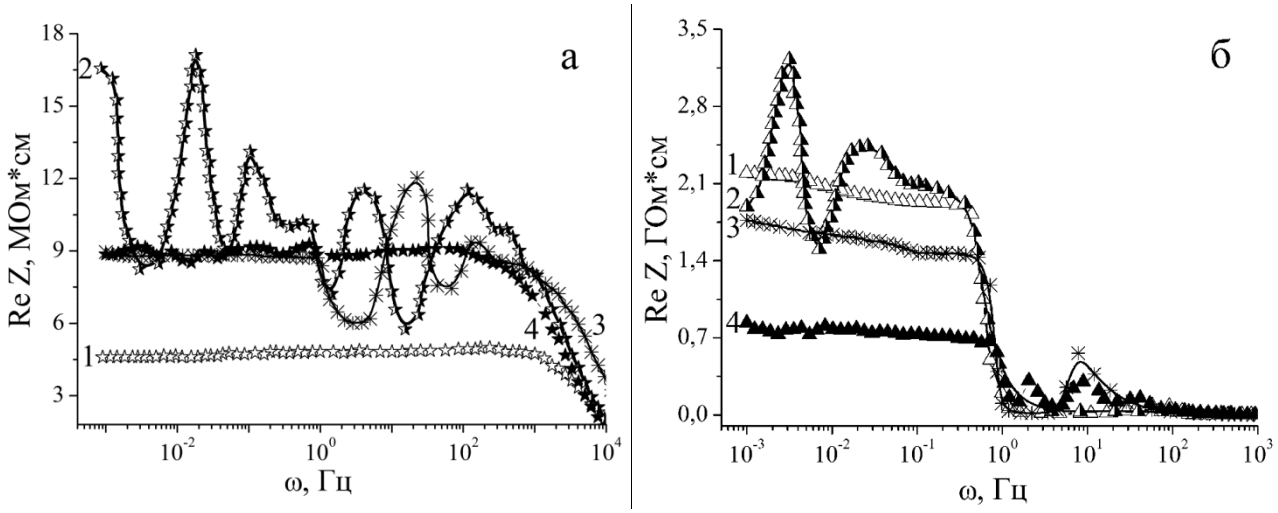


Рис. III.54. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та наноструктури GaSe<β-ЦД>$_y$ при y=6 – (2), y=10 – (3) та y=20 – (4) мол. %.
Вимірювання проводилися у СП – (а) та в МП – (б).

викликана освітленням. Збільшення вмісту *β-CD* усуває сильні осциляції, але тільки у низькочастотній області, а при його досягненні 20 мол.% суттєво зменшуються осциляції *Re Z(ω)* уздовж всього дослідженого частотного інтервалу.

Накладання магнітного поля уздовж кристалографічної осі *C* напруженістю 2,75 кОе малопомітно міняє частотну залежність *Re Z* для вихідної розширеної матриці селеніду галію, хоч за величиною викликає її 2,5-кратне збільшення. Оскільки для даної геометрії вимірів лоренцівською силою слід знехтувати, то спостережуваний для розширеної матриці *GaSe* (без *β-ЦД*)

додатний магніторезистивний ефект найімовірніше пов'язаний із зеєманівською локалізацією носіїв струму у видозміненій розширенням структурі (для нерозширеної матриці вплив магнітного поля не фіксувався). Для її наногібридів з *β-ЦД* вплив магнітного поля є багатограннішим. Так для найнижчого ступеня інтеркаляції магнітне поле ініціює значні осциляції *Re Z* в низькочастотному інтервалі (рис. III.54б), натомість вища концентрація гостьового *β-ЦД* забезпечує їх візуалізацію у середньочастотному (1 ÷ 100 Гц) інтервалі (рис. III.54б, крива 3). Для дослідженого найвищого значення вмісту органічного кавітанда спостерігається перехід від додатного (для вихідної розширеної матриці) до від'ємного магнітоопору $\rho_0 / \rho_H \approx 300\%$. При відображенні повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин (діаграма Найквіста) насамперед слід очікувати його багатозначності для частотних інтервалів осциляцій *Re Z(ω)*. Аналізуючи побудовані годографи імпедансу (рис. III.55) слід звернути увагу на те, що для нерозширеного зразка селеніду галію діаграма Найквіста має вигляд півкола, який і відображає ємнісний відгук локалізованих станів. Після розширення (без *β*-циклодекстрину) вона трансформується до трьохдугового вигляду (рис. III.55а), що вказує на формування енергетичного рельєфу для носіїв струму з трьома часами релаксації і наявною системою рівнів прилипання, які зумовлюють перехід середньочастотної вітки в IV-й «індуктивний» квадрант площини комплексного імпедансу. Цьому відповідає трансформація еквівалентної електричної схеми від паралельної RC-ланки до вигляду, зображеному на вставці до рис. III.55.

Комп'ютерна параметрична ідентифікація еквівалентної електричної схеми розширеної матриці в середовищі пакета ZView 2.3 (Scribner Associates) дала значення $L_1=1{,}8*10^6$ Гн. Після впровадження *β*-циклодекстрину частотний генезис діаграм Найквіста суттєво ускладнюється відображенням енергетичних бар'єрів для струмопроходження через прошарки *β*-циклодекстрину та міжфазну межу матриця || кавітандний контент. Їх моделювання до еквівалентних електричних схем є складною задачею, яка виходить за рамки

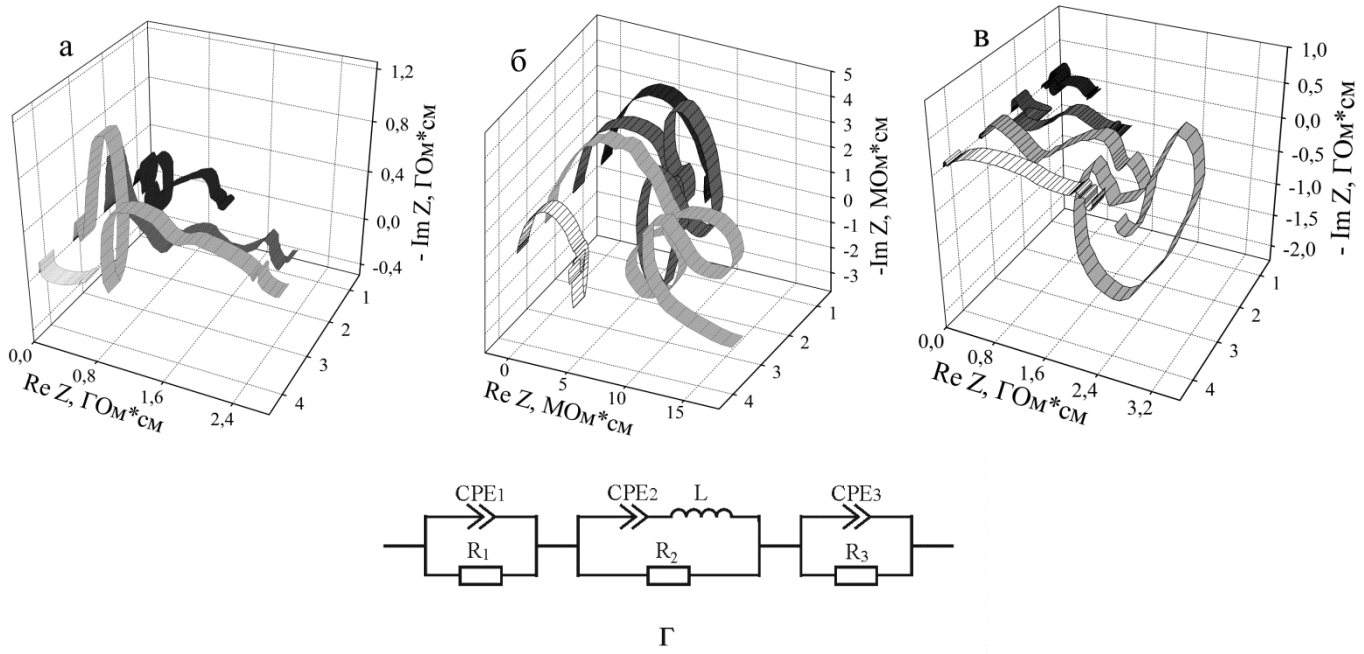


Рис. III.55. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (4) та інтеркалату GaSe<β-ЦД>$_y$ при y=6 – (3), y=10 – (2) та y=20 – (1) мол. %. Вимірювання проводилися за НУ – (а), у СП – (б) та в МП – (в). (г) – еквівалентна електрична схема.

даної роботи.

Як і слід було очікувати, осциляційна частотна дисперсія *Re Z(ω)* при освітленні і в магнітному полі є спряженою з явищами відповідно від'ємної фотоємності та від'ємної магнітоємності. В обидвох випадках вони є найістотнішими для вмісту органічного кавітанду 6 мол.% (рис. III.55б, III.55в).

Порівнюючи властивості розширеної матриці *GaSe* до і після впровадження *β*-циклодекстрину та аналізуючи вплив на них освітлення і магнітного поля, можна запропонувати наступне пояснення спостережуваного перебігу процесу струмопроходження. Той факт, що магнітне поле у розширеній матриці ініціює гігантський магнітоопір, який відсутній у нерозширеній матриці, дозволяє дійти висновку, що в результаті розширення модифікується енергетичний спектр дефектів з формуванням смуги локалізованих станів під рівнем Фермі з густиною станів нижчою, ніж над ним. Саме зеєманівська локалізація (делокалізація) і викликає гігантський додатний (від'ємний) магнітоопір, як це спостерігалося і для $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ [338]. Впровадження *β-ЦД* викликає додаткове розщеплення смуг станів і формування домішкового мінізонного спектру. Власне останнім і зумовлені частотні

осциляції магнітоопору і, можливо, фотопровідності. Збільшення вмісту органічного контенту, зменшуючи дискретизацію енергетичного спектру, міняє густину станів і збільшує рухливість поперек нанопрошарків, в результаті чого і зменшується *Re Z*, спостерігається перехід від додатнього до від'ємного магніторезистивного ефекту та мінімізуються осциляції.

Синтезовані неорганічно/органічні наногібриди набувають цікавих і поляризаційних властивостей, результати дослідження яких наведені на рис. III.56 та III.57. Для аналізу бралися до уваги дані, яким відповідають значення тангенса кута електричних втрат менші від одиниці. Цій умові відповідає частотний інтервал ($1 \div 10^6$ Гц). Насамперед зазначимо, що перше впровадження *β-ЦД* в основному міняє тільки частотну дисперсію *tg δ*

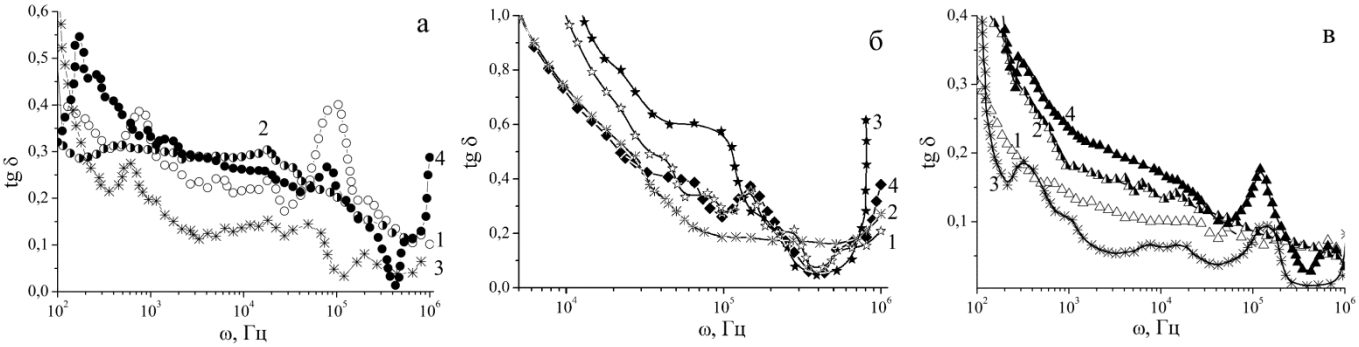


Рис.III.56. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1) та інтеркалату GaSe<β-ЦД>$_y$ при y=6 – (2), y=10 – (3) та y=20 – (4) молярних %. Вимірювання проводилися за НУ – (а), у СП – (б) та в МП – (в).

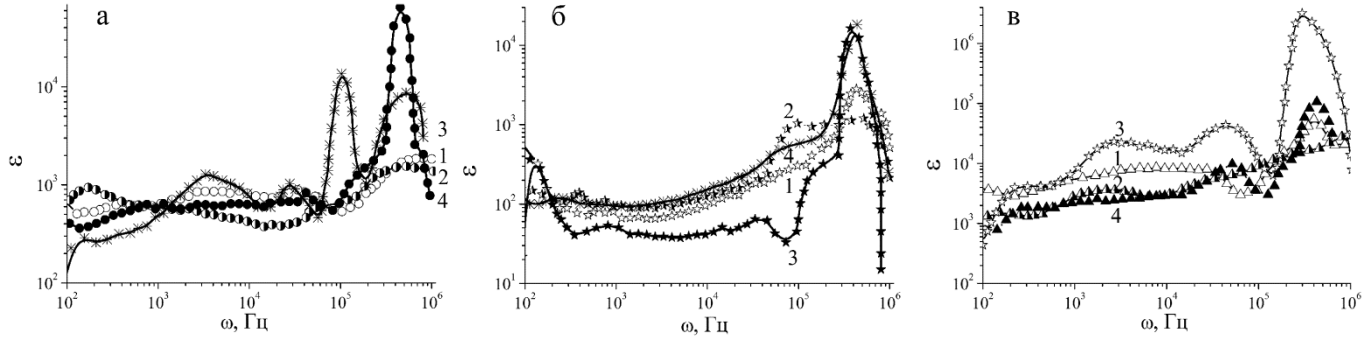


Рис. III.57. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1) та інтеркалату GaSe<β-ЦД>$_y$ при y=6 – (2), y=10 – (3) та y=20 – (4) мол. %. Вимірювання проводилися за НУ – (а), у СП – (б) та в МП – (в).

розширеної матриці, в той час як збільшення вмісту органічного контенту до 10 мол.% викликає його зменшення уздовж усієї дослідженої ω-осі. Вміст *β*-циклодекстрину 20 мол.% реверсує цю зміну, напевно через ріст концетрації носіїв струму. Накладання магнітного поля перпендикулярно до нанопрошарків

ініціює подальше зменшення тангенса кута електричних втрат, особливо – у високочастотній області (рис. III.56в) для подвійного вмісту органічного контенту. При освітленні, як і слід було очікувати, тангенс кута електричних втрат росте за рахунок збільшення електронної провідності (рис. III.56б).

Діелектрична проникність вздовж кристалографічної осі *C* найсуттєвіше міняється після досягнення вмісту *β*-циклодекстрину 10 мол.%. В цьому разі у високочастотній області *ε(ω)* набуває яскраво вираженого осциляційного характеру, демонструючи аномальну частотну дисперсію. Спостережувані на рис. III.57а високочастотні осциляції *ε*(*ω*) можуть служити ще одним підтвердженням мінізонного характеру смуг локалізованих станів, сформованого моделюючим потенціалом нанопрошарків органічного контенту.

Освітлення видимим світлом викликає зменшення діелектричної проникності, натомість магнітне поле – навпаки спричиняє її гігантський ріст, як для розширеної матриці, так і для наногібриду з 10 мол.% вмістом *β-ЦД*. В останньому випадку осциляції діелектричної проникності візуалізуються вздовж усього аналізовуваного частотного діапазону.

В нашому випадку величина магнітоємності $\frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$ (де ε_H і ε_0 – відповідно діелектричні проникності ввиміряна в МП та за НУ) для вмісту органічного кавітанду 20 мол.% має від'ємне значення, а для двох інших структур сягає від 109 до 279 % (для кількості інкапсульованого *β-ЦД* 6 та 10 мол.% відповідно) на частоті 50 кГц за кімнатних температур. Очевидно, що в даному разі механізм ГМЄ є відмінним від того, що реалізується в [339]. Його, у світлі вищенаведеного, найбільш ймовірно пов'язати з зеєманівскою модифікацією енергетичного спектру, як це успішно було зроблено авторами [338] для пояснення гігантського магніторезистивного ефекту при кімнатних температурах в $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$.

Впровадження *β*-циклодекстрину в еквідистантно розширену матрицю *InSe* (як і для *GaSe*) збільшує дійсну складову комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків, однак на відміну від

останнього ріст *Re Z(ω)* зі збільшенням вмісту *β-ЦД* є монотонним (рис. III.58). Її частотонезалежність в досить широкому інтервалі ($10^{-3} < \omega < 10^{5}$ Гц) свідчить про основний вклад в провідність зонних носіїв, генерованих з мілких донорних рівнів при кімнатній температурі. З цього ж рисунку констатуємо цікавий факт: зі збільшенням вмісту *β-ЦД* монотонно росте його фоточутливість. Водночас магнітоопір є немонотонною функцією вмісту органічного кавітанду. Відповідні годографи імпедансу представляють собою незавершені (внаслідок технічної спроможності використовуваного вимірювального комплекса) у високочастотній (фононній) області дуги. Як видно з рис. III.59, діаграми Найквіста як для вихідної розширеної матриці, так і з *β*-циклодекстрином, і виміряні як за НУ, так і у СП чи в МП є загалом однотипними, за виключенням 10 мол.% органічного контенту за НУ і у СП та 20 мол.% – у СП. Для них появляються низькочастотні квазігоризонтальні ділянки з високочастотним (криві 3СП і 4СП) та низькочастотним генезисом (крива 3).

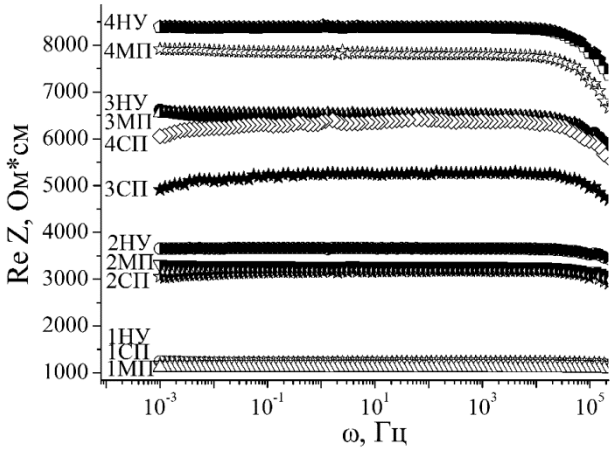


Рис. III.58. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1) та інтеркалату InSe<β-ЦД>$_y$ при y=6 – (2), y=10 – (3) та y=20 – (4) молярних %. Вимірювання проводилися за НУ, у СП та в МП.

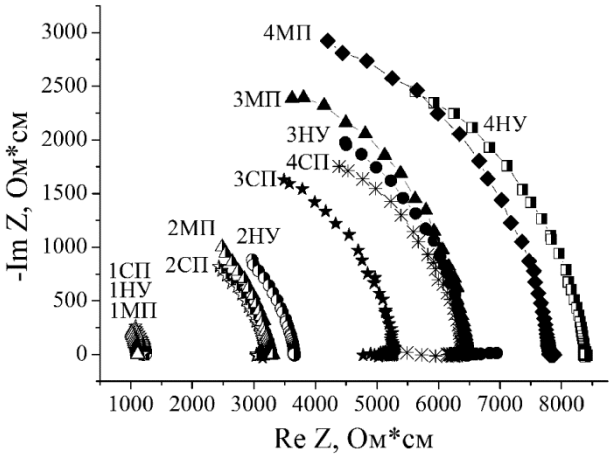


Рис. III.59. Діаграми Найквіст побудовані для напрямку вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1) та інтеркалату InSe<β-ЦД>$_y$ при y=6 – (2), y=10 – (3) та y=20 – (4) молярних %. Вимірювання проводилися за НУ, у СП та в МП.

Імпедансні моделі для отриманих трьох видів низькочастотного генезису діаграм Найквіста можуть бути представлені наступними еквівалентними електричними схемами (рис. III.60). Перша з них відображає ємнісний відгук

локалізованих станів. Друга є апроксимаційною для низьких частот і містить ємність C_2, паралельно під'єднану до послідовної RC – ланки, яка може бути потрактована як квантова ємність. Так як вона візуалізується тільки при освітленні, то можна говорити – квантову фотоємність. І, на закінчення, третя заступна електрична схема порівняно з першою містить додатково кінечний елемент постійної фази – ВСР. Його послідовне під'єднання до R_1 відображає часткову імпедансну неоднорідність об'єму зразка кінечної товщини [318].

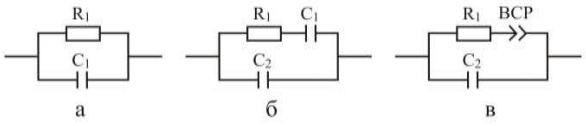


Рис. III.60. Еквівалентні електричні схеми для годографів імпедансу без низькочастотних горизонтальних віток (а) та при їх присутності з високочастотним генезисом (б) і з низькочастотним генезисом (в)

Загалом зазначена природа резистивної розподіленості може бути різною. Однак, виходячи з гравіметричних досліджень кінетики впровадження *β-ЦД* в розширену матрицю *InSe*, найімовірніше допустити, що зазначена неоднорідність зумовлена наступним способом розташування (керованим енергією взаємодії між молекулами органічного гостя) практично рівних порцій органічного контенту на кожному етапі доінтеркалювання, схематично зображеним на рис. III.61.

Представляє інтерес дослідження зміни його поведінки при переході від стану квантового листа (див. попередній пункт) до квантового дроту. Останній реалізується при інкапсуляції в молекулярно-граткову матрицю *MCM-41*.

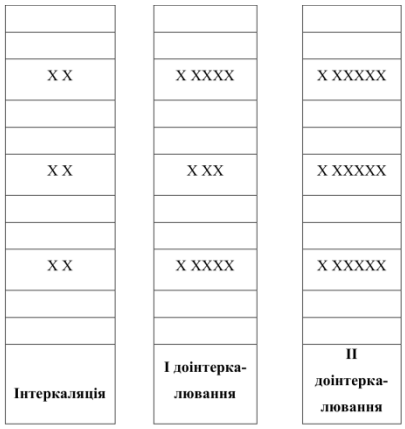


Рис. III.61. Схематичне зображення можливого розташування β-ЦД в розширеній матриці InSe.

На рис. III.62 наведені виміряні в темряві частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу *MCM-41* до і після впровадження *β*-циклодекстрину. Видно, що після інкапсуляції *β-ЦД* $Re\,Z$ в найнизькочастотнішій області зменшується більш як на два порядки.

Неординарним фактом є те, що для наногібриду *МСМ-41<β-ЦД>* спостерігається деформація (немонотонна частотна дисперсія) як низько- так і середньочастотних ділянок *Re Z(ω)*.

Спектри струмів термостимульованого розряду, виміряні в режимі короткозамкнутих контактів наведені на рис. III.63. Бачимо, що для *МСМ-41<β-ЦД>* візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксацій з температурного інтервалу 240 ÷ 340 К. При цьому *МСМ-41* з *β*-циклодекстрином характеризується однотипним механізмом релаксації.

Як видно з рис. III.64 інкапсуляція викликає ріст *tg δ*, що є очікуваним, так як в цьому разі зростає дисипація енергії, пов'язана, зокрема, з електропровідністю. Діелектрична проникливість у даній частотній області після інкапсуляції *β-ЦД* дійсно (як передбачалося) сильно зростає (рис. III.65). На цьому ж рисунку добре видно появу аномальної частотної дисперсії *ε* для *МСМ-41<β-ЦД>* у діапазоні $42 < \omega < 150$ кГц.

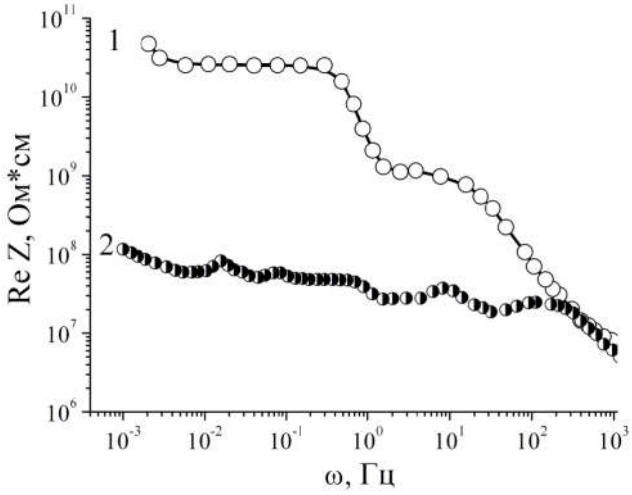


Рис. III.62. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу матриці МСМ-41 (1) та інкапсулату МСМ-41<β-ЦД> (2). Вимірювання проводилися за НУ.

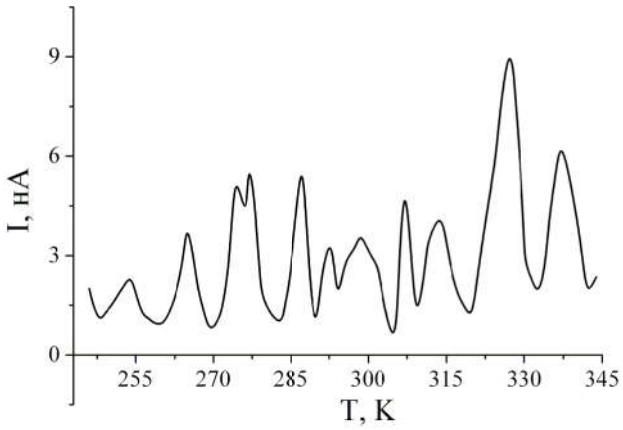


Рис. III.63. Струми термостимульованого розряду інкапсулату МСМ-41<β-ЦД> (1).

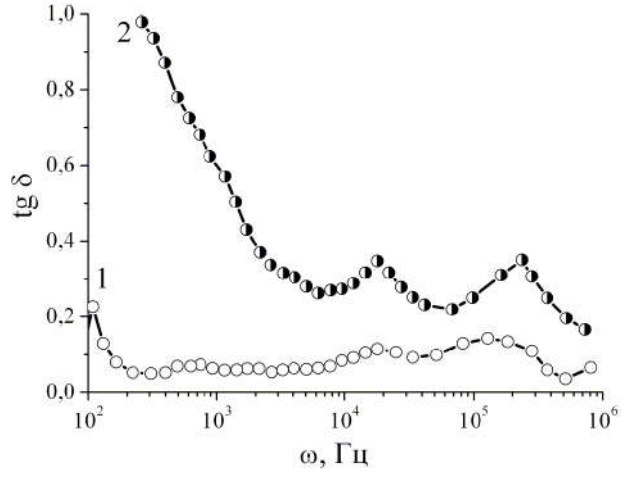


Рис. III.64 Частотні залежності тангенса кута електричних втрат матриці МСМ-41 (1) та інкапсулату МСМ-41<β-ЦД> (2). Вимірювання проводилися за НУ.

Для з'ясування можливих механізмів, які є відповідальними за спостережувані ефекти сильного зростання діелектричної проникності, з самого початку необхідно звернутися до структури досліджуваного об'єкту. Найперше, відзначимо відсутність візуалізації петель гістерезису. Це вказує на потребу пошуку альтернативного до сегнетоелектричної поляризації механізму спостережуваних явищ. При цьому слід додати, що в основному протилежний до *ε(T)* (рис. III.66) температурний генезис *tg δ(T)* (рис. III.67),

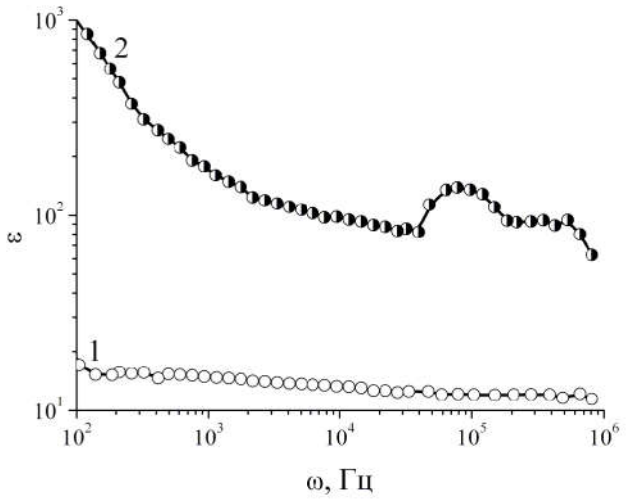


Рис. III.65. Частотні залежності діелектричної проникності матриці MCM-41 (1) та інкапсулату MCM-41<β-ЦД> (2). Вимірювання проводилися за НУ.

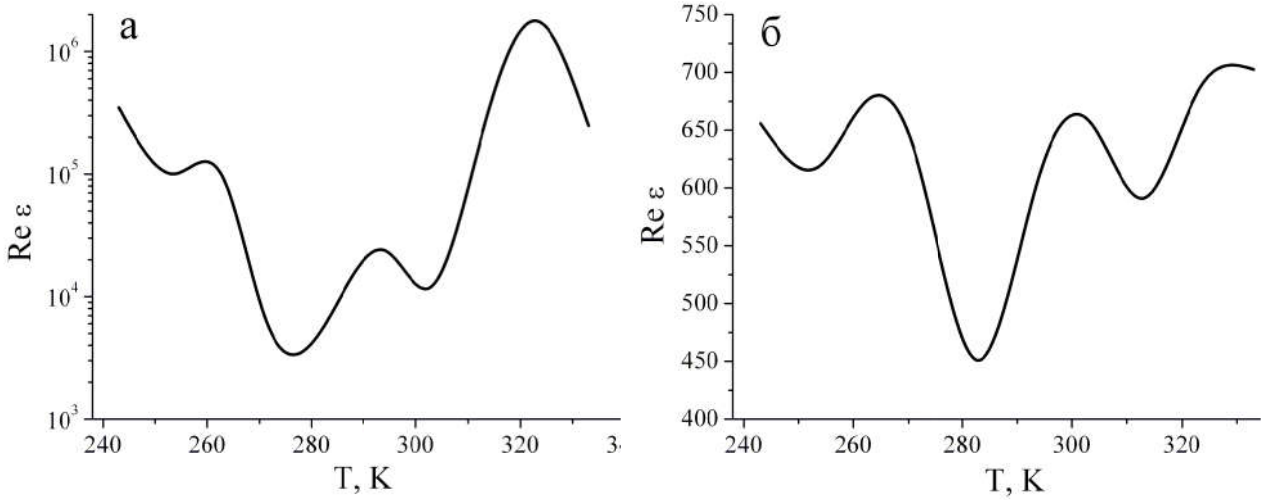


Рис. III.66. Температурні залежності діелектричної проникності інкапсулату MCM-41<β-ЦД>, виміряні за НУ на частоті 50 Гц (а) та 500 кГц (б).

свідчить про те, що екстремуми дисипації енергії мають різну фізичну природу і залежать від механізму струмопроходження.

III.5. Органічний напівпровідник антрацен між шарами неорганічного напівпровідника: відгук на електричне поле і освітлення

Антрацен ($C_{14}H_{10}$) є добре відомим фотоелектретом, властивості якого в макроструктурованому стані досить повно вивчені. Натомість, зміни механізмів

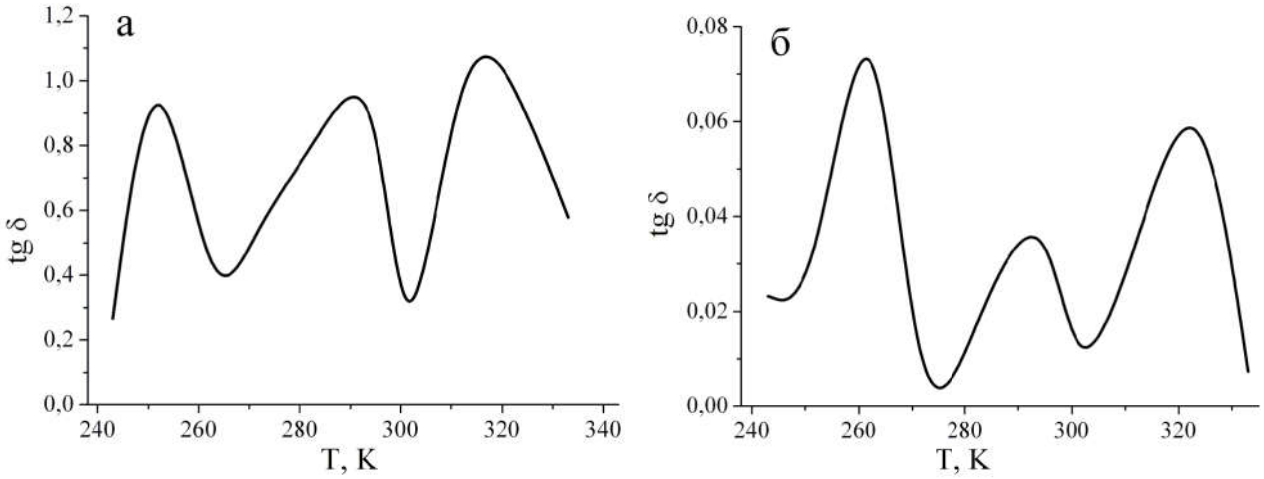


Рис. III.67. Температурні залежності тангенса кута електричних втрат інкапсулату МСМ-41<β-ЦД>, виміряні за НУ на частоті 50 Гц (а) та 500 кГц (б)

фотоелектретної поляризації при переході до наноструктурованого стану, як і «гостьового» контенту в напівпровідникових клатратах, на сьогодні практично не вивчалися. На фоні отриманих знань в зазначеному контексті про сегнетоелектрики [96,33], надпровідники [98], суперіоніки [340], феромагнетики [100,102] та рідкокристалічні фази [341,2] прогалина щодо електретної чи фотоелектретної поведінки в наностані з напівпровідниковою матричною ізоляцією стимулює до її заповнення.

Для формування клатратів була застосована тристадійна схема «кристалоінженерії», описана в розділі II. З метою реалізації фотоелектретного стану «гостьового» контенту синтез клатрату $InSe<C_{14}H_{10}>$ відбувався також і за наступними етапами:

- інкапсуляція антрацену в розширені ван-дер-ваальсові області селеніду індія;
- переведення міжшарового антрацену у розплавлений стан;
- охолодження його в електричному полі напруженістю 120 В/см з одночасним освітленням інтегральним світлом перпендикулярно до нанопрошарків.

Порівняльний аналіз рентгенодифрактограм вихідної 3-кратно розширеної матриці *GaSe* та клатрату на її основі $GaSe<C_{14}H_{10}>$ наведений на рис. III.68. Видно, що інтеркаляція зразка антраценом призводить до формування складного профілю кривої дифракційного відбивання (004). Він задовільно описується суперпозицією п’ятьох гаусових піків що відповідають розсіянню рентгенівських променів від структурних ділянок з різними

значеннями міжплощинних відстаней відбивання. Порівняння з кривою дифракційного відбивання вихідного зразка (крива 1) показує, що кутове положення 5-го максимуму ($2\theta \approx 22{,}40°$) достатньо близьке до положення максимуму вихідного зразка ($2\theta \approx 22{,}44°$). Це свідчить про те, що його поява зумовлена дифракцією променів від неінтеркальованих шарів селеніду галію. Іншими словами, ці результати підтверджують структурну організацію отримуваних клатратів у вигляді нерозширених пакетів вихідної матриці, що чергуються з розширеними областями ван-дер-ваальсових зв'язків з гостьовим контентом (описану нами в [342]) у відповідності до механізму стадійного упорядкування в таких матрицях [343].

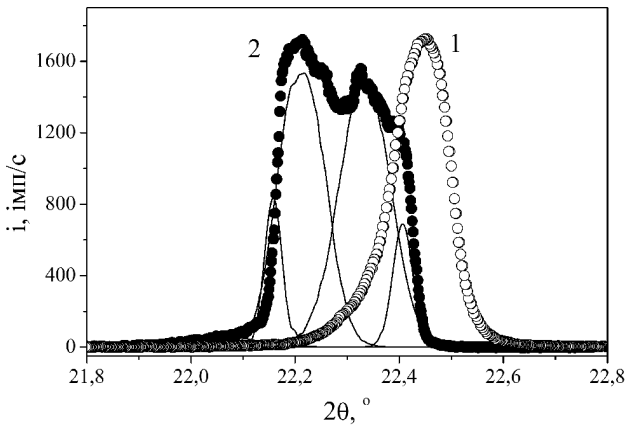


Рис. III.68. Рентгенодифрактограми вихідної матриці GaSe (1), та інтеркалату GaSe<$C_{14}H_{10}$> (2). Суцільні лінії – апроксимація рентгенодифрактограми інтеркалату GaSe<$C_{14}H_{10}$>.

Кристалічна матриця GaSe після трикратного розширення зберегла свою фоточутливість на рівні $\frac{\rho_{\text{light}}}{\rho_{dark}} = 3*10^{-2}$ (ρ_{ligh} і ρ_{dark} – відповідно питомий опір ввиміряний в СП та за НУ). Це цілком закономірний результат, адже розширення вихідної матриці можна трактувати як збільшення потенціального бар'єру між пакетами, який з однаковою ймовірністю долають електрони із зони провідності *GaSe* незалежно від того, чи вони з'явилися там завдяки фотостимуляції чи мали інше походження. Це, звичайно, справедливо за умови, що збільшення концентрації електронів у зоні провідності при освітленні не веде до помітної зміни характеру розподілу, що описує їхню поведінку. Після інкапсуляції антрацену (15 мас. %) фоточутливість зростає більш, як на порядок. Можна спробувати пов'язати таку поведінку з електронним спектром поглинання антрацену, який має піки при довжинах хвиль: 374,5 нм, 251,9 нм, 221,2 нм, 186,2 нм [344], однак інтегральне біле світло, яким освітлювався

зразок, містить занадто малу частку світла з такими довжинами хвиль, щоб викликати суттєву зміну провідності. Тому згадане збільшення фоточутливості скоріш за все пов'язане із фотостимульованим тунелюванням із зони провідності *GaSe* через потенціальний бар'єр, утворений антраценом.

При вже згаданій інкапсуляції антрацену реальна складова питомого комплексного імпедансу (*Re Z*) зростає в 3 рази у низькочастотній області ($10^{-3} \div 1$ Гц) і спадає у високочастотній ($1 \div 10^{6}$ Гц), набуваючи яскраво вираженого осциляційного характеру в частотному інтервалі $1 \div 100$ Гц. Така деформація середньочастотної ділянки *Re Z(ω)* сигналізує про появу у сформованому клатраті індуктивного відгуку [345].

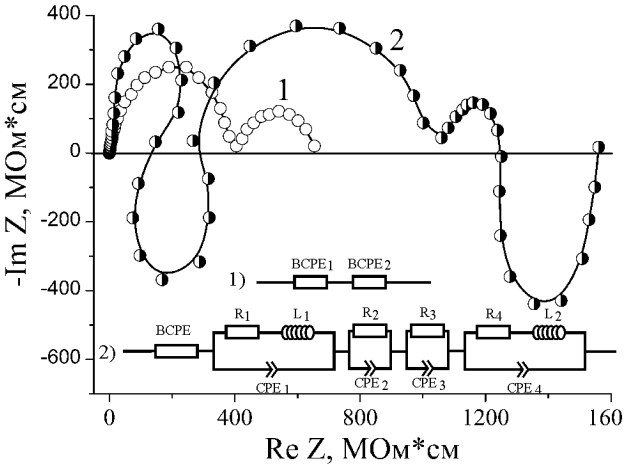


Рис III.69. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі C 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<$C_{14}H_{10}$> – (2). Вимірювання проводилися за НУ. На вставці відповідні еквівалентні електричні схеми.

Це підтверджується трансформацією діаграми Найквіста, наведеної на рис. III.69. Бачимо, що для розширеної матриці годограф імпедансу має, загалом, дводуговий характер, що в свою чергу відображає енергетичні бар'єри для струмопроходженнях в нерозширених пакетах атомних площин *Se-Ga-Ga-Se* та міжпакетного перенесення заряду. Для *GaSe*<$C_{14}H_{10}$> частотна дисперсія суттєво зростає: додається середньо частотна дуга у IV-у «індуктивному» квадранті комплексної площини, середньо частотна, але уже в I квадранті та ще одна дуга, низькочастотна, у IV-«індуктивному» квадранті. Третя з перелічених «додаткових» дуг відображає зазначений ефект «від'ємної» ємності, віднесений до носіїв струму; цей ефект значною мірою може бути зумовлений виникненням квазі-двовимірних трикутних потенціальних ям на межах поділу напівпровідника і діелектрика [346] (у нашому випадку *GaSe* і антрацену), що у свою чергу спричиняє захоплення електронів на енергетичні рівні згаданих потенціальних ям з

утворення зв’язаних станів і виникнення індуктивного відгуку, який ми пов'язуємо з «від’ємною» ємністю. Друга відображає струмопроходження через нанопрошарки антрацену. Перша, на відміну від третьої, зумовлена поляризаційними (можливо – електретними) ефектами. Певним підтвердженням сказаного можуть служити діаграми Найквіста, побудовані для випадку вимірювання при освітленні. Дійсно, середньочастотна дуга зникає (пасткові центри спустошені освітленням), а низькочастотна зберігається. Комп’ютерна параметрична ідентифікація відповідних заступних схем (вставки до рис. III.69) дала змогу визначити значення індуктивностей: $L_1 = 7{,}6*10^5$ Гн, $L_2 = 9{,}8*10^8$ Гн, що майже на один та чотири порядки, відповідно, вищі від аналогічного параметру для сонячних елементів [317].

Слід зауважити, що при побудові імпедансних моделей був використаний елемент сталої фази CPE ємнісного типу [318] з огляду на те, що цетри середньочастотних релаксаційних дуг лежать нижче осі реальної складової комплексного імпедансу, відображаючи тим самим, частотну розподіленість часів релаксації. Її природа для нерозширеної матриці може бути пов’язана з певною неоднорідністю акцепторних домішок уздовж кристалографічної осі C і/чи деякою нееквідистантністю розширених ван-дер-ваальсових областей, а для клатрату ще і з можливим випадковим характером розташування гостьового антрацену, що узгоджується з рентгенівськими даними на рис. III.68. Водночас, з огляду на нанообмеженість геометрії нерозширених пакетів вихідної матриці з пастковими центами в околі рівня Фермі для моделювання струмопроходження у них застосований елемент BCPE [320], з показником фазового відхилення $n \sim 0{,}75$. Значення останнього вказує на суттєву локалізацію носіїв струму, спричинену гостьовим контентом.

Поляризаційні властивості синтезованих клатратів аналізувалися в частотному інтервалі, в якому тангенс кута електричних втрат мав значення менші від одиниці. Це діапазон $10^2 \div 10^6$ Гц. Для цього частотного інтервалу діелектрична проникність розширеного селеніду галію суттєво зростає (рис. III.70) після впровадження антрацену, демонструючи немонотонний

аномальний (зростаючий зі збільшенням частоти) характер частотної дисперсії. Останній, як відомо [319], пов'язаний з вкладом у поляризацію дипольних моментів, що виникають при перескоковому перенесенні заряду за участю локалізованих станів поблизу рівня Фермі. Водночас, варто зазначити неспівпадіння частотних положень максимумів діелектричної проникності *GaSe*<$C_{14}H_{10}$> ($4*10^5$ Гц) і тангенса кута електричних втрат ($8*10^4$ Гц). Більше того, для зазначених частот ε і $tg\,\delta$ демонструють обернену тенденцію змін. Неординарним також є факт від'ємного фотодіелектричного ефекту – зменшення ε *GaSe*<$C_{14}H_{10}$> при освітленні (вставка до рис. III.70).

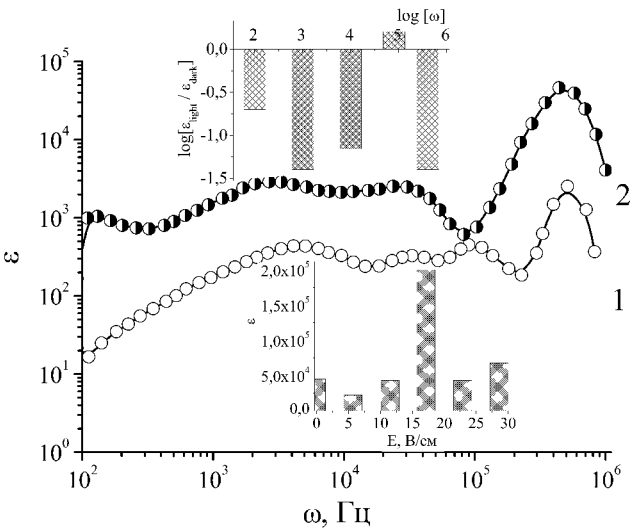


Рис. III.70. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С 3-кратно розширеної матриці GaSe – (1) та інтеркалату GaSe<$C_{14}H_{10}$> – (2). Вимірювання проводилися за НУ. На вставках: зміна діелектричної проникності для різних частот виміряної в СП (вверху) та виміряної в ЕП різної напруженості на частоті $2,3*10^5$ Гц.

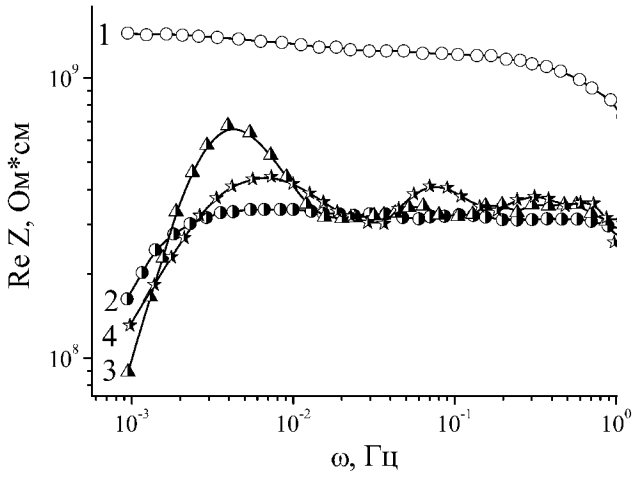


Рис. III.71. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С інтеркалату GaSe<$C_{14}H_{10}$>. Вимірювання проводилися у ЕП напруженістю – 0 (1); 5,7 В/см (2); 17,1В/см (3); 28,6В/см (4).

Накладання при вимірюванні електричного поля зміщення напруженістю 5,7; 11,5; 17,1; 22,9; 28,6 В/см, загалом, зменшує *Re Z*, викликаючи одночасно її немонотонну частотну поведінку (рис. III.71). Перший із зазначених ефектів логічно пов'язати із захопленням в електричному полі рівня Фермі валентною зоною, що веде до росту концентрації носіїв струму. Внесок від росту рухливості можна було б пояснити збільшенням ролі резонансного тунелювання; крім того, цей механізм передбачає можливість існування осциляцій дійсної складової питомого комплексного імпедансу, як це

було показано у низці теоретичних досліджень струмопроходження через нестаціонарний тунельний перехід у зовнішніх фізичних полях [347,348]. Однак теоретичні висновки, зроблені у цих роботах, є застосовними лише при частотах, що суттєво перевищують область, яку ми розглядаємо. Тому для пояснення осциляцій дійсної частини імпедансу в низькочастотній області потрібно шукати іншу фізичну причину, зокрема слід більш детально розглянути вплив на зонну структуру досліджуваної системи впровадження «гостьового» антрацену. У роботі [349] було проведено теоретичне дослідження спектру інтеркальованих пакетно-впорядкованих шаруватих структур за допомогою моделі типу періодичної моделі Андерсона. В результаті було показано, що впровадження інтеркаланта з одним електронним рівнем приводить до псевдощілини у спектрі і збільшення пов'язаного з нею локального мінімуму густини станів. Ширина псевдощілини і значення локального мінімуму залежать від концентрації впровадженого інтеркаланта і значення енергії домішкового рівня. Продовживши наші міркування на випадок інтеркаланта з декількома електронними рівнями, можемо прийти до висновку, що таких щілин може виникнути декілька, причому різної ширини. Тому цілком природньо припустити, що мінімуми реальної складової імпедансу в низькочастотній області пов'язані з частото-стимульованими переходами між домішковими підзонами і основною зоною. А оскільки щілини є енергетично вузькими, то і частоти цих переходів є малими. За цих умов зменшується і діелектрична проникність в частотному інтервалі $10^2 \div 10^6$ Гц.

Внаслідок інкапсуляції антрацену в розширену матрицю *n*-типу провідності *InSe* $Re\,Z$ зростає майже аналогічно до *GaSe*. Це означає, що гостьовий антрацен зумовлює падіння рухливості поперек нанопрошарків, яке превалює над зміною концентрації вільних носіїв. Індуктивний відгук, який проявляється при освітленні, засвідчує ефект від’ємної фотоємності, який слід зв’язати з захопленням і утримуванням інжектованих носіїв у фотоіндукованих центрах прилипання.

Накладання електричного поля зміщення перпендикулярно до

нанопрошарків $InSe<C_{14}H_{10}>$, як і для попередньої структури, викликає зменшення *Re Z* і *-Im Z* та їх сильні осциляції у низькочастотному діапазоні (рис. ІІІ.72). Цікаво, що зазначені осциляції зникають при високих частотах, а їхня амплітуда зростає з підвищенням напруги зміщення. Водночас, останнє

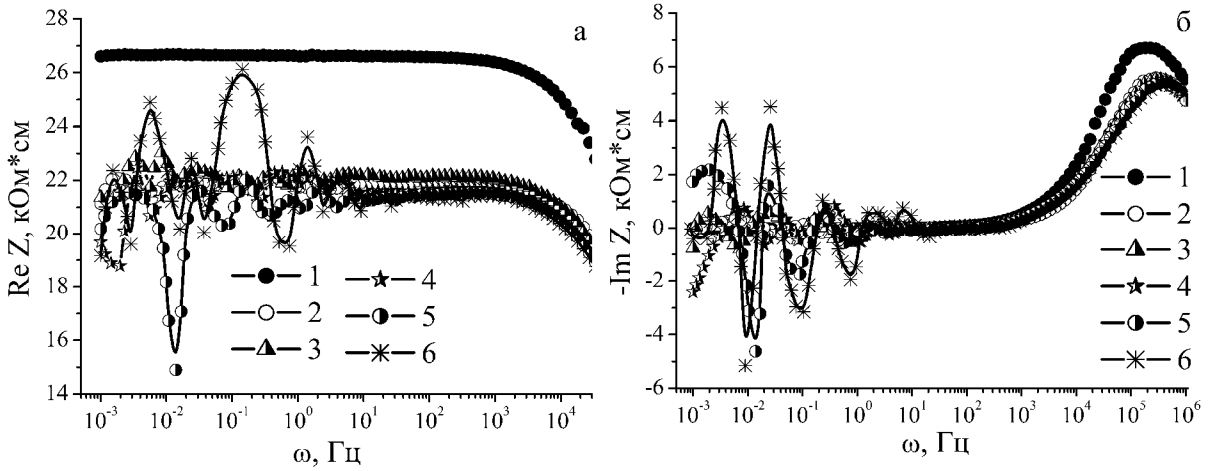


Рис. ІІІ.72. Частотні залежності реальної (а) та уявної (б) складових комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С інтеркалату $InSe<C_{14}H_{10}>$ у ЕП напруженостю 0 В/см – (1);5,7 В/см – (2); 11,5 В/см – (3); 17,1 В/см – (4); 22,9 В/см – (5) та 28,6 В/см – (6).

призводить до зсуву у високочастотну область максимуму залежності *-Im Z(ω)*, що відповідає зміщення в дану область ділянок дисперсійного спаду *Re Z(ω)*. Це означає що прикладена напруга зміщення зменшує ефективний час релаксації, який характеризує максимум в розподілі τ.

В результаті застосування фотоелектретизаційної методики синтезу наноструктур $InSe<C_{14}H_{10}>$ ріст *Re Z* і *-Im Z* сягає десятикратного значення, що в 2,5 рази є вищим, ніж при синтезі за НУ, а фоточутливість ($\frac{\rho_{light}}{\rho_{\text{dark}}}$) спадає (порівняно з вихідною розширеною матрицею) від 0,58 до 0,7 з одночасним сильним зростанням низькочастотних осциляцій (рис. ІІІ.73). Ці осциляції добре відображаються на діаграмах Найквіста у вигляді переходу низькочастотної вітки у IV-й «індуктивний» квадрант комплексної площини. Цікаво, зауважити, що «коливання» *Re Z* і *-Im Z* відбуваються у протифазі, і які виникають у фотоелектретизованих клатратах перпендикулярно до нанопрошарків при освітленні. Механізм виникнення зазначених «коливань» в цьому разі напевне пов’язаний з особливостями зміннострумового

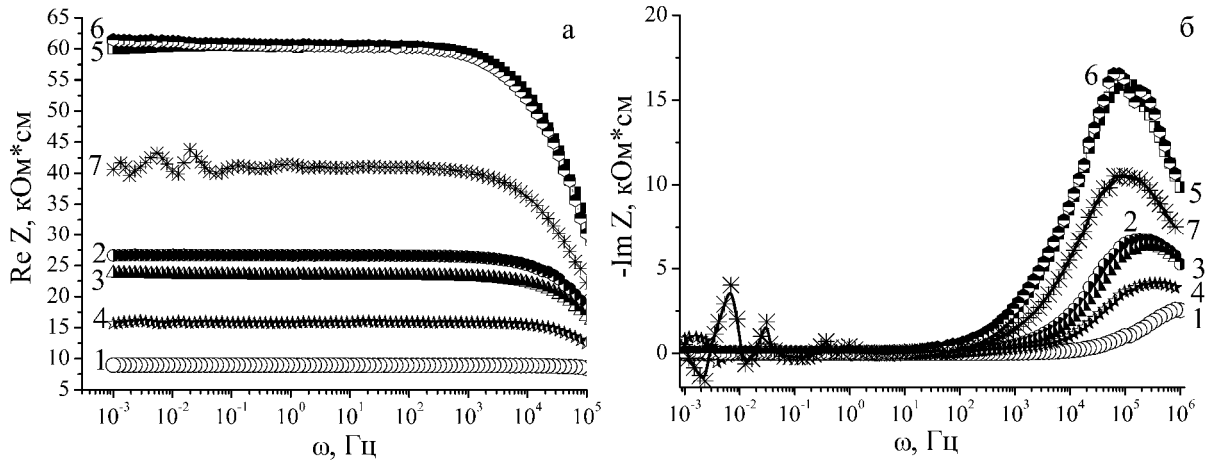


Рис. III.73. Частотні залежності дійсної (а) та уявної (b) складових питомого комплексного імпедансу розширеного InSe до (1) і після впровадження антрацену за нормальних умов (2-4) та після фотоелектретизації «in-situ» (5-7), виміряні в темряві (2,5), в магнітному полі (3,6) та при освітленні (4,7)

проходження бар'єрних областей просторового заряду, що екранує електретну поляризацію, під час якого освітлення спричиняє фотоіндуковану перезарядку яка і забезпечує умови осциляцій *Re Z(ω)* і *-Im Z(ω)*.

Аналіз частотних залежностей *Re Z* для вихідної 3-кратно розширеної матриці *InSe* і її антраценових клатратів, синтезованих за різних умов, на основі теорії Аустіна-Мотта [350] дав змогу визначити параметри домішкового спектру, які зведені в таблицю III.3.

Табл. III.3

Параметри домішкового енергетичного спектру InSe<$C_{14}H_{10}$>

СТРУКТУРА	Густина станів на рівні Фермі $N(F)\cdot10^{43}$, $J^{-1}m^{-1}$	Радіус перескоку $R\cdot10^{-8}$, m	Розкид пасткових рівнів біля рівня Фермі $J\cdot10^{-22}$, J	Реальна густина глибоких пасток $Nt\cdot10^{22}$, m^{-3}
Розширена матриця *GaSe*	3,8	23,3	9,8	3,8
InSe<$C_{14}H_{10}$>, синтезований за НУ	2,5	22,4	17,3	4,3
InSe<$C_{14}H_{10}$>, синтезований в умовах фото-електретизації	1,9	21,7	24,0	4,7

Їх порівняння, насамперед, підтверджує те, що превалюючим вкладом в ріст дійсної складової питомого комплексного імпедансу є падіння рухливості, оскільки зменшення концентрації делокалізованих носіїв не є адекватним

величині зменшення провідності. По-друге, видно, що фотоелектретизація суттєвим чином міняє розкид пасткових центрів, спричиняючи, таким чином, більш проблематичним виконання умов резонансного тунелювання за кімнатних температур.

III.6. Вплив ступеня розширення кристалічної гратки на властивості і відгук на електромагнітні поля клатрата *GaSe<$NaNO_2$>*.

Сьогоднішній інтенсивний розвиток сегнетоелектричних наноструктур актуалізував фундаментальне питання про розмірні ефекти в сегнетелектричній поляризації [351] (існування критичного розміру сегнетоелектричних доменів, зміна температури Кюрі). Для експериментальних свідчень цього найоптимальнішим виявилося (див. [91,352-357] і посилання в них) застосування пористих матриць, характерний розмір пор яких лежить в нанометровому діапазоні. Перевага таких структур зумовлена можливістю керування розмірами і взаємним розташуванням впроваджених сегнетоелектричних фаз за рахунок використання різної геометрії сітки пор. Загальновідомим сегнетоелектриком являється нітрит натрія ($NaNO_2$), який було обрано нами в якості «гостьового» компоненту. З літературних джерел відомо, що переведення $NaNO_2$ в нанометровий розмір частинок призводить до зсуву температури сегнетоелектричного фазового переходу у низькотемпературну область на 18 К порівняно з об'ємним матеріалом. Також при цьому відбувається різкий ріст діелектричної проникності відповідно від 10^2 до 10^5 (діелектрична проникність нанокомпозиту *SBA-15<$NaNO_2$>* з розміром пор 52 Å складала 10^3) [358]. З огляду на це було цікаво дослідити поведінку $NaNO_2$ в міжшарових прошарках напівпровідникових матриць *GaSe* та *InSe* із 2- та 4-кратним розширенням матриці. Зразки формувалися відповідно до першого етапу описаного в II розділі тристадійної «кристалоінженерії».

На рис. III.74 наведені частотні залежності питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до шарів синтезованих клатратів *GaSe<$NaNO_2$>*

2- і 4-кратного розширення за НУ, в МП і у СП. Видно, що ступінь розширення кардинально впливає на зміну властивостей вихідної матриці. І не стільки в плані кількісного виміру, скільки в ракурсі їх фізичної природи. Навіть найпростіші теоретичні моделі сильноанізотропних шаруватих структур зі стадійним впорядкуванням дають доволі добрі якісні результати. Зокрема у роботі [359] запропоновано модель, де розгляд енергетичного спектру електронів обмежено електронними станами, які у підході сильного зв’язку утворюються невиродженими орбіталями, локалізованими на атомах. Відповідно, електронна підсистема описується гамільтоніаном, який враховує перенесення електронів між вузлами в межах шару, між шарами в межах пакету і між пакетами. Пакети розділені розширеними ділянками, які можна трактувати як потенціальні бар'єри. При збільшенні віддалі між пакетами, коефіцієнт перед доданком у гамільтоніані, що враховує міжпакетне перенесення електронів зменшується, а це веде до того, що досліджувана система вироджується у сукупність послідовно розміщених квазі-двовимірних пакетів. В границі, коли згаданий коефіцієнт прямує до нуля, густина електронних станів містить логарифмічну розбіжність, характерну для двовимірних структур. Виходячи із загального вигляду хвильових функцій локалізованих електронів, можемо зробити висновок, що згаданий коефіцієнт експоненційно спадає зі зростанням віддалі між пакетами. Це означає, що збільшення міжпакетної відстані вдвічі веде до значного ослаблення вкладу міжпакетного перенесення електронів і спричиняє суттєву перебудову густини електронних станів, що в свою чергу, наслідком має

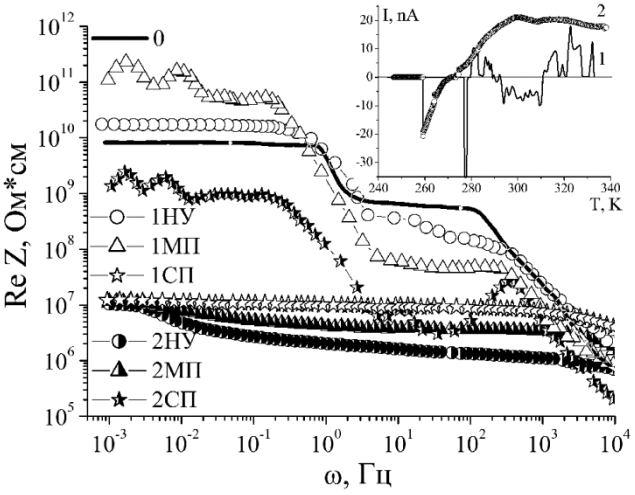


Рис. III.74. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С інтеркалату GaSe<$NaNO_2$> із 2- (1) та 4-кратним (2) розширенням вихідної матриці GaSe (0). Вимірювання проводилися відповідно за НУ, у МП та у СП. На вставці представлено спектри струмів термостимульованого розряду.

настільки помітні зміни у поведінці системи.

Тисячократне зростання електропровідності, зумовленої делокалізованими носіями (низькочастотний інтервал у якому *Re Z* не залежить від частоти) для більш розширеної структури (при однаковій кількості гостьового контенту) вказує на суттєву трансформацію домішкового енергетичного спектру і її превалюючу над зміною рухливості роль в процесах струмопроходження. На користь власне цього механізму може свідчити порівняння спектрів термостимульованого розряду, особливо їх низькотемпературної області (вставка до рис.III.74), яке демонструє наявність достатньо щільної смуги домішкових станів для чотирикратно розширеної структури. Цікаво зазначити, що наведені спектри ТСР демонструють релаксацію як гомо-, так і гетерозаряду.

Принципово інший характер має також і відгук на зовнішні магнітне поле та поле світлової хвилі клатратів 2- і 4-кратного розширення. Якщо у магнітному полі напруженості $H = 2{,}75$ кОе в першому випадку спостерігаємо гігантський додатній магніторезистивний ефект ($\frac{\rho_H}{\rho_0} = 1000$ %), то в другому – він суттєво нівелюється (115%). Це дає підстави пов'язати механізм зміни магніторезистивного ефекту зі зміною асиметрії густини домішкових станів над і під рівнем Фермі (що відповідає за зеєманівську локалізацію (делокалізацію) носіїв струму) при зростанні ступеня розширення вихідної матриці.

Та видається, що найнеординарнішими ефектами є поява «деформацій» найнизькочастотнішої вітки *Re Z(ω)* в магнітному полі для двократно розширеної структури, а при освітленні – для чотирикратної (рис.III.74). Як було показано авторами в [360], вони можуть бути зумовлені набуттям синтезованими структурами індуктивного характеру електропровідності. І дійсно, як видно з наведених рис. III.75 діаграм Найквіста, в означених умовах низькочастотні вітки годографів імпедансу переходять у IV-й «індуктивний» квадрант комплексної площини, формуючи, одночасно (через осциляції *Re Z(ω)*) замкнуті, або ж розімкнуті петлі. Цьому ефекту, відомому з

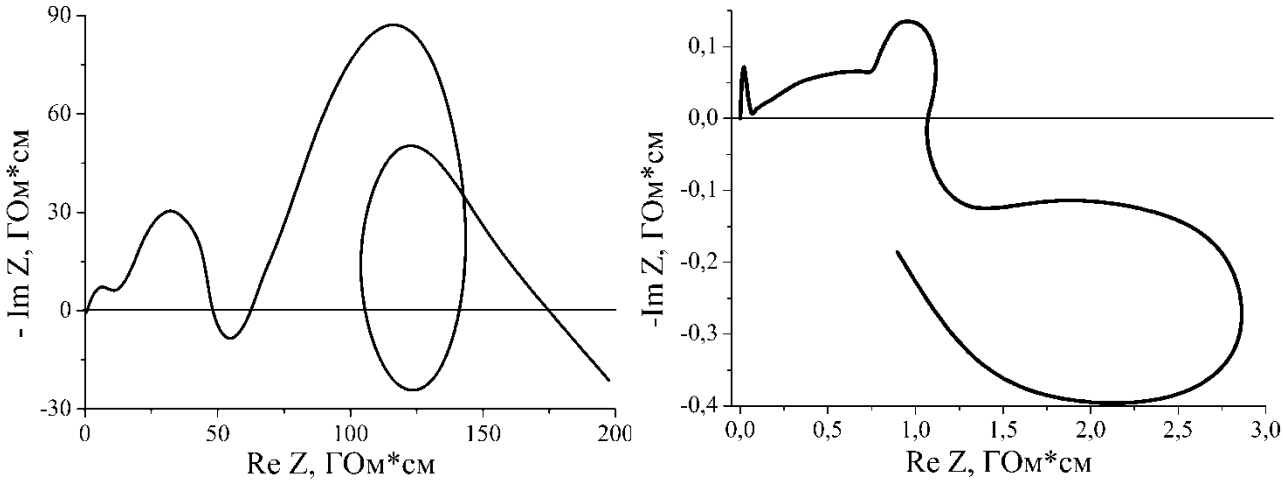


Рис. III.75. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі C інтеркалату GaSe<$NaNO_2$> із 2-х кратним розширенням вихідної матриці GaSe виміряні в МП (ліворуч), та 4-кратним – у СП (праворуч).

літературних джерел як явище «від'ємної» ємності надається досить пильна увага (наприклад, [315,317]) завдяки можливості його застосування в наноелектроніці для створення безгіраторних наноліній затримки. Для напівпровідникових клатратів досліджуваного класу воно нами досить повно висвітлювалося в роботах [33,361]. Зауважимо також, що «від'ємна» ємність може бути пов'язана з виникненням квазі-двовимірних потенціальних ям [362] на межі напівпровідника (*GaSe*) і діелектрика (*$NaNO_2$*), які можуть спричинювати затримку електронів, захоплюючи їх і створюючи зв'язані стани.

Зростання дійсної складової імпедансу при увімкненні магнітного поля можна пов'язати з ускладненням міжзонного тунелювання. Як відомо [363-365] магнітне поле розширює область міжзонного тунелювання і цим ускладнює перехід електронів з валентної зони чи домішкових підзон в зону провідності.

Осциляції *Re Z(ω)* в низькочастотній області у магнітному полі можуть бути зумовлені квантуванням електронних станів (формуванням рівнів Ландау), зокрема в межах домішкових підзон. Це веде до того, що перехід електронів з домішкових підзон у зону провідності є найбільш інтенсивним при частотах, які збігаються з частотоми переходів між згаданими рівнями Ландау і зоною провідності. Додатковим аргументом на користь цього припущення служить факт близькості різниці частот між мінімумами *Re Z(ω)* в низькочастотній області і циклотронної частоти електрона при зазначеній величині магнітного

поля (якщо також взяти до уваги значення ефективної маси електрона у домішковій зоні).

Водночас цікавим і дещо парадоксальним, на перший погляд, є результат, згідно з яким 2-кратно розширена матриця з гостьовим контентом має суттєво менше значення реальної складової комплексного імпедансу, ніж 4-кратно розширена. Причому 4-кратно розширена матриця з гостьовим контентом має навіть менше значення $Re\, Z(\omega)$, ніж нерозширена матриця. Пояснити таку особливість можна, скориставшись результатами теоретичної роботи [349]. Отож згідно результатів цієї роботи при впровадженні гостьового контенту змінюється характер густини станів: з'являється домішкова підзона, яка може зливатися з основною зоною, а може бути відділена від неї псевдощілиною. Формування псевдощілини і її особливості залежать від багатьох параметрів, зокрема концентрації гостьового контенту, величини домішкових електронних рівнів і т.д. Тому можемо припустити, що у випадку двократно розширеної матриці і даної концентрації гостьового контенту згадана псевдощілина є значно ширшою, ніж у випадку чотирикратного розширення. У останньому випадку домішкові підзони і основна зона взагалі можуть зливатися; цим припущенням, зокрема, можна обгрунтувати менше значення, у порівнянні з нерозширеною матрицею, дійсної складової імпедансу.

Водночас, зміна параметрів нанообмеженої гостьової геометрії спричиняється до появи нових ефектів. Так для чотирикратного розширення (на відміну від двократного) спостерігається явище від'ємної фотопровідності у напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків (рис. III.74, криві 2НУ, 2СП). Даний результат може бути пояснений, якщо допустити, що власне при 4-кратному розширенні реалізується умова близькості валентної зони господаря і незаповненої смуги станів гостьового контенту, так що при освітленні білим світлом буде відбуватися просторове розділення заряду, в результаті чого нерівноважні електрони будуть накопичуватися у квантових ямах, створюючи, тим самим, фотоіндуковані центри прилипання дірок на гетеромежі господар||гість. Локалізація на них основних носіїв струму і викличе зменшення

концентрації делокалізованих носіїв струму, тобто спостережуваний ріст найнизькочастотнішої ділянки *Re Z*.

Для вимірів за НУ значення уявних частин комплексного питомого імпедансу знаходяться цілком у I квадранті площини комплексного імпедансу, як це слідує з рис. III.76. Проте, вони суттєво відрізняються характером частотної дисперсії як у низькочастотній, так і у високочастотній областях. Ймовірно, розширення ванн-дер-ваальсових областей міняє енергетичний спектр релаксаторів, нівелюючи його низькочастотну дискретизацію.

Ступінь розширення кристалічної гратки синтезованих наногібридів впливає і на поляризаційні властивості, відображені на рис. III.77. Насамперед, це відноситься до частотної дисперсії *ε(ω)*, яка є більшою для 2-кратного розширення. Натомість, структура 4-кратного розширення набуває більш як у

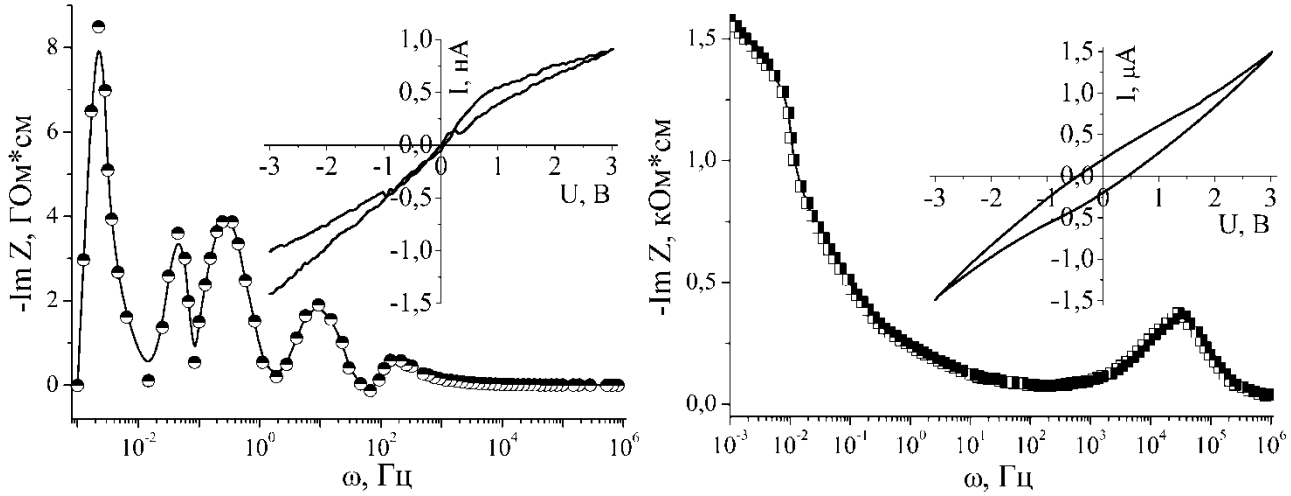


Рис. III.76. Частотні залежності уявної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С інтеркалату GaSe<$NaNO_2$> з 2-кратним (ліворуч) та 4-кратним (праворуч) розширенням вихідної матриці GaSe.Вимірювання проводилися за НУ. На вставках – відповідні ВАХ

два рази вищого значення діелектричної сталої в частотному інтервалі $5*10^5 \div 10^6$ Гц. Проте найбільша відмінність між ними проявляється для ФДЕ: для 2-кратно розширеного клатрату маємо гігантський від'ємний, а для 4-кратно розширеного – колосальний додатній ФДЕ. В останньому випадку є добра кореляція (як і тангенса кута електричних втрат) з від'ємною фотопровідністю, що вказує на електронну природу спостережуваного ефекту.

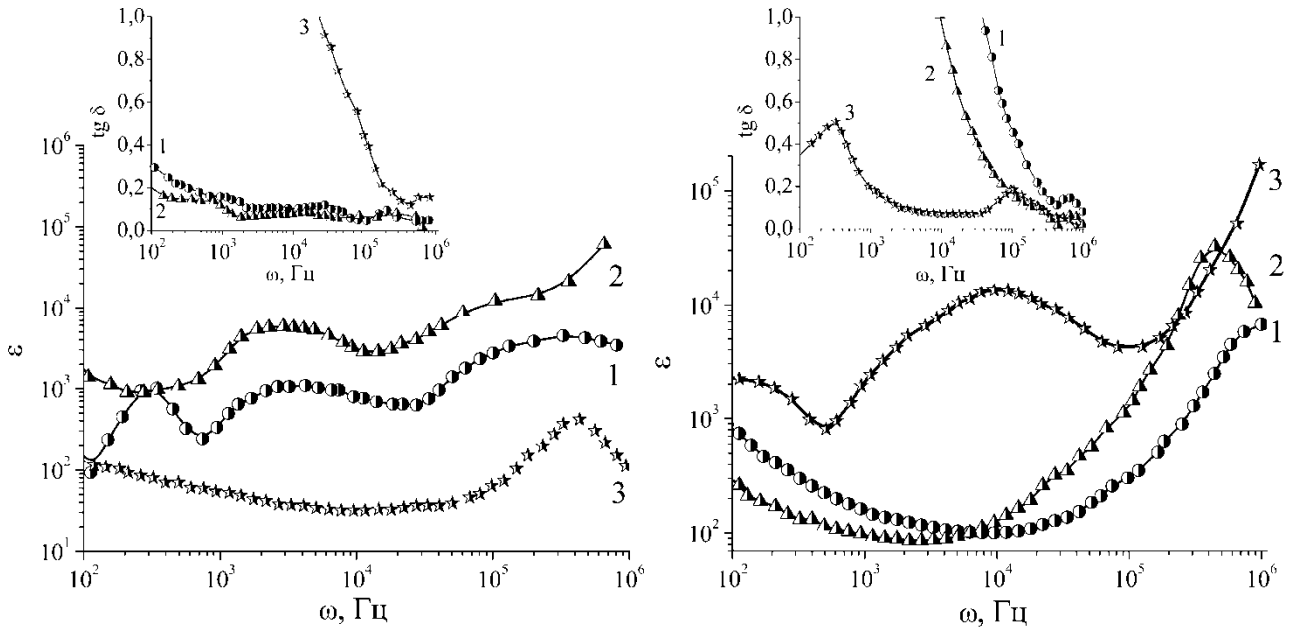


Рис. III.77. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С інтеркалату GaSe<$NaNO_2$> з 2-кратним (ліворуч) та 4-кратним (праворуч) розширенням вихідної матриці GaSe. Вимірювання проводили за НУ – (1), в МП – (2) та у СП – (3). На вставках – відповідні залежності для тангенса кута електричних втрат.

Максимальні значення зміни діелектричної проникності для обох ступенів розширення припадають на окіл 10 кГц. Для 2-кратно розширеної структури воно сягає 40-кратного зменшення при освітленні, а для 4-кратно розширеної – більш як стократне зростання. Особливості спостережуваного фододіелектричного ефекту, найімовірніше зумовлені наступними механізмами. Насамперед, спостережуване високе значення діелектричної проникності може бути пов’язане з особливим станом електронної підсистеми, а саме, перерозподілом носіїв заряду між нанопрошарками. 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 у відповідності до характеру вище наведеної енергетичної топології може бути зумовлений різним значенням хімпотенціалу фази або/і тунелюванням, при якому час життя електронів на певних рівнях може бути досить великим і система буде заряджена. Водночас, уже акцентоване захоплення заряду пастками і їх емісія в область нанопрошарку – процеси, еквівалентні перемиканню квазідиполів у зовнішньому полі. Тоді стає

зрозумілою сильна зміна діелектричної проникності при освітленні видимим світлом. Адже освітлення таких структур призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів [336]. Це в свою чергу, викликає зміну діелектричної проникності, тобто фотодіелектричний ефект. 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. Водночас, безперечно, не виключається вплив на поляризаційні процеси і безпосередньої взаємодії світлового випромінювання з кристалічною граткою.

III.7. Властивості і можливості практичного застосування 1D-нанопористих силікатних матриць, заповнених $NaNO_2$.

Цікаво також дослідити зміну властивостей $NaNO_2$ при інкапсуляції в 1D-нанопористій матриці *MCM-41*. Відповідний інкапсулат було сормовано методом інкапсуляції описаним детально в розділі II інкапсулат *MCM-41*<$NaNO_2$>. На рис. III.78 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу (*Re Z*) досліджуваного *MCM-41* з впровадженим нітритом натрію, виміряні за НУ, у СП та в МП. Видно, що за кімнатної температури *Re Z* для *MCM-41*<$NaNO_2$> за НУ і в МП веде себе звиклим чином: практично горизонтальна низькочастотна вітка переходить у низспадаючу при вищих частотах, зокрема і за рахунок вкладу перескокової провідності з участю локалізованих станів поблизу рівня

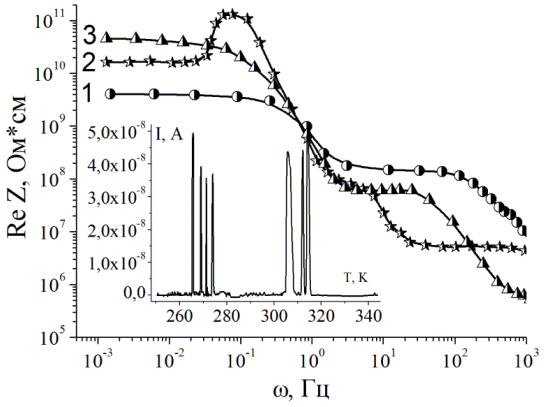


Рис. III.78. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу для інкапсулату MCM-41<$NaNO_2$>. Вимірювання проводилися за НУ – (1), у СП – (2) та в МП – (3). На вставці – спектр струмів термостимульованого розряду.

Фермі, або процесів збудження-захоплення носіїв у хвости зон чи в зони делокалізованих станів. При цьому *Re Z* є монотонною функцією частоти. При освітленні дійсна складова комплексного питомого імпедансу в частотному інтервалі $0{,}02 \div 0{,}2$ Гц демонструє суттєво виражену немонотонність. Її аномальний характер (ріст зі збільшенням частоти) може бути пов'язаний із закиданням світлом і утримуванням інжектованих носіїв на резонансних рівнях. Водночас, привертає до себе ще один неординарний ефект – ефект від'ємної фотопровідності, який полягає у рості при освітленні *Re Z,* зумовленої делокалізованими носіями. В даному разі це явище найімовірніше пов'язане з тим, що при освітленні нерівноважні електрони будуть накопичуватися у квантових точках (гостьових кластерах) створюючи, тим самим, фотоіндуковані центри прилипання дірок на гетеромежі господар||гість. Локалізація на них основних носіїв струму і викличе зменшення концентрації делокалізованих носіїв струму, тобто спостережувану від'ємну фотопровідність.

У магнітному полі візуалізується колосальний додатній магніторезистивний ефект: зростання *Re Z* в магнітному полі більш як у 15 разів у частотній області струмопроходження, зумовленого делокалізованими носіями. Найімовірніше, що він зумовлений їх зеєманівською локалізацією на пасткових центрах, густина яких, як свідчать дані вимірів струмів термостимульованого розряду (вставка до рис. III.78), є досить високою.

Діаграма Найквіста для *MCM-41<$NaNO_2$>* має добре виражений тридуговий характер (рис. III.79), який відображає бар'єрний енергетичний рельєф для струмопроходження через матрицю *MCM-41* (високочастотна дуга), прошарок гостьового контенту (середньочастотна) та через межу поділу «господар-гість» (низькочастотна). А ось, вище відзначена немонотонність низькочастотної ділянки *Re Z(ω)* при освітленні, як правило, спряжена з появою індуктивного відгуку [317].

Вищенаведені особливості механізмів струмопроходження в зовнішніх фізичних полях повинні певним чином проявитися і в поляризаційних

властивостях. Для експериментального обгрунтування цього був проведений аналіз поляризаційних характеристик у діапазоні частот 10 Гц ÷ 1 МГц, оскільки в ньому тангенс кута електричних втрат ($tg\,\delta$) є суттєво меншим від одиниці. У цій частотній області діелектрична проникність наногібриду має значення, істотно менше від характерних для сегнетоелектриків (рис. III.80). Однак бачимо прояв гігантських магнітоємнісного і фотодіелектричного ефектів – сильного зростання ε як в магнітному полі (що з практичної точки зору є перспективним для технології сенсорів магнітного поля ємнісного типу), так і при освітленні. В останньому випадку в частотному інтервалі 10 ÷ 1000 Гц він набуває ознак аномального, досягаючи 10^4-кратного значення. Це означає, що синтезований наногібрид є надзвичайно перспективним для створення високодобротних фотоварікапів радіочастотного діапазону надвисокої ємності. Але найціннішою особливістю з точки зору розкриття механізмів квантового накопичення електричної енергії є виявлений неординарний факт – набуття меншого від одиниці значення тангенса кута електричних втрат у найнизькочастотнішій області в магнітному полі (рис. III.81). Власне його поєднання з колосальним значенням діелектричної проникності і забезпечує можливість створення комерційно привабливого

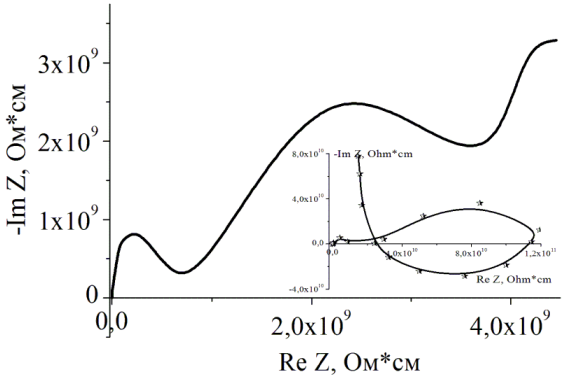


Рис. III.79. Діаграми Найквіста побудовані для інкапсулату МСМ-41<$NaNO_2$>. Вимірюванняп проводилися за НУ. На вставці – діаграма Найквіста побудована для вимірювання в СП .

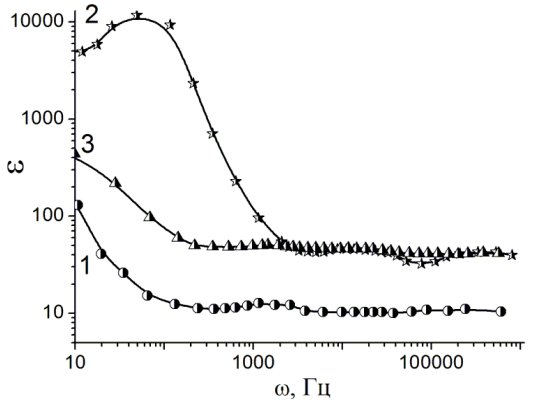


Рис. III.80. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні для інкапсулату МСМ-41<$NaNO_2$>. Вимірювання проводилися за НУ – (1), у СП – (2) та в МП – (3).

квантового акумулятора.

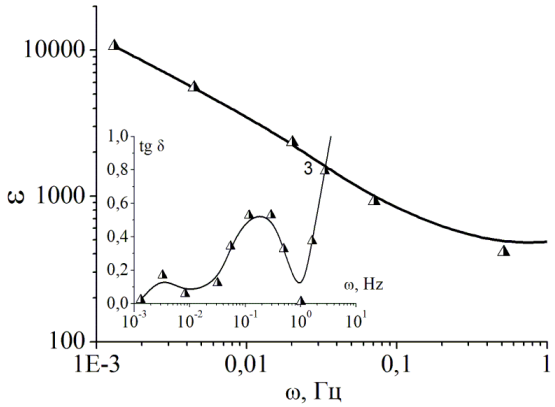


Рис. III.81. Частотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат (вставка) у інфранизькочастотному діапазоні для наноструктури МСМ-41<$NaNO_2$>. Вимірювання проводили в МП.

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. 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, що і підтверджується спектром струмів ТСР (вставка до рис. III.78). При накладанні зовнішніх фізичних полів відбуватиметься перерозподіл носіїв заряду між нанокластерами внаслідок різного значення хімпотенціалу фаз, чи тунелюванням, при якому час життя електронів на певних рівнях може бути досить великим (індуктивний відгук – вставка до рис. III.79) і система буде заряджена. 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. Водночас, відзначене вище захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і емісія зарядів в область нанокластера – процеси, еквівалентні перемиканню квазідиполів у зовнішньому полі. При цьому, просторовий заряд, відповідальний за поляризаційний процес, формується перерозподілом носіїв заряду по локальних станах, зумовлених наявністю заряджених дефектів і потенціальних бар'єрів між основною матрицею і кластерами з підвищеною координацією. Іншими словами, освітлення, наприклад, таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни

густини станів. Це в свою чергу, викликає зміну діелектричної проникності, тобто 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. Подібну функцію виконує і зеєманівське розщеплення рівнів дефектів у магнітному полі.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ III

1. Впровадження олігомера *ОДМ* у 4-кратно розширену матрицю *GaSe* призводить до осциляційної поведінки *Re Z(ω)* в середньо частотному діапазоні, що спричинено появою явища «від'ємної» ємності.

2. Впровадження поліаніліну у 3-кратно розширену матрицю *GaSe* призводить до 10 кратного зменшення *ReZ* та 2,7 кратного зростання $\varepsilon(\omega)$ при значеннях tgδ<1. Освітлення приводить до більше як 5 кратного зростання *ReZ* та появи індуктивного відгуку. Останнє явище представляє інтерес для практичної реалізації оптично керованих ліній затримки. Значення індуктивності сладає ~10^7 Гн

3. Впровадження L-аспарагінової кислоти у 3-кратно розширену матрицю GaSe підсилює фоточутливість останньої, спричиняє візуалізацію квантової ємності (C_Q) та появу ефекту «від'ємної ємності індукованого освітленням. Встановлена перспективність таких наноструктур для створення конденсаторів з високою добротністю у частотному діапазоні 70 кГц ÷ 1МГц.

4. Впровадження гістидину у 3-кратно розширену матрицю *GaSe* приводить до 20-кратного зростання *ReZ(ω)* в низькочастотній області (10^{-3}÷1 Гц) та токого ж за величиною зростання фоточутливості. Отримане значення індуктивності склало ~10^7 Гн. Анізотропія електропровідності $\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \approx 100$ засвідчує явище інверсії осі її анізотропії. Електропровідність *GaSe<ГТД>* у температурних областях -30<t° C≤10 та 30<t° C≤50 демонструє активаційний механізм, а у 10<t° C≤30 неактиваційний механіз. Діелектрична проникність

вздовж шарів приймає значення 10^5 при tgδ<1 та демонструє додатній магнітоємнісний ефект $(\varepsilon_H-\varepsilon_0)/\varepsilon_0$ 19900 %, що є важливим для створення високодобротних магнітоварікапів, як високочутливих сенсорів магнітного поля ємнісного типу.

5. Впровадження гістидину у 3-кратно розширену матрицю *InSe* приводить до появи квантової ємності.

6. Інкапсульований родамін-6Ж спричиняє сильніше зменшення *Re Z*, ніж родамін-С, однак ріст фоточутливості, викликаний інкапсуляцією, навпаки – дещо більший у випадку останнього гостя. Для інкапсулату *MCM-41<Р6Ж>* отримуємо значний ріст діелектричної проникності який значно перевищує відповідне значення для *MCM-41<PC>*,а фотодіелектричний ефект приймає протилежну тенденцію $(\varepsilon_H-\varepsilon_0)/\varepsilon_0$ становить 6 % та 10 % відповідно.

7. Перше впровадження *β-ЦД* (6 мол. %) у 4-кратно розширену матрицю *GaSe* призводить до майже п'ятикратного росту *Re Z(ω)*. Збільшення кількості *β-ЦД* до 10 мол % практично не міняє ріст *Re Z(ω)* проте видозмінює характер частотної залежності у частотному інтервалі 1 Гц < ω < 10^6 Гц. При досягненні значення у=20 мол.% спостерігаємо зменшення низькочастотних значень *Re Z*, та появу додаткових осциляцій найнизькочастотнішої вітки. Для інтеркалату $GaSe<\beta\text{-ЦД}>_{6\ мас.\%}$ магнітне поле ініціює значні осциляції *Re Z* спряжені із ефектом «від'ємної» ємності у низькочастотному інтервалі, натомість вища концентрація гостьового *β-ЦД* забезпечує їх візуалізацію у середньочастотному (1 ÷ 100 Гц) інтервалі. Магнітне поле та освітлення приводить до підсилення ефекту «від'ємної» ємності і він є найістотнішими для вмісту органічного кавітанду 6 мол.%. Діелектрична проникність найсуттєвіше міняється після досягнення вмісту *β*-циклодекстрину 10 мол.%, а магнітне поле в цьому випадку спричиняє появу додатного магнтітоемнісного ефекту $(\varepsilon_H-\varepsilon_0)/\varepsilon_0$ 279 %.

8. Інкапсуляції антрацену (15 мас.%) у 3-кратно розширену матрицю *GaSe* приводить до зростання більш як на порядокфоточутливості та появи індуктивного відгуку. В інкапсулаті $GaSe<C_{14}H_{10}>$ виявлений ефект поєднання

колосального значення діелектричної проникності ($10^6 \div 10^8$) і низького значення (<1) тангенса кута електричних втрат у інфранизькочастотному діапазоні $10^{-3} \div 4{,}5*10^{-3}$ Гц при напруженості електричного поля зміщення 11,5 В/см, що є перспективним для створення квантових акумуляторів.

9. Впровадження $NaNO_2$ у 2- та 4-кратно розширену матрицю *GaSe* приводить до 2,5 кратного зменшення провідності та 1000-кратного її зростання відповідно. В першому випадку ефект «від'ємної» ємності спричиняє магнітне поле а в другому випаднку освітлення. Відповідно, реєструється гігантський додатній магніторезистивний ефект величиною $(\rho_H-\rho_0)/\rho_0$ 90% та його сильне зменшення. Для двократно розширеного клатрату властивий гігантський від'ємний, а для чотирикратно розширеного – колосальний додатній фотодіелектричний ефект.

10. Для інкапсуляту *MCM-41*$<NaNO_2>$ візуалізується колосальний додатній магніторезистивний ефект$(\rho_H-\rho_0)/\rho_0$ 93,3% та проявляються гігантські магнітоємнісний і фотодіелектричного ефекти, що з практичної точки зору є перспективним для технології сенсорів магнітного поля ємнісного типу та створення високодобротних фотоварікапів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

РОЗДІЛ IV.
БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІФАЗНИХ КЛАТРАТІВ. ВПЛИВ РІВНЯ ІЄРАРХІЧНОСТІ ЇХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЇ АРХІТЕКТУРИ НА ПЕРЕБІГ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ

IV.1. Вплив I_2-молекулярного зв'язування на властивості ієрахічного дублетно матричного «господаря». Електретна поляризація.

З'ясувавши основні властивості дублетно-матричного наногібриду *GaSe<ПАН>* наведені в розділі III, розглянемо його модифікацію при зв'язуванні ними I_2 з утворенням двох гостьового компоненту *GaSe<ПАН+I_2>*. Внаслідок коінтеркаляції йоду падіння *Re Z(ω)* при найнижчих частотах зменшилося вдвічі, а ось фоточутливість порівняно з вихідною розширеною матрицею зросла вдвічі і носить звиклий (зменшення *Re Z(ω)*) характер (рис. IV.1). Низькочастотні осциляції при освітленні збереглися (крива 2 на рис. IV.1), хоч і стали менш інтенсивними. Як і для *GaSe<ПАН>* їм відповідає індуктивний відгук меншої інтенсивності і вужчого частотного генезису

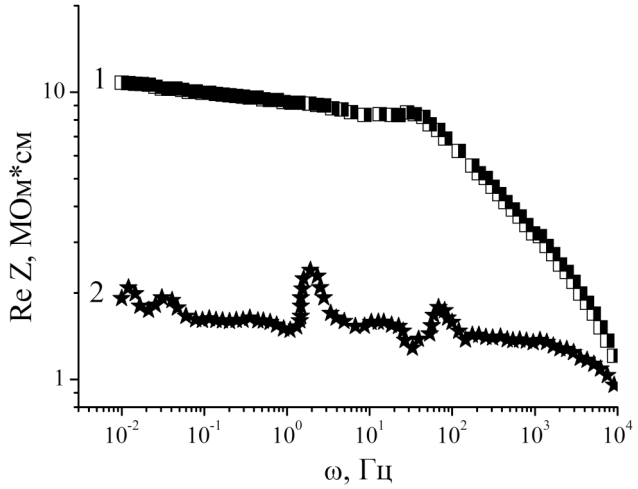


Рис. IV.1. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, виміряного в напрямку осі С коінтеркалату GaSe<ПАН+I_2>. Вимірювання проводилися за НУ – (1) та у СП – (2).

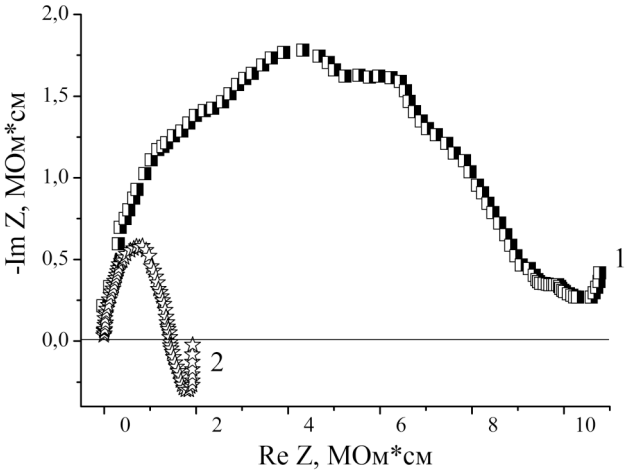


Рис. IV.2. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, вздовж осі С коінтеркалату GaSe<ПАН+I_2>. Вимірювання проводилися за НУ – (1) та у СП – (2).

(рис. IV.2). Причина останньогго залишається нам не зрозумілою.

Вищеописаний енергетичний рельєф синтезованих наногібридних

структур передбачає можливість формування за певних умов внутрішніх електричних полів (електретної поляризації). І дійсно дослідження струмів

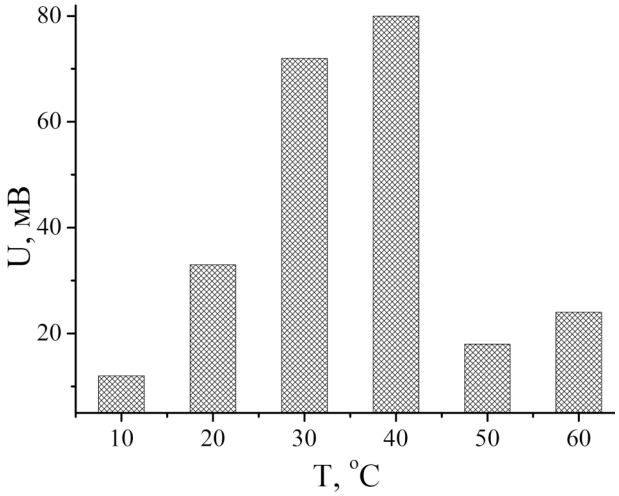


Рис. IV.3. Температурні залежності струмів термостимульованого розряду для наноструктури GaSe<ПАН>.

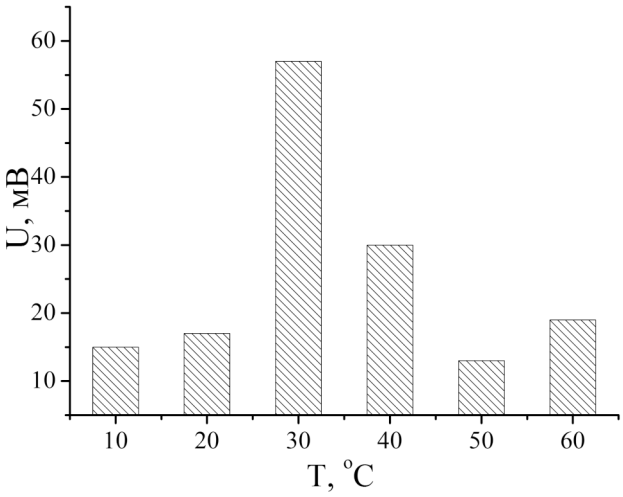


Рис. IV.4. Температурні залежності струмів термостимульованого розряду для наноструктури GaSe<ПАН+I_2>

термостимульованого розряду показали появу термогальванічного ефекту, як це показано на рис. IV.3 і IV.4.

Порівнюючи спектри ТСР з діаграмами Найквіста, можна дійти висновку, що коінтеркаляція I_2 викликає модифікацію енергетичного рельєфу бар'єром, наведеним йодом та міняє енергетичний домішковий спектр. Про це свідчить відповідно ріст частотної дисперсії (перехід від двохдугового годографу імпедансу до трьохдугового), та зміна положення абсолютних максимумів струмів ТСР.

Як виявилося, крім термогальванічного ефекту в синтезованій наноструктурі *GaSe<ПАН+I_2>* виявлено і аномальний фотовольтаїчний ефект, що сягав величини близької до 100 мВ. Водночас, по-різному ведуть себе синтезовані структури у полі світлової хвилі. Якщо *GaSe<ПАН>* за НУ демонструє миттєве наростання струму і наступне повільне спадання (напевно за рахунок внутрішньої індуктивності L), то у *GaSe<ПАН+I_2>* цей ефект подавляється, внаслідок суттєво меншого значення L, проте значно вищої величини фото-ЕРС, протилежного знаку до термо-ЕРС. Ці ефекти можуть бути корисними для розвинення нових способів безпосереднього перетворення

теплової і сонячної енергій в електричну.

IV.2. Вплив ієрархічності супрамолекулярної архітектури на властивості 3d- вмісних клатрато-кавітатних ансамблів. До питання про адитивність впливу на субматрицю рецептора і субстрата.

З метою з'ясування впливу ієрархічності супрамолекулярної архітектури на властивості 3d-вмісних клатрато-кавітатних ансамблів були досліджені як звичайні супрамолекулярні ансамблі (*GaSe<β-ЦД>*, *GaSe<$FeSO_4$>*), так і клатрати з ієрархічною архітектурою *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, сформованою кавітатизацією гостьових контентів за типом «господар-гість». Порівняльний аналіз рентгенодифрактограм макроструктурованих кавітанда *β-ЦД*, субстрата *$FeSO_4$* і їх «механічної» суміші до та після формування комплексу господар-гість (кавітат *β-ЦД<$FeSO_4$>*) зводиться до наступних основних результатів:

- співпадіння кутових положень більшості інтенсивних дифракційних максимумів *β-ЦД<$FeSO_4$>* з відповідними рефлексами *β*-циклодекстрину;

- зсув максимуму *β-ЦД<$FeSO_4$>* ($2\theta = 21{,}14$ °) на однакову відстань 0,38 ° у великокутову по відношенню до *β*-циклодекстрину, та малокутову по відношенню до сульфату заліза область, демонструючи добру адитивність;

- повне зникнення після кавітатизації дифракційного рефлексу *$FeSO_4$* при $2\theta = 28{,}94$ °;

- зсув у малокутову область найінтенсивніших максимумів дифракційного спектру *β-ЦД<$FeSO_4$>* відносно спектру механічної суміші *β*-циклодекстрину і сульфату заліза на 1,6 ° ($2\theta = 14{,}65$ °) та 0,9 ($2\theta = 21{,}12$ °).

Поміщення досліджуваного гостьового контенту в умови нанообмеженої геометрії (між шари розширеної матриці субгосподаря *GaSe*) призводить до зміни спектру рентгенівської дифракції як субгосподаря, так і гостьового контенту (рис. IV.5). При цьому видно, що профіль дифракційного максимуму (004) задовільно описується суперпозицією гаусових піків, які відповідають розсіянню рентгенівських променів від структурних ділянок з різними значеннями міжплощинних відстаней відбивання. Іншими словами, ці

результати засвідчують структурну організацію отримуваних супрамолекулярних ансамблів у вигляді нерозширених пакетів вихідної матриці, що чергуються з рошириними областями ван-дер-ваальсових зв'язків з гостьовим контентом (описану нами в [4]) у відповідності до механізму стадійного упорядкування в таких матрицях [259]. Можна добавити, що впровадження кавітату спричиняє подальше збільшення міжшарової відстані в 4-кратно розширеній матриці *GaSe* на ~ 0,1 Å.

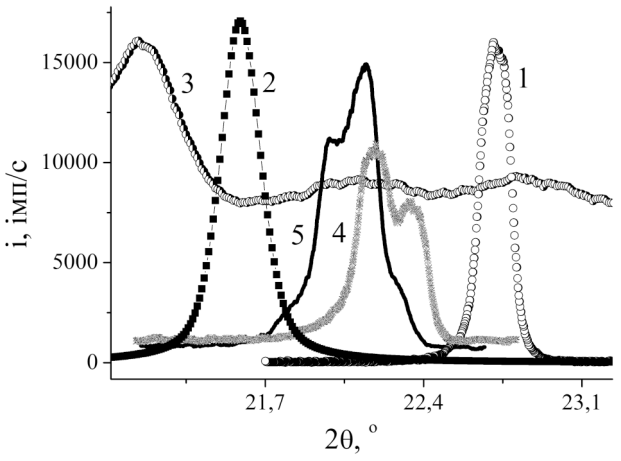


Рис. IV.5. Ренгенодифрактограми 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), $FeSO_4$ (2), кавітату β-ЦД<$FeSO_4$>(3), інтеркалату GaSe<$FeSO_4$> (4) та клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (5).

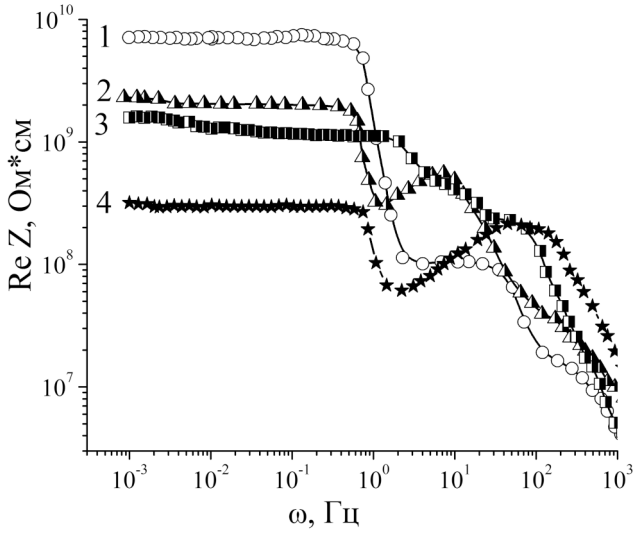


Рис. IV.6. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1); інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися за НУ.

Як видно з рис. IV.6, впровадження кавітанду (*β-ЦД*) спричиняє майже 4-кратне зменшення *Re Z* 4-кратно розширеної матриці *GaSe* в низькочастотній області. Такий же результат спостерігається і при впровадженні $FeSO_4$ в еквідистантно розширену матрицю. А ось формування між шарами кавітату *β-ЦД<$FeSO_4$>* призводить уже до більш як 20-кратного падіння *Re Z(ω)*. Таким чином, в частотній області, що відповідає основному вкладу в провідність від зонних носіїв (в даному разі частотонезалежність *Re Z* при $\omega = 10^{-3} \div 7*10^{-1}$ Гц) наявна неадитивність впливу проміжного господаря і гостя, що дає змогу зробити висновок про помітний вплив ієрархічного моделюючого потенціалу на електронний домішковий спектр, який забезпечує

струмопроходження за кімнатної температури. Підтвердженням переважання останнього над можливим ростом рухливості впоперек нанопрошарків можуть служити наведені на гістограмах результати розрахунку (рис. IV.7) за теорією

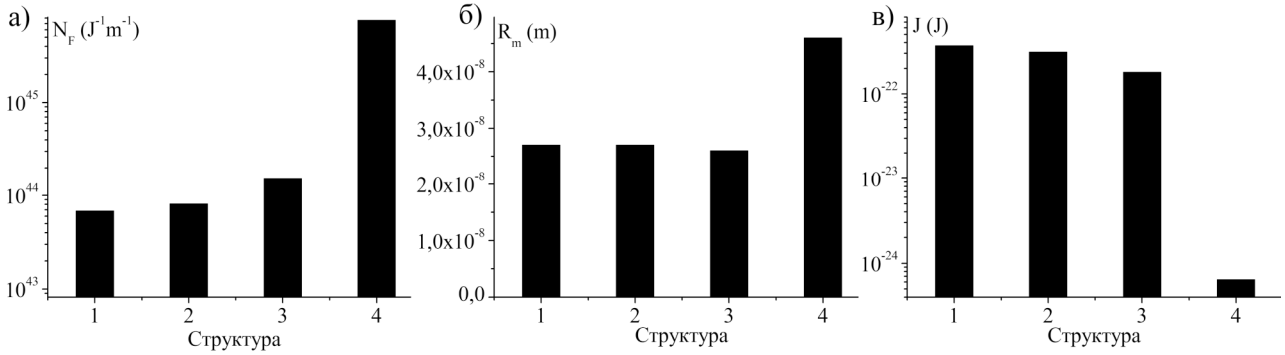


Рис. IV.7. Густина станів на рівні Фермі (а),довжина перескоку (б) і розкид пасткових центрів (в) розраховані для 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4).

Джебола-Поллака [308] густини станів на рівні Фермі (N_F). Дійсно бачимо, що N_F для клатрату ієрархічної архітектури *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* неспівмірно вища від асоціативного впливу *β-ЦД* і $FeSO_4$. Більше того, гістограма (в) недвозначно вказує, що власне ієрархічність бар'єрного потенціалу кавітату забезпечує мінімальний розкид пасткових центрів (J), «стягуючи» їх до рівня Фермі. Відповідно до [308], внизспадаюча ділянка на $Re\,Z(\omega)$ за законом $\sim\omega^{-0,8}$ зумовлена перескоками носіїв по локалізованих центрах поблизу рівня Фермі, або ж їх делокалізацією у хвости густин станів. Цікаво, що саме ієрархічність бар'єрного потенціалу міняє віддаль перескоку (R) при неадекватно відмінній відстані між пакетами нерозширених атомарних шарів.

Діаграми Найквіста для 4-кратно розширеної матриці *GaSe* має очікуваний – дводуговий характер (крива 1 на рис. IV.8). Високочастотна дуга відображає струмопроходження в нерозширених пакетах матриці, а низькочастотна – між пакетами. В цьому разі заступна електрична схема має вигляд, показаний на вставці (а) до рис. IV.8, де елемент ВСРЕ [320,259] моделює струмопроходження в просторово обмеженій області з пастковими центрами поблизу рівня Фермі, а паралельна R||CPE ланка (CPE елемент сталої фази ємнісного типу) відображає міжпакетне перенесення заряду.

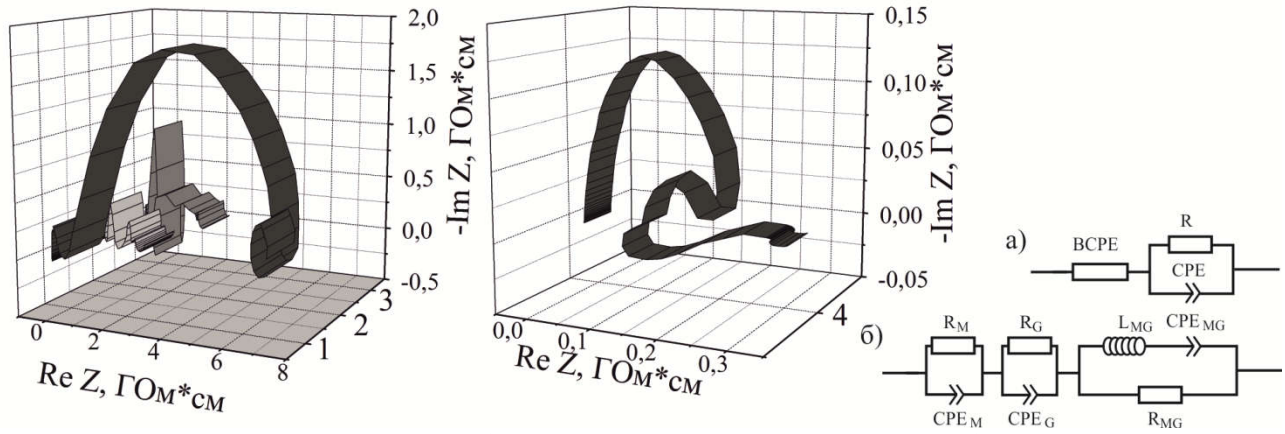


Рис. IV.8. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe – (1), інтеркалатів GaSe<$FeSO_4$> (2) та GaSe<β-ЦД> (3), клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися за НУ. На вставці представлені еквівалентні електричні схеми.

Після впровадження як поокремо *β-ЦД* і $FeSO_4$ так при їх коінтеркаляції частотна дисперсія годографів імпедансу зростає через формування додаткових бар'єрів для струмопроходження. При цьому в усіх випадках візуалізується індуктивний відгук в середньочастотній області (крива 2, 3 та 4 на рис. IV.8). Відповідна еквівалентна схема для зазначеного частотного інтервалу міститиме індуктивність L (вставка б на рис. IV.8). Індекси M, G і MG позначають відповідно нанопрошарки матриці, гостя і їх міжфазні межі).

Магнітне поле кардинально міняє частотну дисперсію в інтервалі $10^{-3} \div 7*10^{-1}$ Гц дійсної складової комплексного питомого імпедансу (*Re Z(ω)*) лише для інтеркаланту *GaSe<β-ЦД>* (рис. IV.9). В цьому разі неординарного вигляду набуває і вольт-амперна характеристика (крива 2 на рис. IV.10). Водночас, незвичний вигляд ВАХ властивий і для клатрату конфігурації *GaSe<$FeSO_4$>*, зумовлений появою струмового «хвоста» у від'ємній області потенціалів (крива 3 на рис IV.10). Цікаво зазначити, що ці «аномалії»

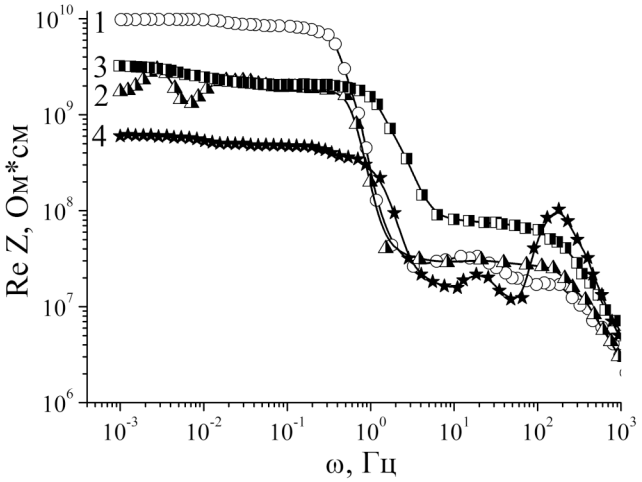


Рис. IV.9. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1); інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися у МП.

усувається кавітатизацією гостьового *β*-циклодекстрину з $FeSO_4$. Якщо появу вищеозначеного «хвоста» можна віднести до прояву описаного в [366] явища нерівноважного збіднення поверхні напівпровідника, пов'язаного із захопленням неосновних носіїв поверхневими станами на межі розділу напівпровідник||діелектрик, то осциляційну поведінку вольт-амперної залежності для *GaSe<β-ЦД>* набагато важче зрозуміти.

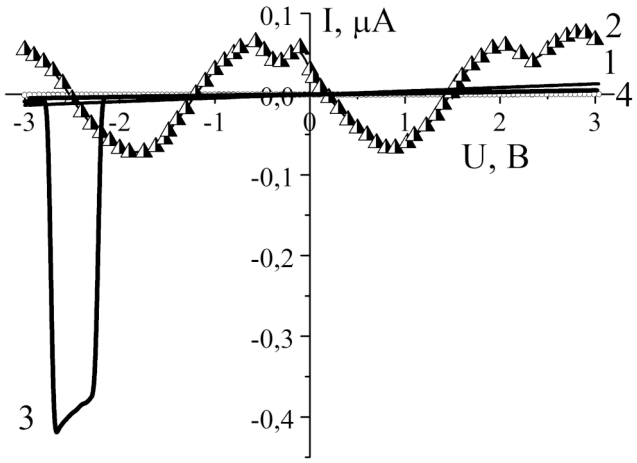


Рис. IV.10. ВАХ виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1); інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися у МП.

Для *GaSe<β-ЦД>* і *GaSe<$FeSO_4$>* у магнітному полі діаграми Найквіста відображають не тільки складний енергетичний рельєф (рис. IV.11), але і гігантський індуктивний відгук, ініційований зміною енергетичної топології пасткових центрів за рахунок зеєманівського розщеплення станів з окола рівня Фермі. При цьому для першої клатратної структури спостерігається зеєманівська делокалізація і гігантський власне низькочастотний індуктивний відгук (відповідна заступна електрична схема на вставці до рис. IV.11), а для другої навпаки – локалізація носіїв струму, демонструючи, тим самим, протилежну асиметрію густини домішкових станів в околі рівня Фермі. Імовірно тому при їх кавітатизації і формуванні ієрархічної архітектури *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* діаграма Найквіста набуває «класичного» вигляду.

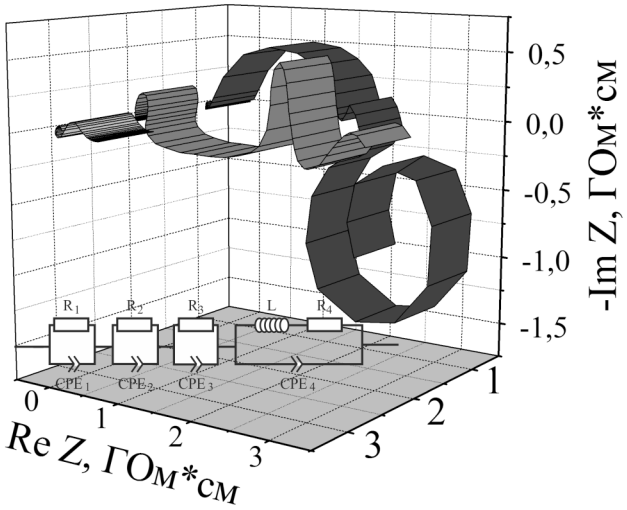


Рис. IV.11. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (1) та GaSe<$FeSO_4$> (2); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (3). Вимірювання проводилися у МП. На вставці представлена еквівалентна електрична схема для годографа (1).

На рис. IV.12 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного імпедансу, перпендикулярного до нанопрошарків синтезованих клатратів при їх освітленні. Видно, що під дією поля світлової хвилі частотна дисперсія *Re Z(ω)* також приймає осциляційний характер. Найістотніше вона проявляється для *β*-циклодекстринового гостьового контенту – практично у всьому дослідженому частотному інтервалі.

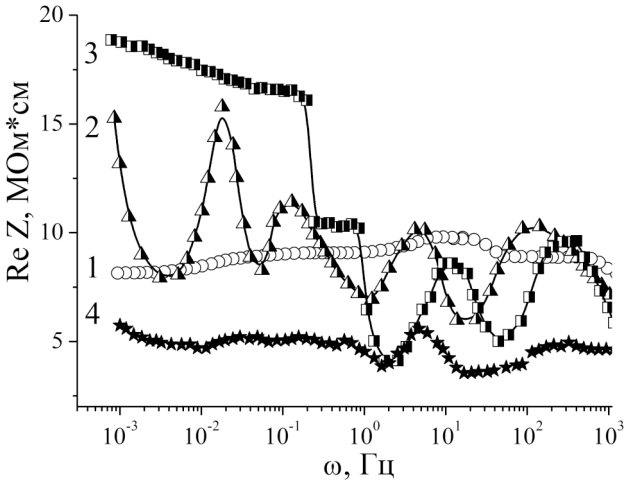


Рис IV.12. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1); інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися у СП.

А ось для *GaSe<$FeSO_4$>* (як і для *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*) вони зсунуті у високочастотну область. Слід відзначити, що як і у випадку накладання магнітного поля ієрархізація нівелює в певній мірі аномальну поведінку *Re Z(ω)* при освітленні, хоч і в меншій мірі. Водночас вона суттєво знижує резистивну фоточутливість, зумовлену делокалізованими носіями (рис. IV.12). Підтвердженя ввищезгаданих ефектів отримуємо і на діаграмах Найквіста представлених на рис. IV.13.

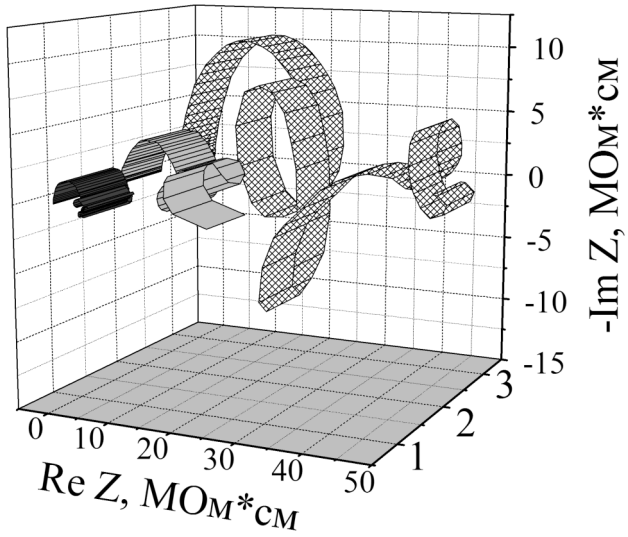


Рис. IV.13. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (1). Вимірювання проводилися у СП.

Синтезовані наногібриди володіють цікавими і поляризаційними властивостями, результати дослідження яких наведені на рис. IV.14. Серед отриманих результатів найперше слід

виділити два наступних:

1. Існує частотна область ($10^3 \div 10^5$ Гц), в якій дисипація енергії ієрархізованої архітектури *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* є меншою від такої для її складової – *GaSe<β-ЦД>*.

2. Аномальний характер частотної дисперсії діелектричної проникності – її ріст зі збільшенням частоти.

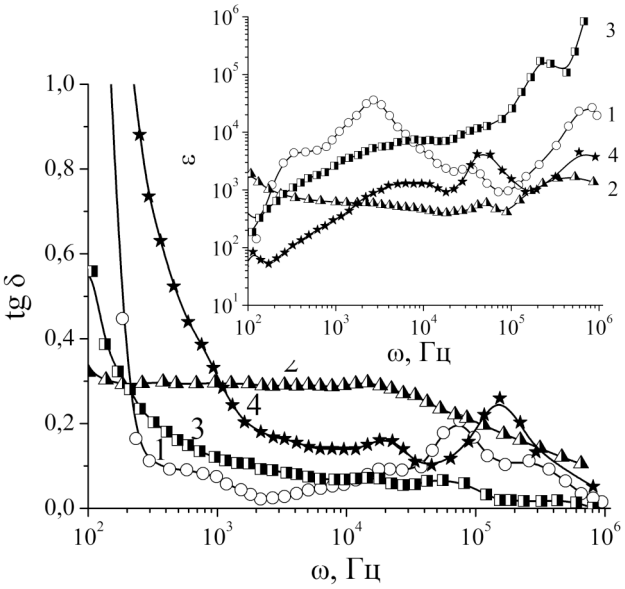


Рис. IV.14. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат і діелектричної проникності (вставка) виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1); інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися за НУ.

Якщо природу останнього, як ми уже знаємо, можна пов'язати з додатковою поляризацією, зумовленою перескоками носіїв по локалізованих центрах в околі рівня Фермі, то про відповідність першого з них моделі Слека можна, поки що, говорити тільки гіпотетично.

Інтерпретацію сукупності отриманих результатів базуватимемо на тому, що визначальними процесами при перенесенні заряду у досліджуваних структурах будуть тунелювання носіїв струму та його обмеження локалізованим зарядом, подібне до кулонівської блокади. З точки зору енергетичної топології маємо масив квантових ям (суператомів) структурно пов'язаних з повільними пастками, локалізованими як в прошарках матриці *GaSe*, так і поблизу гетеромежі внаслідок розузгодження параметрів гратки господаря і гостя. Неосновні носії струму будуть локалізовуватися у квантових ямах створюючи енергетичний бар'єр для основних. Саме для таких випадків властива неординарна поведінка динамічної вольтамперної характеристики, така як осциляційність, відмінність від нуля величини наскрізного струму при переході через напругу рівну нулю тощо [367,368]. Причина осциляцій полягає в тому, що «зарядка» і «розрядка» наноконденсатора господар-бар'єр-гість відбувається з різною швидкістю: зарядка завдяки безінерційному процесу руху

делокалізованих носіїв, а розрядка – емісії їх в прошарок пасткових станів з часом життя τ_L. Конкуренція процесів заряджання і розряджання зазначених наноконденсаторів у поєднанні з ефектом накопичення значного нерівноважного заряду і визначає характер поведінки ВАХ. Зрозуміло, що такі ефекти будуть тим істотнішими, чим більшим буде час τ_L. З рис. IV.11 (крива 1) бачимо, що останній умові якраз найбільше відповідає накладання магнітного поля. Власне лише воно в наших експериментах спричинило гігантський індуктивний відгук у низькочастотній області і зумовила утримування носіїв струму на рівнях зеєманівської взаємодії у квантових ямах впродовж часу $\tau_L >> T/2$ (T – пеіод синусоїдального вимірювального сигналу). При цьому візуалізація вищезгадуваного бар'єру для основних носіїв струму ініціюється магнітним полем і відображається додатковою R||CPE-ланкою власне на заступній електричній схемі (вставка до рис. IV.11).

Така енергетична модель синтезованих наногібридів може бути залучена до якісного пояснення спостережуваних гігантських осциляцій дійсної складової питомого комплексного імпедансу $Re\,Z(\omega)$ для *GaSe<β-ЦД>* (рис. IV.12, крива 2) при освітленні білим світлом, як це було описано вище (у III.6). При цьому, яскраво виражені осциляції фотопровідності при зміні частоти вимірювального сигналу найімовірніше є свідченням мінізонного характеру енергетичної смуги пасток, локалізованих поза зоною просторового розділення зарядів, спричиненого розщепленням енергетичних рівнів в полі модулюючого потенціалу гостьового контенту. З точки зору механізму розсіювання, вони є подібними до осциляцій (фононні повторення), спостережуваних раніше в [369], для яких період осциляцій визначався енергією оптичного фонона.

В межах моделі, наведеної в пункту III.2, стає зрозумілою спостережуване нами сильна зміна діелектричної проникності при освітленні видимим світлом. Водночас, безперечно, не виключається вплив на поляризаційні процеси і безпосередньої взаємодії світлового випромінювання з кристалічною граткою.

Розуміння механізму спостережуваного магнітоємнісного ефекту є досить складним. Магнітоелектрики (див. огляд [370]) не мали практичного застосування через надзвичайно малі величини даного ефекту. Тільки нещодавно появилася публікація про виявлення ефекту гігантської магнітоємності (ГМЄ) [339]. Під ним розумілося досягнення в $TbMnO_3$ величини $\wp = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$ (де ε_H і ε_0 - відповідно діелектричні проникності в магнітному полі і без нього) 10% при низьких (≤ 18 K) температурах. Це відкриває перспективи заміни традиційно використовуваних індуктивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на ємнісні магнітоелектричні елементи, що дозволяє зменшити розміри і розсіювання енергії в них.

В нашому випадку величина магнітоємності $\wp$ для синтезованих клатратів на частоті 10 кГц за кімнатних температур в магнітному полі напруженістю 2,75 кОе складає 450% (*GaSe<β-ЦД>*), 25% (*GaSe<$FeSO_4$>*) та 570% (*GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*). Очевидно, що в даному разі механізм ГМЄ є відмінним від того, що реалізується в [339]. Його, у світлі вищенаведеного, найбільш ймовірно пов'язати з зеєманівскою модифікацією енергетичного спектру, як це успішно було зроблено авторами [338] для пояснення гігантського магніторезистивного ефекту при кімнатних температурах в $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$. Власне з нею найімовірніше пов'язати частотні осциляції магнітоопору.

У світлі такого підходу ієрархізація архітектури спричинятиме зміни енергетичної структури квантових ям та енергетичну топологію повільних пасткових центрів, додаткове розщеплення енергетичного спектру, міняючи, тим самим, досягнення умов появи спостережуваних неординарних явищ. Водночас, вона суттєвим чином може міняти і фононні процеси. В результаті ієрархізація найвідчутніше проявляються у мінімізації змін для струмопроходження та максималізації поляризаційних змін у магнітному полі чи при освітленні.

Цікаво порівняти, як впливатиме ієрархічність супрамолекулярної архітектури на властивості 3d-вмісних клатрато-кавітатних ансамблів сформованих на основі шаруватого напівпровідника з n-типом провідності. Для цього були сформовані як звичайні супрамолекулярні ансамблі (*InSe<β-ЦД>*, *InSe<$FeSO_4$>*), так і клатрати з ієрархічною архітектурою *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, сформованою кавітатизацією гостьових контентів за типом «господар-гість».

На рис. IV.15 наведені рентгенодифрактограми вихідної 4-кратно розширеної матриці *InSe* до і після впровадження *$FeSO_4$* та кавітату *β-ЦД<$FeSO_4$>*. Видно, що профіль максимуму (004) має складний, характер, який може бути представлений (встака ліворуч) суперпозицією трьох гаусіанів. При цьому, положення найдовгохвильовішого гаусіану ($2\theta \approx 22{,}45$ °) є достатньо близьким до положення максимуму (004) вихідного зразка ($2\theta \approx 22{,}47$ °). Тому можна припустити, що він на кривій дифракційного відбивання відповідає дифракції променів на неінтеркальованих шарах *InSe*, а близькі між собою малокутові – від інтеркальованих. В останньому випадку збільшення міжшарової відстані становить ~ 0,04 Å. Після кавітатизації сульфату заліза *β*-циклодекстрином положення 3-го апроксимативного максимуму (встака ліворуч) кривої дифракційного відбивання *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* зміщене по відношенню до максимуму вихідного зразка в бік більших кутів розсіяння, що вказує на формування областей з меншими порівняно з вихідним зразком значенням міжшарової відстані, а положення 1-го та 2-го гаусіанів свідчить про формування областей з більшим (~ на 0,07 Å) значенням міжшарової відстані. Таким чином, ієрархизація структури

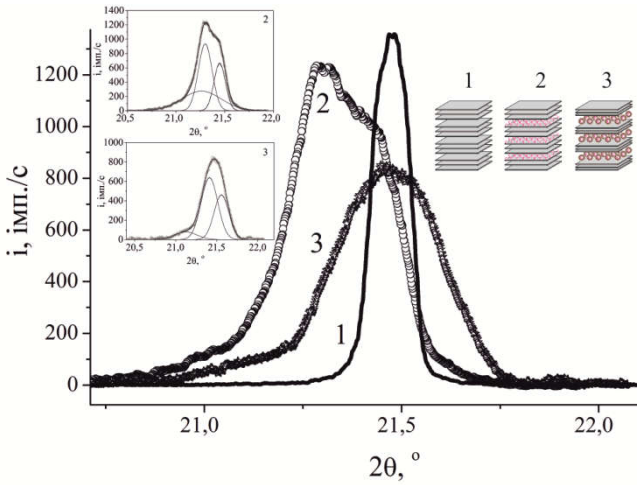


Рис. IV.15. Рентгенодифрактограми 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалату InSe<$FeSO_4$> (2) та клатрату ієрархічної архітектури InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (3). На вставках: апроксимація відповідних профілів гаусіанами (ліворуч) та схематична інтерпретація зміни структури після інкапсуляції (праворуч).

супроводжується не тільки розширенням матриці, але і зменшенням міжшарової відстані в неінтеркальованих областях наноструктури. В результаті отримуємо мультипошарові структури, в яких інтеркальовані області чергуються зі звуженими (*InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*) чи незмінними (*InSe<$FeSO_4$>*) неінтеркальваними нанопрошарками. Такі просторово модульовані *N*-бар'єрні ансамблі квантових листів різної природи і топології зображені на вставці праворуч до рис. IV.15.

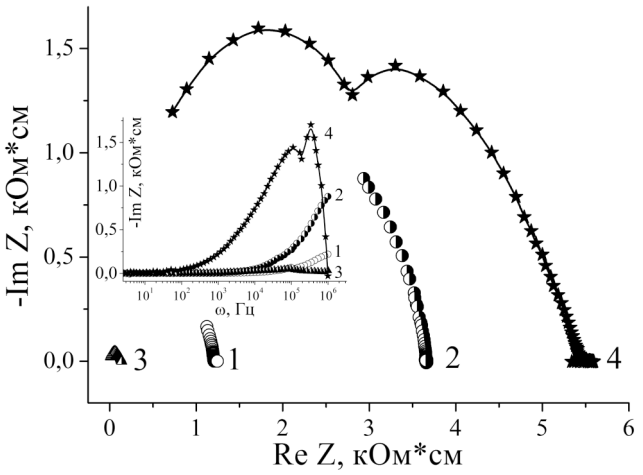


Рис. IV.16. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку, вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<β-ЦД> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). На вставці – відповідні частотні залежності уявної складової комплексного імпедансу.

Наявність просторової модуляції різнобар'єрних нанопрошарків добре корелює з виглядом діаграм Найквіста, що найвиразніше візуалізується у випадку ієрархічної наноструктуктури *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* (рис. IV.16). Для інших синтезованих структур дуги є незавершеними у високочастотному (фононному) інтервалі через обмеження технічних можливостей застосованого вимірювального комплексу. Добре видно, що 4-й годограф імпедансу представляє собою суперпозицію двох дуг, високочастотніша з яких відображає струмопроходження в неінтеркальованих нанопрошарках, а низькочастотніша – в прошарках з гостьовим контентом. Водночас для кожної з них центр лежить нижче осі дійсної складової питомого імпедансу, що вказує на існування певного розподілу часів релаксації. Цікавим є те, що годографи яскраво демонструють неадитивність впливу проміжного господаря і гостя на зміну електропровідності, зумовлену делокалізованими носіями. Останнє дає змогу зробити висновок про помітний вплив ієрархічного модулюючого потенціалу на електронний домішковий спектр, який забезпечує струмопроходження за

кімнатних температур.

Із вставки до рис. IV.16 випливає, що ієрархізація неадитивно міняє і уявну складову питомого комплексного імпедансу. Спостережуваний в цьому разі сильний зсув релаксаційних максимумів у низькочастотну область і пов'язане з ним зростання часів релаксації може бути викликане тим, що кавітатизація блокує швидку релаксацію орієнтаційно-дипольної поляризації внаслідок обмеженості наногеометрії молекулярних пустот кавітанда. На користь цього може виступати відсутність візуалізації струмів термостимульованого розряду, що відповідають релаксації гетерозаряду, який добре проявляється в *InSe<FeSO₄>* (рис. IV.17а).

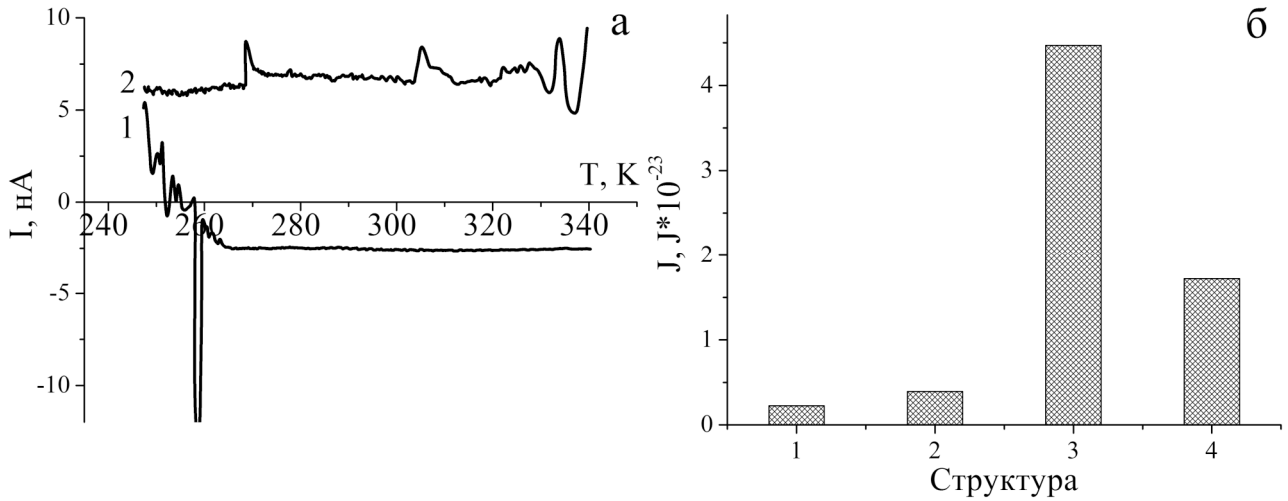


Рис. IV.17. а) Струми термостимульованого розряду виміряні в напрямку осі С інтеркалату InSe<FeSO₄> (1) та клатрату ієрархічної архітектури InSe<β-ЦД<FeSO₄>> (2)
б) розкид пасткових центрів поблизу рівня Фермі для 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<β-ЦД> (2) та InSe<FeSO₄> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<β-ЦД<FeSO₄>> (4).

Аналіз частотних залежностей реальної складової питомого комплексного імпедансу на основі теорії Джебола-Поллака [308] виявив ще одну неординарну властивість – некорелятивність густини станів на рівні Фермі та провідності, зумовленої делокалізованими носіями. Для *InSe<FeSO₄>* по відношенню до *InSe<β-ЦД<FeSO₄>>* та для *InSe<β-ЦД>* по відношенню до *InSe<FeSO₄>* справедливе співвідношення $N(E_F) \sim 1/\sigma$. При цьому, ієрархізація суттєво знижує розкид пасткових центрів (який є максимальний для наноструктури *InSe<FeSO₄>*), «стягуючи» їх до рівня Фермі (рис. IV.17б).

В магнітному полі, накладеному перпендикулярно до нанопрошарків, частотна дисперсія кардинально міняється лише уявної складової комплексного імпедансу і то тільки для ієрархізованої наноструктури – появляються її осциляції в частотному інтервалі $1 \div 10^2$ Гц. В цьому разі також неординарного вигляду набуває і вольт-амперна характеристика (крива 2 на рис. IV.18). Її можна представити як систему *N*-подібних ділянок, виникнення яких може бути пов'язане з наступним. Добре відомо [371,372], що у квазідвовимірних кристалах ширина зони $E_\perp$ в напрямку, перпендикулярному до шарів є невелика і що вона можна бути суттєво зменшена в результаті інтеркалювання. У наближенні сильного зв'язку закон дисперсії такого кристалу представлений у вигляді:

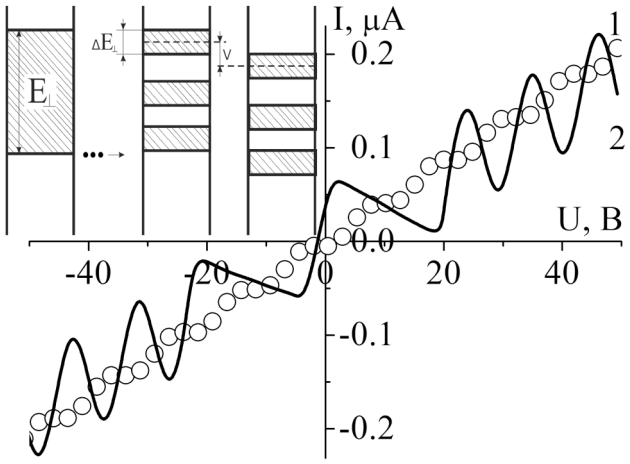


Рис. IV.18. ВАХ виміряні в напрямку осі С інтеркалату InSe<$FeSO_4$> (1) та клатрату ієрархічної архітектури InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (2). Вимірювання проводилися у МП. На схемі представлена енергетична схема наногібриду.

$$\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m_{\parallel}} + \mathrm{E}_\perp \cos(ap_\perp)$$

Для нашого випадку важливим є те, що зазначена неперервна зона буде трансформуватися до мінізонного характеру (вставка до рис. IV.18) за рахунок стадійного розширення кристалічної гратки [1], модулюючого ієрархічного потенціалу кавітату та зеєманівського розщеплення. Крім останнього впливу магнітне поле може міняти асиметрію густини станів над і під рівнем Фермі, суттєво впливаючи на струмопроходження [338]. З наведеної наглядної енергетичної схеми легко бачити, що при напрузі *U*, вищій за $\Delta \mathrm{E}_\perp$ верхній край мінізони провідності одного шару опускається нижче нижнього краю мінізони провідності іншого шару і електронам нікуди переходити. Спостережувані на експерименті ділянки плавного спаду струму зумовлені процесами розсіювання електронів. Зрозуміло, що така проста схема перебігу процесів

струмопроходження перпендикулярно до нанопрошарків мабуть повинна бути доповнена механізмами, що враховують процеси когерентного намагнічення гостьового кавітату, яке призводитиме до магнітоелектричних взаємодій зі складною поведінкою локалізаційно-релаксаційних процесів, а також враховувати умови резонансного тунелювання в залежності від величини прикладеної напруги.

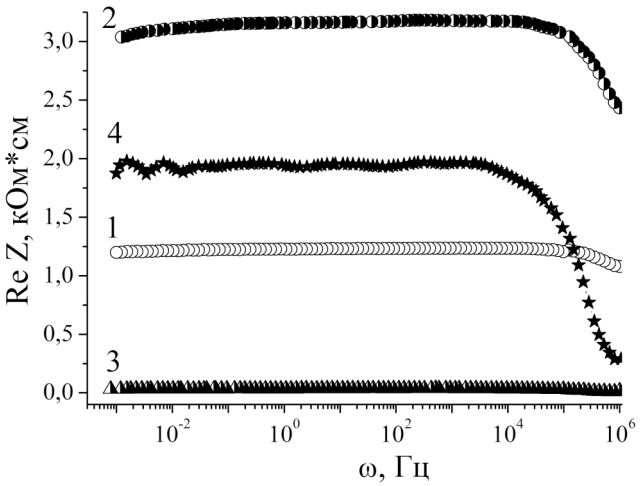


Рис. IV.19. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<β-ЦД> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися у СП.

На рис. IV.19 наведені частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу, перпендикулярного до нанопрошарків синтезованих клатратів при їх освітленні. Видно, що окрім зростання фоточутливості після інтеркаляції частотна дисперсія *Re Z(ω)* для *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* стає осциляційною в інфранизькочастотній області. Як було показано нами в [345], такі осциляції зумовлені появою індуктивного відгуку, який добре проявляється і на частотних залежностях уявної складової імпедансу (рис. IV.20). І дійсно, як видно зі вставки 2 до рис. IV.20, відповідні ділянки годографу

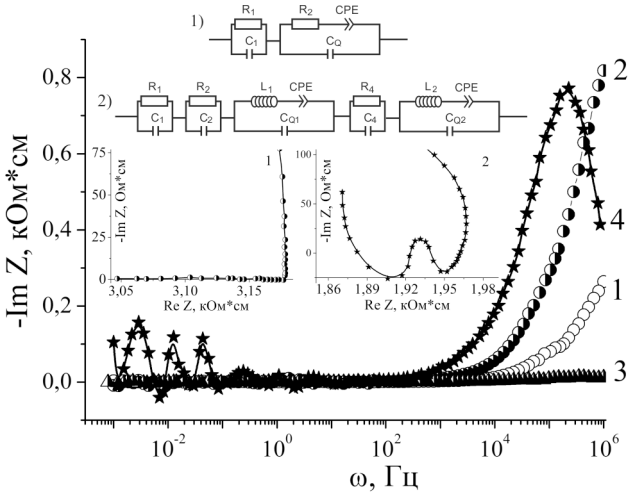


Рис. IV.20. Частотні залежності уявної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1), ітеркалатів InSe<β-ЦД> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися у СП. На вставці – низькочастотні вітки діаграм Найквіста для InSe<β-ЦД> (1) та InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (2) з відповідними еквівалентними електричними схемами.

імпедансу переходять у IV-й «індуктивний» квадрант площини комплексного імпедансу. Особливість власне даного випадку полягає в тому, що він візуалізується при освітленні, тобто можемо говорити про ефект фото індукованої «від'ємної» ємності.

Слід відзначити, що до ієрархізації в тій же інфранизькочастотній області для архітектури субгосподар<господар> добре проявляється (вставки 1 до рис. IV.20) квантова ємність [310], зумовлена дискретизацією електронного енергетичного спектру уздовж кристалографічної осі *C*. Після ієрархізації визначальний вклад при освітленні у структуру годографів вносять рекомбінаційні процеси нерівноважних носіїв. Як засвідчує відповідна еквівалентна електрична схема, дві енергетично нееквівалентні групи квантових ям з часами життя в них носіїв заряду τ_1 і τ_2, формуючими індуктивності L_1 і L_2, розділені ієрархічним бар'єром R||CPE.

У найнизькочастотнішій ланці $C_{Q2}||R_{rec2}L_2$ де L_2 – індуктивність, R_{rec2} – опір рекомбінації, який моделює заваду для заряджання квантової ємності C_{Q2}, яка рівна $C_Q = e^2\, d\mu/dE_F$, де n – концентрація електронів, E_{Fn} – енергетичне положення електронного квазірівня Фермі.

Відповідно до рівняння (III.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-й «індуктивний» квадрант, демонструючи індуктивний відгук. Навпаки, коли $C_L < C_Q$, годограф імпедансу залишається в першому квадранті.

IV.3. Мультипошарові напівпровідникові супрамолекулярні ансамблі з фракталізованою гостьовою системою. Залежність перебігу кінетичних і поляризаційних процесів від ступеня гостьового навантаження.

Від кількості впровадженого гостьового контенту залежать властивості та поведінка у зовнішніх фізичних полях і неорганічно/кавітатних наногібридів, в якості яких досліджувалися ієрархічні супрамолекулярні ансамблі архітектури *GaSe<β-ЦД<FeSO₄>>$_Q$*, в яких *Q* позначає масовий процентний вміст кавітату *β-ЦД<FeSO₄>*.

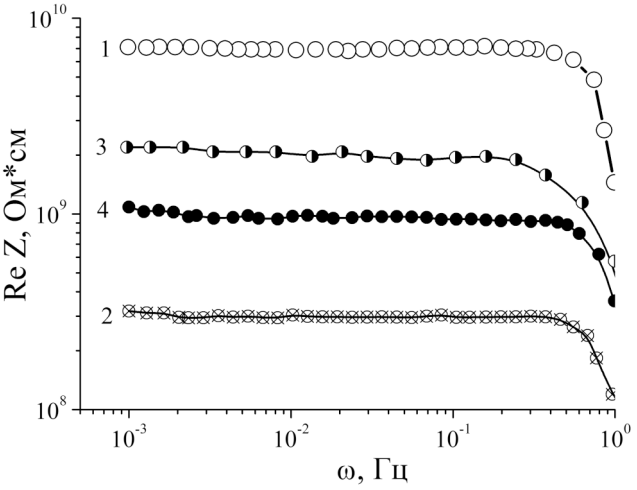


Рис. IV.21. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<FeSO₄>>$_Q$ для Q=3 (2), Q =7 (3) та Q =10 (4) мас. % інтеркалянту. Вимірювання проводилися за НУ.

На рис. IV.21 наведені частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу (*ReZ*(*ω*)), перпендикулярного до площин нанопрошарків 4-кратно розширеного *GaSe* до і після впровадження різної кількості кавітату *β-ЦД<FeSO₄>*. Видно, що при кімнатній температурі (293 К) *Re Z*(*ω*) для вихідної розширеної матриці *GaSe* веде себе звиклим чином: квазігоризонтальна інфранизькочастотна вітка переходить у низспадаючу при вищих частотах. Перше впровадження *β-ЦД<FeSO₄>* (крива 2) призводить в зазначеному інтервалі до більш як 20-кратного зменшення *Re Z(ω)*, зумовленої головним чином делокалізованими (зонними) носіями. При подальшому збільшенні кількості (*Q*) гостьового кавітату у розширених ван-дер-ваальсових областях *GaSe Re Z(ω)* міняється немонотонним чином. Власне останнє вказує на превалюючу роль зміни енергетичного домішкового спектру порівняно зі змінами рухливості носіїв струму в напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків. Накладене перпендикулярно до нанопрошарків клатрату *GaSe<β-ЦД<FeSO₄>>$_Q$* постійне магнітне поле напруженістю *H* викликає гігантський магніторезиститвний ефект: $\chi = \frac{\rho_H}{\rho_0} = 200 \div 300$ %, в залежності від *Q*. При цьому зміна знаку *ln χ* дає підстави його механізм пов'язати зі зміною асиметрії густини домішкових станів над і під рівнем Фермі Важливою

практичною цінністю є те, що навіть після чотирикратного розширення вихідної матриці *GaSe* і формування клатрату зберігається висока фоточутливість: $\zeta = \frac{\rho_{dark}}{\rho_{light}} = 10^3$, яка зростає зі збільшенням *Q*.

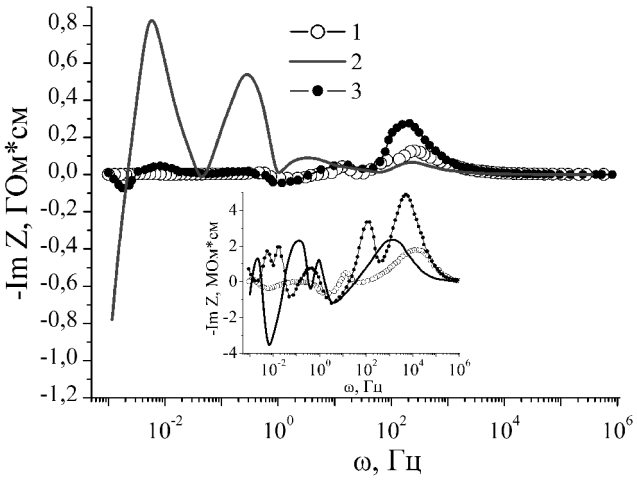


Рис. III.22. Частотні залежності уявної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ для Q=3 (1), Q =7 (2) та Q =10 (3) мас. % інтеркалянту. Вимірювання проводилися за НУ. На вставці – вимірювання проведені в СП.

На рис. IV.22 наведені частотні залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$*, перпендикулярної до нанопрошарків. Видно, що *-Im Z(ω)* осилює не тільки зі зміною частоти, але і є немонотонною щодо *Q*. Звертає на себе увагу той факт, що при $Q = 7$ мас. % її низькочастотна ділянка знаходиться у IV-у «індуктивному» квадранті площини комплексного імпедансу. Вона відповідним чином проявляється і на діаграмі Найквіста (рис. IV.23, крива 2).

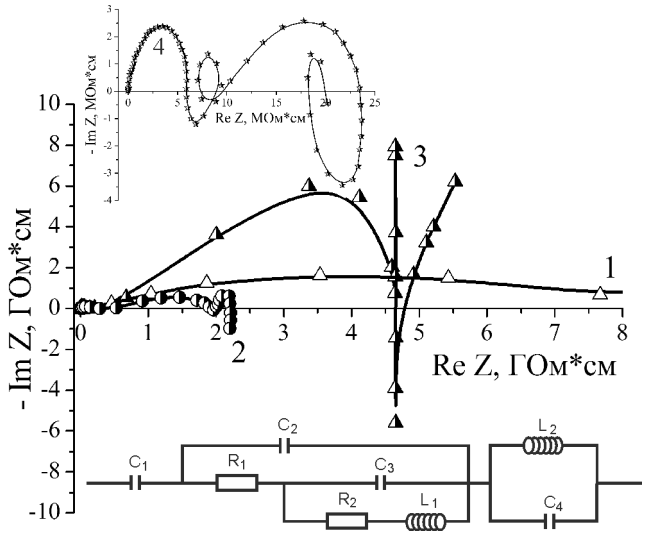


Рис. IV.23. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1) та клатрату ієрархічної архітекутри GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ для Q=7 мас. % (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2), в МП (3) та у СП(4). На вставці – заступні електрична схеми.

У магнітному полі низькочастотний індуктивний відгук спостерігається також тільки для $Q = 7$ мас. %, але набуває неординарного вигляду (рис. IV.23, крива 3), який на діаграмі Наквіста відображається як сильна нестійкість (біфуркація по частотному параметру) *-Im Z(ω)* в частотному околі $0{,}01 < \omega < 0{,}2$ Гц. В цьому разі еквівалентна електрична схема, що відповідає вітці годографу імпедансу з цього окола наведена на вставці до

рис. IV.23. Її структура відображає фрактальну архітектуру наногібриду, а індуктивності L_1 та L_2 моделюють процеси утримування носіїв струму у пасткових центрах, відповідно, кавітату та субматриці.

Цікаво відзначити, що саме для цього значення Q індуктивний відгук спричиняється і при освітленні (вставка до рис. IV.23).

Синтезовані наногібриди володіють цікавими і поляризаційними властивостями.

На залежностях $tg\ \delta(\omega)$ спостерігається низка релаксаційних максимумів, яскравіше виражених у низькочастотніших областях для вищих ступенів гостьового навантаження Q. При Q = 7 мас. % у зазначених областях $tg\ \delta$ суттєво зменшується з одночасним зникненням осциляцій (вставка до рис. IV.24. Слід також відзначити локальні мінімумуми (< 1) $tg\ \delta(\omega)$ при інфранизьких частотах ω = 0,001; 0,02; та 0,06 Гц у магнітному полі.

Загалом, впровадження кавітату β-ЦД<$FeSO_4$> не призводить до якихось суттєвих змін діелектричної проникності, перпендикулярної до нанопрошарків синтезованого супрамолекулярного ансамблю, в аналізовуваному частотному діапазоні, за виключенням

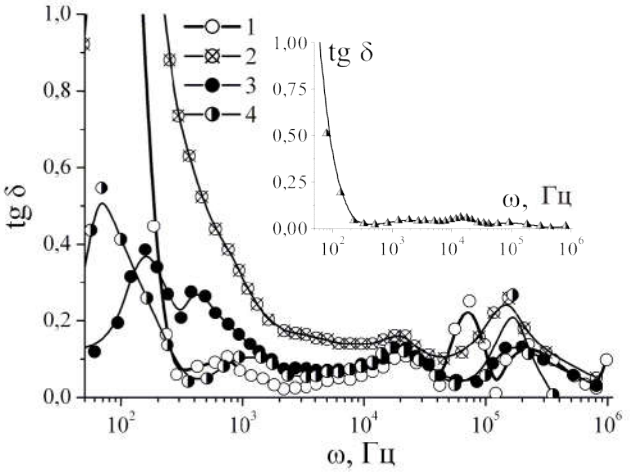


Рис. IV.24. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ для Q=3 (2), Q =7 (3) та Q =10 (4) мас. % інтеркалянту. Вимірювання проводилися за НУ. На вставці – виміри GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ для Q=3 мас. % в МП.

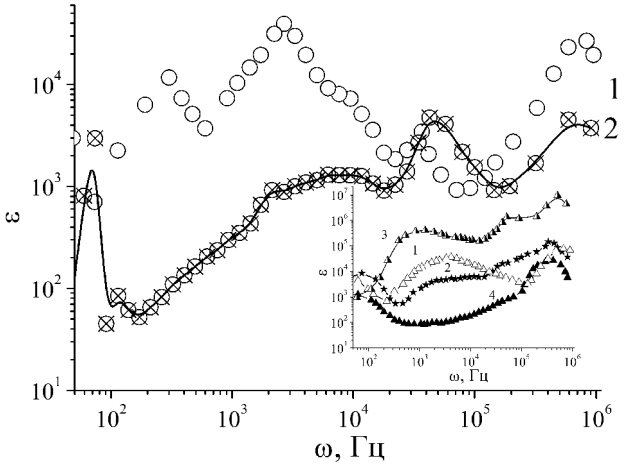


Рис. IV.25. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ для Q=3 (2), Q =7 (3) та Q =10 (4) масових % інтеркалянту. Вимірювання проводилися за НУ та в МП (вставка).

Q = 3 мас. %, при якому спостерігається суттєве зменшення ε при частотах до 10^4 Гц (рис. IV.25). А ось накладання магнітного поля перпендикулярно до нанопрошарків викликає магнітоємнісний ефект, що суттєвим чином залежить від Q (вставка до рис. IV.25).

IV.4. Вплив ступеня заповненості проміжного господаря на властивості діелектричних клатрато-кавітатних комплексів з ієрархічною архітектурою.

З'ясувавши вплив ступеня ієрархічності архітектури на властивості напівпровідникових клатратів, дослідимо його для діелектричних фаз.

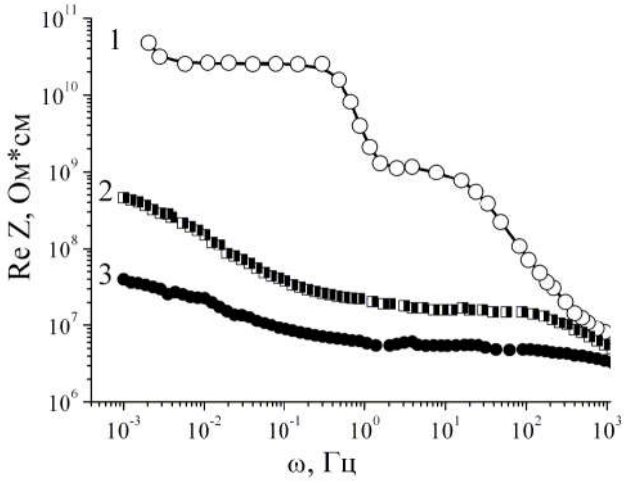


Рис. IV.26 Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу матриці MCM-41 (1), інкапсулату MCM-41<$FeSO_4$> (2) та клатрату ієрархічної архітектури MCM-41<β-ЦД<$FeSO_4$>> (3). Вимірювання проводилися за НУ

На рис. IV.26 наведені виміряні за НУ частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу (*Re Z*) *MCM-41* до і після впровадження сульфату заліза та кавітанту *β-ЦД*<$FeSO_4$>. Видно, що після інкапсуляції $FeSO_4$ *Re Z*(ω) в найнизькочастотнішій області зменшується більш як на два порядки. Подальше зменшення *Re Z* після впровадження *β-ЦД*<$FeSO_4$> демонструє адитивність впливу на субматрицю рецептора і субстрата кавітатного комплексу.

Для *MCM-41*<$FeSO_4$> і *MCM-41*<*β-ЦД*<$FeSO_4$>> характерною спільною ознакою є синтетично тридуговий характер діаграм Найквіста (рис. IV.27) з розподіленими часами релаксації, який, загалом, відображає бар'єрний енергетичний рельєф для струмопроходження через матрицю *MCM-41*, інкапсульований контент та межу розділу контента з субматрицею. При цьому більша частотна дисперсія для *MCM-41*<*β-ЦД*<$FeSO_4$>> зумовлена «тонкою структурою» енергетичного рельєфу, викликаного ієрархічністю архітектури.

В кінцевому рахунку, відмінність між частотними генезисами годографів імпедансу зумовлена різною топологією електронних станів (зокрема і пасткових). Те що вона є різною для синтезованих наногібридів підтверджується спектрами струмів термостимульованого розряду (рис. IV.28). Бачимо, що для усіх синтезованих структур візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксації з температурного інтервалу 240 ÷ 340 К. При цьому для *MCM-41<$FeSO_4$>* і *MCM-41<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, на відміну від спостережуваного для *MCM-41<β-ЦД>,* притаманними є два типи релаксації: гомозаряду та гетерозаряду. Цікаво також відзначити на порядок меншу густину струму для *MCM-41<$FeSO_4$>* і трансформацію смугастого спектру в неперервний для *MCM-41<β-ЦД<$FeSO_4$>>* при t≥15 °С. Останнє, напевно, може означати посилення електрон-фононної взаємодії при ієрархіризації архітектури.

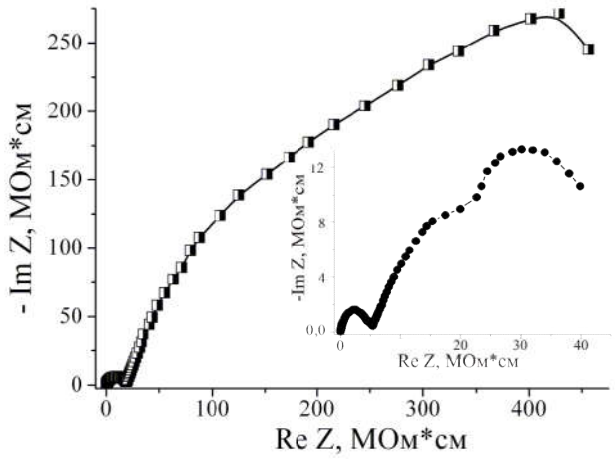


Рис. IV.27. Діаграма Найквіста побудовані для інкапсулату MCM-41<$FeSO_4$> та клатрату ієрархічної архітектури MCM-41<β-ЦД<$FeSO_4$>> (на вставці). Вимірювання проводилися за НУ

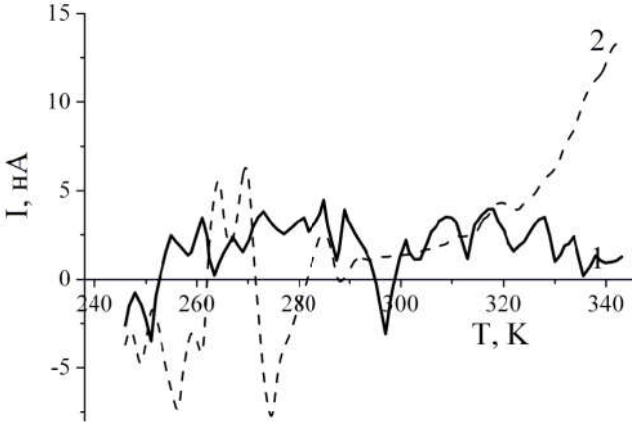


Рис. IV.28. Струми термостимульованого розряду інкапсулату MCM-41<$FeSO_4$>(1) та клатрату ієрархічної архітектури MCM-41<β-ЦД<$FeSO_4$>> (2).

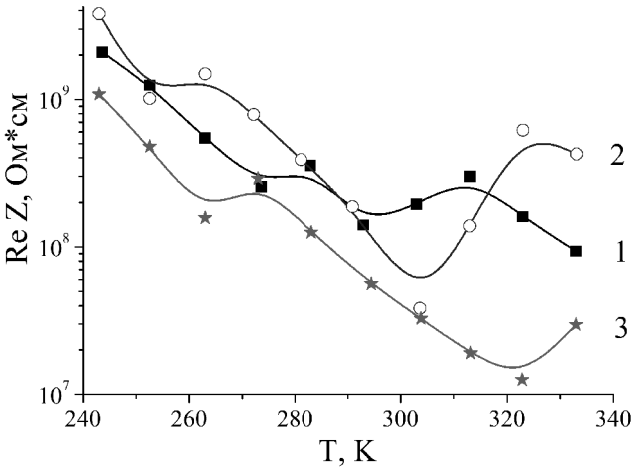


Рис. IV.29. Температурні залежності реальної складової питомого імпедансу інкапсулатів MCM-41<β-CD> (1), MCM-41<$FeSO_4$> (2) та клатрату ієрархічної архітектури MCM-41<β-CD<$FeSO_4$>> (3).

Рис. IV.29 демонструє відмінність механізмів струмопроходження в залежності від виду гостьового контенту та рівня ієрархічності [374].

Магнітні вимірювання виконували за допомогою магнітометра з вібруючим зразком. Питомі намагніченості насичення нанокомпозитів, виміряні в магнітному полі напруженістю 800 кА/м (табл. IV.1); Коерцитивна сила *МСМ-41<β-ЦД<$FeSO_4$>>* склала величину 4 кА/м (рис. IV.30).

Таблиця IV.1

Питомі намагніченості насичення досліджуваних зразків

Система	$\sigma_s \cdot 10^2$, $А \cdot м^2 \cdot кг^{-1}$
МСМ<β-ЦД>	2
МСМ<β-ЦД<$FeSO_4$>>	68
МСМ<$FeSO_4$>	13

Інкапсуляція досліджуваних гостьових компонентіввикликає ріст *tg δ*, що є очікуваним для діелектричних фаз, так як в цьому разі зростає дисипація енергії, пов'язана, зокрема, з електропровідністю. Діелектрична проникливість у даній частотній області після впровадження $FeSO_4$ сильно зростає (рис. IV.31). При цьому ієрархічність структури ще майже на порядок підвищує *ε*. На цьому ж рисунку добре видно появу аномальної частотної дисперсії *ε МСМ-41<$FeSO_4$>* у діапазоні $124 < \omega < 760$ кГц.

Аналіз даних, наведених на рис. IV.32, IV.33, дає підстави для кореляції механізмів, які є

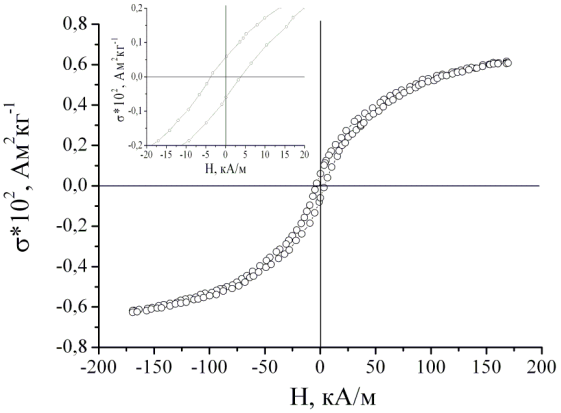


Рис. IV.30. Петля гістерезису магнітного моменту клатрату ієрархічної архітектури МСМ<β-ЦД<$FeSO_4$>>.

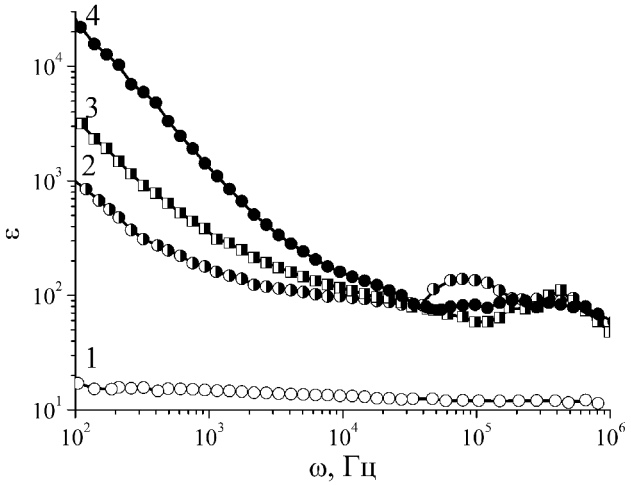


Рис. IV.31. Частотні залежності діелектричної проникності матриці МСМ-41 (1), інкапсулатів МСМ-41<β-ЦД> (2) та МСМ-41<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури МСМ-41<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися за НУ.

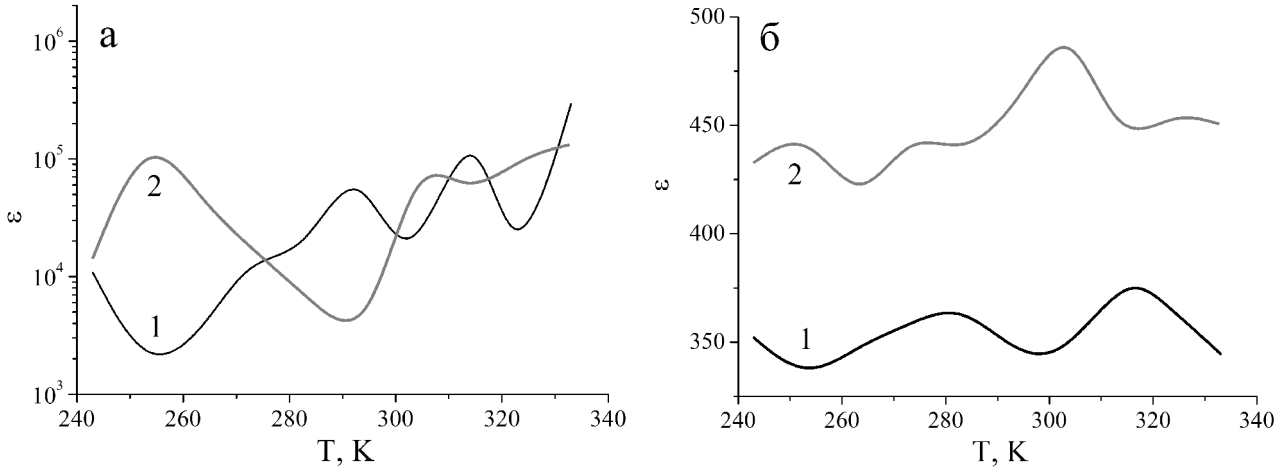


Рис. IV.32. Температурні залежності діелектричної проникності інкапсулатів МСМ-41<β-ЦД> (1) та МСМ-41<$FeSO_4$> (2), клатрату ієрархічної архітектури МСМ-41<β-ЦД<$FeSO_4$>> (3), виміряні на частоті 50 Гц (а) та 500 кГц (б)

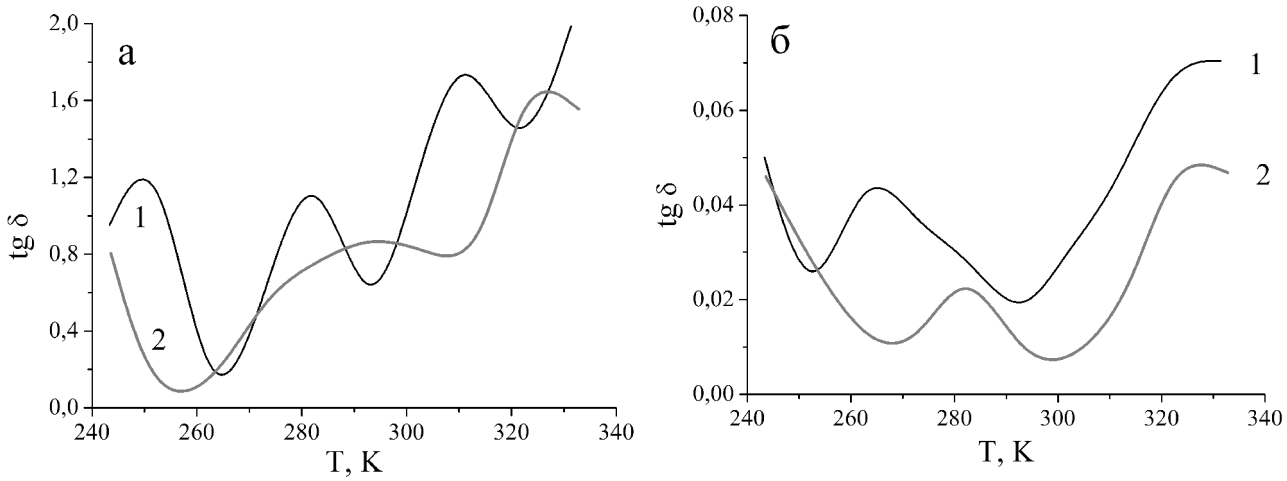


Рис. IV.33. Температурні залежності тангенса кута електричних втрат інкапсулатів МСМ-41<β-ЦД> (1) та МСМ-41<$FeSO_4$> (2), клатрату ієрархічної архітектури МСМ-41<β-ЦД<$FeSO_4$>> (3), виміряні на частоті 50 Гц (а) та 500 кГц (б)

відповідальними за спостережувані ефекти сильного зростання діелектричної проникності, з наведеними вище для *МСМ-41<β-ЦД>*.

IV.5. Струмопроходження і параметри домішкового енергетичного спектру в клатратах *InSe<CH_4N_2S>* та *InSe<$FeSO_4$>* до і після кавітизації гостьового контенту.

Іншим супрамолекулярним господарем для побудови ієрархічної архітектури типу субгосподар<господар<гість>> була обрана тіосечовина. Досліджувалися як звичайні супрамолекулярні ансамблі (*InSe<CH_4N_2S>*, *InSe<$FeSO_4$>*), так і клатрати з ієрархічною архітектурою *InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>>*, сформованою кавітатизацією гостьових контентів за

типом «господар-гість».

На рис. IV.34 наведені частотні залежності дійсної частини питомого комплексного імпедансу вихідної 4-кратно розширеної матриці *InSe* до та після інтеркаляції тіосечовини, сульфату заліза та їх коінтеркаляції. Вимірювання проводилися за НУ. Для вихідної матриці маємо звиклу поведінку – частотонезалежна вітка в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^{4}$ Гц.

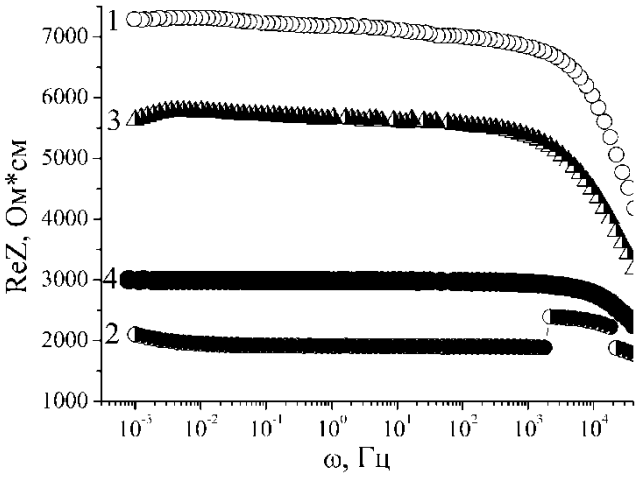


Рис. IV.34. Частотні залежності дійсної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1),інтеркалантів InSe<CH_4N_2S> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися за НУ.

Впровадження тіосечовини між шари вихідної матриці *InSe* суттєво зменшує значення реальної складової питомого комплексного імпедансу в понад 3 рази. Також міняється характер залежності *Re Z(ω)* – з'являється внизспадаюча ділянка в найнизькочасттнішій області частотного спектру та, що більш цікавіше, аномальна частотна поведінка в інтервалі $2*10^{3} \div 2*10^{4}$ Гц. Така аномальна поведінка може бути пов'язаною з тим, що зазначений інтервал енергій носіїв струму є наближеним до умов інтерференційної блокади резонансного тунелювання. Однак, без додаткових досліджень не може бути відхилена і гіпотеза щодо закидання носіїв струму у резонансні стани [375] і утримуванні їх впродовж часу помітно більшого від періоду синусоїдального вимірювального сигналу.

Впровадження сульфату заліза (II) між шари вихідної матриці не значно зменшує значення реальної складової питомого комплексного імпедансу в 1,25 рази. Проте на відміну від попереднього інтеркалянту приводить до протилежного характеру частотної поведінки *Re Z(ω)* у найнизькочастотнішій області спектру. Аномалія, що спостерігалася в попередньому випадку відсутня.

Коінтеркаляція тіосечовини та сульфату заліза нівелює усі вище згадані ефекти та приводить до зменшення значень дійсної частини питомого

імпедансу у 2,5 рази.

Підтвердження вищесказаного також бачимо на діаграмах Найквіста (рис. IV.35). Слід відмітити, що тридуговий характер діаграм Найквіста яскраво виражений для наноструктур, що містять тіосечовину. Це свідчить про зміну енергетичної топології сформованої наноструктури, що привносить інтеркаляція тіосечовини. З метою з'ясування вище сказаного твердження за теорією Джебола-Поллака [308] були проаналізовані і представлені залежності густина станів на рівні Фермі, довжини перескоку і розкид пасткових центрів за нормальних умов для вихідного 4-х кратно розширеного селеніду індію (*InSe*), *InSe<CH_4N_2S>*, *InSe<$FeSO_4$>* та *InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>>* (рис. IV.36). Бачимо, що найбільшої зміни набувають вищезгадані параметри саме для зразка інтеркальованого тіосечовиною. Експериментальним підтвердженням отриманих теоретичних розрахунків є вигляд залежностей струму ТСР від температури рис. IV.37.

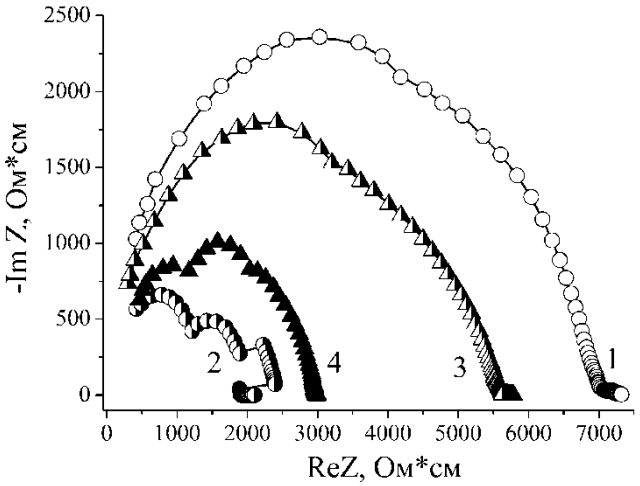


Рис. IV.35. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1),інтеркалантів InSe<CH_4N_2S> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися за НУ.

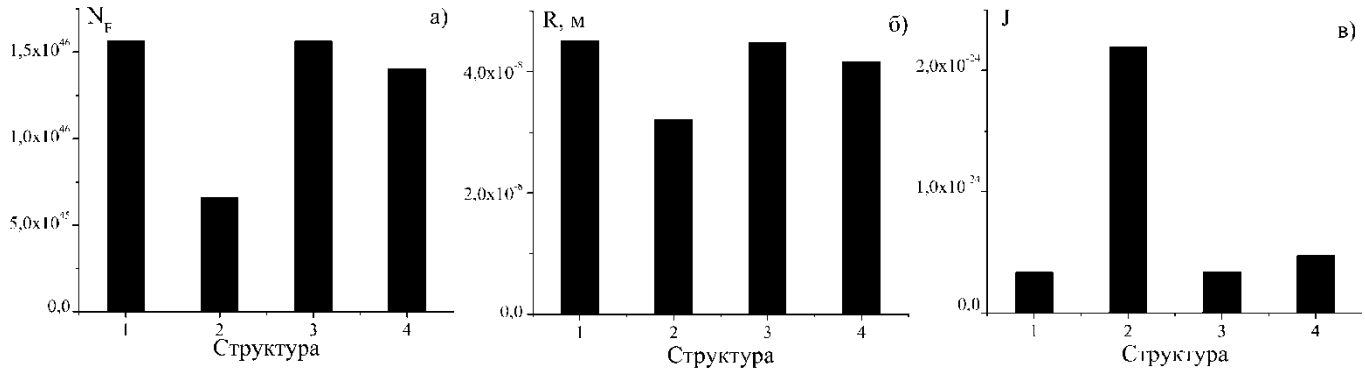


Рис. IV.36. Густина станів на рівні Фермі (а), довжина перескоку (б) і розкид пасткових центрів (в) для 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<CH_4N_2S> (2) та InSe<FeO_4> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> (4).

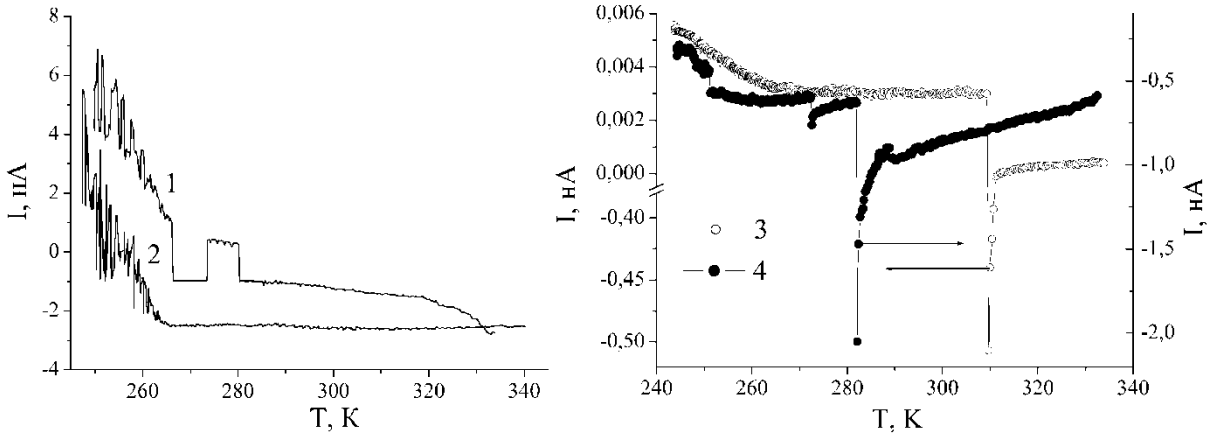


Рис. IV.37. Струми термостимульованого розряду виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1) та інтеркалату InSe<$FeSO_4$> (2) – ліворуч; інтеркалату InSe<CH_4N_2S> (3) та клатрату ієрархічної архітектури InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> (4) – праворуч.

На рисунку рис. IV.38 представлені частотні залежності дійсної частини питомого імпедансу та залежність уявної частини питомого імпедансу від реальної для вимірювань проведених у магнітному полі. Як бачимо постійне магнітне поле не сильно міняє величину значень як реальної так і уявної частини комплексного питомого імпедансу. Дещо розширюються низькочастотні частотонезалежні ділянки реальної частини комплексного імпедансу.

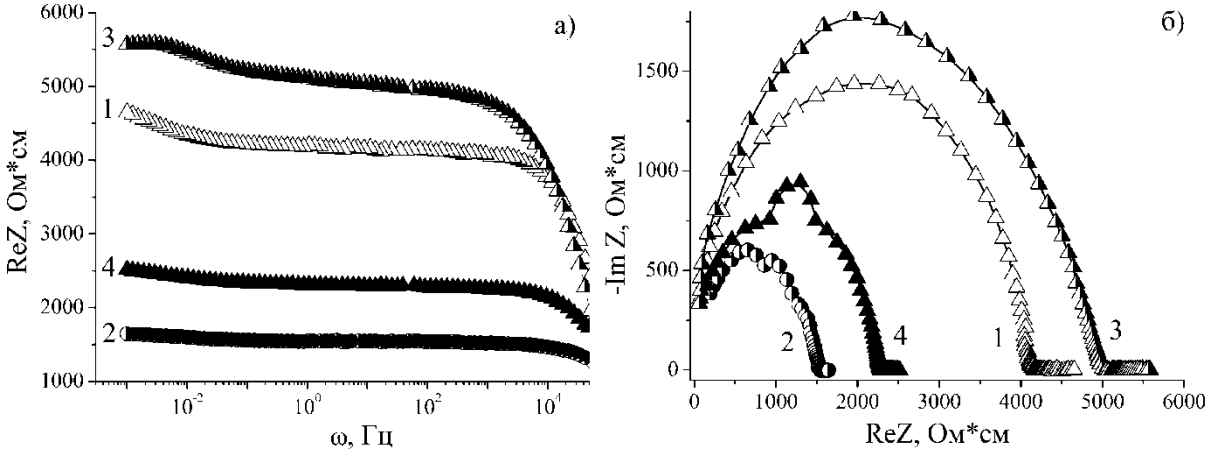


Рис. IV.38. Частотна залежність дійсної складової комплексного імпедансу (а) та діаграми Нацквіста (б) виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<CH_4N_2S> (2) та InSe<FeO_4> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися в МП.

Однак більш радикальних змін набувають характеристики під дією світлової хвилі. Як бачимо з представлених залежностей реальної частини комплексного імпедансу представлених на рис. IV.39а, залежності носять повністю немонотонний частотозалежний характер. Така поведінка може бути

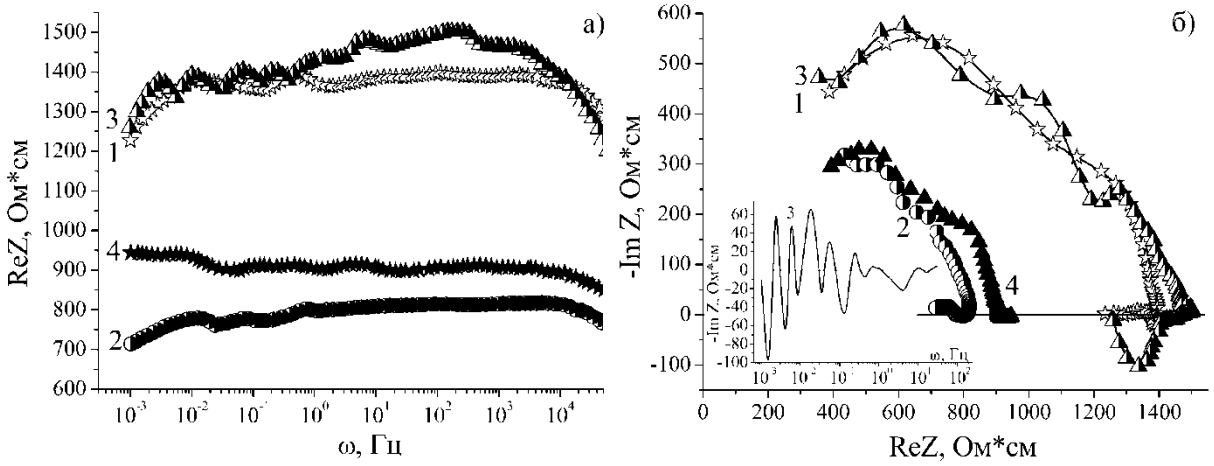


Рис. IV.39. Частотна залежність дійсної складової комплекусного імпедансу (а) та діаграми Найквіста (б) виміряні в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<CH_4N_2S> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> (4). Вимірювання проводилися в СП.

зумовлена захопленням та утриманням носіїв струму пастковими центрами прилипання в продовж часу співмірного із півперіодом синусоїдального вимірювального сигналу. Описане явище на діаграмах Найквіста приймає вигляд від'ємної ємності, тобто, носить індуктивний характер, що яскраво видно із представлених результатів на рис. IV.39б. Описаний ефект має важливе практичне значення з точки зору оптичного керування індуктивністю [315,317].

IV.6. Клатратні напівпровідникові мультифероїки *GaSe(InSe)<$NaNO_2$+$FeSO_4$>*. Вплив коінтеркаляції.

Вибір нітриту натрію в якості сегнетоелектрика ґрунтувався на його здатності у розплавленому стані безпосередньо інтеркалювати монокристали *GaSe* та *InSe* за рахунок неспарених електронів на атомах азоту. Сульфат заліза, катіонна складова якого має великий спіновий магнітний момент, обирався як відомий прекурсор для синтезу наномагнетиту.

Формування інтеркалатних структур проводився за методиками, описаними нами розділі II до досягнення однакового ступеня (2-кратного та 4-кратного) розширення вихідної матриці.

На дифрактограмі макрокомпозиту $NaNO_2$+$FeSO_4$, сформованого шляхом

сплавляння вихідних прекурсорів у співвідношенні 1:1 (за об'ємом) присутні максимуми неполярної (несегнетоелектричної) фази $NaNO_2$ (орторомбічна сингонія, просторова група Immm). Порівняння з літературними даними виявило суттєве зміщення максимумів в сторону більших кутів розсіяння, що вказує на зменшення параметрів елементарної комірки *a, b*. Параметр *c* залишається практично незмінним. Водночас помітне зменшення зазначених параметрів не є єдиним неординарним фактом. Викликає здивування відсутність дифракційних рефлексів від $FeSO_4$. Для знаходження пояснення останнього був проведений магнітний аналіз макрокомпозиту. Виявилося, що питома намагніченість насичення зразка, виміряна в магнітному полі напруженістю 800 кА/м склала $\sigma_s = 9{,}3$ А·м^2·кг$^{-1}$. Криві перемагнічування композиту мають безгістерезисний вигляд (рис. IV.40а) з нульовими значеннями коерцитивної сили та залишкової намагніченості. Імовірно, магнітні властивості зразків обумовлені наявністю в них високодисперсної фази γ-Fe_2O_3, котра може утворюватися в результаті розкладу та окислення $FeSO_4$ за реакцією:

$$6FeSO_4 + 3O \rightarrow 2Fe_2(SO4)_3 + Fe_2O_3.$$

Проведене з метою магнітометричної ідентифікації магнітної фази в композиті вимірювання температурної залежності питомої намагніченості

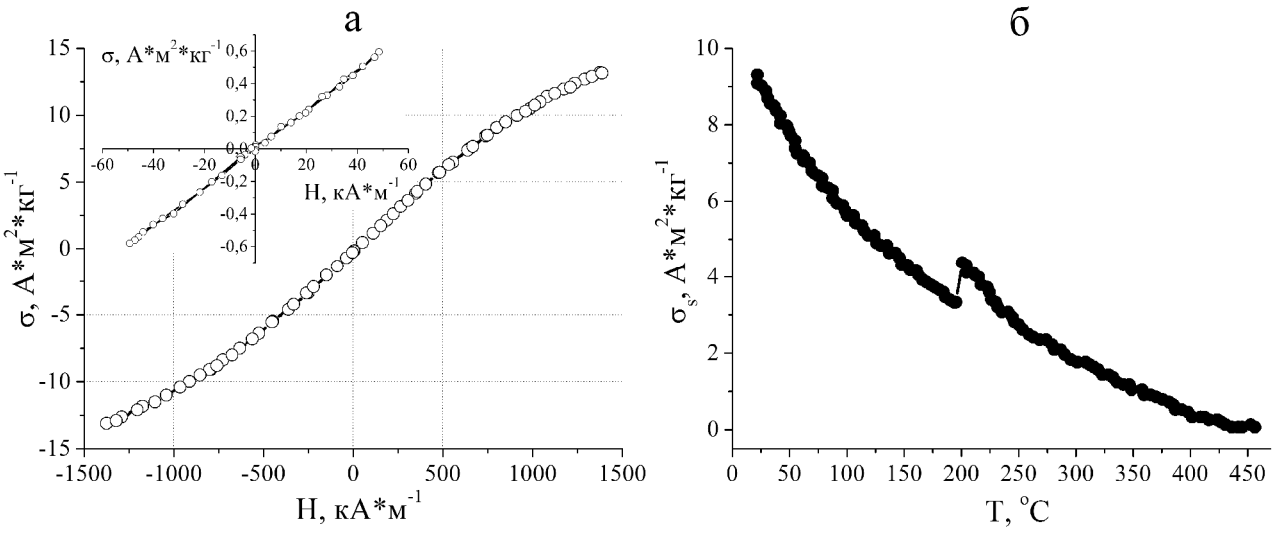


Рис. IV.40. Криві перемагнічування композиту $NaNO_2$+$FeSO_4$ в магнітних полях напруженістю до 1500 кА м$^{-1}$ (а), до 50 кА м$^{-1}$ (вставка) і температурна залежність його питомої намагніченості (б).

насичення в магнітному полі напруженістю 800 кА $м^{-1}$ (рис. IV.40б) підтвердило припущення про присутність магнітної фази γ-Fe_2O_3. Очевидно, її частинки володіють суперпарамагнітними властивостями. Скачок намагніченості в околі 200 ºС спричинений плавленням солевої матриці $NaNO_2$, що супроводжується орієнтацією частинок γ-Fe_2O_3 уздовж прикладеного магнітного поля. Перехід в парамагнітний стан близько 430 ºС пов'язаний з переходом фази γ-Fe_2O_3 під час нагрівання вище 430 ºС в стабільну немагнітну фазу α-Fe_2O_3. Прийнявши значення питомої намагніченості насичення γ-Fe_2O_3 рівним 75 $А·м^2·кг^{-1}$, вміст фази в композиті складає 12 %. Висока дисперсність та незначний вміст фази власне і не дали можливості однозначно ідентифікувати її рентгенівським методом. А ось питання чи дійсно при перекристалізації з сульфатом заліза останній блокує сегнетоелектричне впорядкування залишається відкритим.

Поміщення розплаву досліджуваного макрокомпозиту в умови нанообмеженої геометрії (між шари матриці *GaSe* чи *InSe*) і кристалізація його «in-situ» призводить до зміни спектрів рентгенівської дифракції.

Розглянемо спочатку інтеркалатні структури із 2-кратним розширенням вихідної кристалічної матриці. Профіль максимуму вихідного зразка *GaSe* задовільно описується суперпозицією двох гаусових піків – дифузного максимуму, зміщеного в бік менших кутів розсіяння та вузького максимуму

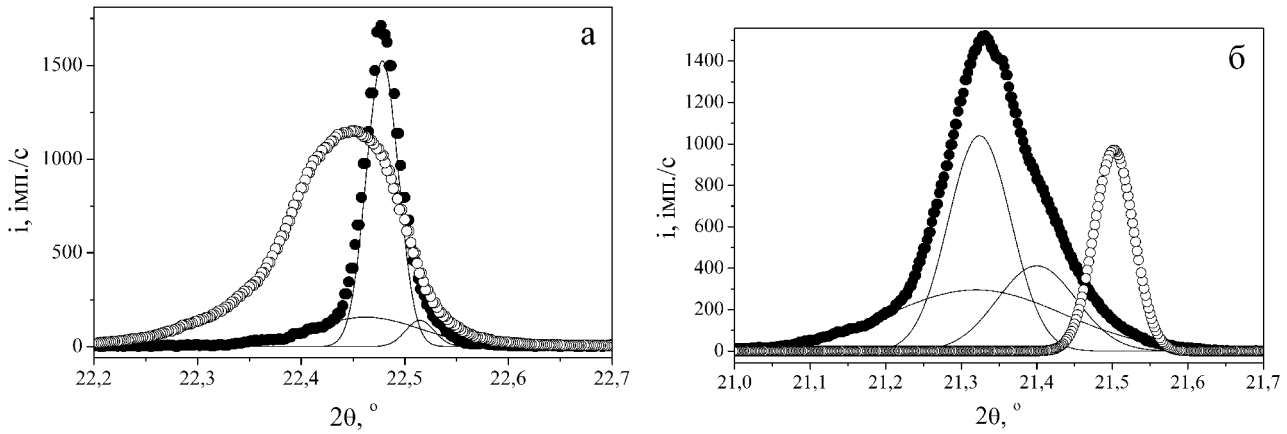


Рис. IV.41. Криві дифракційного відбивання (004) монокристалів GaSe (а) та InSe (б) до (світлі крежечки) та після впровадження композиту $NaNO_2$+$FeSO_4$ (темні кружечки). Суцільними лініями зображені апроксимаційні гаусіани.

дифракційного відбивання (004). На фоні зміщення максимуму (004) до більших кутів розсіяння в результаті коінтеркаляції спостерігається водночас суттєве звуження (майже у 3 рази) дифракційних максимумів (рис. IV.41а). Відносна частка дифузного максимуму в інтегральній інтенсивності залишається незмінною (~ 24 %). Отже, наногібрид *GaSe<NaNO₂+FeSO₄>* характеризується більшим ступенем структурної досконалості зі звуженими міжплощинними відстанями (на ~ 0,012 Å) у нерозширених пакетах, порівняно з вихідним зразком.

Для вихідного зразка *InSe* профіль дифракційного максимуму задовільно описується суперпозицією трьох гаусових піків: широкого дифузного максимуму та двох вузьких максимумів, що ймовірно зумовлено існуванням областей з дещо відмінними значеннями міжплощинних відстаней. В результаті впровадження *$NaNO_2$+$FeSO_4$* спостерігаються (рис. IV.41б) наступні зміни профілю дифракційного максимуму (004):

- положення максимумів зміщуються в сторону менших кутів розсіяння, що свідчить про збільшення міжшарових відстаней (на ~ 0,02 Å);

- збільшуються півширини максимумів внаслідок флуктуацій міжшарових відстаней, що вказує на структурне розупорядкування;

- суттєво збільшується частка дифузного підмаксимуму в інтегральній інтенсивності, що відображає збільшення ступеня дефектності структури.

Імпедансні дослідження показали, що реальна складова питомого комплексного імпедансу (*Re Z(ω)*) макроструктурованого композиту *$NaNO_2$+$FeSO_4$* при переведенні його в умови гостьової нанообмеженої геометрії трансформується від монотонно спадної (з ростом частоти) до вигляду, наведеному на рис. IV.42 (крива1). При цьому її значення для коінтеркалату *GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>* в низькочастотній області, якій відповідає переважаючий вклад у провідність від делокалізованих носіїв, зменшується в ~ $3*10^2$ рази порівняно з вихідною матрицею. Водночас суттєво зменшується і фоточутливість. А ось магнетоопір $\delta_H=\rho_H/\rho_0$, зростає більш як на порядок, сягаючи значення 2000 %. Для порівняння: δ_H для *$La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$* складає 122,7 %

[338].

Накладене магнітне поле не тільки забезпечує гігантський магніторезистивний ефект у *GaSe<NaNO₂+FeSO₄>*, але і кардинально міняє вольт-амперну характеристику. Вона стає суттєво відмінною від квазілінійної (властивої вихідній матриці та коінтеркалату за нормальних умов і при освітленні), набуваючи осцилюючого вигляду (рис. IV.43).

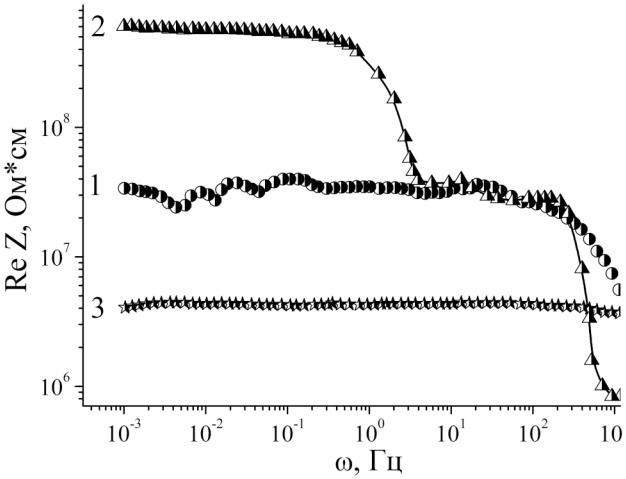


Рис. IV.42. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С коінтеркалату GaSe<NaNO₂+FeSO₄>. Вимірювання проводилися за НУ (1), в МП (2) та у СП (3).

Водночас, її гістерезисний характер вказує на процеси накопичення заряду на міжфазних межах. Його незвичність полягає в періодичній повторюваності I-V петлі (вставка до рис. IV.43), на відміну від даних цитованої роботи, отриманих для плівки $NaNO_2$ 10 мкм товщини в аналогічному вольтажному діапазоні.

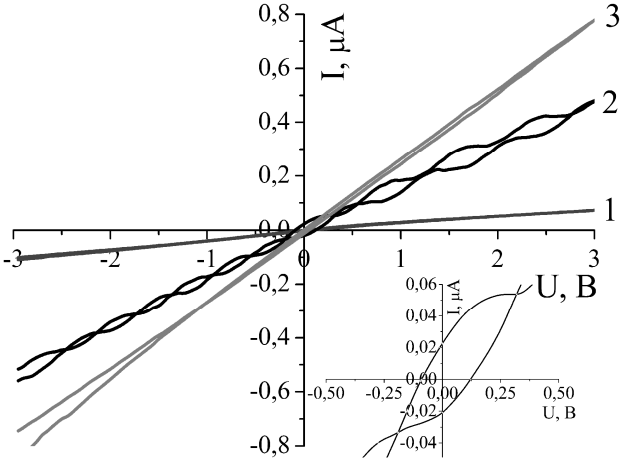


Рис. IV.43. ВАХ виміряні в напрямку осі С коінтеркалату GaSe<NaNO₂+FeSO₄>. Вимірювання проводилися за НУ (1), в МП (2) та у СП (3).

Проаналізуємо причину немонотонності ВАХ, зображеної на рис. IV.43. Важливо зауважити, що досліджується протікання струму вздовж осі С. В цьому напрямку взаємодія реалізується слабими ван-дер-ваальсовими силами. Це і визначає непараболічний характер закону дисперсії у шаруватому кристалі. Його наближено можна подати у вигляді

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_{II}^2}{2m_{II}} + \beta(1 - \cos k_z d_z)$$

де $\vec{k}_{II} = (k_x, k_y)$ – квазіімпульс електронів в наближенні ізотропної маси m_{II}^* в

площині шарів; β – інтеграл міжшарового перекриття вздовж осі C; d_z – стала ґратки вздовж цієї ж осі. Тому провідність в цьому напрямку буде низькою у порівнянні з провідністю в площині шарів. Оскільки вісь C в *GaSe* ортогональна до площини шарів, то густина струму вздовж цього напрямку визначається виключно компонентом $\sigma = \sigma_a + \sigma_b$ тензора σ.

Рух електрона в кристалі в загальному випадку підпорядковується законам квантової механіки. Проте дуже часто квантові ефекти неістотні, і при описі кінетики електрони розглядаються як корпускули, що підпорядковуються класичній механіці і при цьому провідність можна записати як **Помилка! Не можна створювати об'єкт із кодів полів редагування.**, де e заряд електрона, n – концентрація делокалізованих носіїв, μ – їх дрейфова рухливість, яку переважно вважають сталою величиною. Водночас, n є похідною від двох характеристик кристалу – закону дисперсії електрона $E(\vec{k})$ та положення рівня Фермі E_F.

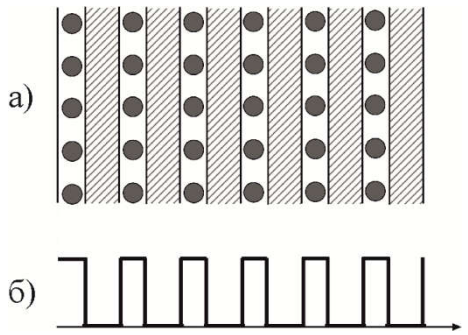


Рис. IV.44. Схематичний переріз клатрату уздовж осі C (а) та енергетичний рельєф бар'єрів, сформованих гостьовим (чорні кружечки) компонентом (б).

На рис. IV.44а поданий переріз синтезованого клатрату уздовж осі C. Присутність в ван-дер-ваальсовій щілині певного гостьового компонента може створювати навколо себе ями, а іншого – бар'єри. На даному рисунку зображений випадок, коли гостьовий компонент створює потенціальні бар'єри (рис. IV.44б). Тому шари будуть ще слабше зв'язані (тобто інтеграл міжшарового перекриття β стане ще меншим) через те, що у випадку високих бар'єрів електрони будуть локалізовані в ямах. Тут електрони володіють дискретним спектром за рахунок нанорозмірності ям, і тому провідність у структурі має характер тунелювання.

Кожного разу, коли рівень Фермі перетинається з дискретними рівнями, різко зростає концентрація електронів, що є суттю резонансного тунелювання.

Це і є причиною осциляцій ВАХ. Іншими словами, подібні осциляції є виключно квантово-механічним явищем, і не можуть бути описані мовою класичної електродинаміки.

Спостереження немонотонності *σ(U)* (рис. IV.43) в присутності магнітного поля може лише свідчити, що воно додатково забезпечує виконання умови резонансного тунелювання за рахунок зеєманівської модифікації асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі, результатом якої є, зокрема, спостережений гігантський магніторезистивний ефект (рис. IV.42).

Синтезовані наногібриди *GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>* володіють цікавими і поляризаційними властивостями (рис. IV.45). В даному разі отримуємо значення тангенса кута електричних втрат менші від одиниці при частотах $10^2 \div 10^6$ Гц. Температурна залежність максимального значення діелектричної проникності (частотний окіл 10^5 Гц) демонструє різкий максимум поблизу 40 °C (рис. IV.46). Цікаво, що саме при цій температурі зразок виявляє колосальний власне низькочастотний індуктивний відгук. Спостережувану немонотонну залежність *ε(T)* проблематично віднести до чисто сегнетоелектричної поведінки, поскільки з підвищенням частоти не спостерігається властивий їй різкий спад максимального значення ε, а

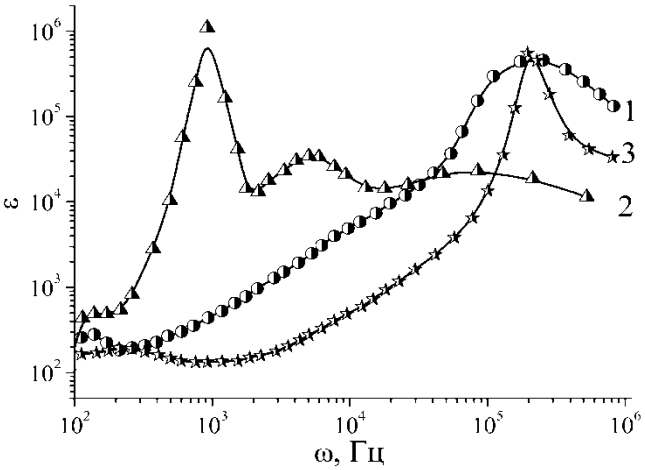


Рис. IV.45. Частотні залежності діелектричної проникності, виміряні в напрямку осі С коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>. Вимірювання проводилися за НУ (1), в МП (2) та уСП (3).

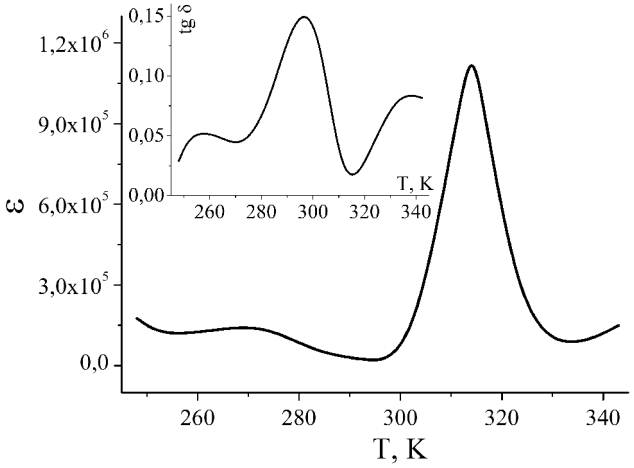


Рис. IV.46. Температурні залежності діелектричної проникності та тангенса кута електричних втрат (вставка), виміряні в напрямку осі С коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>. Вимірювання проводилися на частоті 10^5 Гц

навпаки – його ріст. Можливий альтернативний механізм спостережуваних явищ, що включає факт мінімуму тангенса кута електричних втрат в околі даної температури наведений в п. III. 2.

Величина магнітоємності $\wp = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$ для синтезованих клатратів на частоті 1 кГц за кімнатних температур в постійному магнітному полі складає $2{,}35*10^5$ %.

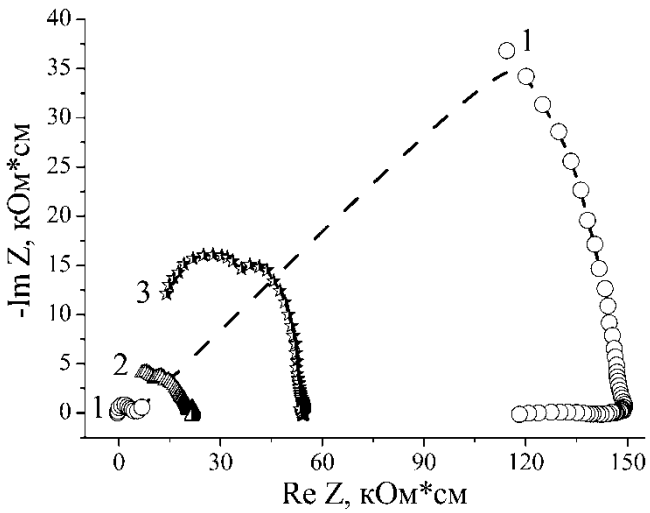


Рис. IV.47. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С коінтеркалату $InSe<NaNO_2+FeSO_4>$. Вимірювання проводилися за НУ (1), в МП (2) та у СП (3).

На рис. IV.47 наведені діаграми Найквіста для еквідистантно розширеного наногібриду на основі *n-InSe* – $InSe<NaNO_2+FeSO_4>$. Видно, що для годографу імпеданса, побудованого для нормальних умов (крива 1) характерна специфічна особливість – середньочастотна перехідна зона, яка відповідає майже стократному скачкоподібному зменшенню уявної складової комплексного імпедансу на фоні семикратного скачкоподібного зменшення $Re\,Z$ при переході через частоту ~$5{,}3*10^3$ Гц. Така поведінка найімовірніше пов'язана з тим, що в околі цієї частоти спостерігаємо генерацію носіїв струму змінним електричним полем зі смуги локалізованих станів надвисокої густини. В цьому разі гістерезисний характер ВАХ спостерігається як за нормальних умов, так і в магнітному полі, проте без осциляцій величини струму.

Далі розглянемо інтеркалатні структури із 4-кратним розширенням вихідної кристалічної матриці. Із спектрів рентгенівської дифракції (рис. IV.48) видно, що інтеркаляція призводить до суттєвого збільшення міжшарової відстані *GaSe*: зростання параметра *c* становить 0,4 Å. Профіль максимуму (004) задовільно описується суперпозицією трьох гаусових піків: широкого дифузного максимуму, зміщеного до менших кутів розсіяння, та двох вузьких

максимумів, наявність яких може вказувати на формування структурних областей з різними значеннями міжшарової відстані.

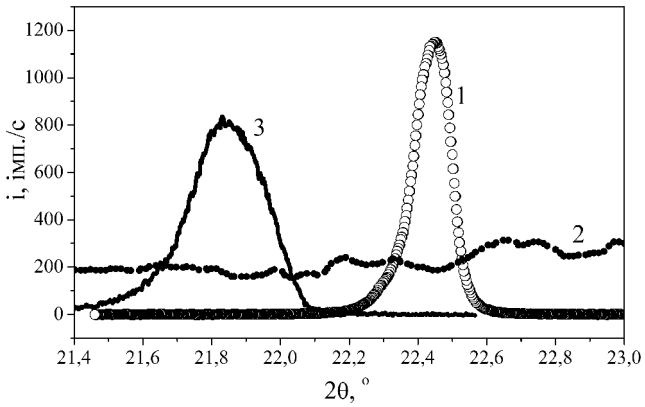


Рис. IV.48. Криві дифракційного відбивання (004) GaSe до (1) та після впровадження композиту $NaNO_2$+$FeSO_4$ (3). (2) – дифрактограма макрокомпозиту у аналізованій кутовій області.

Імпедансні дослідження показали, що реальна складова питомого комплексного імпедансу (*Re Z(ω)*) макроструктурованого композиту $NaNO_2$+$FeSO_4$ в дослідженому частотному інтервалі має спадний характер при рості частоти. При переведенні $NaNO_2$+$FeSO_4$ в умови гостьової нанообмеженої геометрії *Re Z*, що визначається делокалізованими носіями (низькочастотонезалежні ділянки), для утвореного інтеркалату *GaSe<*$NaNO_2$+$FeSO_4$*>* зменшується у $3*10^2$ рази порівняно з відповідним значенням для макрокомпозиту та у $4*10^3$ рази порівняно з вихідною матрицею, демонструючи, тим самим, суттєву зміну як енергетичного спектру, так, і можливо, рухливості впоперек нанопрошарків. Водночас, неадитивною є і електропровідність *GaSe<*$NaNO_2$+$FeSO_4$*>*, зумовлена делокалізованими носіями, щодо електропровідностей *GaSe<*$NaNO_2$*>* і *GaSe<*$FeSO_4$*>* (рис. IV.49). Таким чином, коінтеркаляція даних гостьових компонентів істотніше модифікує енергетичний спектр, ніж їх поокреме введення. Підтвердження цього можна бачити з наведених на рис. IV.50 спектрів струмів термостимульованого розряду, виміряних в режимі

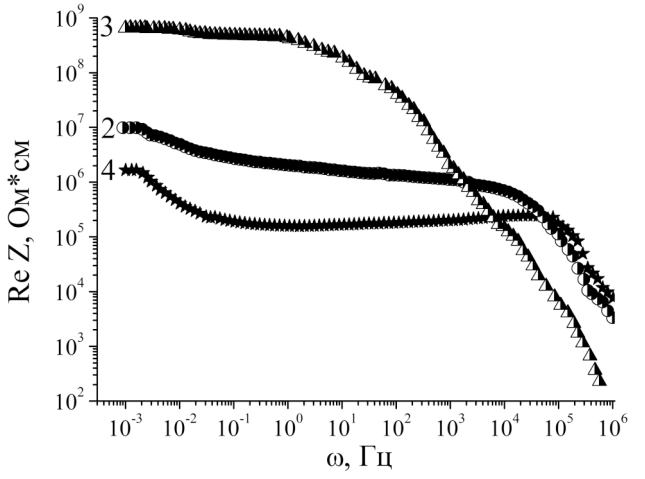


Рис. IV.49. Частотні залежності дійсної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С інтеркалатів GaSe<$NaNO_2$*> (2) та GaSe<*$FeSO_4$*> (3), коінтеркалату GaSe<*$NaNO_2$+$FeSO_4$*> (4). Вимірювання проводили за НУ.*

короткозамкнутих контактів. Вони засвідчують, також, і квазінеперервність домішкового енергетичного спектру коінтеркалату, причому, на відміну від інтеркалатів, це стосується і мілких рівнів з енергією іонізації $kT < 25$ меВ. Цікаво зазначити, що тільки для *GaSe<$NaNO_2$>* властива релаксація як гомо-, так і гетерозаряду. Для вихідного *GaSe* струми ТСР при релаксації гомозаряду візуалізуються при температурах вищих від 310 К, а для макрокомпозиту $NaNO_2$+$FeSO_4$ візуалізація розпочинається при $T > 270$К і відповідає, головним чином, релаксації гетерозаряду.

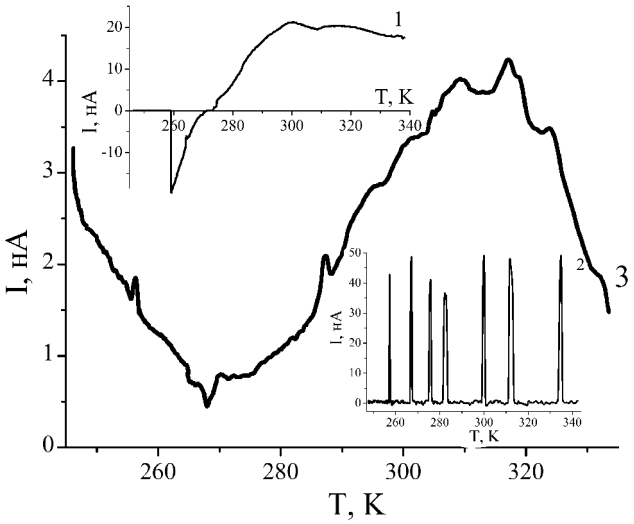


Рис. IV.50. Спектри струмів ТСР виміряні в напрямку осі С інтеркалатів GaSe<$NaNO_2$> (1) та GaSe<$FeSO_4$> (2), коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> (3).

Відображення співвідношення -*Im Z*(*Re Z*) у площині комплексного імпедансу для *GaSe<$NaNO_2$>* та *GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>* має звичний і очікуваний – дводуговий характер (криві 1 та 3 на рис. IV.51). Кожна з дуг є синтетичною, тобто характеризуючою розподіленість часів релаксації. Високочастотна дуга відображає струмопроходження в нерозширених пакетах матриці, а низькочастотна – між пакетами. В цьому разі заступна електрична схема має вигляд *а* на вставці до рис. IV.51, де елемент ВСРЕ [318,320] моделює

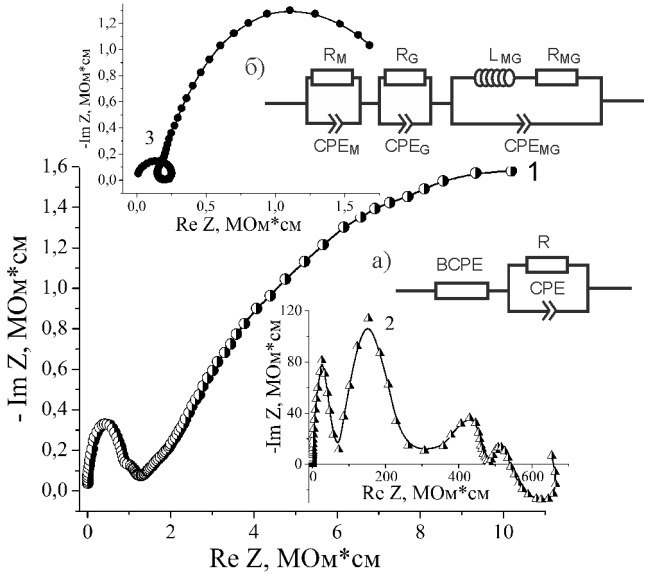


Рис. IV.51. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку вздовж осі С інтеркалатів GaSe<$NaNO_2$> (1) та GaSe<$FeSO_4$> (2), коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> (3). Вимірювання проводилися за НУ. На вставках представлені заступні електричні схеми для годографів імпедансу 1 та 3 – (a), 2 – (b).

струмопроходження в просторово обмеженій області з пастковими центрами поблизу рівня Фермі, а паралельна R||CPE ланка (CPE елемент сталої фази ємнісного типу) відображає міжпакетне перенесення заряду. Для інтеркалату *GaSe<FeSO₄>* спостерігається більша частотна дисперсія, що супроводжується появою індуктивного відгуку (крива 2 та відповідна заступна електрична схема – *б* на рис. IV.51).

Вольтамперна характеристика *GaSe<NaNO₂+FeSO₄>* (як і *GaSe<NaNO₂>*) кардинально відрізняється від квазілінійної (властивої вихідним прекурсорам), набуваючи гістерезисного виду. При цьому, коінтеркаляція сульфату заліза не тільки міняє її форму, але і суттєво підвищує величину струму (рис. IV.52). Такий вигляд ВАХ вказує на процеси накопичення заряду на міжфазних межах.

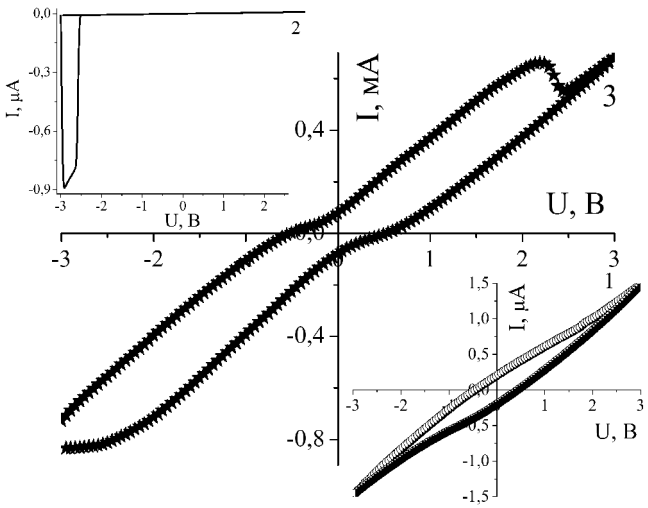


Рис. IV.52. ВАХ виміряні в напрямку осі С інтеркалатів GaSe<NaNO₂> (1) та GaSe<FeSO₄> (2), коінтеркалату GaSe<NaNO₂+FeSO₄> (3).

Завдяки клатратному принципу організації структури синтезованих наногібридів з супрамолекулярним характером взаємодій гість-господар, який забезпечує квазінеперервний розподіл енергетичних станів у забороненій зоні матеріалу господаря, зокрема – і в періодичному полі координаційних дефектів, слід очікувати від них підвищеної сенсорної спроможності. І дійсно, для *GaSe<NaNO₂+FeSO₄>* реалізується гігантський додатній магніторезистивний ефект за кімнатних температур і слабких магнітних полів, який власне забезпечується коінтеркаляцією. За цих умов коефіцієнт магнетоопору, обчислений за формулою $\delta_H=\rho_H/\rho_0$, (ρ_0 – опір електричному струмові при відсутності магнітного поля, ρ_H– електроопір в магнітному полі напруженості H) складає 16800 %. Для порівняння: δ_H для $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ складає 77,3% [338].

В магнітному полі сильно трансформується і годограф імпедансу власне

для *GaSe<NaNO₂+FeSO₄>* (рис. IV.53). А саме:

- появляється низькочастотна дуга, центр якої лежить вище (а не нижче, як звикло) осі реальної складової імпедансу;

- появляється низькочастотна вітка, напрямлена під гострим кутом до осі уявної складової комплексного імпедансу.

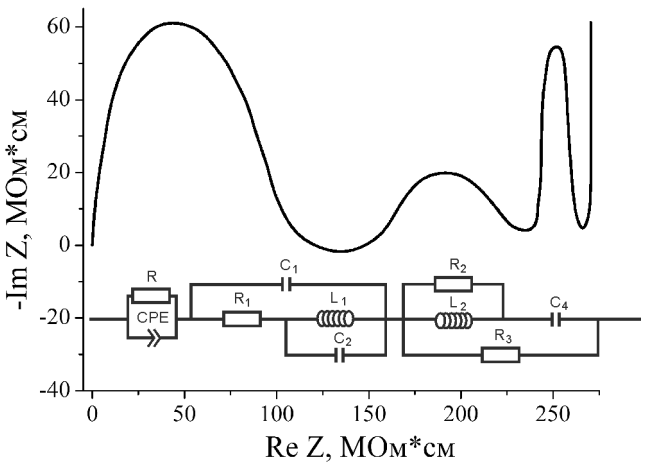


Рис. IV.53. Діаграма Найквіста побудована для напрямку вздовж осі С коінтеркалату GaSe<NaNO₂+FeSO₄>. Вимірювання проводилися у МП.

Якщо першу особливість зазначеної трансформації можна пов'язати з сильною локалізацією носіїв струму, то друга вказує на ефект магнітного блокування постійного струму (відповідна заступна електрична схема на вставці до рис. IV.53). Найцікавішим є те, що саме в цьому випадку ВАХ (рис. IV.54) вказує на спостереження «spin-battery» ефекту, величина якого (~ 200 мВ) при кімнатній температурі і напруженості магнітного поля 2,75 кОе є на порядок вищою від спостереженого в [376], але при температурі 3 К та напруженості магнітного поля 10 кОе. Іншими словами, саме коінтеркалатна наноструктура є перспективною для практичної реалізації ідеї [258] створення спінового конденсатора.

Поведінка синтезованих структур у полі світлової хвилі є цікавою. Хоч загалом фоточутливість у резистивному режимі дещо зменшується (чого і слід було очікувати) проте для *GaSe<NaNO₂>* та *GaSe<NaNO₂+FeSO₄>* фіксується ефект від'ємної фотопровідності у напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків синтезованих клатратів. А ось у фотовольтаїчному режимі отримується практично важливий результат: тільки для коінтеркалату *GaSe<NaNO₂+FeSO₄>* властиве зростання фото-ЕРС від десятків мВ для вихідної матриці (фото-ЕРС Дембера) до сотень мВ для клатратного мультифероїка (рис. IV.54).

Синтезовані наногібриди володіють цікавими і поляризаційними властивостями, результати дослідження яких наведені на рис. IV.55. Серед отриманих результатів найперше слід виділити два наступних:

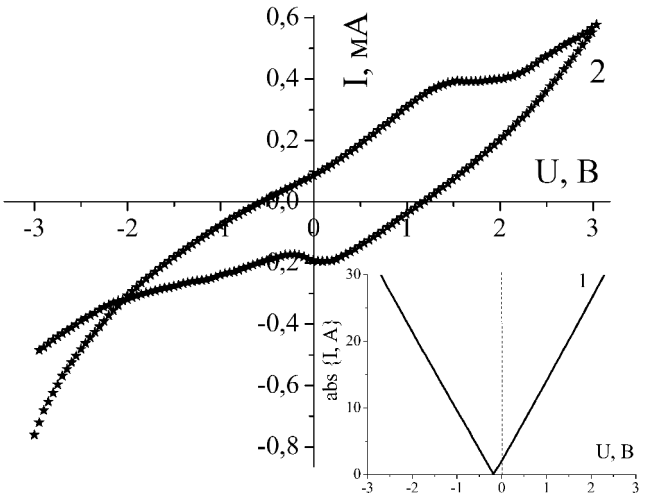


Рис. IV.54. ВАХ виміряні в напрямку осі С коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>. Вимірювання проводилися в МП (1) та у СП (2).

- колосальні значення ε у поєднанні з низьким (<1) значенням $tg\,\delta$, особливо- у низькочастотній області;

- наявність ділянок аномальної частотної дисперсії діелектричної проникності: ріст ε при збільшенні частоти.

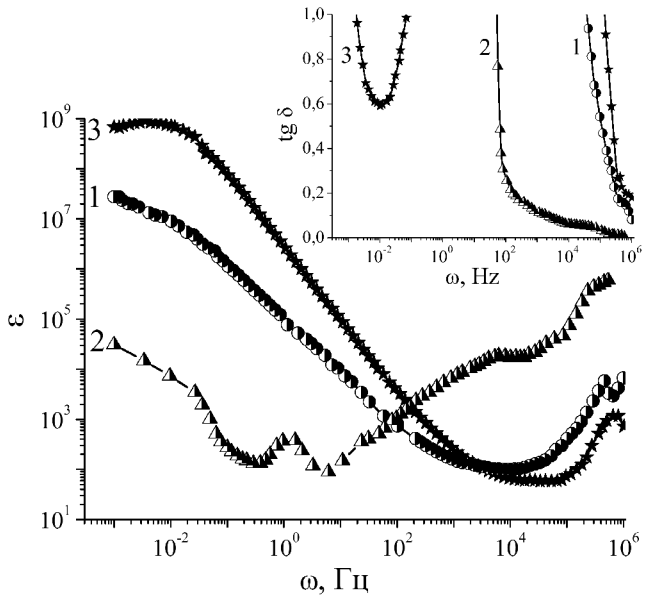


Рис. IV.55. Частотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат (вставка) виміряні в напрямку осі С інкапсулатів GaSe<$NaNO_2$> (1) та GaSe<$FeSO_4$> (2), коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> (3).

Добре відомо, що фазами, яким властиве гігантське значення діелектричної проникності в певному температурному околі є сегнетоелектрики. З наведених на рис. IV.56 температурних залежностей ε для *GaSe<$FeSO_4$>* немонотонну залежність $\varepsilon(T)$ проблематично віднести до сегнетоелектричної поведінки, так як властивий їй різкий спад максимальних значень ε з підвищенням частоти не спостерігається. Натомість він добре представлений для *GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>*. Однак, не виявлена нами візуалізація петель гістерезису (не виключено – через екранування носіями струму) свідчить про потребу пошуку можливого альтернативного механізму спостережуваних явищ,

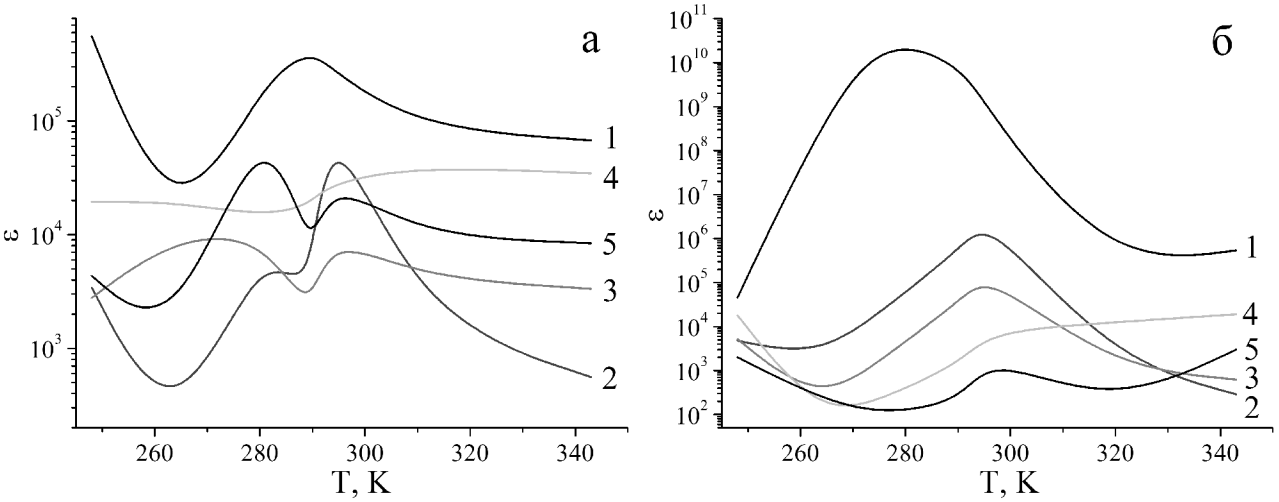


Рис. IV.56. Температурні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С інтеркалату GaSe<$FeSO_4$> (а) та коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> (b),виміряні на частотах 10^{-3} Гц (1), 10^2 Гц (2), 10^3 Гц (3), 10^4 Гц (4) та 10^5 Гц (5).

один з яких розглянуто в п. III.2.

Та чи не найбільш цікавим є питання про природу низького значення тангенса кута електричних втрат *GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>* у інфранизькочастотній області, поєднання якого з колосальним значенням діелектричної проникності створює реальні перспективи для акумулювання електричної енергії на квантовому рівні без застосування електрохімічних процесів. На жаль, обґрунтованої відповіді на нього поки що немає. Для розкриття його можливого резонансного механізму необхідні окремі дослідження.

Зазначимо, що загальний характер частотних залежностей $\varepsilon(\omega)$ у зовнішніх фізичних полях у принциповому плані міняється тільки для *GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>* при освітленні у частотному діапазоні $10^4 \div 10^6$ Гц, переходячи до монотонно спадної поведінки.

В даному випадку величина магнітоємності $\wp = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$ для синтезованих клатратів на частоті 10 кГц за кімнатних температур в магнітному полі напруженістю 2,75 кОе складає 1120% (*GaSe<$NaNO_2$>*), 1240 % (*GaSe<$FeSO_4$>*) та 19000 % (*GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>*).

IV.7. Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених сумішшю

сегнетоелектриків $NaNO_2$ і $BaTiO_3$. Вплив коінкапсуляції.

Коінтеркаляція з нітритом натрію іншого сегнетоелектрика – $BaTiO_3$ призводить до більш як двократного зростання $Re\,Z$ у найнизькочастотнішій області (рис. IV.57). Як і без коінтеркаляції, спостерігається її ріст при освітленні у зазначеній частотній області. А ось додатній магніторезистивний ефект міняється на від'ємний. Причому, деформація вітки $Re\,Z(\omega)$, зумовленої делокалізованим носіями, проявляється тепер у магнітному полі. Найімовірнішою причиною цього є відмінність в домішковій енергетичній топології, яка полягає, зокрема, в зростанні енергетичної дисперсії густини станів, що включає появу широкого спектру більш мілких пасткових центрів (вставка до рис. IV.57). Судячи з вигляду діаграм Найквіста (рис. IV.58), це зумовлено зміною енергетичного рельєфу наногібриду, особливо в частині, що стосується гостьового контенту та міжфазної межі «господар-гість».

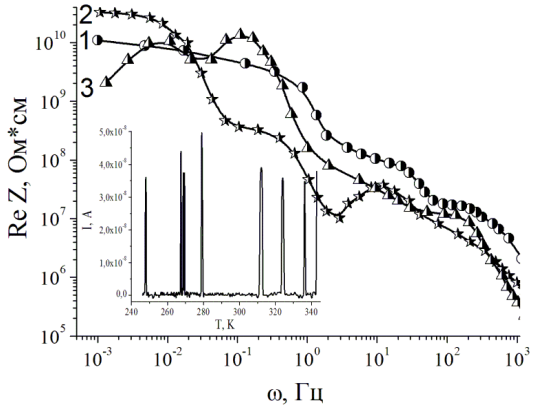


Рис. IV.57. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні для коінтеркалату МСМ-41<$NaNO_2$+$BaTiO_3$>. Вимірювання проводилися за НУ (1), у СП (2) та в МП (3). На вставці – спектр струмів ТСР.

Можливо, саме з цим пов'язане зміщення індуктивного відгуку в середньочастотну область при освітленні.

Для коінтеркалату МСМ-41<$NaNO_2$+$BaTiO_3$> частотний інтервал значень тангенса кута електричних втрат менших від одиниці практично не змінився. Зміна у його числових значеннях при частотах $1 \div 100$ Гц – двократне зменшення $tg\,\delta$ за нормальних умов. Проте важливим є те, що завдяки коінтеркаляції у інфранизькому частотному діапазоні тангенс кута електричних втрат є меншим від одиниці і без накладання зовнішніх фізичних полів (рис. IV.59). Для частотного діапазону $1 \div 10^6$ Гц частотна дисперсія діелектричної проникності коінтеркалату наведена на рис. IV.59. Бачимо її суттєве зростання при частотах $10 \div 100$ Гц.

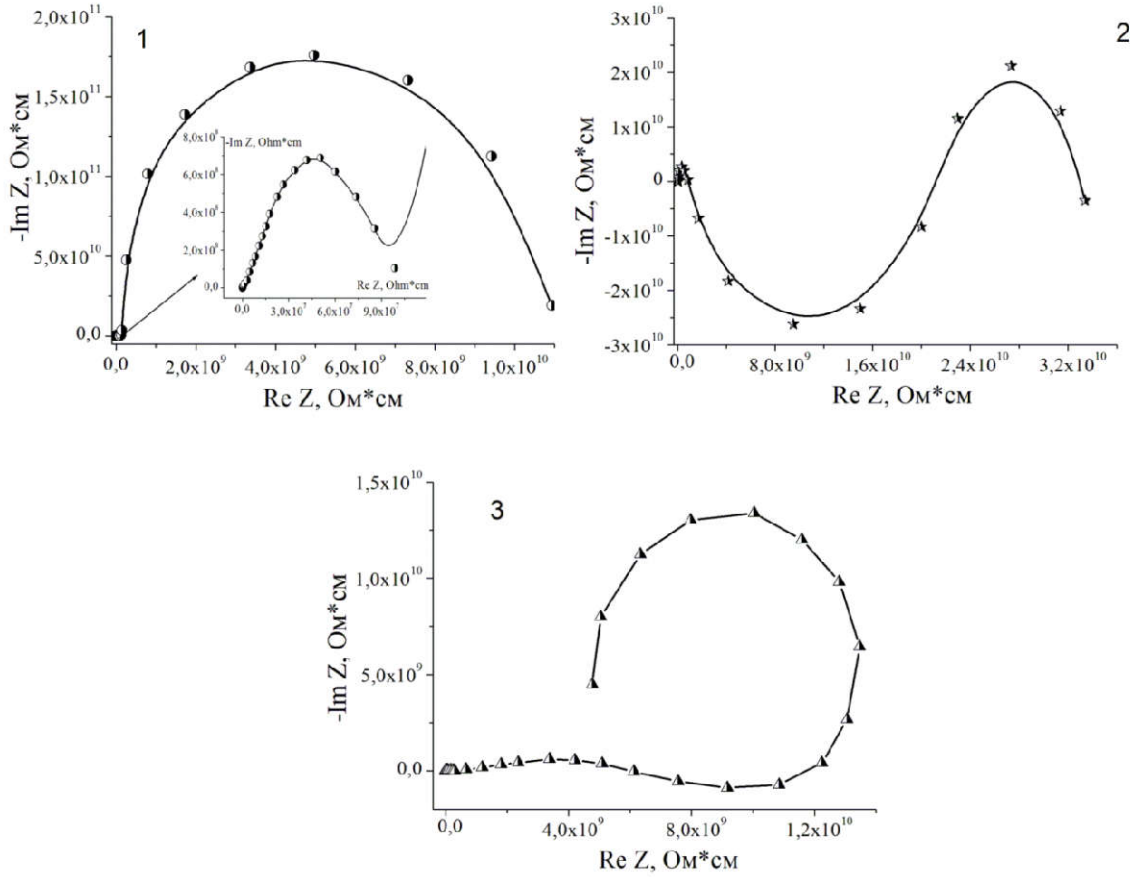


Рис. IV.58. Діаграми Найквіста побудовані для коінтеркалату МСМ-41<$NaNO_2$+$BaTiO_3$>. Вимірювання проводилися за НУ (1), у СП (2) та в МП (3).

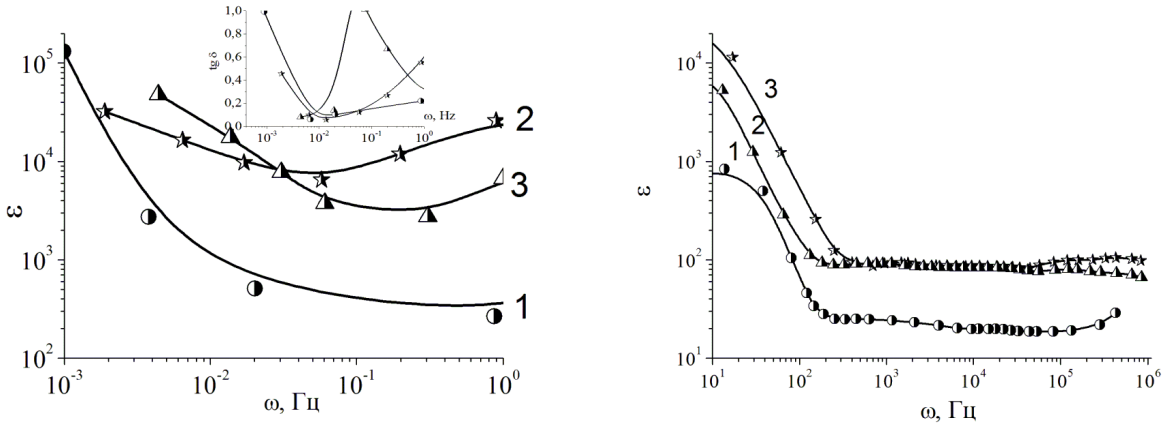


Рис. IV.59. Частотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат (вставка) виміряні для коінтеркалату МСМ-41<$NaNO_2$+$BaTiO_3$>. Вимірювання проводилися за НУ (1), у СП (2) та в МП (3).

Спостережувані гігантські магніто- і фотоємнісні ефекти (які відсутні у вихідній молекулярно-гратковій матриці), очевидно, своїм походженням зобов'язані гостьовому контенту. Серед особливих його властивостей, що спричиняють зазначені кардинальні зміни у струмопроходженні і поляризайних процесах, насамперед слід відзначити наявність неспарених електронів на

атомах азоту нітриту натрія. В результаті сильних донорних властивостей і стає можливим формування квазідиполів та поляризації гратки.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV

1. Внаслідок коінтеркаляції йоду у *GaSe<ПАН>* падіння *Re Z(ω)* при найнижчих частотах зменшилося вдвічі, а ось фоточутливість порівняно з вихідною розщепленою матрицею зросла вдвічі. Водночас, коінтеркаляція приводить до модифікування енергетичного рельєфу бар'єром, що приводить до появи явища фото індукованої «від'ємної» ємності.

2. Ієрархізація гостьового компонента при формуванні клатрату GaSe<*β-ЦД<FeSO₄>>* забезпечує суттєвий вплив модулюючого потенціалу на електронний спектр, що проявляється у неадитивності впливу проміжного господаря і гостя на *ReZ(ω)* в частотній області, яка відповідає вкладу в провідність від зонних носіїв. Магнітне поле кардинальним чином міняє частотну дисперсію *ReZ(ω)* в інтервалі $10^{-3} \div 7*10^{-1}$ Гц, що пов'язано з ефектом «від'ємної» ємності, лише у випадку інтеркалату GaSe<*β-ЦД*> та приводить до трансформації вольт-амперної характеристики із лінійного до осциляційного характеру. Освітлення викликає осциляційну поведінку *ReZ(ω)* практично у всьому частотному діапазоні для інтеркалату GaSe<*β-ЦД*>.

3. Ієрархізація структури *InSe<β-ЦД<FeSO₄>>* суттєво знижує розкид пасткових центрів (який є максимальний для наноструктури *InSe<FeSO₄>*), «стягуючи» їх до рівня Фермі і зумовлює неадитивний характер зміни електпровідності спричинений делокалізованими носіями. Зростання фоточутливості характерне для усіх видів синтезованих клатратів і тільки для ієрархізованої архітектури *InSe<β-ЦД<FeSO₄>>* частотна дисперсія *Re Z(ω)* стає при освітленні осциляційною в інфранизькочастотній області.

4. Збільшення вмісту (*Q*) гостьового кавітату *β-ЦД<FeSO₄>* в 4-кратно розширеній матриці *GaSe* зумовлює привалюючу зміну енергетичного домішкового спектру порівняно із зміною рухливості носіїв струму. Постійне магнітне поле викликає гігантський магніторезиститвний ефект, величина і

характер якого залежить від Q і який монотонно зростає із ростом вмісту органічного кавттату. При ступені гостьового навантаження Q = 7 мас. % спостерігається ефект «від'ємної» ємності, а магнітне поле приводить до біфуркації по частотному параметру $-ImZ(\omega)$ в околі частоти $0{,}01 < \omega < 0{,}2$ Гц.

5. Після інкапсуляції як β-циклодекстрину, так і сульфату заліза у *MCM-41* $ReZ(\omega)$ в найнизькочастотнішій області зменшується більш як на два порядки. Подальше її зменшення після впровадження їхнього кавітатного комплексу демонструє адитивність впливу на субматрицю рецептора і субстрата. Для наногібриду *MCM-41*$<\beta$-*ЦД*$>$ спостерігається немонотонна частотна дисперсія низько- та середньочастотних ділянок $ReZ(\omega)$, зумовлена появою індуктивного відгуку. Для синтезованих структур виявлено гігантський фотодіелектричний ефект. У *MCM-41*$<FeSO_4>$ значення тангенса кута електричних втрат у дослідженій найнизькочастотнішій області (0,001÷0,1 Гц) поєднується з колосальним значенням діелектричної прогникності $\sim 10^6$, що вказує на те, що такий підхід може привести до успіху у створенні квантових акумуляторів.

6. Інтеркаляція 4-кратно розширеного *InSe* тіосечовиною приводить до 3-кратного зменшення реальної складової питомого комплексного опору та появи ефекту інтерференційної блокади резонансного тунелювання в частотному інтервалі $2\times10^3 \div 2\times10^4$ Гц, а також до значної зміни густину станів на рівні Фермі, довжину перескоку і розкид пасткових центрів у порівнянні із впровадженням сульфату заліза (II) та їх коінтеркаляції.

7. Коінтеркаляція $NaNO_2+FeSO_4$ істотніше модифікує енергетичний спектр *GaSe*, ніж їх поокреме впровадження незалежно від ступеня розширення кристалічної матриці. Для коінтеркалату *GaSe*$<NaNO_2+FeSO_4>$ із 2- та 4-кратним розширенням кристалічної матриці властиві колосальні магніторезистивний та магнітоємнісний ефекти при кімнатній температурі в магнітному полі напруженістю 2,75 кОе, а ткож візуалізується «spin-battery» ефект величиною ~ 200 мВ.

8. Коінтеркаляція $NaNO_2+BaTiO_3$ у матрицю *MCM-41* призводить до

більш як двократного зростання *Re Z* у найнизькочастотнішій області. Завдяки саме коінтеркаляції тангенс кута електричних втрат приймає значення менші одиниці в низькочастотному діапазоні із спряженими високими значеннями діелектричної проникності, що відкриває перспективи створення квантових акумуляторів.

РОЗДІЛ V
МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЛАТРАТІВ СИНТЕЗОМ У ЗОВНІШНІХ ФІЗИЧНИХ ПОЛЯХ

V.1. Вплив умов і режимів формування коінтеркалатних супрамолекулярних ансамблів конфігурації неорганічний напівпровідник/органічний донорно-акцепторний комплекс. Клатратний трансфер заряду і енергії.

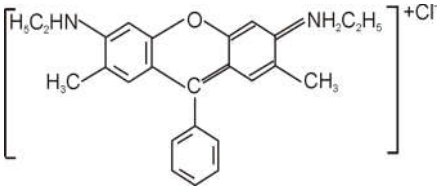


Рис.V.1. Структурна формула молекули родаміну-Ж (РЖ).

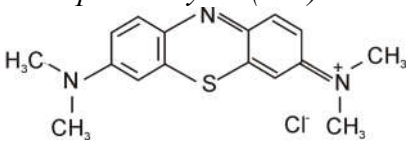


Рис.V.2. Структурна формула молекули метиленового синього (МС).

Сьогодні добре відомі такі рецептори аніонів металів, як родаміни. Родамін-Ж (*РЖ*) – яскраво-червоний барвник, який синтезують з 2-етиламіно-4-гідрокситолуолу і фталевого ангідриду і на завершальній стадії дією C_2H_5Cl при ~125 °С під тиском у присутності основи (сода *MgO*) групу *COOH* перетворюють на складноефірну [377] (рис. V.1). Відомий сьогодні також і барвник метиленовий синій (*МС*) [378] (рис. V.2). Якщо перший з них є акцептором електронів, то другий – їх донором. Отже, між ними можливе донорно-акцепторне перенесення заряду.

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.

На відміну від родаміну-Ж, який практично слабо міняє властивості *GaSe* за нормальних умов впровадження, інтеркаляція метиленового синього в 2-кратно розширену кристалічну матрицю призводить до зменшення дійсної

складової питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків, 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. V.3). Водночас, дійсна складова діелектричної проникності в напрямку кристалографічної осі *C* (*ε(ω)*), 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 *ε(ω)* в цьому частотному інтервалі, а при $\omega > 2{,}7*10^4$ Гц помітно зменшує її (рис. V.4).

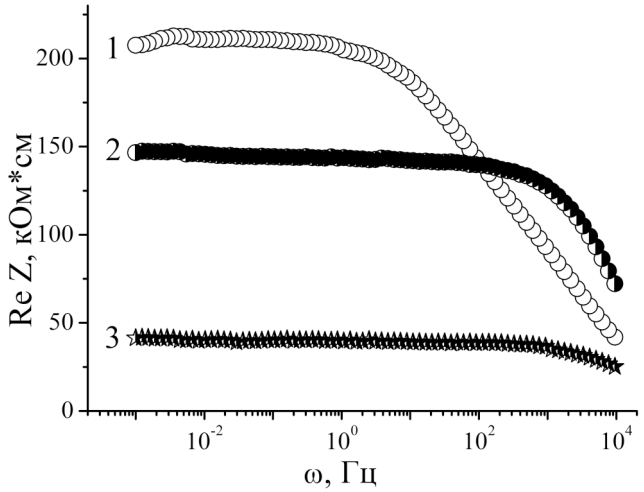


Рис. V.3. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі C 2-кратно розширеної матриці GaSe (1), інтеркалату GaSe<МС> синтезованого за НУ (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та у СП (3).

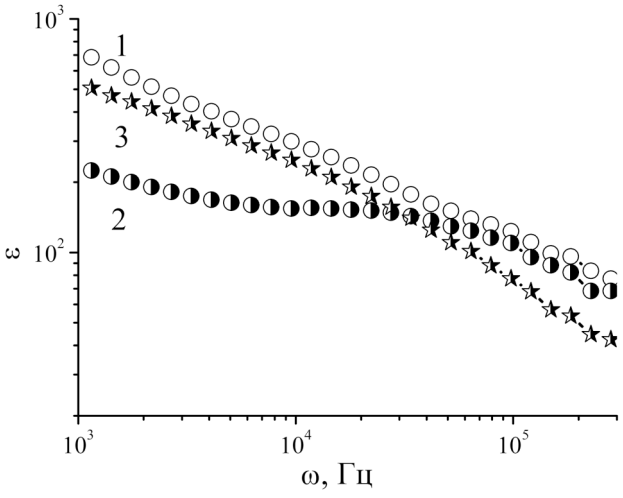


Рис. V.4. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі C 2-кратно розширеної матриці GaSe (1), інтеркалату GaSe<МС> синтезованого за НУ (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та у СП (3).

Спостережуване зменшення низькочастотонезалежної ділянки *Re Z(ω)* 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 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 НУ, за своїми властивостями слабо відрізняються від вихідних розширених матриць. Тобто коінтеркаляція

метиленового синього практично не міняє кінетичних і поляризаційних властивостей *GaSe<РЖ>* та 2-кратно 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 *Re Z(ω)* більш як на порядок у найнизькочастотнішій області. Водночас збільшується вдвічі і фоточутливість порівняно з вихідною розширеною матрицею. Структура *GaSe<МС>*, синтезована за аналогічних умов, навпаки – змешує вдвічі *Re Z(ω)* і фоточутливість а також призводить до незалежності зменшеного значення *ε(ω)* 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 *Re Z(ω)* 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<МС>* властиве сегнетоелектричне впорядкування «гостьового» компонента, яке не міняється накладанням зовнішніх фізичних полів при синтезі, то в результаті воно 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.

Для коінтеркалатних структур *GaSe<МС+РЖ>*, синтезованих в електричному полі з одночасним освітленням повністю зникає як десятикратний ріст *Re Z(ω)*, так і збільшення фоточутливості, викликані впровадженням тільки родаміну-Ж. З іншого боку, формування донорно-акцепторного комплексу *МС+РЖ* у міжшарових областях *GaSe* повинно би призвести до помітної зміни поляризаційних властивостей, якщо такі структури сформовані у 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<МС>* інтервал значень тангенса кута втрат лежить в діапазоні $1{,}5 \div 2{,}5$ для частот $10^5 \div 10^6$ Гц, а для *GaSe<РЖ>* вони є нижчими від одиниці, то для *GaSe<МС+РЖ>* значення тангенса кута втрат є ніби їх «виваженою» суперпозицією (рис. V.5). Ще яскравіше це проявляється для діелектричної проникності. В результаті суперпозиції аномальної частотної дисперсії від *РЖ* та класичної від *МС* отримуємо добре виражений максимум (рис. V.6).

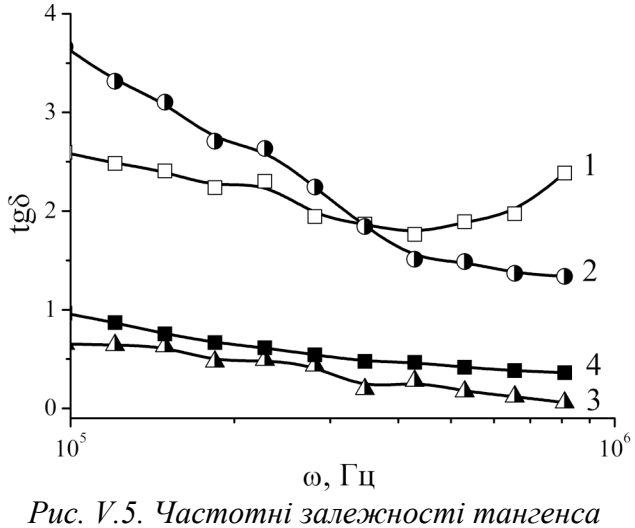


Рис. V.5. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe (1), інтеркалатів GaSe<МС> (2) та GaSe<РЖ> – (3), коінтеркалату GaSe<МС+РЖ> –(4); синтезованих у ЕП при одночасному СП. Вимірювання проводилися за НУ.

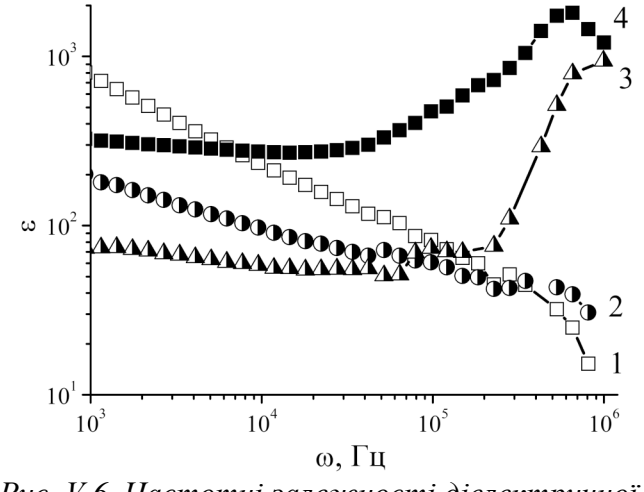


Рис. V.6. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe (1), інтеркалатів GaSe<МС> (2) та GaSe<РЖ> – (3), коінтеркалату GaSe<МС+РЖ> –(4); синтезованих у ЕП при одночасному СП. Вимірювання проводилися за НУ.

На відміну від *GaSe*, впровадження родаміну-Ж в еквідистантно розширену матрицю *InSe* за НУ викликає помітний (майже в 2 рази) ріст питомого імпедансу вздовж кристалографічної осі *C*, та адекватне зменшення $tg\,\delta(\omega)$ без зміни характеру частотної залежності фоточутливості (ρ_{dark}/ρ_{light} ~ 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 $Re\,Z(\omega)$, однак при освітленні отримуємо аномальну фоторезистивну поведінку: при частотах $\omega < 1000$ Гц $Re\,Z(\omega)$ зростає на $3 \div 7$ порядків (в залежності від частоти), набуваючи осциляційного характеру (рис. V.7). Її механізм найімовірніше пов'язати з фотоіндукованими центрами прилипання на неорганічно/органічних гетеромежах [315]. В цьому разі радикально міняються і діаграми Найквіста (рис. V.8). Бачимо, що для структури *InSe<MC>* в темряві низькочастотна

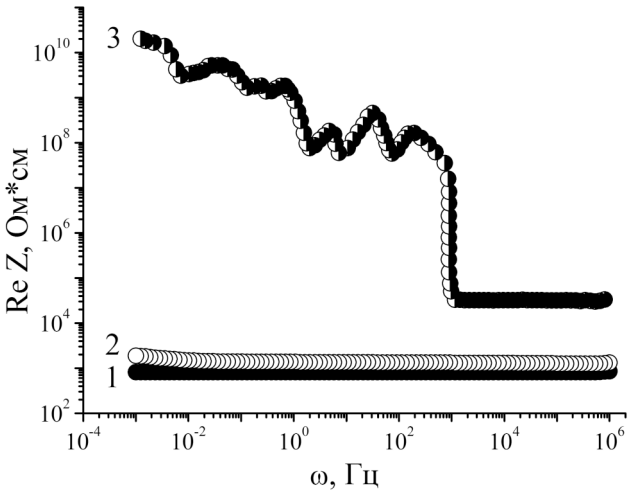


Рис. V.7. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу 2-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалату InSe<MC>, синтезованого за НУ (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та у СП (3).

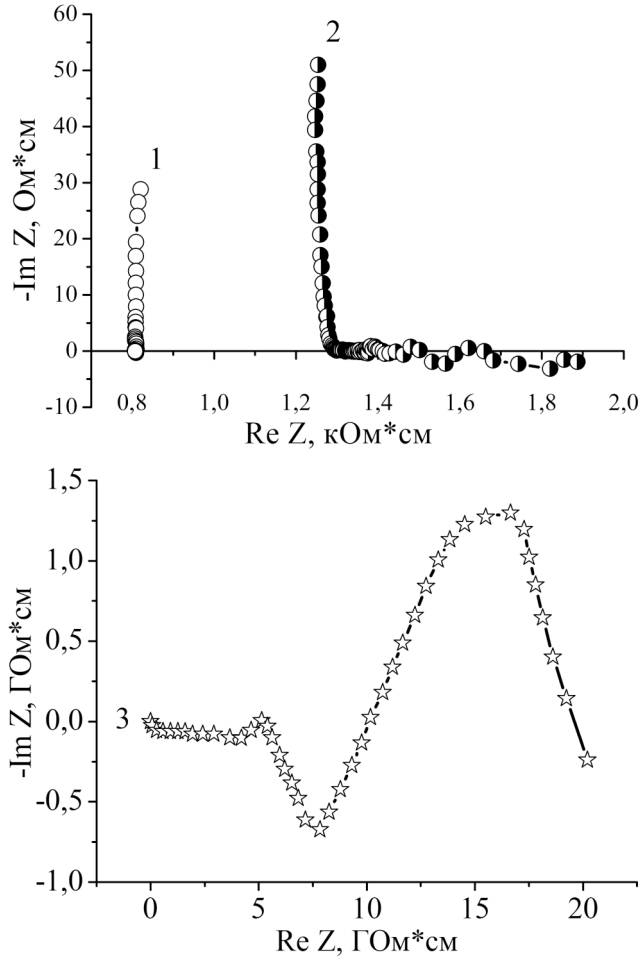


Рис. V.8. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку вздовж осі C 2-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалату InSe<MC>, синтезованого за НУ (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та у СП (3).

вітка, переходячи у IV-й «індуктивний» квадрант комплексної площини осцилює навколо осі абсцис (крива 2 на рис. V.8). При освітленні індуктивний відгук спостерігається уже у високочастотній області (крива 3 на рис. V.8).

Діелектрична проникність *InSe<MC>*, зменшується порівняно з вихідною розширеною матрицею у високочастотній області. При освітленні це зменшення стає суттєво істотнішим (рис. V.9). 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.

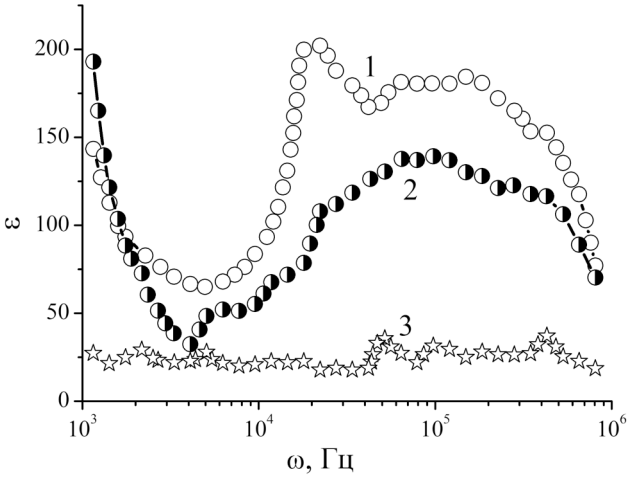


Рис. V.9. Частотні залежності діелектричної проникності 2-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалату InSe<MC>, синтезованого за НУ (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та у СП (3).

Ситуація кардинально міняється, коли *InSe<MC>* синтезована в електричному полі з одночасним освітленням. Так, ріст *Re Z(ω)* 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. V.10). Напевне тут механізм спостережуваних явищ є аналогічний до описаного вище для *GaSe<MC>*.

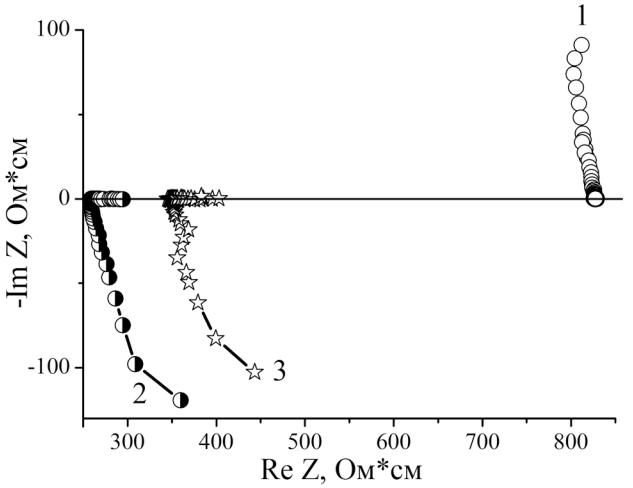


Рис. V.10. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку вздовж осі C 2-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалату InSe<MC>, синтезованого у ЕП при одночасному СП (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та у СП (3).

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 *МС* та *РЖ* між шари *InSe* за нормальних умов, як і для селеніду галію нівелює ріст питомого імпедансу вздовж кристалографічної осі *С* та сильно зменшує фоточутливість. Зникає і високочастотний індуктивний відгук. Однак немонотонний характер зміни низькочастотних віток діаграм Найквіста (рис. V.11) 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 *Re Z(ω)* (рис. V.12), викликаючи «деформацію» її середньочастотних віток як в

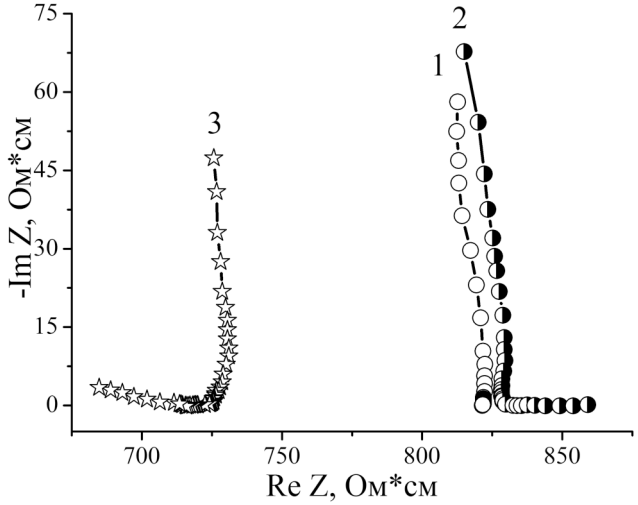


Рис. V.11. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 2-кратно розширеної матриці InSe (1), коінтеркалату InSe<МС+РЖ>, синтезованого за НУ (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та у СП (3).

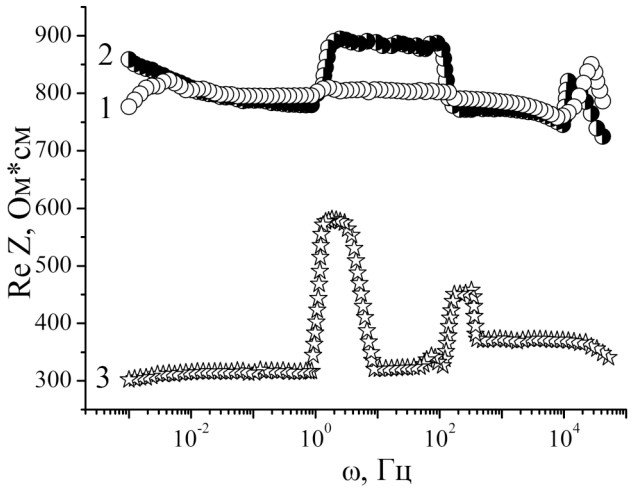


Рис. V.12 Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці InSe (1), коінтеркалату InSe<МС+РЖ >, синтезованого у ЕП при одночасному СП (2,3). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та у СП (3).

темряві, так і при освітленні. Це свідчить про істотність індуктивного відгуку (особливо при освітленні). Цікаво відзначити, 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 *-Im Z* росте більше, як в чотири рази та маючи тенденцію до замикання дуги у високочастотній області.

V.2. Вплив постійного магнітного поля, накладеного підчас формування, на процеси струмопроходження в супрамолекулярних ансамблях.

Для з'ясування фізичних механізмів впливу магнітного поля, що накладаються в процесі синтезу гетерофазного наногібриду, насамперед потрібно встановити порівняльні особливості модифікації отримуваної наноструктури кожним з них для певного виду гостьового компоненту. Спершу проміжним господарем була обрана тіосечовина (CH_4N_2S). Наразі розглянемо синтез даного наногібриду в постійному магнітному полі напруженістю 2,75 кОе яке прикладалося в напрямку кристалографічної осі C напівпровідникових монокристалів *GaSe* та *InSe*.

Вимірювання імпедансних залежностей проводилися в постійному магнітному полі та полі світлової хвилі в напрямку їх прикладання. Така геометрія вимірів вибиралася таким чином, щоб можна було б абстрагуватися від сили Лоренца.

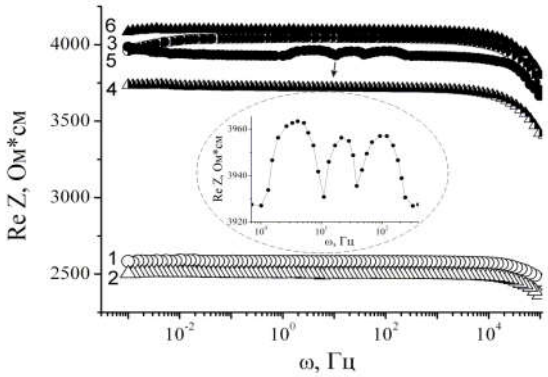


Рис. V.13. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі C 2-кратно розширеної матриці InSe до (1-2) і після впровадження тіосечовини за НУ (3-4) та в МП (5-6). Вимірювання проводилося за НУ (1, 3, 5) та у МП (2, 4, 6).

На рис. V.13 наведені частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу (*Re Z(ω)*) до (1-2) і після впровадження тіосечовини за нормальних умов (3-4) та в постійному магнітному полі (5-6) у 2-кратно розширену матрицю *InSe*. Насамперед видно, що інтеркаляція тіосечовини призводить до зростання *Re Z(ω)* за обидвох умов синтезу. При цьому вплив магнітного поля, накладеного в процесі формування наногібриду, за величиною хоч і є слабим, проте, з точки зору частотної дисперсії дійсної складової комплексного імпедансу, є істотним – появляються осциляції в частотному інтервалі $1 \div 350$ Гц (вставка на рис. V.13). Причину таких осциляцій мабуть можна було б пов'язати з модифікацією домішкового спектру

за рахунок залишкового «квантового підсилення» гостьовим контентом зеєманівського розщеплення. Зникнення цих осциляцій при вимірюванні у МП (крива 6 на рис. V.13) свідчить про трансформацію у магнітному полі смугастого спектру у квазінеперервний за рахунок того ж зеєманівського розщеплення.

Незалежним експериментальним обґрунтуванням цього може служити виміряний спектр струмів термостимульованого розряду в режимі короткозамкнутих контактів (рис. V.14)

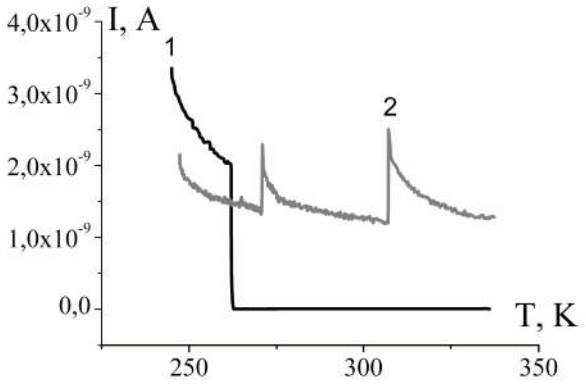


Рис. V.14. Спектр струмів термостимульованого розряду виміряні в напрямку осі С інкапсуляту InSe<CH_4N_2S>, синтезованого за нормальних умов (1) та в магнітному полі (2).

Те, що власне цей механізм є відповідальним за спостережувані ефекти можна бачити з рис. V.13, на якому добре видно перехід від від'ємного магнітоопору для наноструктури, синтезованої за НУ, до додатнього – у разі синтезу в МП. Це означає, що накладання МП в процесі синтезу забезпечує інверсію асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі.

Постійне магнітне поле, накладене в процесі синтезу змінює і поляризаційні процеси. Підтвердження цього можна бачити на рис. V.15. Видно, що низькочастотні вітки годографів імпедансу мають протилежний частотний генезис (вставка до рис. V.15). Якщо для наноструктури, синтезованої за НУ, можна запропонувати еквівалентну електричну схему (рис. V.16а), що містить квантову ємність Лурі [310] дискретизованих станів у напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків, то у випадку синтезу в МП вона описується схемою (рис. V.16б), в якій елемент ВСР [318] відображає струмопроходження в просторово-обмеженій області з комплексною електропровідністю, а СРЕ з малим показником фазового відхилення ($n \leq 0{,}1$) в даному разі моделює фракталізований бар'єрний потенціал. Нагадаємо, що

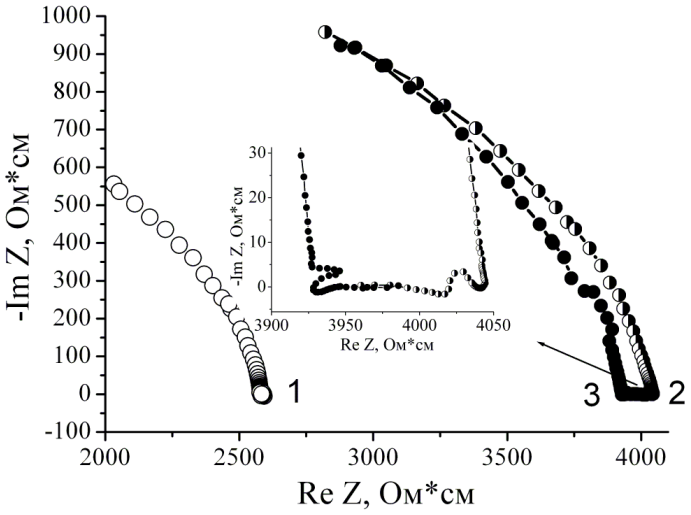


Рис. V.15. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі C 2-кратно розширеної матриці InSe (1) та інкапсулату InSe<CH_4N_2S>, синтезованого за НУ (2) та в МП (3).

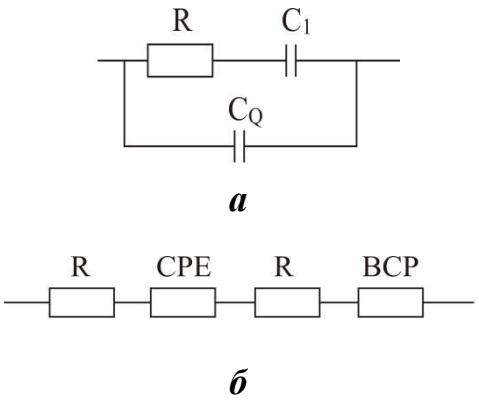


Рис. V.16. Еквівалентні електричні схеми для годографів імпедансу синтезованих наноструктур.

незавершеність дуг годографу імпедансу у високочастотній області пов'язана лише з тим, що використовуваний імпедансний комплекс обмежений скануванням частотного діапазону до 1 МГц.

Впровадження тіосечовини в еквідистантно розширену матрицю *p*-типу *GaSe* за НУ веде до зменшення дійсної складової питомого комплексного імпедансу майже на порядок (рис. V.17), засвідчуючи акцепторні властивості гостьового контенту. Синтез у МП навпаки – викликає ріст *Re Z*. Однак, за обох умов синтезу бачимо сильно немонотонну частотну дисперсію низькочастотної вітки *Re Z*. Це добре видно і з діаграм Найквіста (рис. V.18).

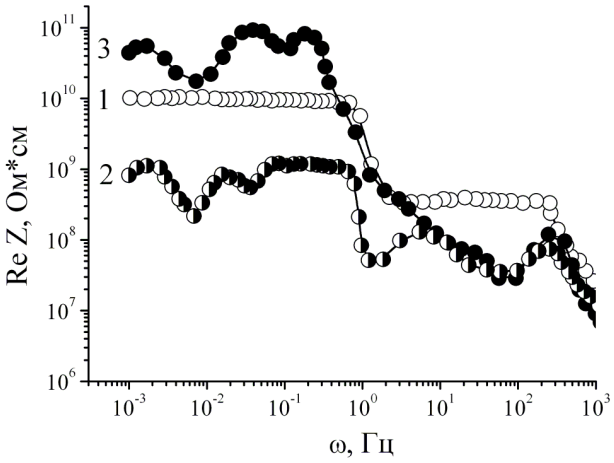


Рис. V.17. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі C 2-кратно розширенох матриці GaSe до (1) і після впровадження тіосичовини за НУ (2) та в МП (3). Вимірювання проводилося за НУ

Для синтезованої структури *GaSe*<CH_4N_2S> за НУ спостерігається гігантський додатній магніторезистивний ефект: *Re Z* зростає практично у 5 разів в широкому інфранизькочастотному діапазоні ($10^{-3} \div 1$ Гц). Магнітне

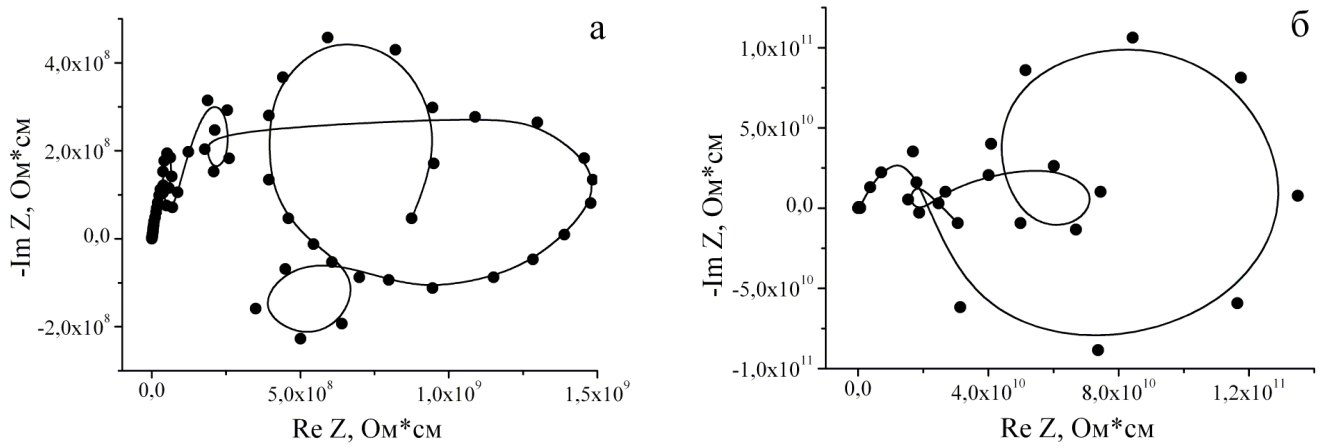


Рис. V.18. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С інкапсулату GaSe<CH_4N_2S> сформованої за НУ (а) та в МП (б). Вимірювання проводилося за НУ.

поле, накладене при синтезі практично нівелює зміну *Re Z* під час вимірювання у МП.

Володіючи низькою електронною провідністю (зумовленою власними дефектами) наногібриди *GaSe<CH_4N_2S>* можуть виявитися цікавими, для діелектроніки. Оскільки для неї важливим параметром є, зокрема, добротність структур, то розглядатимемо, найперше умови, при яких тангенс кута електричних втрат (*tg δ*) є меншим від одиниці. Як видно з рис. V.19а, це область $10^2 \div 10^6$ Гц для наногібриду *GaSe<CH_4N_2S>*, синтезованого за НУ, та

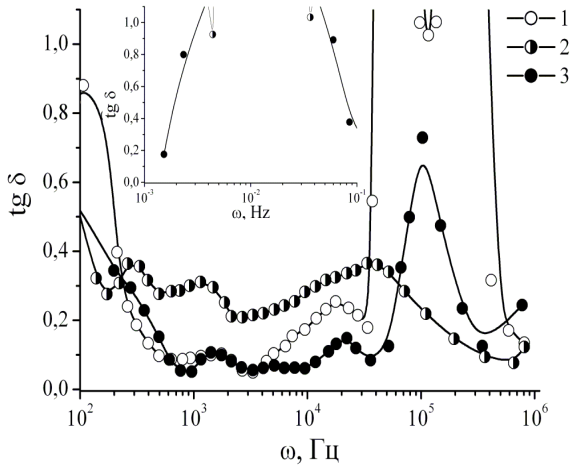


Рис. V.19а.Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі С 2-кртано розширеної матриці GaSe до (1) та після впровадження тіосичовини за НУ (2), у МП (3). Вимірювання проводилося за НУ. На вставці – інфранизькочастотна область.

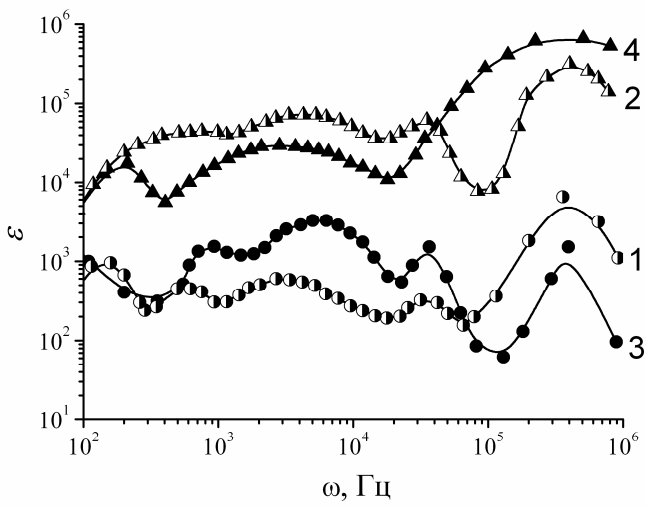


Рис. V.19б. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С інкапсулату GaSe<CH_4N_2S> синтезованого за НУ (1, 2) та в МП (3, 4). Вимірювання проводилося за НУ (1, 3) і у МП (2, 4).

$10^{-3} \div 10^{-1}$ Гц – синтезованого в МП. Загалом, інтеркаляція тіосечовини за НУ забезпечує менше значення $tg\,\delta$, порівняно з вихідною матрицею тільки у частотному інтервалі $3*10^4 \div 10^6$ Гц. Натомість синтез у МП розширює низькочастотну межу зазначеного зменшення $tg\,\delta$ практично до 10^2 Гц (рис. V.19а). Під час вимірювань у МП тангенс кута електричних втрат зменшується як для структури, синтезованої у МП, так і за НУ.

Діелектрична проникність (ε) в частотному інтервалі $10^2 \div 10^5$ Гц практично не змінюється після впровадження тіосечовини за НУ у 2-кратно розширений GaSe. Проте при синтезі $GaSe<CH_4N_2S>$ в МП вона росте у частотному інтервалі $3*10^3 \div 10^6$ Гц (рис. V.19б). В залежності від значення частоти її ріст може складати два порядки.

Як видно з рис. V.19б для синтезованих структур виявлено колосальний магнітоємнісний ефект: у магнітному полі діелектрична проникність сильно зростає. При цьому, величина зазначеного росту залежить від умов синтезу. Так синтез за НУ забезпечує ріст ε практично у 100 разів в частотному інтервалі $10^2 \div 4*10^4$ Гц, що перевищує відповідний ріст для наноструктур, синтезованих у МП. Натомість, останні умови синтезу забезпечують сильний ріст ε у високочастотному діапазоні $4*10^4 \div 10^6$ Гц.

З наведених частотних залежностей діелектричної проникності видно частотні інтервали її аномальної частотної дисперсії – ріст ε зі збільшенням частоти. Її природа, як уже зазначалося вище, найімовірніше, пов’язана з додатковою поляризацією, що виникає при перескоках носіїв по локалізованих станах під рівнем Фермі.

З вище наведених результатів випливають два важливих напрямки практичного застосування синтезованих клатрато/кавітандних структур:

- поєднання колосальних значень ε з низькими значеннями $tg\,\delta$ у високочастотній області забезпечує можливість використання досліджуваних наноструктур в якості високодобротних конденсаторних структур з надвеликою ємністю для радіочастотного діапазону;
- сильне зменшення $tg\,\delta$ та ріст ε з даного частотного діапазону при

накладанні магнітного поля відкриває широкі перспективи використання як високочутливих ємнісних сенсорів магнітного поля та магнетоварікапів.

При цьому в більшості випадків технічного застосування, власне накладання МП в процесі синтезу забезпечує покращені функціональні можливості. І не тільки. Особливо варто звернути увагу на той факт, що синтез наногібриду $GaSe<CH_4N_2S>$ саме у МП забезпечує поєднання у інфранизькочастотному діапазоні ($10^{-3} \div 10^{-1}$ Гц) значення $tg\,\delta$ меншого від одиниці із надвисоким значенням діелектричної проникності ($10^5 \div 10^4$), що робить можливим надвисокоємне накопичення енергії на квантовому рівні, придатне для створення квантових акумуляторів – новітньої альтернативи хімічним джерелам струму. Поки можна тільки допустити, що природа цього ефекту пов'язана з накопиченням зарядів на межах фаз «субгосподаря» і «господаря» при умові спряження інтерференційної блокади резонансного електронного тунелювання з великим радіусом екранування Томаса-Фермі підбар'єрних носіїв.

V.3. Вплив поля світлової хвилі, накладеного підчас формування, на процеси струмопроходження в супрамолекулярних ансамблях.

Наступним кроком було вивчення впливу електромагнітного випромінювання накладеного при синтезі наногібридів на їхні властивості. Як і раніше, в якості гостьового компоненту була використана тіосечовина *(CH_4N_2S)*. Джерелом електромагнітного випромінювання служив імітатор сонячного випромінювання потужністю 60 Вт з тепловим фільтром. Світлова хвиля накладалася в напрямку кристалографічної осі *C* напівпровідникових монокристалів *GaSe* та *InSe*.

Вимірювання імпедансних залежностей проводилися як і раніше в постійному магнітному полі та полі світлової хвилі в напрямку їх прикладання.

На рис. V.20 наведені частотні залежності питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до шарів (*Re Z*) до (1-3) і після впровадження

тіосечовини за НУ (4-6) та в полі світлової хвилі (СП) (7-9) у 2-кратно розширену матрицю *InSe*. Насамперед видно, що інкапсуляція тіосечовини призводить до зростання *Re Z(ω)* при обидвох умовах синтезу. Однак вплив поля світлової хвилі, накладеного в процесі формування наногібриду помітно зменшує зазначений ріст. При цьому, слід зазначити аномальний характер низькочастотної дисперсії реальної складової комплексного імпедансу синтезованого наногібриду при освітленні – ріст *Re Z* в частотному інтервалі $10^{-3} \div 10^{-2}$ Гц. Цікавою є власне немонотонність *Re Z(ω)*, яка може свідчити про закидання носіїв струму на резонансні рівні, що виникли в разі впровадження гостьового тіокарбаміду в полі світлової хвилі з подальшим їх вивільненням високочастотнішим вимірювальним полем.

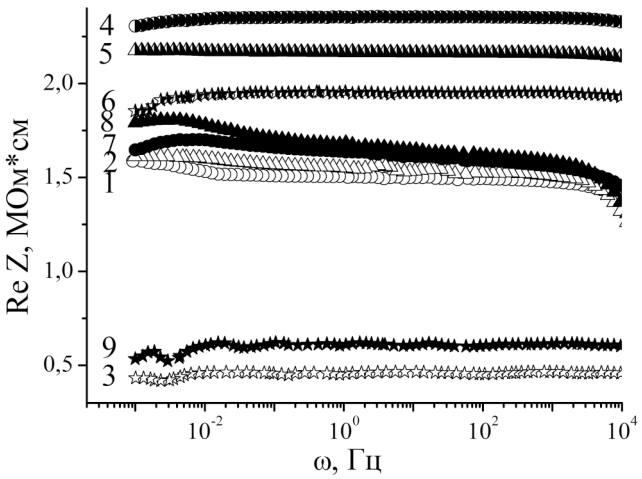


Рис. V.20. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напряму осі С 2-кратно розширеної матриці InSe до (1-3) і після впровадження тіосечовини за НУ (4-6) та в СП (7-9). Вимірювання проводилися за НУ (1,4,7), в МП (2,5,8) та у СП (3,6,9).

Незалежним обґрунтуванням цього може служити виміряний спектр струмів термостимульованого розряду в режимі короткозамкнутих контактів (рис.V.21). Видно, що у разі синтезу наноструктури при освітленні спектр ТСР набуває знакозмінного характеру, зумовленого появою релаксації гетерозаряду, якраз відповідального за резонансні фотоіндуковані центри прилипання, «заморожені» гостьовим контентом.

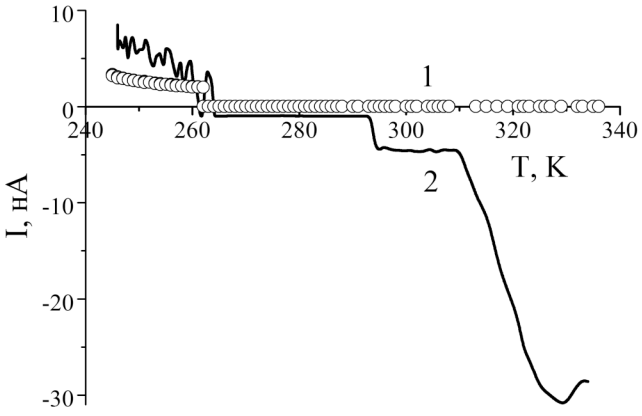


Рис. V.21. Спектр струмів термостимульованого розряду виміряний в напрямку осі С інтеркалату InSe<CH_4N_2S>, синтезованого за НУ (1) та в СП (2).

Накладене при синтезі освітлення суттєвим чином міняє і низькочастотний генезис годографів імпедансу (рис. V.22). Якщо для наноструктури, синтезованої за нормальних умов можна запропонувати еквівалентну електричну схему, що містить квантову ємність Лурі дискретизованих станів (вставка а до рис. V.22) у напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків, то у випадку синтезу в полі світлової хвилі вона репрезентується схемою представленою на вставці б, в якій елемент ВСР відображає струмопроходження в просторово-обмеженій області з комплексною електропровідністю. При цьому, найнизькочастотніша ділянка відображає розподіленість елемента активного опору (зумовлену дискретизацією енергетичного спектру 2-кратно розширеної матриці *InSe*), який моделюється елементом постійної фази CPE з низьким показником фазового відхилення $\xi < 0{,}1$.

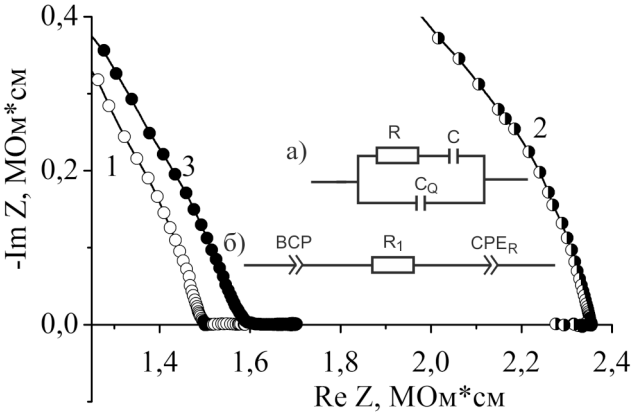


Рис. V.22. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 2-кратно розширеної матриці InSe(1) та інтекалату InSe<CH_4N_2S>, синтезованого за НУ (2) та в СП (3). Еквівалентні електричні схеми для годографів імпедансу 1 і 3 (б) та 2 (в).

Накладене в процесі синтезу поле світлової хвилі міняє величину і характеру відгуку отриманих наногібридів на зовнішні фізичні поля. Насамперед, це зміна від'ємного магнетоопору на додатній (рис. V.23а) та помітний ріст фоточутливості (рис. V.23б). Цікаво зазначити, що ці зміни спряжені зі змінами частотних генезисів найнизькочастотніших ділянок годографів імпедансу: відгук на магнітне поле пов'язаний з появою розподіленості елемента активного опору, якщо наногібрид синтезований у полі світлової хвилі (рис. V.24а), а освітлення в цьому разі викликає сильніший індуктивний відгук (рис. V.24б).

Впровадження тіокарбаміду в еквідистантно розширену матрицю *p*-типу *GaSe* за нормальних умов на відміну від *n-InSe* веде до зменшення реальної

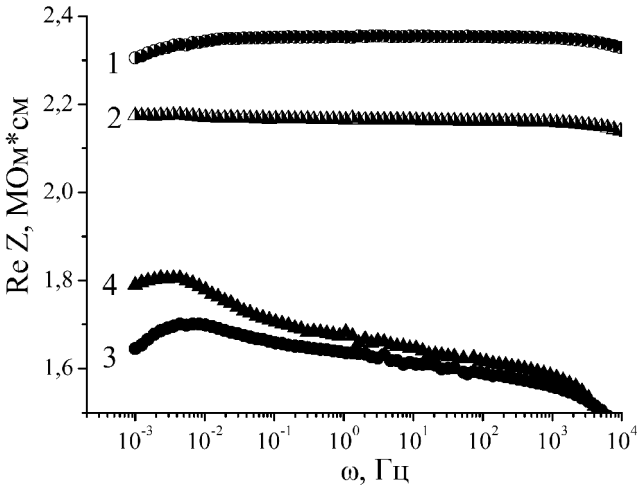


Рис. V.23а. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці InSe після впровадження тіосечовини за НУ (1,2) та у СП (3,4). Вимірювання проводилися за НУ (1,3) і у МП (2,4).

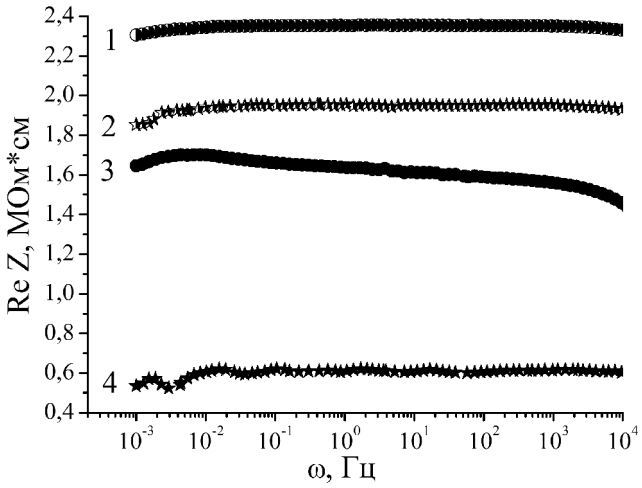


Рис. V.23б. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці InSe після впровадження тіосечовини за НУ (1,2) та в СП (3,4). Вимірювання проводилося за НУ (1,3) і у СП (2,4).

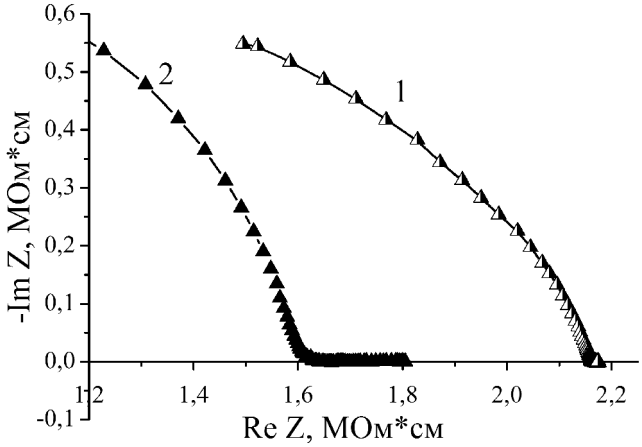


Рис. V.24а. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 2-кратно розширеної матриці InSe після впровадження тіосечовини за НУ (1) та у СП (2). Вимірювання проводилися у МП.

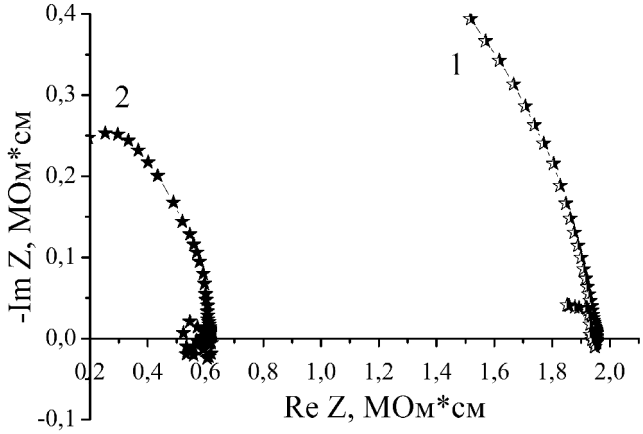


Рис. V.24б. Діаграми Найквіста побудовані в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці InSe після впровадження тіосечовини за НУ (1) та у СП (2). Вимірювання проводилися у СП.

складової питомого імпедансу (рис. V.25), засвідчуючи акцепторні властивості гостьового контенту. Синтез у полі світлової хвилі, навпаки, – викликає ріст *Re Z(ω)*. При цьому, на відміну від синтезу в магнітному полі, нівелюється сильна немонотонна низькочастотна дисперсія наногібриду, синтезованого за нормальних умов. Як і раніше, деформація низькочастотної вітки *Re Z* вказує на появу індуктивного відгуку наноструктури. Це добре видно з діаграм Найквіста (рис. V.26).

Поле світлової хвилі, накладене при синтезі переводить ГМРЕ з

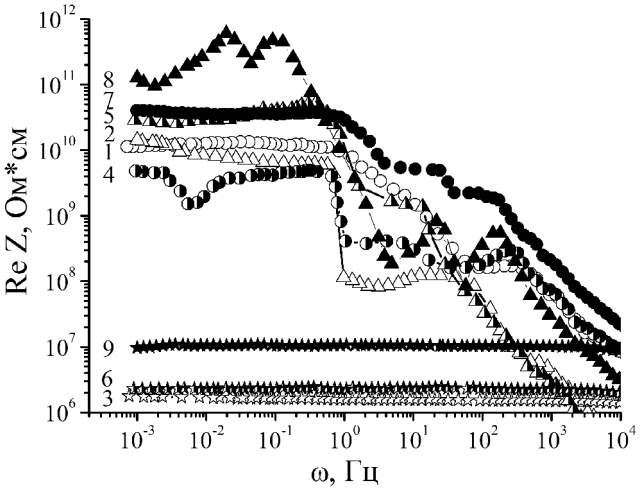


Рис. V.25. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe до (1-3) і після впровадження тіосечовини за НУ (4-6) та в СП (7-9). Вимірювання проводилися за НУ (1,4,7), в МП (2,5,8) та у СП (3,6,9).

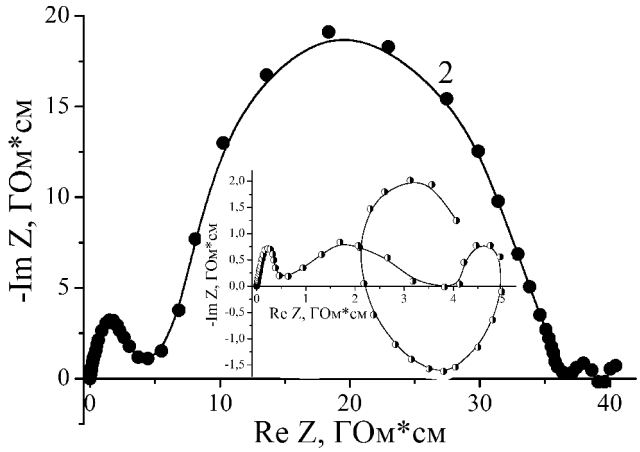


Рис. V.26. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С інкапсулату GaSe<CH_4N_2S> синтезованого за НУ (1) та в СП (2). Вимірювання проводилися за НУ.

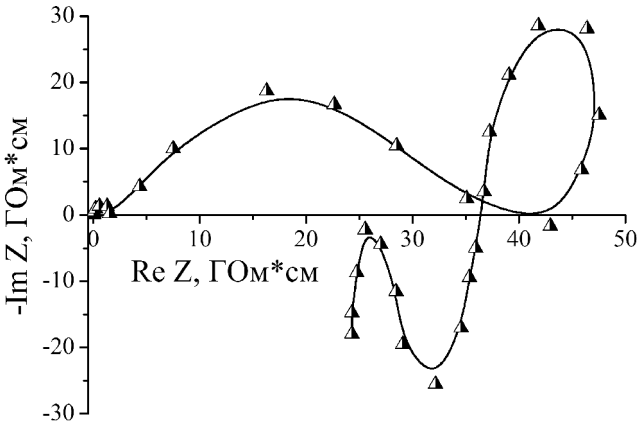


Рис. V.27а. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С інкапсулату GaSe<CH_4N_2S> синтезованого за НУ. Вимірювання проводилися в МП.

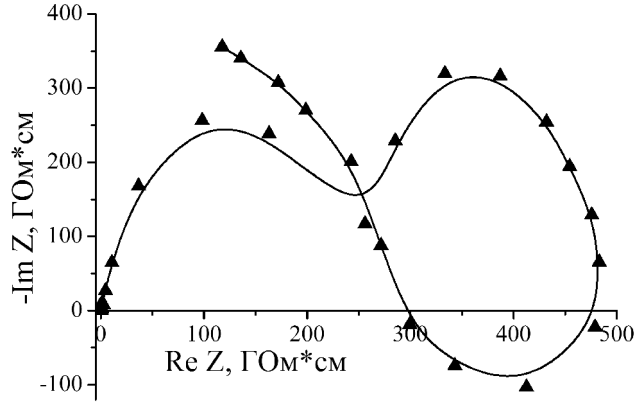


Рис. V.27б. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С інкапсулату GaSe<CH_4N_2S> синтезованого у СП. Вимірювання проводилося у МП.

від'ємного в додатній, викликаючи, водночас, більш сильні деформації низькочастотної ділянки *Re Z(ω)* (рис. V.25). Це дає можливість допустити, що освітлення при формуванні наногібриду *GaSe<CH_4N_2S>* забезпечує інверсію асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі, привносячи одночасно нову, високоенергетичну смугу пасткових центрів. В результаті відбувається трансформація діаграм Найквіста, суть якої полягає в поверненні найнизькочастотнішої ділянки у I квадрант площини комплексного імпедансу (рис. V.27).

Синтез наногібриду *GaSe<CH_4N_2S>* при освітленні практично не міняє

характер частотної залежності ні *Re Z(ω)*, ні залежності *-Im Z=f(ReZ)* при відгуку на освітлення видимим світлом.

Тангенс кута електричних втрат приймає значення менші за одиницю в частотному діапазоні $10^2 \div 10^6$ Гц (рис. V.28). Вплив освітлення при синтезі призводить до зменшення *tg δ* при частотах більших від 6 кГц. Подальшого підвищення добротності синтезованої структури досягається в магнітному полі (рис. V.29). Зокрема, при напруженості його 2,75 кОе зменшення тангенса кута

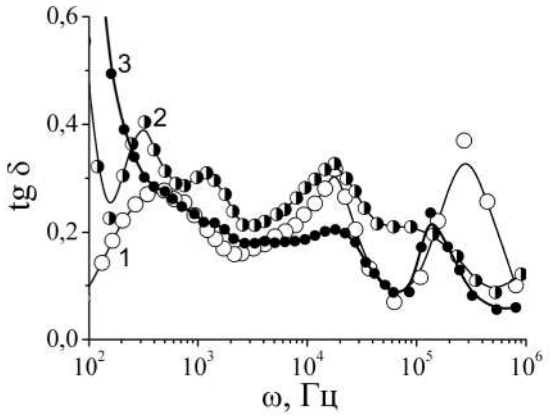


Рис. V.28. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні вздовж осі C 2-кратно розширеної матриці GaSe до (1) та після впровадження тіосечовини за НУ (2) та у СП (3). Вимірювання проводилися за НУ.

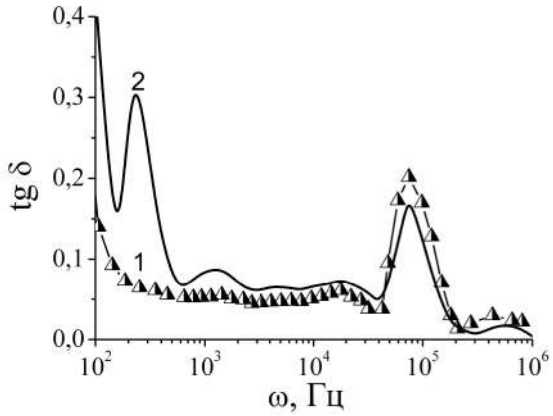


Рис. V.29. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі C 2-кратно розширеної матриці GaSe після впровадження тіосечовини за НУ (1) та у СП (2). Вимірювання проводилися у МП.

електричних втрат сягає в середньочастотному діапазоні трикратного значення. В даному разі освітлення при синтезі спричиняє падіння *tg δ* при частотах більших від 44 кГц. Як і для *Re Z(ω)* синтез при освітленні практично не міняє *tg δ(ω)*.

Діелектрична проникність в частотному інтервалі $10^2 \div 10^5$ Гц практично не міняється після впровадження CH_4N_2S за нормальних умов у 2-кратно розширену матрицю *GaSe*. При синтезі даної структури у полі світлової хвилі діелектрична проникність на відміну від випадку синтезу у магнітному полі спадає практично у всьому частотному інтервалі $10^2 \div 10^6$ Гц порівняно з розширеною кристалічною матрицею. При частоті 100 Гц цей спад складає два порядки. Освітлення при синтезі інтеркалату GaSe<CH_4N_2S> призводить до зменшення і магнітоємнісного ефекту (рис. V.30).

Для синтезованих структур виявлено колосальний від'ємний фотоємнісний ефект: при освітленні діелектрична проникність сильно зменшується. В частотному інтервалі $10^3 \div 10^4$ Гц воно сягає більш як 4-кратного значення (рис. V.31). Як видно з цього ж рисунку, накладене поле

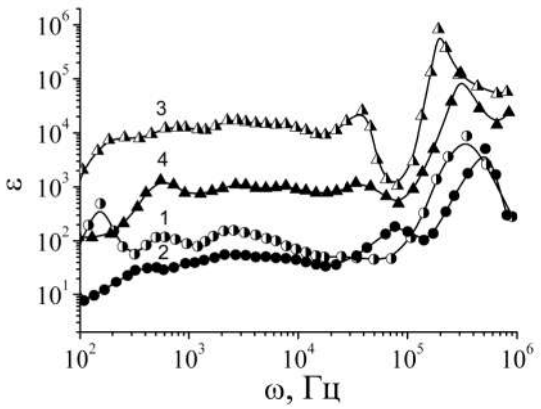


Рис. V.30. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe після впровадження тіосечовини за НУ (1,2) та у СП (3,4). Вимірювання проводилися за НУ (1,3) і в МП (2,4).

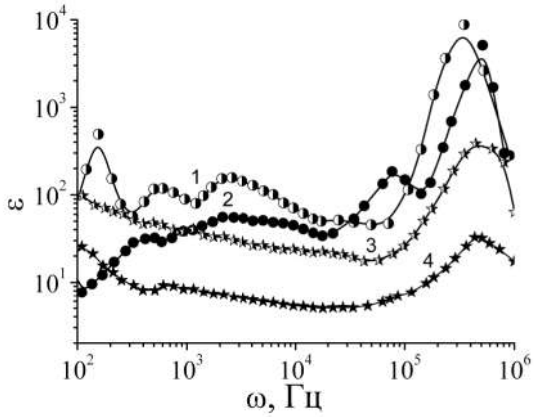


Рис. V.31. Частотні залежності дійсної складової діелектричної проникності двократно розширеного GaSe після впровадження тіосечовини за НУ (1,2) та у СП (3,4). Вимірювання проводилися за НУ (1,3) і у СП (2,4).

світлової хвилі при синтезі в зазначеному частотному інтервалі майже втричі підсилює даний ефект. А в частотному діапазоні $2*10^5 \div 10^6$ Гц відношення $\frac{\varepsilon_{dark}}{\varepsilon_{light}} \approx 150$. Враховуючи, що $tg\,\delta$ за даних умов є суттєво меншим від 1, приходимо до висновку, що освітлення при синтезі забезпечує можливість застосування наногібриду $GaSe<CH_4N_2S>$ як високоефективної структури фотоварікапів.

Слід також відзначити, що власне накладання поля світлової хвилі в процесі синтезу наногібридів $GaSe<CH_4N_2S>$ забезпечує також і поєднання меншого від одиниці значення $tg\,\delta$ у інфранизькочастотному діапазоні з надвисоким значенням діелектричної проникності (рис. V.32), що робить можливим ефективне накопичення енергії на квантовому рівні у таких матеріалах.

V.4. Вплив постійного електричного поля, накладеного підчас формування, на процеси струмопроходження в супрамолекулярних ансамблях.

Як третій варіант фізичного впливу на властивості наногібридів під час їх синтезу було застосоване постійне електричне поле (ЕП). Як і раніше, в якості гостьового компоненту була використана тіосечовина (CH_4N_2S). Елетричне поле напруженістю 9 В/мм накладалося в напрямку кристалографічної осі С напівпровідникових монокристалів *GaSe* та *InSe*.

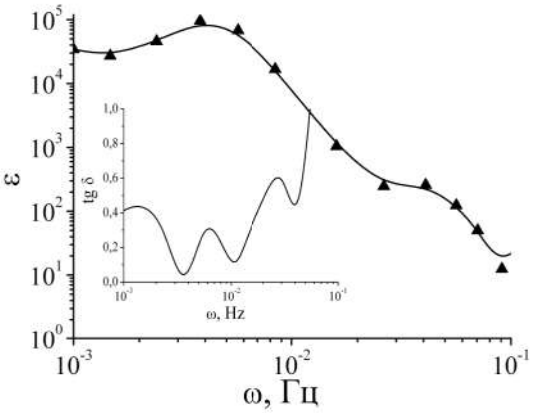


Рис. V.32. Частотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe після впровадження тіосечовини в СП. Вимірювання проводилися у МП.

Як видно з рис. V.33, порівняно з синтезом за нормальних умов (рис. V.34) зменшення значень *Re Z(ω)* є дещо меншим і зникає низькочастотна немонотонність. Суттєво відмінною є поведінка наногібриду у середньочастотній області $10 \div 100$ Гц, в якій його *Re Z(ω)* при синтезі в

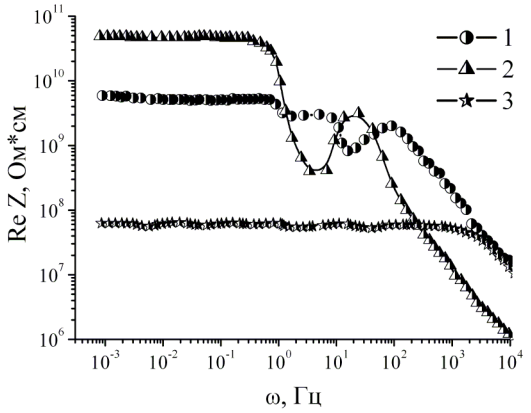


Рис. V.33. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe після впровадження тіосечовини в ЕП. Вимірювання проводилися за НУ (1), у МП (2), та у СП (3).

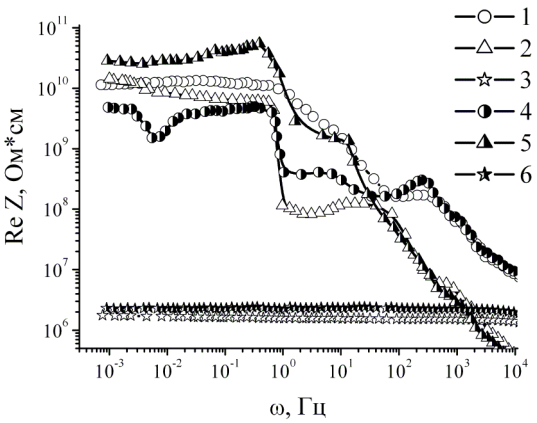


Рис. V.34. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напряку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe до (1,2,3) та після впровадження тіосечовини за НУ (4,5,6). Вимірювання проводилися за НУ (1,4), у МП (2,5), у СП (3,6).

електричному полі має більш як на порядок вище значення. Також і магнітоопір ($\frac{\rho_H}{\rho_0}$) є вдвічі вищим, ніж при синтезі за нормальних умов. При цьому цікавим є те, що значення частоти переходу від додатного зміннострумового магнітоопору до від'ємного зсувається в бік низьких частот від 30 Гц до 1 Гц. Фоточутливість зменшується у низькочастотній області і може рости при вищих частотах ($5*10^2 \div 10^3$ Гц).

Годограф імпеданса (рис. V.35) синтезованого в електричному полі *GaSe<CH_4N_2S>* має дві особливості порівняно з синтезом за нормальних умов:

- він відображає протилежну тенденцію частотного генезису значень уявної складової комплексного імпедансу, а саме – зменшення у низькочастотній області;
- появляється (хоч і не значний) високочастотний індуктивний відгук.

При освітленні (рис. V.36) наноструктури *GaSe<CH_4N_2S>* більш як в 5 разів зростає уявна складова *-Im Z(ω)* практично по всьому частотному діапазону з одночасним вирівнюванням відгуку від енергетичного бар'єрного рельєфу та ростом інтенсивності низькочастотного індуктивного відгуку.

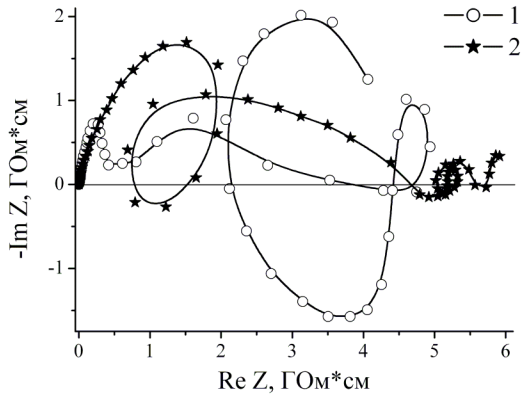


Рис. V.35. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі с 2-кратно розширеної матриці GaSe після впровадження тіосечовини за НУ (1) і в ЕП (2). Вимірювання проводилися за НУ.

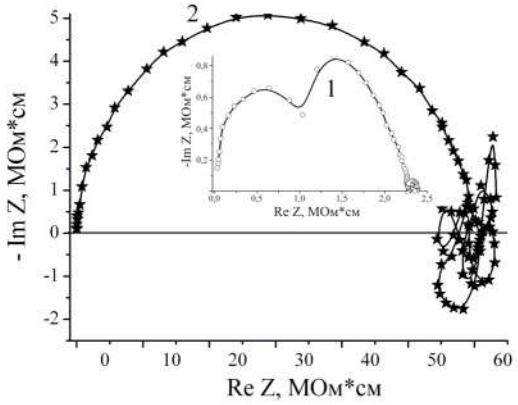


Рис. V.36. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe після впровадження тіосечовини за НУ (1) і в ЕП (2). Вимірювання проводилися у СП

Усі ці зміни можуть бути зумовлені формуванням електретного стану, який, вносячи додатковий потенціальний бар'єр за рахунок екранування

електретної поляризації, буде спричиняти спостережувану на рис. V.36 модифікацію годографа імпеданса. Зазначений додатковий бар'єр може проявитися у магнітному полі внаслідок зеєманівського розщеплення домішкових енергетичних станів поблизу рівня Фермі. І дійсно, у магнітному полі спостерігається ріст частотної дисперсії годографа імпедансу (рис. V.37) і, крім того, появляється високочастотний індуктивний відгук.

Тангенс кута електричних втрат досліджуваної наноструктури, сформованої в електричному полі (рис. V.38) є вищим при частотах менших 1 кГц і формує релаксаційний максимум в околі 10^5 Гц на противагу до структури, синтезованої за нормальних умов, та зменшує своє значення при освітленні до величин нижчих від тих, які притаманні при синтезі за

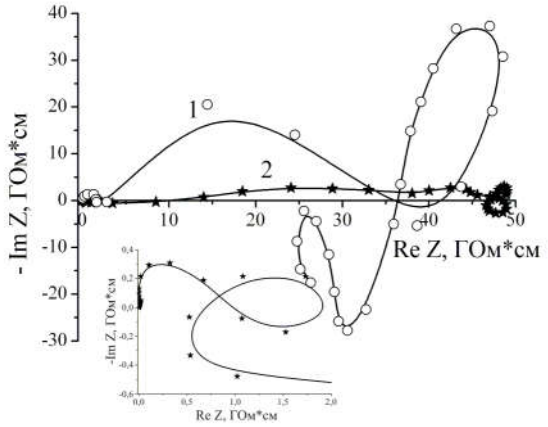


Рис. V.37. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe після впровадження тіосечовини за НУ (1) і в ЕП (2). Вимірювання проводилися в МП.

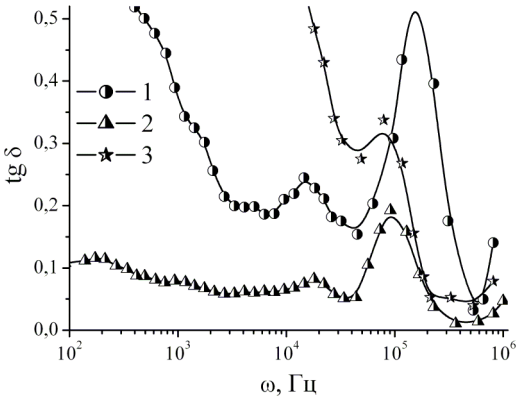


Рис. V.38. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат, перпендикулярного до нанопрошарків двократно розширеного GaSe після впровадження тіосечовини в ЕП. Вимірювання проводилося за НУ (1), у МП (2), та у СП (3).

нормальних умов (рис. V.39). Поява релаксаційного максимуму у високочастотній області якраз і може вказувати на релаксацію електретного стану, сформованого гомозарядом, локалізованим на мілких пасткових центрах. Слід зазначити, що він практично зникає при освітленні, а в магнітному полі зсувається у низькочастотну область.

Якщо за нормальних умов синтезу, діелектрична проникність, перпендикулярна до нанопрошарків (ε) практично не міняється після впровадження тіокарбаміду у 2-кратно розширену матрицю селеніда галія

(рис. V.40), то при синтезі наногібриду в електричному полі в результаті

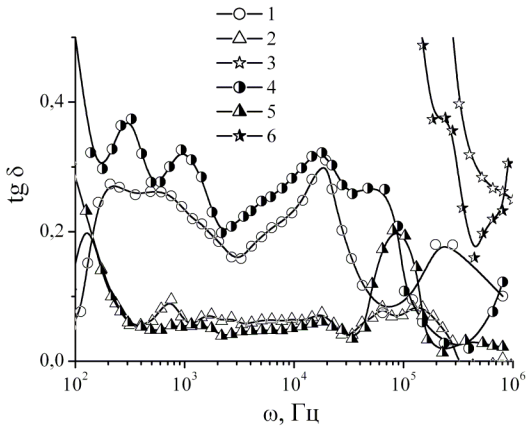


Рис. V.39. Частотні залежності тангенса кута електричнгих втрат виміряні в напрямку осі С 2- кратно розширеної матриці GaSe до (1,2,3) та після впровадження тіосечовини за НУ. Вимірювання проводилися за НУ (1,4), у МП (2,5), в СП (3,6)

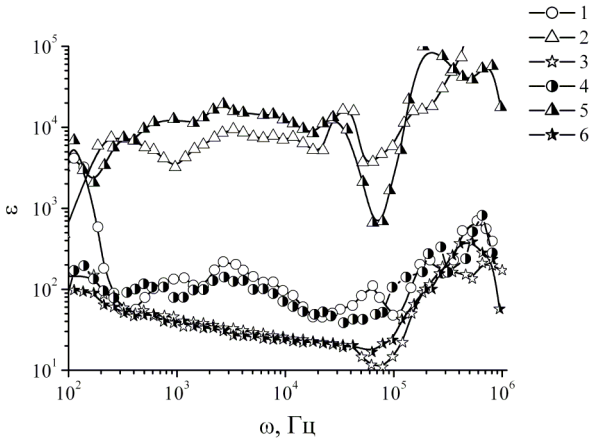


Рис. V.40. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe до (1,2,3) та після впровадження тіосечовини за НУ. Вимірювання проводилися за НУ (1,4), у МП (2,5), в СП (3,6)

фіксуємо її зменшення в частотному інтервалі 30 кГц (рис. V.41). При вищих частотах ε зростає порівняно з вихідною розширеною матрицею. При цьому, синтез у електричному полі сильно інтенсифікує максимуми діелектричної проникності в частотному інтервалі її аномальної дисперсії ($10^5 \div 10^6$ Гц). Порівнюючи значення тангенса кута електричних втрат і діелектричної проникності з даного частотного інтервалу, приходимо до двох важливих висновків з точки зору застосування синтезованих власне у електричному полі наногібридів:

- поєднання колосальних значень діелектричної проникності з низькими значеннями тангенса кута електричних втрат робить їх перспективними для високодобротних конденсаторних структур з надвеликою ємністю для радіочастотного діапазону;
- сильне зменшення тангенса кута електричних втрат та ріст діелектричної проникності з даного частотного діапазону при освітленні чи накладанні магнітного поля призводить до сильного збільшення добротності, що відкриває широкі перспективи їх використання як ємнісних сенсорів магнітних та електромагнітних полів чи фото- або магнетоварікапів.

Для еквідистантно розширеної матриці із *n*-типом провідності *InSe* накладання електричного поля під час синтезу наногібридизованої структури *InSe<CH_4N_2S>* міняє в результаті магнітоопір з від'ємного (рис. V.42) на

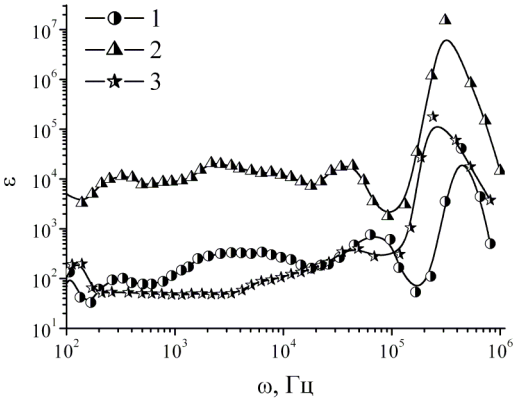


Рис. V.41. Частотні залежності діелектричної проникності, перпендикулярної до нанопрошарків двократно розширеного GaSe після впровадження тіосечовини в ЕП. Вимірювання проводилося за НУ (1), у МП (2), у СП (3)

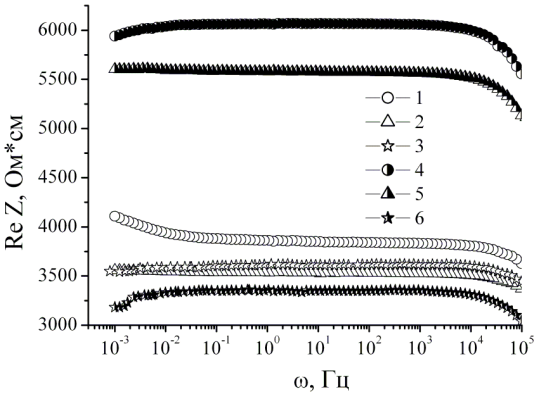


Рис. V.42. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до нанопрошарків двократно розширеного InSe до (1,2,3) та після впровадження тіосечовини за НУ. Вимірювання проводилося за НУ (1,4), у МП (2,5), у СП (3,6).

додатній (рис. V.43) та суттєво зменшує фоточутливість. Більше того, на низькочастотній ділянці *Re Z(ω)* появляються осциляції при освітленні. Як правило, вони сигналізують про появу фотоіндуктивного відгуку. Такого ж плану осциляції притаманні і уявній частині комплексного імпедансу (рис. V.44, V.45).

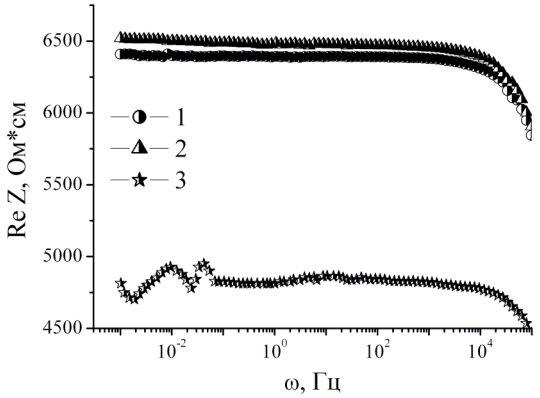


Рис. V.43. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі с 2-кратно розширеної матриці InSe після впровадження тіосечовини в ЕП. Вимірювання проводилися за НУ (1), у МП (2), в СП (3)

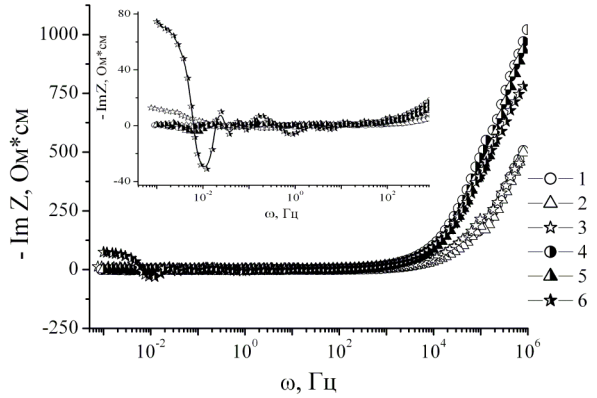


Рис. V.44. Частотні залежності уявної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці InSe до (1,2,3) та після впровадження тіосечовини за НУ. Вимірювання проводилися за НУ (1,4), у МП (2,5), в СП (3,6)

В результаті годограф імпедансу для наногібриду, синтезованому за нормальних умов (рис. V.46) трансформується до вигляду, наведеному на

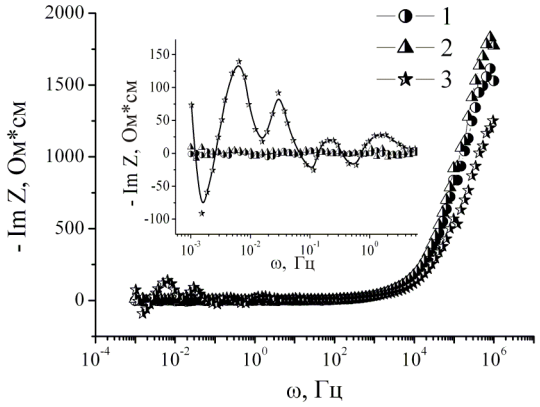


Рис. V.45. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі с 2-кратно розширеної матриці InSe після впровадження тіосечовини в ЕП. Вимірювання проводилися за НУ (1), у МП (2), в СП (3)

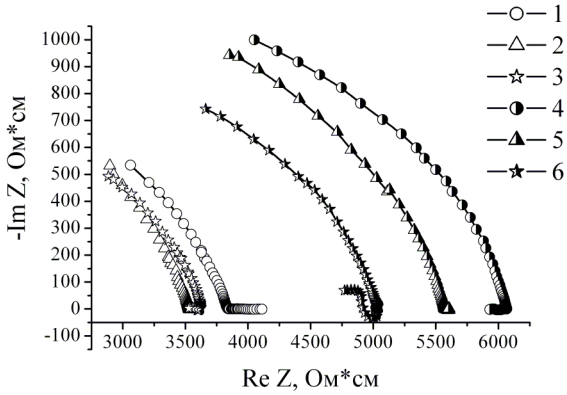


Рис. V.46. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 2-кратно розширеної матриці InSe до (1,2,3) та після впровадження тіосечовини за НУ. Вимірювання проводилися за НУ (1,4), у МП (2,5), в СП (3,6)

рис. V.47. Видно, що зміна в годографах імпедансу стосується, головним чином, їхніх найнизькочастотніших ділянок і зводиться в основному до шунтування квантової ємності (вимірювання в темряві). Крім цього, істотним чином змінюється така ж вітка і при освітленні (вставка до рис. V.47). В останньому випадку спостерігається фотоіндуктивний відгук. Магнітне ж поле в даному частотному інтервалі не міняє частотний генезис годографу.

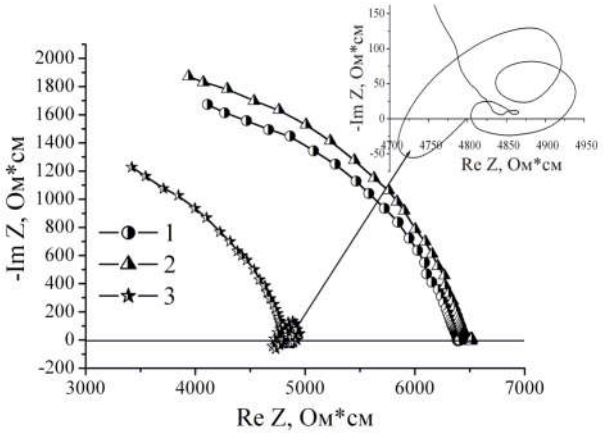


Рис. V.47. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 2-кратно розширеної матриці InSe після впровадження тіосечовини в ЕП. Вимірювання проводилися за НУ (1), у МП (2), в СП (3)

V.5. Модифікація властивостей клатрато/кавітатних комплексів ієрархічної архітектури при їх синтезі в схрещених електричному і світлової хвилі полях.

Цікаві з точки зору практичного використання були отримані результати при синтезі наногібриду в перехресних полях – одночасно при синтезі накладалися постійне електричне поле та поле світлової хвилі. В цьому випадку було сформовано ієрархічну структуру в якій проміжним господарем виступав супрамолекулярний кавітанд – *β*-циклодекстрин, а магнітоактивним гостьовим коипонентом служилв $FeSO_4$. Електричне поле напруженістю 9 В/мм та поле світлової хвилі накладалося в напрямку кристалографічної осі С напівпровідникових монокристалів *GaSe* та *InSe*.

Синтез *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* в електричному полі з одночасним освітленням забезпечує принципово інший характер зміни частотної залежності дійсної складової комплексного імпедансу (*Re Z(ω)*) вихідної матриці, ніж при синтезі за нормальних умов, а саме: відповідно 3-кратний ріст порівняно з більш як 20-кратним спадом (рис. V.48). При цьому магніторезистивний ефект при кімнатній температурі у магнітному полі напруженості *H*=2,75 кОе ($\chi=\frac{\rho_H}{\rho_0}$) і резистивна фоточутливість до інтегрального світла ($\zeta=\frac{\rho_{dark}}{\rho_{light}}$) залишаються практично незмінним як за знаком, так і за величиною, складаючи значення, відповідно 200 % та 4000 %. Наявність пасткових центрів в околі рівня Фермі зумовлює помітний вклад у зміннострумову провідність перескоків по них. В результаті, у всій дослідженій *ω*-області спостерігатиметься трансформація точки (як імпедансного образу зосередженого резистивного елемента) у площині комплексного імпедансу до певної кривої – його годографу. Як видно з рис. V.48, очікуваний дводуговий характер діаграми Найквіста вихідної розширеної матриці (в ній високочастотна дуга відображає струмопроходження в нерозширених пакетах матриці з локалізованими станами в околі рівня Фермі, а низькочастотна – міжпакетне перенесення заряду) після формування ієрархічної архітектури суттєво трансформується. При цьому, у низькочастотній області появляється сильний індуктивний відгук. Накладання при синтезі електричного поля і освітлення, викликає сильне зростання

частотної дисперсії імпедансу, зсування інтервалу індуктивного відгуку у високочастотну область з одночасною появою у ній годографної петлі.

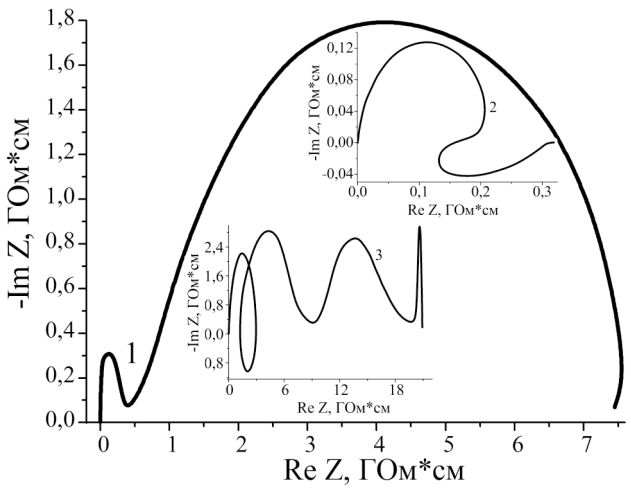


Рис. V.48. Діаграми Найквіста для напрямку побудовані для напряму вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), та клатрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> синтезованого за НУ (2) та в ЕП з одночасним СП (3). Вимірювання проводилися за НУ

Відгук синтезованих клатратів на поле світлової хвилі супроводжується подальшою трансформацією діаграм Найквіста. При цьому, для структур синтезованих за нормальних умов вона проявляється у низькочастотній області (рис. V.49а, крива 1), а в разі синтезу у зовнішніх полях – додатково ще і при високих частотах (рис. V.49б, крива 1). Ще кардинальнішими є зміни у магнітному полі. Для структур синтезованих за нормальних умов присутні як низько-, так і високочастотні ділянки індуктивного відгуку (рис. V.49а, крива 2), а для *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, сформованих у електричному полі з освітленням трансформація годографу імпедансу взагалі парадоксальна – він майже цілком (за виключенням вузького високочастотного інтервалу $1{,}1*10^5 \div 10^6$ Гц (позначеного стрілкою на кривій 4 рис. V.49б) знаходиться у IV-у «індуктивному» квадранті площини комплексного імпедансу (рис. V.49б, крива 2). Значення частоти ω_0 зміни знаку *Im Z* складає $6{,}1*10^4$ Гц.

Таким чином, індуктивний відгук є властивим для синтезованих структур незалежно від способів отримання і накладання зовнішніх фізичних полів. При цьому, така його інваріантність (як свідчать накопичені на сьогоднішній день знання) притаманна лише ієрархічним архітектурам. Водночас, як першим, так і другим чинниками можна ефективно керувати його параметрами.

Еквівалентна електрична схема, яка моделює його поведінку містить послідовно з'єднані паралельну R||C - ланку і елемент сталої фази (CPE), імпедансний образ якого у комплексній площині виражається співвідношенням

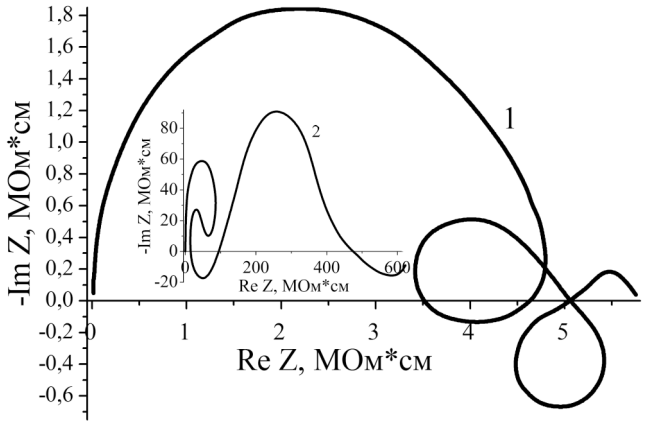


Рис. V.49а. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С клатрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> синтезованого за НУ. Вимірювання проводилися в СП (1) і у МП (2),

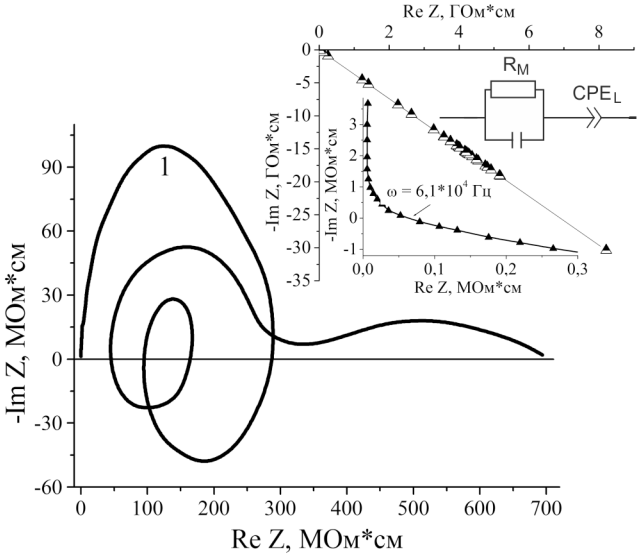


Рис. V.49б. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С клатрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> синтезованого в ЕП з одночасним СП. Вимірювання проводилися в СП (1) і у МП (2),

(III.1) [318]. Однак, в даному разі, вперше експериментально спостережуваний випадок від'ємного значення показника фазового відхилення ($\gamma = -0{,}5 \pm \varepsilon$), який виявляється формально квадратурним випадку чистого імпеданса Варбурга, можна пов'язати з поведінкою дисипативного елемента, акумулюючого індуктивну енергію. Цікавим є те, що елемент CPE вводився для моделювання власне прояву властивостей фрактальності в частотному просторі [318,320].

В частотній області $10^2 \div 10^6$ Гц, де тангенс кута електричних втрат є меншим від 1, його поведінка як функція частоти, фактично не залежить від способу синтезу клатрату, а ось, діелектрична проникність для структур, синтезованих в електричному полі з одночасним освітленням зменшується майже у 6 разів уздовж зазначеного інтервалу ω - осі.

У полі світлової хвилі інтервал частот, для яких значення тангенса кута втрат не перевищує 1 складає $2*10^4 \div 10^6$ Гц (рис. V.51). В цьому разі уже діелектрична проникливість не залежить від способу синтезу, демонструючи добре виражені ділянки аномальної частотної дисперсії. Як і для процесів струмопроходження, радикальна зміна діелектричної проникності властива лише для фотоелектретованих наногібридів, причому, у магнітному полі.

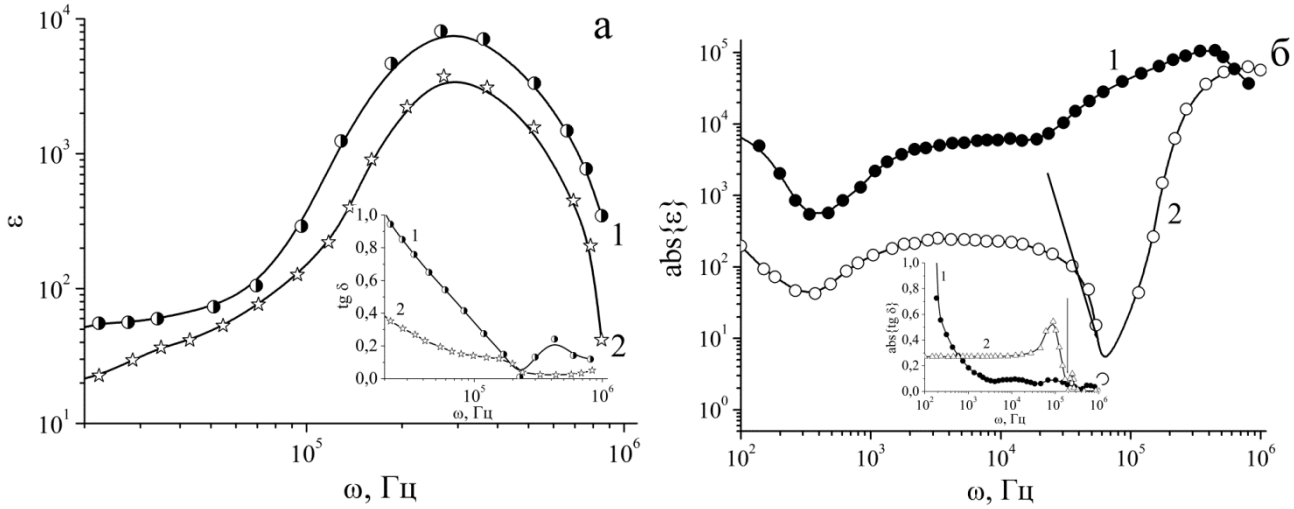


Рис. V.51. Частотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат (вставка) виміряні в напрямку осі С клатрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>, синтезованого за НУ (1) та в ЕП з одночасним СП (2). Вимірювання проводилися в СП (а) та у МП (b). На гістограмах, відповідно, фотодіелектричний і магнітоємнісний коефіцієнти на частоті 200 КГц.

Водночас, зменшення ε для них є набагато сильніше, ніж при вимірах за нормальних умов. Більше того, саме у магнітному полі діелектрична проникливість стає «від'ємною» при частотах менших від ω_0 у повній відповідності до поведінки годографа імпедансу (рис. V.51, крива 2). Цікаво зазначити, що фотодіелектричний ефект є від'ємним і більшим за значенням для клатратів, синтезованих за нормальних умов, а знак магнетоємнісного ефекту залежить від способу синтезу і є максимальним при синтезі за нормальних умов. Його величина є колосальною: $ђ = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_H} \approx 6000\%$

З наведених на рис. V.52а і рис. V.52б температурних залежностей видно, що колосальні значення діелектричної проникності для частот з інтервалу $\omega > \omega_0$ і $\omega < \omega_0$ пов'язувати із сегнетоелектричною поляризацією немає підстав, хоч би через невідповідність їй частотної поведінки ε. Натомість, гігантський ріст діелектричної проникності у низькотемпературній області для частот з околу ω_0, різкий її спад при підвищенні частоти, міг би формально нагадувати сегнетоелектричну поведінку в околі температури Кюрі, якби не падіння ε з пониженням частоти, вузькість частотного околу її реалізації, відсутність візуалізації петлі гістерезису. Іншими словами, є певна доля імовірності цю поведінку вважати нерелаксаційною, в крайньому разі, для частот, близьких до

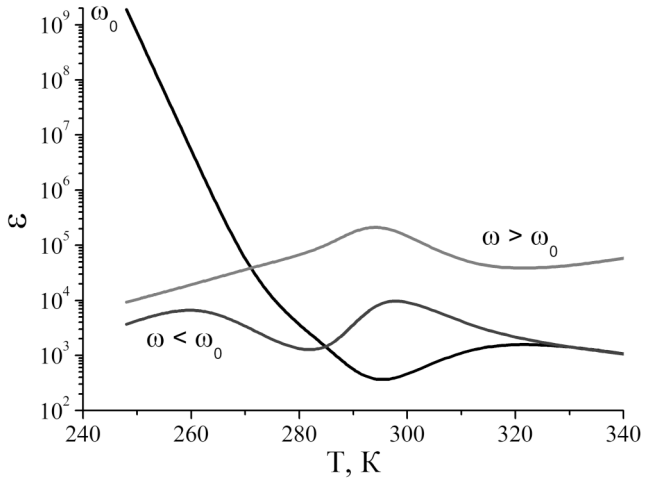


Рис. V.52а. Температурні залежності діелектричної проникності при різних частотах виміряні в напрямку осі С клатрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>, синтезованого в ЕП з одночасним СП.

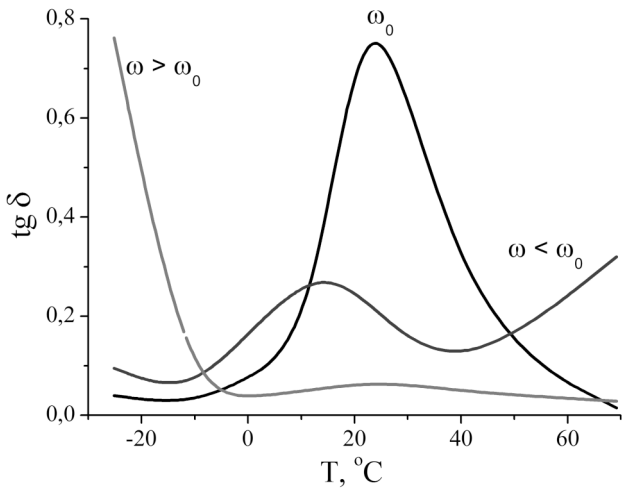


Рис. V.52б. Температурні залежності тангенса кута електричних втрат при різних частотах виміряні в напрямку осі С клатрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>, синтезованого в ЕП з одночасним СП

ω_0 та низьких (< 24 °C) температур, про що свідчить різке зменшення електричних втрат за цих умов. Водночас, зважаючи на достатньо сильну дисперсію діелектричної проникності (рис. V.52а, V.52.б), немає підстав говорити і про швидку класичну деформаційну поляризацію. Така неординарна температурно-частотна поведінка діелектричної проникності електретованих наногібридів не виключає можливість розгляду її природи з наступних позицій:

- частота ω_0 це є резонансна частота, при якій в області температур 10 < t < -30 °C переважає прояв особливої (з частотним генезисом, протилежним до класичної) резонансної поляризації, при якій для $\omega < \omega_0$ коливання вектора електричного зміщення здійснюється у протифазі з коливанням вектора напруженості електричного поля;
- при температурах вищих від 24 °C рівні захоплення у квантових ямах спустошені, а аномальна частотна дисперсія ε зумовлена додатковою поляризацією, яка виникає при перескоках носіїв по локалізованих станах поблизу рівня Фермі.

При цьому, гігантські значення діелектричної проникності найімовірніше зумовлені наступними взаємопов'язаними механізмами. Насамперед, поліфазна ієрархічність архітектури передбачає сегментарну максвелл-вагнерівську поляризацію тим істотнішу, чим менші значення фрактальної розмірності α та

вищі значення часу затримки τ. У свою чергу, така структура зумовить особливий стан електронної підсистеми, викликаний перерозподілом носіїв заряду між різнофазними нанопрошарками за рахунок різного значення хімічного потенціалу фаз і/чи тунелювання, при якому час життя електронів на певних рівнях може бути досить великим. І, накінець, електретизація, крім зміни параметрів α і τ, може спричинити стан системи двовимірного електронного газу з повною поляризацією по спіну (через взаємодію з катіонами заліза), для якого обмінна енергія на нижньому квантовому рівні, що припадає на один електрон має масштаб, що визначається середньою відстанню між електронами [379]. В такому разі основний вклад у взаємодію між електронами вносить власне обмінна енергія і можна говорити про «від'ємну» термодинамічну густину станів [362]. Саме з нею автори роботи [380] пов'язують аномально велику ємність плоского конденсатора з двовимірним електронним газом, точніше – вище її значення від геометричної. Однак видається, що для наногібридизованих структур істотнішим є власне превалювання обмінної взаємодії, яка за умов слабкого екранування двовимірним електронним газом сприяє росту діелектричної проникності.

Наступною матрицею-субгосподарем виступав фоточутливий напівпровідник селенід індія. На його основі синтезували клатрати з ієрархічною архітектурою *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, сформованою кавітатизацією гостьових контентів за типом «господар-гість».

Синтез *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* в електричному полі з одночасним освітленням забезпечує принципово інший характер зміни дійсної складової комплексного імпедансу (*Re Z(ω)*), зумовленого делокалізованими носіями, вихідної матриці, ніж при синтезі за НУ, а саме: відповідно незначний її спад порівняно з майже п'ятикратним ростом. Для *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, синтезованого за НУ, діаграма Найквіста представляє собою суперпозицію двох дуг (рис. V.53), 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. Його фізична природа полягає в тому, що означені нанообмежені прошарки синтезованого клатрата характеризуються комплексними провідностями зумовленими в першому випадку наявністю локалізованих станів в околі рівня Фермі, а в другому – фрактальною будовою гостьового контенту. За

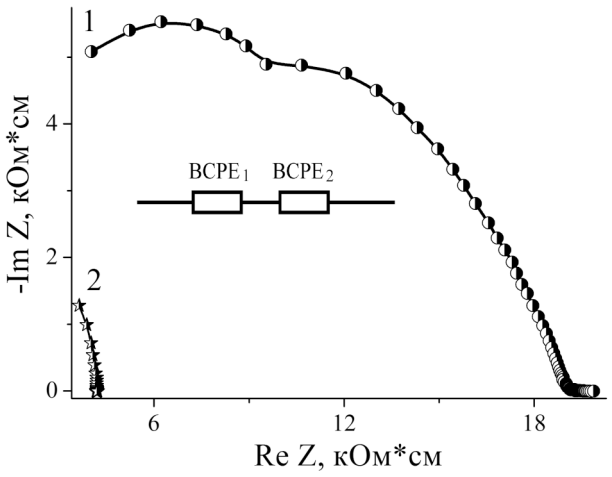


Рис. V.53. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С клатрату InSe<β-ЦД<$FeSO_4$> синтезованого за НУ (1) та в ЕП з одночасним СП (2). Вимірювання проводилися за НУ. На вставці – завступна електрична схема для годографу 1.

таких умов, враховуючи, що $Re\,Z(\omega)\to R_0$ при $\omega\to 0$, структура імпедансної моделі буде мати вигляд, представлений заступною електричною схемою на вставці до рис. V.53. У ній BCPE – елемент сталої фази об'єкта з кінечною товщиною, імпедансний образ якого у площині комплексного імпедансу дається виразом:

$$Z_{BCP}(j\omega)=A^{-1}(j\omega)^{-n}\,th[R_0A(j\omega)^n],$$ де

A – фактор пропорційності, R_0 – скінчене значення опору на «нульовій» частоті, n – показник фазового відхилення. Комп'ютерна параметрична ідентифікація наведеної еквівалентної електричної схеми дає значення для $n_1 = 0{,}46$ та $n_2 = 0{,}31$.

Синтез в електричному полі з одночасним освітленням викликає її трансформацію до дуги, незавершеної у високочастотному (фононному) інтервалі.

Відгук синтезованих клатратів на постійне магнітне поле, перпендикулярне до нанопрошарків, супроводжується кардинальною трансформацією частотних залежностей *Re Z(ω)* (рис. V.54) і діаграм Найквіста (рис. V.55) лише для структур, синтезованих в електричному полі з одночасним освітленням. Зокрема, у низькочастотній області появляється сильний

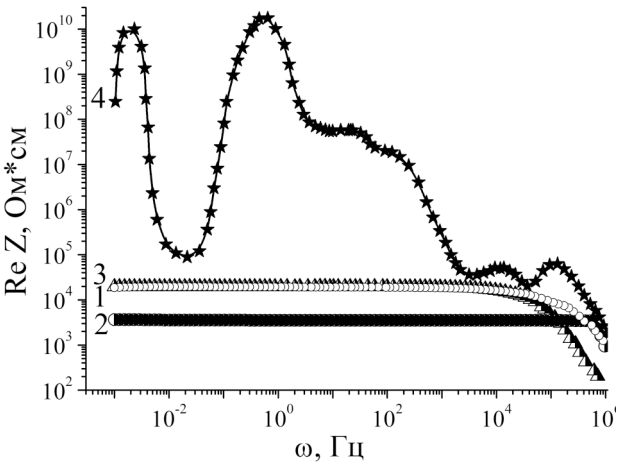


Рис. V.54. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С кластрату InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>, синтезованого за НУ (1,3) і в ЕП з одночасним СП (2,4). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та в МП (3,4)

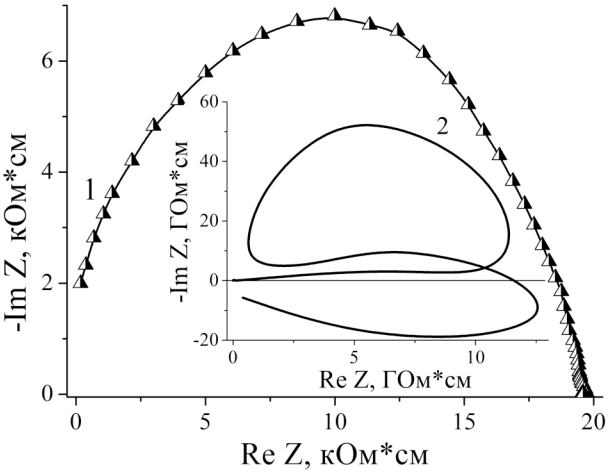


Рис. V.55. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С кластрату InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> синтезованого за НУ (1) і в ЕП з одночасним СП (2). Вимірювання проводилися у МП.

індуктивний відгук, про що свідчить перехід відповідної гілки годографу імпедансу у IV-й «індуктивний» квадрант комплексної площини. В цьому разі магніторезистивний ефект ($\chi=\frac{\rho_H}{\rho_0}$) залежить від частоти (на відміну від наногібриду, синтезованого за НУ) і може сягати за кімнатних температур аномально високого – майже 10^7-кратного значення.

Добре відомо [381,308], що частотна залежність реальної складової електропровідності (σ) підпорядковується універсальному степеневому закону:

$$\sigma(\omega) = A\,\omega^s, \qquad \text{(V.2)}$$

де A і s – характеристичні параметри. Останній з них служить для ідентифікації механізмів електропровідності у різних матеріалах [382]. У низькочастотній області, як правило, $0 < s < 1$, а у високочастотній – $s > 1$.

Степенева залежність (V.2) вказує на перескоковий характер струмопроходження. Частотна залежність близька до лінійної, зазвичай, пов'язується з перескоками електронів по локалізованих станах з участю фононів (так звана релаксаційна перескокова провідність). Однак, вона може мати місце і в теорії низькотемпературної безфононної (резонансної) перескокової провідності при врахуванні кореляцій локалізованих носіїв [383]. Теорія безфононної провідності передбачає перехід від квазілінійної

провідності до сублінійної, близької до квадратичної ($s \sim 2$) в області частот, при яких $\hbar\nu$ стає зрівняною з енергією кулонівської взаємодії між електронами всередині резонансних пар.

Поскільки у нашому випадку $s < 1$, то для деталізації перескокового механізму струмопроходження будемо користуватися іншими критеріями, а саме – характером температурної залежності s [382]. Легко бачити, що даний параметр може бути визначений з представлення експериментальних даних в координатах $ln[\sigma(\omega)/A] - ln(\omega)$:

$$s = \frac{\partial\{\ln(\sigma/\mathrm{A})\}}{\partial\{\ln(\omega)\}} \qquad \text{(V.3)}$$

Результати обчислення за формулою (V.3) наведені на рис. V.56. 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 $4*10^4 \div 2*10^5$ Гц та $2*10^5 \div 10^6$ 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 переходить у перескоковий по локалізованих станах поблизу рівня Фермі за участі фононів.

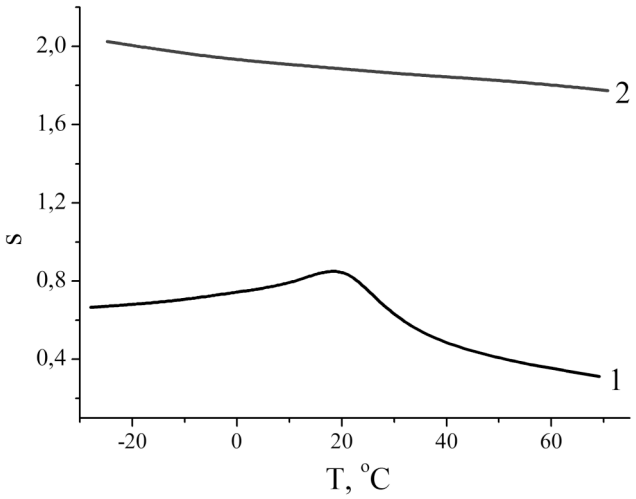


Рис. V.56. Температурні залежності s у низько –(1) та високочастотній області (2)

На рис. V.57 наведені параметри домішкового енергетичного спектру, що характеризують перескокову провідність по локалізованих станах, обчислені за формулою [350]:

$$\sigma_{AC} = \frac{\pi}{3} e^2 k_B T N(E_F)^2 \omega L_{Loc}^5 ln\left[\left(\frac{\nu_{ph}}{\omega}\right)\right]^4$$

Як видно з наведених даних, дійсно формування при синтезі електретної 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. Малоймовірно, що виявлене колосальне значення χ (рис. V.54) може знайти своє обґрунтування у рамках механізмів спін-поляризованого транспорту [384]. Більш ймовірним є допущення про кардинальну трансформацію енергетичної домішкової топології, що визначає електропровідність клатрата 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 мультипошаровість структури, призведе до розщеплення енергетичного спектру з формуванням його мінізонного характеру. З цих позицій, враховуючи зонно-перескокову природу струмопроходження, колосальний ріст *Re Z* у магнітному полі буде спостерігатися при умові, що 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. Іншими словами, зміни в енергетичному спектрі у магнітному полі спричиняються до реалізації умов або резонансного тунелювання через нестаціонарний бар'єр, або ж інтерференційної його

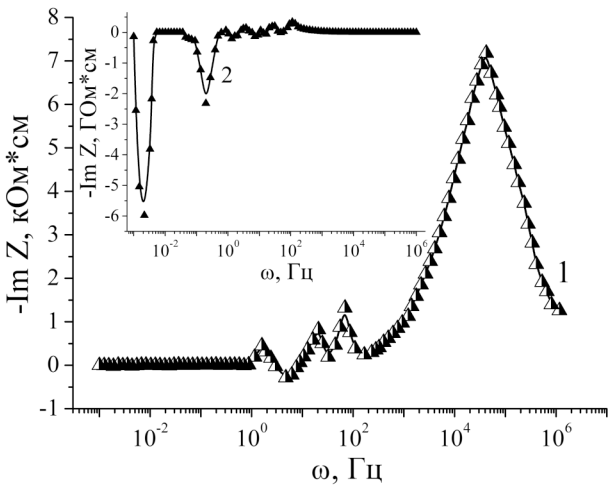


Рис. V.57. Частотні залежності уявної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С клатрату InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> синтезованого за НУ (1) і в ЕП з одночасним СП (2). Вимірювання проводилися у МП.

блокади.

Спостережуваний ефект «від'ємної» ємності (годограф 2 на рис. V.55) має ту особливість, що його поява індукується магнітним полем. Водночас, в магнітному полі кардинально відмінними є і частотні залежності *-Im Z(ω)* (рис. V.57) для різних умов синтезу клатрату ієрархічної архітектури *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*. На жаль, поки що немає відповіді на два важливих запитання:

- чому в *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* 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 *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* складається з двох етапів. На першому відбувається розширення кристалічної матриці *InSe*, а на другому – впровадження гостьового контенту β-*ЦД<$FeSO_4$>*. У роботі [359] 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 [349] 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 *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* в електричному полі з одночасним освітленням вносить додаткові корективи у зонну структуру матеріалу. Зокрема, можемо припустити, що за таких умов формуються фотоелектретні стани, які відповідним чином розміщуються у забороненій зоні [385]. Загалом це спричиняє підняття рівня Фермі [386], а отже і збільшення провідності

матеріалу. Саме це і спостерігається на експерименті (крива 2 на рис. V.54). Видно, що матеріал, синтезований у електричному полі з одночасним освітленням, має в декілька раз нижче значення реальної складової імпедансу в порівнянні з синтезованим за нормальних умов. Чи можна спрогнозувати, як буде поводитися така система у магнітному полі? Раніше було показано [364], 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 реальної складової імпедансу у низькочастотній області (крива 4 на рис V.55). 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. Скоріше за все це пов'язано з особливостями зміни електронного спектра при фотоелектретуванні. Формула, яка описує вплив магнітного поля на інтенсивність міжзонного тунелювання [364,365], має експоненційний характер, 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.

Отож, можемо припустити, що фотоелектретний синтез *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* 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. V.57), де реальна

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. V.54). Кількісне пояснення поведінки зазначених кривих вимагає мікроскопічного підходу, що є доволі трудомісткою задачею.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ V

1. Впровадження за НУ родаміну-Ж у 2-кратно розширену матрицю *GaSe* не призводить до суттєвих змін кінетичних і поляризаційних параметрів. Однак така ситуація міняється при формуванні інкапсулату *GaSe<РЖ>* у зовнішньому електричному полі з одночасним освітленням. В цьому випадку спряження колосального ε з низьким (<1) значенням $tg\delta$ відкриває шлях для створення надвисокоємних фотоварікапів.

2. Синтез наноструктури *InSe<РЖ>* в електричному полі з одночасним освітленням радикально міняє характер зміни (порівняно з *GaSe<РЖ>*) $Re\,Z$ і $-Im\,Z$ 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.

3. Накладання магнітного поля при синтезі інтеркалату $GaSe<CH_4N_2S>$ приводить до підсилення колосального магнітоємнісного ефекту величина якого досягає 40000 %. У інфранизькочастотній області досягається поєднання меншого від одиниці значення $tg\delta$ з надвисоким

значенням ε, що призводить до надвисокоємного накопичення електричної енергії на квантовому рівні.

4. Накладене при синтезі інтеркалату $GaSe<CH_4N_2S>$ освітлення втричі підсилює від'ємний фотодіелектричний ефект при частотах $10^3 \div 10^6$ Гц. А в частотному діапазоні $2 \cdot 10^5 \div 10^6$ Гц відношення $\varepsilon_{dark} / \varepsilon_{light} \approx 150$. Як і у випадку магнітного поля, освітлення при синтезі забезпечує поєднання значення $tg\ \delta<1$ з надвисоким значенням ε, що робить можливим надвисокоємне накопичення електричної енергії на квантовому рівні.

5. Синтез інтеркалату $GaSe<CH_4N_2S>$ в електричному полі приводить до зростання $Re\ Z(\omega)$ у середньочастотній області $10 \div 100$ Гц більше як на порядок. Також в двічі зростає і магнітоопір $(\frac{\rho_H}{\rho_0})$ значення при синтезі за нормальних умов.

6. Синтез ієрархічного наногібриду $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$ в електричному полі з одночасним освітленням не змінює помітним чином процеси струмопроходження, зумовлені зонними носіями порівняно з аналогічної архітектури наногібридом, сформованим за нормальних умов. Однак викликає сильне зростання частотної дисперсії, зсування інтервалу індуктивного відгуку у високочастотну область з одночасною появою у ній «петлі». Неординарного вигляду набуває годограф імпедансу виміряний в магнітному полі для інтеркалату синтезованого за умов дії полів – він цілком знаходиться у IV-«індуктивному» квадранті площини комплексного імпедансу при частотах менших від $\omega_0 = 6{,}1 * 10^4$ Гц. Для даної частоти в околі температури 24 ^{0}C різко міняється температурно-частотна поведінка діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат.

7. Синтез $InSe<\beta\text{-}CD<FeSO_4>>$ в електричному полі з одночасним освітленням забезпечує принципово інший характер зміни дійсної складової комплексного імпедансу ($ReZ(\omega)$), зумовленого делокалізованими носіями, вихідної матриці, ніж при синтезі за нормальних умов, а саме: відповідно незначний її спад порівняно з майже п'ятикратним ростом. При цьому у

низькочастотній області появляється 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. Особливістю ефекту «від'ємної» ємності при синтезі *InSe<β-ЦД<FeSO₄>>* в електричному полі з одночасним освітленням, є те, що його поява індукується магнітним полем.

РОЗДІЛ VI
КЛАТРАТНІ АКТИВНІ ЕЛЕМЕНТИ СЕНСОРІВ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН ТА ЕЛЕМЕНТІВ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ НОВОГО ПОКОЛІННЯ

VI.1. Ефект «від'ємної» ємності та активні елементи безгіраторних нанолінійних затримки з оптичним та магнітним керуванням.

Як уже зазначалося вище, ефект «від'ємної» ємності є досить добре відомий з літературних джерел, з яким пов'язується можливість створення безгіраторних нанолінійних затримки. Однак значення індуктивного відгуку активних елементів не є ще на достатньо високому рівні (див. порівняльну таблицю VI.1 нижче). Як показали наші дослідження, суттєво підвищити цей параметр можна у клатратах. Так, наприклад, індуктивна поведінка за НУ візуалізується для інтеркалатів *GaSe<ОДМ>* (рис. III.4б), *GaSe<ГТД>* (рис. III.29), *GaSe<β-ЦД>* (рис. III.55), *GaSe<$C_{14}H_{10}$>* (рис. III.69), *GaSe<$FeSO_4$>* та *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* (рис. IV.8), *InSe<МС>* (рис. V.8, V.10), *GaSe<CH_4N_2S>* (рис. V.18, V.26). Водночас, специфіка електронної структури напівпровідникових клатратів дає змогу їх дизайну, у яких поява і величина ефекту «від'ємної» ємності залежить від прикладення зовнішніх фізичних полів. Іншими словами вперше появилася можливість керування безгіраторними нанолініями затримки оптично, чи магнітним полем. До прикладу, накладання магнітного поля приводить до появи індуктивного відгуку для наноструктур *GaSe<β-ЦД>* (рис. III.55), *GaSe<$NaNO_2$>* (рис. III.75), причому в останньому випадку лише для двократно розширеної структури. Натомість в чотирикратно розширеній структурі ефект «від'ємної» ємності ініціюється освітленням.

Механізм означеної гігантської «від'ємної» фотоємності найімовірніше пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формуванням таким чином пасткових центрів для інжектованих електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу.

Для ієрархічної архітектури *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* індуктивний відгук є властивим для синтезованих структур незалежно від способів отримання і накладання зовнішніх фізичних полів. При цьому, така його інваріантність (як свідчать накопичені на сьогоднішній день знання) притаманна лише ієрархічним архітектурам. Водночас, як першим, так і другим чинниками можна ефективно керувати його параметрами.

Сьогодні механізм ефекту «від'ємної ємності» остаточно не встановлений і існує припущення, що він не має єдиної природи [315-317]. Однак, власне ієрархічність наногібридів, зумовлююча вище відзначену сталість прояву ефекту «від'ємної» ємності за різних умов, дає нам змогу зробити перший крок щодо узагальненого підходу до розуміння механізму його появи та керування ним. Використовуючи теоретичні розрахунки імпедансного моделювання до структур з ієрархічними і кратними потенціальними бар'єрами представлених у розділі II.7 отримаємо годографи при $R_\omega = 1$ та різних значеннях параметрів α і τ для величин субдифузійного коефіцієнта $D_\alpha = 0{,}5$ і $D_\alpha = 1$ подані на рис. VI.1.

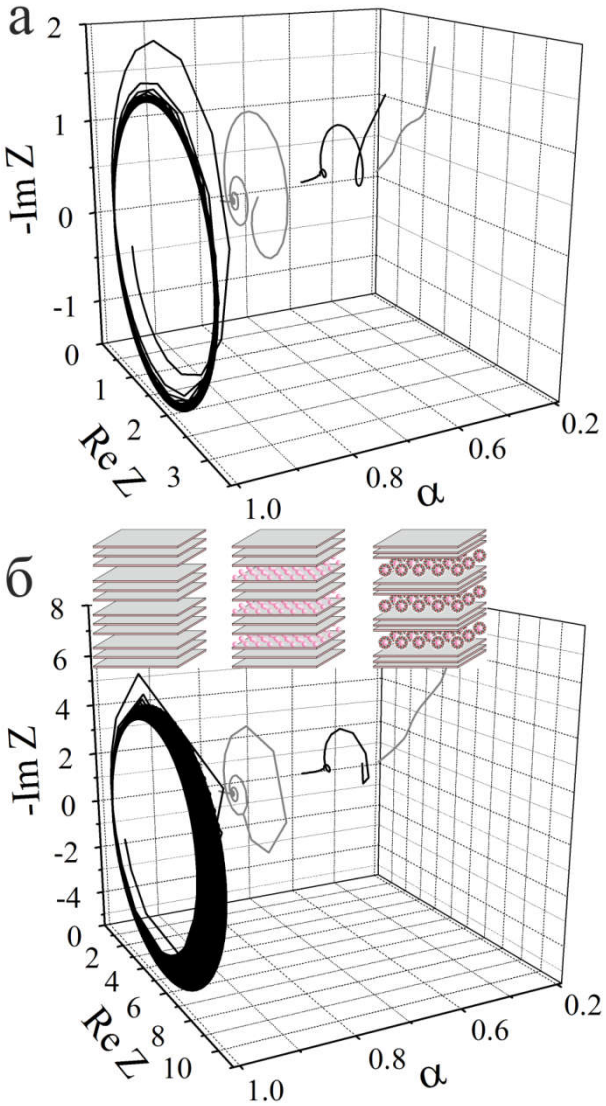


Рис. VI.1. Діаграми Найквіста, розраховані на основі розв'язків рівняння Кеттано для різних значень параметрів субдифузії α при часі затримки τ 1,5 (а) та 5 (б).

З наведених даних випливає, що:

- ріст τ закономірно викликає ріст як дійсної, так і уявної складових імпедансу (зауважимо, що годографи імпедансу для $\tau = 1{,}5 \div 5$ практично не

залежать від значення субдифузійного коефіцієнта з інтервалу $D_\alpha = 0{,}5 \div 1$);

- при $\alpha \neq 1$ функція $Im\, Z(\alpha)$ має мінімум, а індуктивний відгук більш яскраво виражений при вищих значення τ при однакових значеннях α з інтервалу $0{,}6 < \alpha \leq 0{,}8$;
- частотна дисперсія $Z(i\omega)$ зростає тільки зі збільшенням α, незалежно τ;
- низькі значення параметра субдифузії (наприклад, $\alpha \leq 0{,}2$) вказують на суттєві затруднення в процесах перенесення заряду і, як наслідок – накопичення просторового заряду.

Аналіз наведених діаграм Найквіста приводить до дещо неочікуваного результату: спостережуваний на експерименті ріст частотної дисперсії годографа імпедансу при синтезі в електричному полі з одночасним освітленням (що мав не меті створення фотоелектретного стану, тобто формування областей просторового заряду і, відповідно, внутрішніх електричних полів, які вносять суттєвий вклад у релаксаційні процеси) зумовлений не, як очікувалося, ростом τ, а зміною часової фрактальної розмірності α. Це стосується і появи індуктивного відгуку у високочастотній області. Ріст частотної дисперсії $Z(i\omega)$ при освітленні, яке передбачає фотоіндуковану поляризацію в таких системах, також корелює насамперед зі зміною α. Більш складнішим видається магнітоімпедансний відгук, особливо для фотоелектретизованих наногібридів. В цьому разі зміна спінової динаміки та зеєманівське модифікування асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі викликає радикальну трансформацію годографа імпедансу.

В таблиці VI.1 наведені порівняльні параметри індуктивного відгуку у синтезованих клатратах порівняно з відомими структурами.

VI.2. Клатратні давачі магнітного поля резистивного типу з високою чутливістю за кімнатних температур.

Нобелівська премія з фізики 2007 року була присуджена Петеру Грюнбергу (Peter Grünberg) і Альберту Ферту (Albert Fert) за відкриття

Таблиця VI.1

Порівняльні параметри індуктивного відгуку (Гн)

	За НУ	**В МП**	**В СП**
Відомі			
Сонячні елементи [317]	$10^4 \div 10^5$ Гн	-	-
Запропоновані			
GaSe<ОДМ>	~10^7 Гн	-	-
GaSe<ПАН>	-	-	~10^6 Гн
GaSe<ЛАК>	-	-	~10^5 Гн
GaSe<ГТД>	~10^7 Гн	-	-
InSe<ГТД>	-	-	~10^4 Гн
MCM-41<*Р6Ж*>	-	-	~10^7 Гн
GaSe<β-ЦД>$_{6\ мол.\ \%}$	~10^7 Гн	~10^6 Гн	~10^8 Гн
GaSe<$C_{14}H_{10}$*>*	~10^9 Гн	-	-
GaSe<$NaNO_2$*>*	-	~10^7 Гн	~10^8 Гн
GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$*>>*	~10^7 Гн	-	-
GaSe<CH_4N_2S*> за різних умов синтезу*	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн
GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$*>> синтезованого в ЕП з одночасним СП*	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн
InSe<β-ЦД<$FeSO_4$*>> синтезованого в ЕП з одночасним СП*	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн

гігантського магнітоопору. Ключове слово у відкритті – «гігантський», адже більш як за столітню історію вивчення магнітоелектричних явищ величина магнітоопору не перевищувала декількох процентів.

Гігантський магніторезистивний ефект (ГМРЕ) був виявлений в почергових мультишарових залізо-хромних структурах і його механізм сьогодні добре з'ясований. Коротко, його суть полягає в тому, що в магнітному полі електрони зі спінами, орієнтованими вздовж нього у всіх прошарках заліза будуть відчувати більший опір і їхній вклад в струм зменшиться. Водночас електрони з протилежним напрямком спіну відчують всюди менший опір, і зумовлений ними струм помітно зростає. Власне у скільки разів зазначене збільшення струму над його зменшенням буде спостерігатися залежить від властивостей речовини, але у всякому випадку сумарний опір зменшиться.

Використання ГМРЕ призвело до різкого збільшення густини запису на твердих дисках. Будучи розташованою над пластиною твердого диску, яка швидко обертається, така структура оперативно відслідковує магнітні поля

бітів і відразу переводить їх в електричний струм.

Все вищевикладене складає підґрунтя для висвітлення новизни і переваг запропонованих нами наноструктур для зазначених цілей. Насамперед слід відзначити, що традиційний підхід використовує для зміни електропровідності (σ) в магнітному полі тільки одну її складову – рухливість (μ) у відповідності до загальновідомої формули:

$$\sigma = en\mu, \qquad \text{(VI.1)}$$

де e – заряд електрона, n – їх концентрація. В нашому ж випадку, внаслідок використання напівпровідникових фаз, за зміну опору у магнітному полі відповідає як рухливість, так і концентрація носіїв струму. Суттєвої зміни останньої досягається за рахунок зеєманівської локалізації, чи делокалізації. Це призводить до того, що ми можемо очікувати не тільки сильну зміну магнітоопору, але і спостерігати його при вищих температурах і слабших магнітних полях. Більше того, відкривається нова можливість аналізу частотної залежності ГМРЕ, оскільки, загалом, опір напівпровідників є частото залежним. Це може призвести до створення функціонально гібридних сенсорів. Наприклад, рис. III. 27 (крива 5), демонструє у *GaSe<ГТД>* раніше не спостережуваний ефект появи гігантського високочастотного від'ємного магнетоопору починаючи з частоти 60 Гц: магнітне поле напруженістю 2,75 кОе за кімнатної температури призводить до більш як 5-кратного зменшення *ReZ(ω)*, перпендикулярної до нанопрошарків. Приймаючи до уваги відсутність візуалізації магнетоопору при нижчих частотах даний ефект можна, найімовірніше, пов'язати із зеєманівською делокалізацією носіїв [338] з глибших пасткових центрів. При вимірюванні уздовж шарів високочастотний від'ємний магнетоопір в тому ж частотному діапазоні не тільки зберігається, але і збільшуючись, досягає майже 14-кратного значення. Очевидно це є свідченям різної енергетичної структури впоперек і вздовж наношарів, в результаті чого в останньому випадку напевно маємо справу з Зеєманівською локалізацією носіїв струму.

Запропонований «клатратний» підхід до формування активних матеріалів сенсорів магнітного поля, як виявилося, дає широкі можливості дизайну архітектур для забезпечення потрібного значення їх параметрів. Насамперед, це формування мультифероїків у N-бар'єрній конфігурації *GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>*. Як видно з рис. VI.2, можна цілеспрямовано не тільки досягати колосальної зміни опору в магнітному полі для мультифероїка (ріст більший як в 150 разів), але і забезпечувати потрібний характер його зміни (додатній, чи від'ємний ГМРЕ).

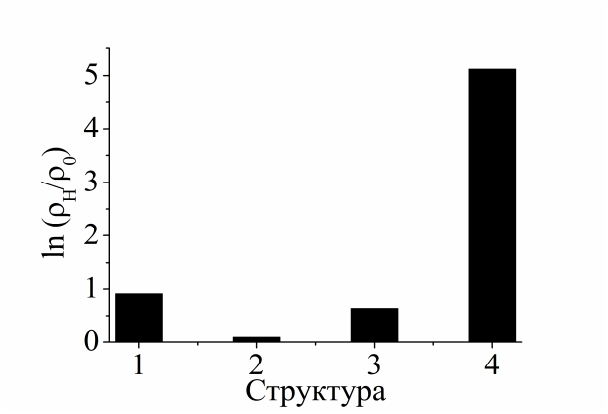


Рис. VI.2. Мегніторезистивний ефект для інтеркалатів GaSe<$NaNO_2$> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3), коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> (4) сформованих на основі 4-кратно розширеної матриці GaSe (1).

Зміна опору у магнітному полі властива і для клатратів в з ієрархічною архітектурою, хоч і меншої величини. Його еволюцію при зміні виду гостьового контенту та рівня ієрархічності для наноструктур, що синтезуються з прекурсорної бази *InSe* – тіокарбамід можна прослідкувати на рис. VI.3.

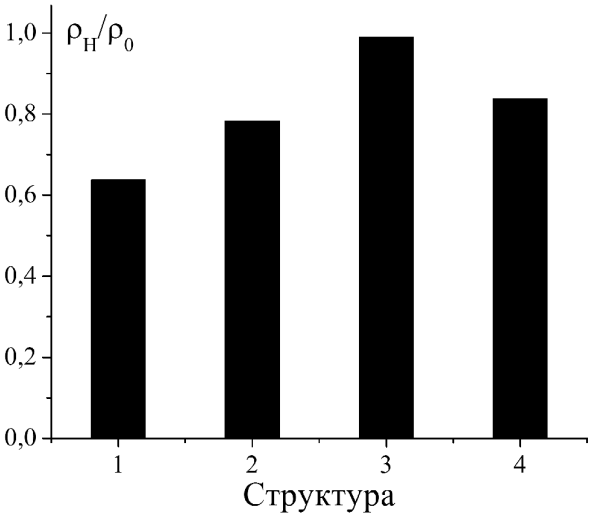


Рис. VI.3. Магнеторезистивний ефект для 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<CH_4N_2S> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> (4).

Однотипні залежності спостерігаються і для іншого виду клатрату з ієрархічною архітектурою, синтезованого з прекурсорів *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>* (рис. VI.4). Водночас установлено, що величини магніторезистивного ефекту в цьому разі суттєвим чином залежить і від ступені гостьового навантаження Q (рис. VI.5)

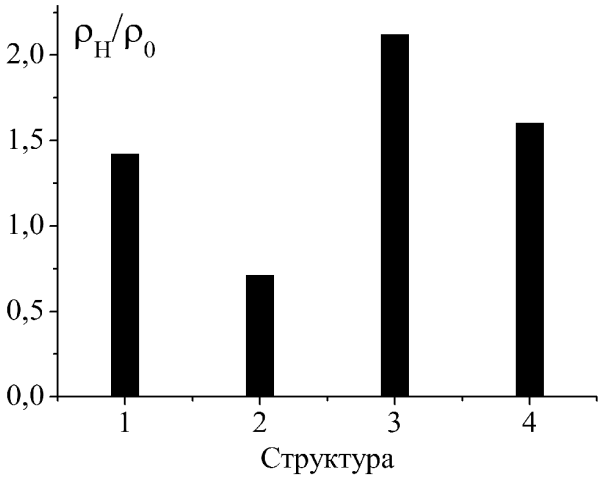


Рис. VI.4. Магніторезистивного ефект для 4-кратно розширеної матриці GaSe (1); інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4).

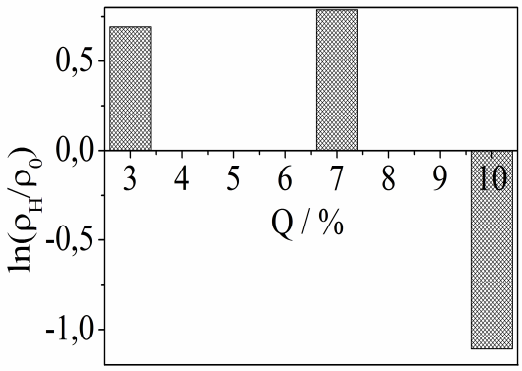


Рис. VI.5. Магніторезистивний ефект для 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ для Q=3 (2), Q =7 (3) та Q =10 (4) масових % інтеркалянту.

Нижче наведена таблиця VI.2 порівняльних параметрів отриманих і відомих структур з гігантським магніторезистивним ефектом.

Таблиця VI.2.

Характеристики структур з ГМРЕ

Структури	Величина $\delta = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_H} 100\%$,температура, величина напруженості магнітного поля
Відомі	
Штучно створена надгратка *Fe/Cr*.	*90 % ; 4,2 К; 20 кОе*
Магнітні мультишари 3d - феромагнітних металів з немагнітними прошарками.	*5 %; кімнатн; 30 кОе*
Гранульовані сплави.	*5 %; кімнатна; 30 кОе*
Колосальний магнітоопір у монокристалах $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$	*17,2 % ; кімнатна; 8,2 кОе*
Ni_xInSe, Ni_xGaSe	*59,41 % кімнатна, 1,75 кОе*
Запропоновані	
GaSe<$NaNO_2$>	90 %; *кімнатна; 2,75 кОе*
MCM-41<$NaNO_2$>	93 %; *кімнатна; 2,75 кОе*
GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$	50÷67 %; *кімнатна; 2,75 кОе*
GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>	95 %; *кімнатна; 2,75 кОе*

GaSe<CH_4N_2S>	95,7 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> синтезованого в ЕП з одночасним СП	99,99 %*; кімнатна; 2,75 кОе*

VI.3. Магнітоємнісний ефект як основа створення давачів магнітного поля ємнісного типу – новітньої альтернативи магніторезистивним сенсорам. Магнетоварікапи.

Як уже зазначалося, результати інтенсивних досліджень відразу після відриття перших магнітоелектриків (див. огляд [387]) до нашого часу не дозволяли говорити про їх практичне застосування через надзвичайно малі величини даного ефекту. І тільки нещодавно появилася публікація про виявлення ефекту гігантської магнітоємності (ГМЄ) [339]. Під ним розумієлося досягнення в $TbMnO_3$ величини $\wp = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$ (де ε_H і ε_0 – відповідно діелектричні проникності в магнітному полі і без нього) 10 % при низьких (≤ 18 K) температурах. Це відкрило шлях для заміни традиційно використовуваних магніторезистивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на ємнісні магнітоелектричні елементи, що дозволяє сильно зменшити розміри і втрати електричної енергії в них.

Гігантський магнітоємнісний ефект може також стати основою для створення і іншого типу наноелектронних пристроїв – магнетоварікапів. Це пристрої, які ще не реалізовані на практиці (причина зрозуміла з вище викладеного), хоч є надзвичайно важливими для спінтроніки, доповнюючи наявний її клас спінових блокаторів, транзисторів Монсма тощо. Для магнетоварікапів є важливим не тільки висока чутливість діелектричної проникності до магнітного поля, але і її спряження зі значеннями тангенса кута електричних втрат, меншими від одиниці. Тобто, якщо для давачів магнітного поля важливою є лише перша умова, яка на сьогоднішній день легко ідентифікується добре розробленими імпедансними схемами, то магнітоварікапи повинні характеризуватися ще і високою добротністю. В останньому контексті слід відзначити виявлений колосальний вплив магнітного

поля на поляризаційні властивості перпендикулярно до нанопрошаркіів 3-кратно розширеної структури *GaSe<ГТД>*: це і зменшення тангенса кута електричних втрат і сильний ріст діелектричної проникності (рис. III.32 та III.33). Останнє дає змогу говорити про можливість формування комерційно придатних радіочастотних конденсаторів параметрами яких можна керувати магнітним полем за кімнатних температур. Як і перпендикулярно до нанопрошарків, в магнітному полі сильно зростає діелектрична проникність вздовж них, досягаючи гіперколосальних величин $10^6 \div 10^7$ при частотах з інтервалу $10^3 < \omega < 10^6$ Гц.

Величина магнітоємності $\wp$ може сягати 9000 % за кімнатних температур і напруженості магнітного поля 2,75 кОе. Очевидно, що в нашому випадку механізм ГМЄ є відмінним від того, що реалізується в [339]. Його, найбільш ймовірно пов'язати з зеєманівскою модифікацією енергетичного спектру, яка супроводжується ростом густини станів у вузькому околі рівня Фермі, що в свою чергу викликає збільшення як сегментарної поляризації Максвела-Вагнера так і додаткової поляризації, що виникає внаслідок перескоків носіїв струму по локалізованих станах з енергіями, близькими до енергії Фермі.

Однією з цікавих закономірностей синтезованих клатратів є та, що на відміну від магніторезистивного ефекту магнітоємнісний ефект серед досліджених клатратів є найвищим для ієрархічних архітектур. Водночас його величина суттєвим чином залежить як способу синтезу, так і від концентрації гостьового контенту. Слід звернути увагу на сильну не монотонність останньої залежності. Це добре ілюструється рис. VI.6 і VI.7.

Оскільки спостережувані зміни спряжені з аномальною частотною дисперсією (ріст ε з підвищенням частоти), то є усі підстави вважати їх природу, зумовлену енергетичним електронним спектром [338]. З рис. VI.7 видно, що у першому випадку реалізується гігантський додатній магнітоємнісний ефект, коефіцієнт якого $\wp$ при Q = 3 мас. % є найвищим і складає 53200%.

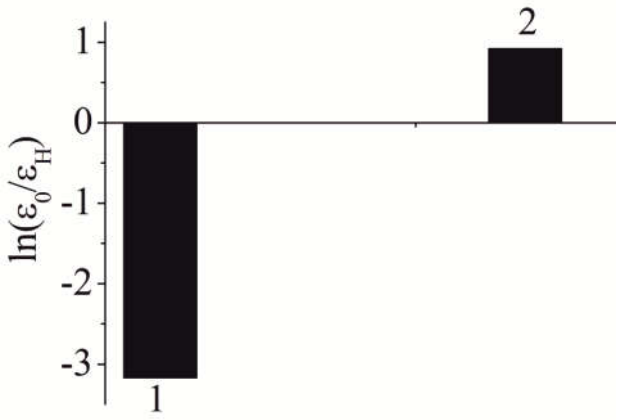


Рис. VI.6. Магнітоємнісний ефект на частоті 200 КГц клатрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>, синтезованого за НУ (1) та в ЕП з одночасним СП (2).

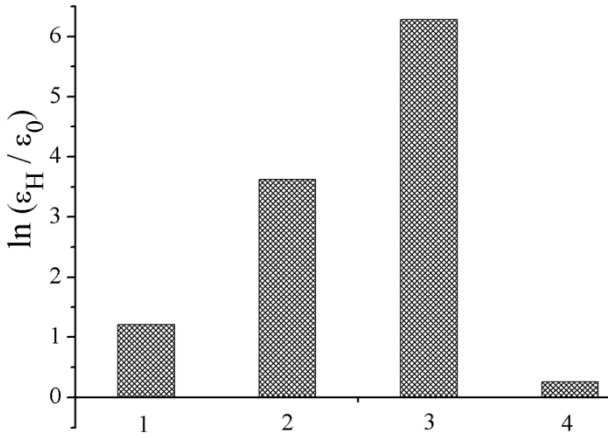


Рис. VI.7. Магнітоємнісні ефекти виміряні на частоті 1 МГц в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ для Q=3 (2), Q =7 (3) та Q =10 (4) масових % інтеркалянту.

Сильний магнітоємнісний ефект за кімнатних температур у слабких магнітних полях спостерігається і у синтезованих клатратних сегнето-магнетиках. Як слідує з рис. VI.8 наявність у наноструктурі двох параметрів порядку викликає більш як п'ятикратне зростання діелектричної проникності у магнітному полі порівняно з аналогічним параметром для клатратів з сегнетоелектричним чи феромагнітним контентом.

Очевидно, що для остаточної відповіді на питання 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 *Re ε* з низьким значенням *tg δ* є важливим для формування надвисокоємких радіочастотних конденсаторів, причому з високою чутливістю до магнітного поля, тобто – створення високоефективних магнетоварікапів

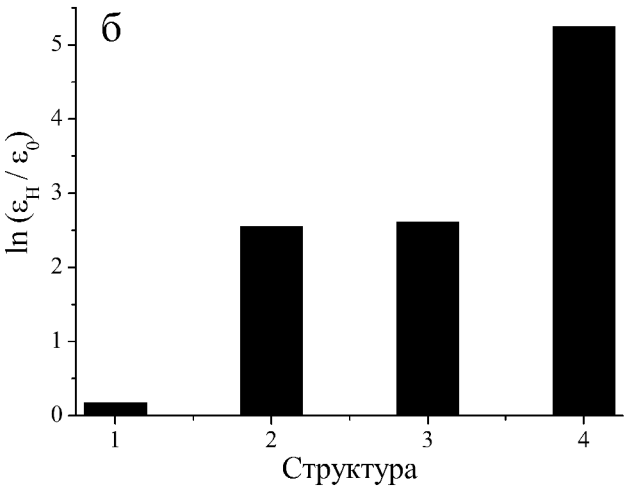


Рис. VI.8. Зміна діелектричної проникності у МП виміряна в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), інтеркалату GaSe<$NaNO_2$> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3), коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> (4). Вимірювання проводилися на частоті 1МГц.

аналогів яким немає поки що на ринку. В таблиці VI.3 наводяться дані для відомих і досягнутих у синтезованих клатратах значень магнетоємнісного ефекту, а в таблиці VI.4. конденсаторів для радіочастотного діапазону.

Таблиця VI.3.

Величини магнітоємнісного ефекту

Структури	Величина $\delta = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0}100\%$,температура, величина напруженості магнітного поля
Відомі	
$TbMnO_3$ (*одна з найефективніших серед відомих*)	*10 %; ≤ 18 К ; 7200 кОе*
Запропоновані	
$GaSe<\beta\text{-}CD>_{10мол.\%}$	279 *%; кімнатна; 2,75 кОе*
МСМ-41<β-ЦД>	430 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
$МСМ\text{-}41<FeSO_4>$	495 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
$МСМ\text{-}41<\beta\text{-}ЦД<FeSO_4>>$	540 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
$GaSe<\beta\text{-}ЦД<FeSO_4>>$	570 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
$GaSe<NaNO_2>$	1120 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
$GaSe<FeSO_4>$	1240 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
$GaSe<NaNO_2+FeSO_4>$	19000 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
GaSe<ГТД>	19900 %*; кімнатна; 2,75 кОе*
$GaSe,CH_4N_2S>$ *синтезований в МП*	40000 %*; кімнатна; 2,75 кОе*

Таблиця VI.4.

Конденсатори радіочастотного діапазону

Конденсатори	Питома ємність активної системи, $мФ/см^3$	$tg\ \delta$
Відомі		
Оксидно-напівпровідникові полярні К 53-16	~0,6	> 0,12

Оксидно-алюмінієві К 53-30	~0,72	< 1,2
Танталові оксидні, об`ємно-пористі К 52-1	~0,38	0,15
Запропоновані		
GaSe<ГТД> при вимірюванні вздовж шарів	~85,8	0,08
МСМ-41<РС>	~89	0,8
GaSe<β-ЦД> $_{10\ мол\ \%}$	~75	0,01
МСМ-41<β-ЦД<$FeSO_4$>>	~110	0,4
GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>	~1885,8	0,01

VI.4. Клатратні фоторезистори і фотоварікапи. Наноструктури для «замороження» квантів електромагнітного поля.

Дослідження поведінки синтезованих клатратів у полі світлової хвилі дозволили дати відповідь на питання про перспективи їх практичного застосування у нанофотоелектроніці. Насамперед слід зазначити, що відгук клатратів на освітлення сильно залежить від ступеня розширення, складу і архітектури. Це добре ілюструється гістограмами, наведеними на рис. VI.9 та VI.10.

В даному разі бачимо, що поліфазність клатратів спряжена зі зменшенням резистивної фоточутливості. В залежності від виду гостьового

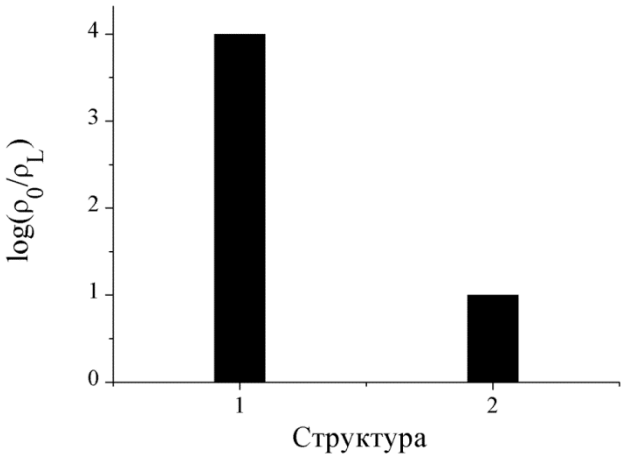


Рис. VI.9. Фоторезистивний ефект для вихідної 2-кратно розширеної матриці GaSe (1) і коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>(2).

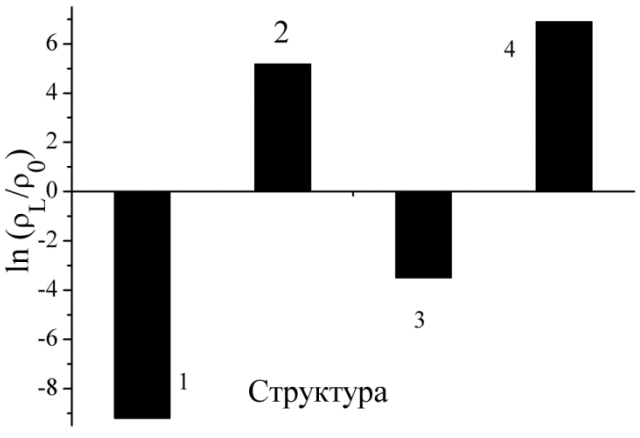


Рис. VI.10. Фоторезистивний ефект для інтеркалатів GaSe<$NaNO_2$> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3), коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> (4) сформованих на основі 4-кратно розширеної матриці GaSe (1).

контента може реалізовуватися як нормальний (зменшення питомого опору при освітленні), так і аномальний фоторезистивний ефекти. Власне за рахунок набуття синтезованими клатратами властивостей від'ємної фотопровідності вони можуть скласти конкуренцію відомим матеріалам, що застосовуються в новітніх пристроях оптоелектроніки на основі саме цього ефекту.

Як видно з рис. VI.11 та VI.12, ієрархізація також знижує резистивну фоточутливість, зумовлену делокалізованими носіями. Однак клатратизація

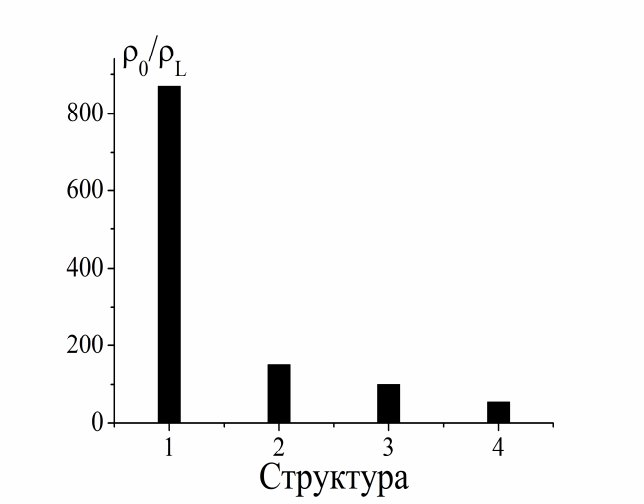


Рис VI.11. Фоторезистивний ефект для 4-кратно розширеної матриці GaSe (1); інтеркалатів GaSe<β-ЦД> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3); клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4).

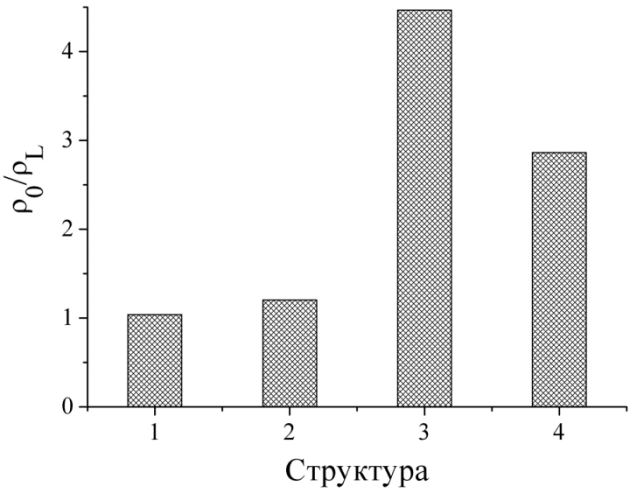


Рис. VI.12. Фоторезистивний ефект для 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<β-ЦД> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>> (4).

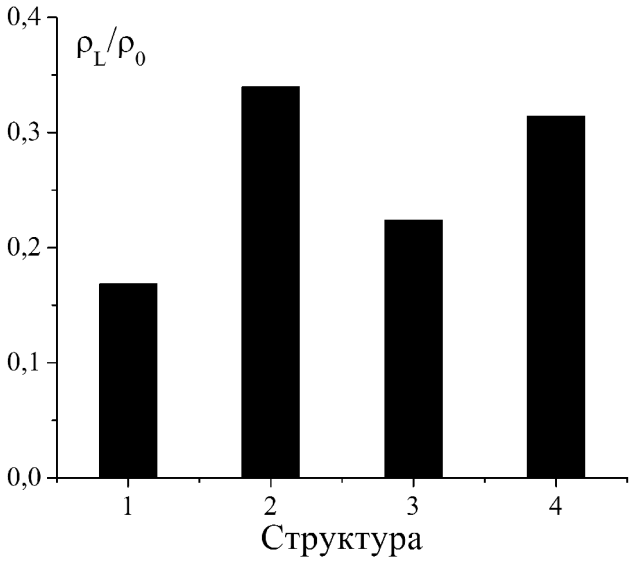


Рис. VI.13. Фоторезистивний ефект для 4-кратно розширеної матриці InSe (1), інтеркалатів InSe<CH_4N_2S> (2) та InSe<$FeSO_4$> (3), клатрату ієрархічної архітектури InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> (4).

вихідних чотирикратно розширених субматриць для *InSe* спричиняє ріст фоточутливості, а для GaSe – падіння. Важливо зазначити, що напрям зміни величини резистивної фоточутливості після інтеркалювання залежить, головним чином, від виду гостьового контенту: при незмінній вихідній субматриці селеніду індію заміна гостьового кавітанду з *β-ЦД* на

CH_4N_2S міняє її зростання на спад, залишаючи нормальний характер (рис. VI.13). В таблиці VI.5 наведені порівняльні дані параметрів відомих фотодетекторів з оптичним гасінням фотопровідності та синтезованих клатратних активних систем.

Виходячи з особливостей енергетичної структури синтезованих клатратів, а також специфіки поляризаційних характеристик, можна очікувати, що

Таблиця VI.5.

Характеристики структур з ГФРЕ

Структури	Величина $\delta = \frac{\rho_0 - \rho_L}{\rho_L} 100\%$,температура, величина напруженості магнітного поля
Відомі	
Фоторезистор на основі CdS	відємний, 98,74 %*; кімнатна; 10^4 лк*
Запропоновані	
GaSe<ГТД>	відємний, 99,98 %*; кімнатна; 10^4 лк*
GaSe<β-ЦД>$_{10мол.\%}$	відємний, 99,60 %*; кімнатна; 10^4 лк*
GaSe<$FeSO_4$>	відємний, 99,82 %*; кімнатна; 10^4 лк*
InSe<МС>	додатній, 99,99%*; кімнатна; 10^4 лк*
GaSe<CH_4N_2S> синтезована в ЕП	Відємний 98,83 %*; кімнатна; 10^4 лк*

освітлення таких структур призведе до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів. Це в свою чергу, викличе зміну діелектричної проникності, тобто проявиться фотодіелектричний ефект. 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 [388,389].

Як видно з рис. III.48, освітлення інкапсулатів *МСМ-41<РС>*, *МСМ-41<Р6Ж>* хоч і викликає ріст *tgδ* (що є очікуваним), однак його значення

залишається меншим від одиниці при частотах більших від 10 кГц. Водночас, при освітленні зростає і діелектрична проникність, причому – суттєвим чином (рис. III.49). Зазначений ріст є більшим для випадку гостьового родаміну-С. При цьому, більш як десятикратний ріст діелектричної проникності *MCM-41<РС>* та *MCM-41<Р6Ж>* на частоті 1000 Гц при освітленні вказує на перспективсність застосування синтезованих наногібридів для створення високодобротних фотоварікапів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

Зростання діелектричної проникності при освітленні видимим світлом є притаманним і для клатратів *MCM-41<β-ЦД>, MCM-41<$FeSO_4$>* та *MCM-41<β-ЦД<$FeSO_4$>>*. Воно є відповідно три-, п'ятнадцяти- та чотирнадцятикратним на частоті 100 Гц (рис. IV.31). Тут, як і для фоторезистивного ефекту, ієрархізація архітектури не є запорукою досягнення найкращих значень.

Проте заміна діелектричної субматриці на напівпровідникову (*GaSe*) викликає трансформацію додатного ФДЕ на – від'ємний, який характеризується зменшенням діелектричної проникності при освітленні до значень, що залежать від ступеня гостьового навантаження (рис. VI.14). Спостерігається немонотонність зазначеної залежності.

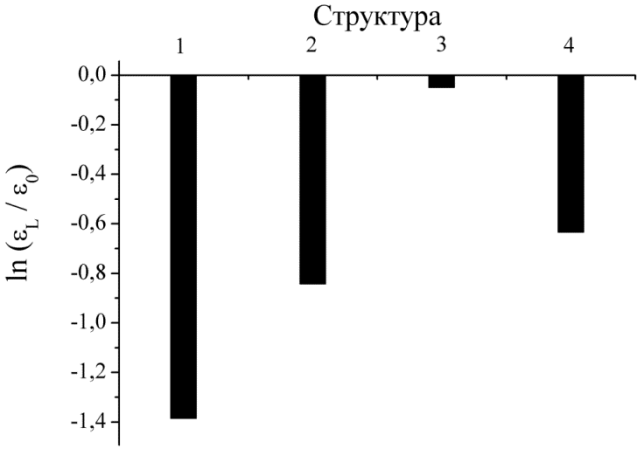


Рис. VI.14. Фотодіелектричний ефект виміряний на частоті 1 МГц в напрямку осі С 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), клатрату ієрархічної архітектури GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ для Q=3 (2), Q =7 (3) та Q =10 (4) масових % інтеркалянту.

Величина і характер фотодіелектричного ефекту у синтезованих клатратах залежить не тільки від виду гостьового контенту, але і від умов синтезу як це добе видно з гістограм на рис. VI.15 та VI.16.

В контексті що розглядається фотоварікапи, як керуючий пристрій не обов'язково мусить базуватися на рості діелектричної проникності при освітленні. Її суттєве зменшення також виконуватиме функцію оптичного керування.

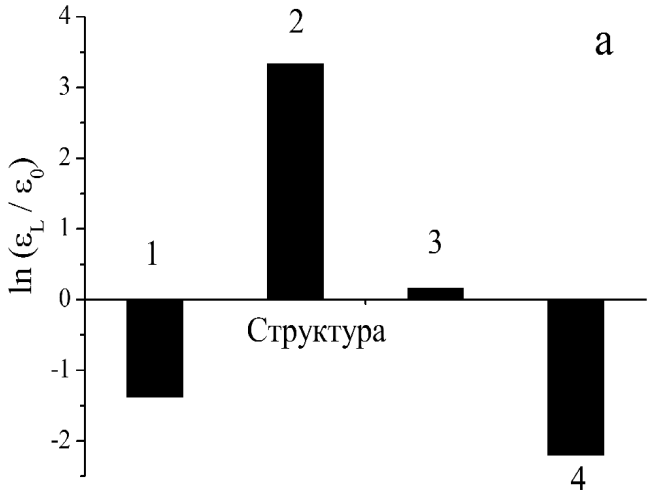


Рис. VI.15. фото ємнісний ефект для 4-кратно розширеної матриці GaSe (1), інтеркалату GaSe<$NaNO_2$> (2) та GaSe<$FeSO_4$> (3), коінтеркалату GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$> (4). Вимірювання проводилися на частоті 1МГц.

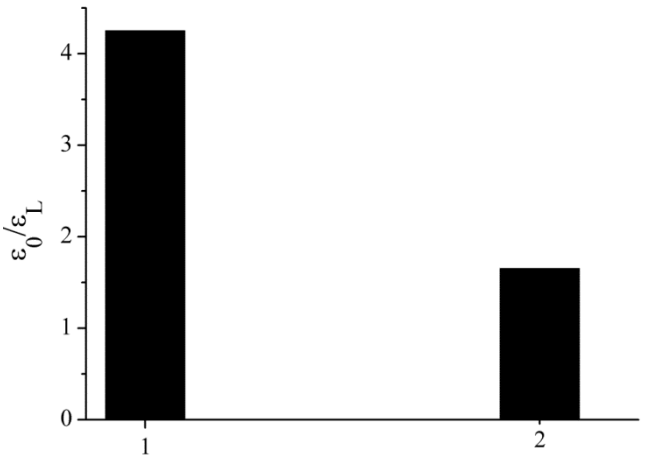


Рис. VI.16. Фотодіелектричний ефект для клатрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>, синтезованого за НУ (1) та в ЕП з одночасним СП (2).

В таблиці VI.6 зведені результати фотодіелектричного ефекту в синтезованих клатратах і відомі з літературних даних

Таблиця VI.6.

Величини фотодіелектричного ефекту

Структура	Значення ε_L, відн.од.	Значення темнової ємності, мФ/см^3	Значення коефіцієнту перекриття ємності ($K=C_L/C_0$), відн.од.
Відома			
Yb_2O_3 (*одна з найефективніших серед відомих*)	7,4	30	4
Запропоновані			
МСМ-41<Р6Ж>	1702	150	6
МСМ-41<РС>	160	14,1	10
МСМ-41<β-ЦД>	849	75,14	3
МСМ-41<$FeSO_4$>	3160	279,66	15
МСМ-41<β-ЦД<$FeSO_4$>>	2198	194,52	14
GaSe<ЛАК>	2000	54,83	4
GaSe<ГТД>	10000	126,74	33
GaSe<$NaNO_2$> 4-х розширеною матрицею	20000	98,33	50
GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>	10^6	128,47	1000

Очевидно, що це забезпечує створення ємнісних сенсорів видимого

світла. Водночас, поєднання ε з низьким (меншим від 1) значенням tg δ дозволяє створювати фотоварікапи з густиною ємності, що перевищує відомі у 1,5-3 рази при високих рівнях освітленості ($3,5*10^4$ лк).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ VI

1. Заміною відомих наноструктур з індуктивним відгуком на клатрати дає змогу суттєво підвищити цей параметр. Більше того, поява і величина ефекту «від'ємної» ємності залежить від прикладення зовнішніх фізичних полів. Іншими словами вперше появилася можливість керування безгіраторними нанолініями затримки оптично, чи магнітним полем. Найвищо значення ефективна індуктивність серед синтезованих структур реалізована у інтеркалаті $GaSe<C_{14}H_{10}>$ величиною 10^9 Гн.

2. Вперше реалізовано крок да узагальненого механізму ефекту «від'ємної» ємності. Розвязок рівняння Кетано вуазує на те, що у випадку субдифузії ($\alpha \neq 1$) функція ImZ(α) має мінімум, а індуктивний відгук більш яскраво виражений при вищих значення τ при однакових значеннях α з інтервалу $0,6 < \alpha \leq 0,8$. При цьому частотна дисперсія Z($i\omega$) зростає тільки зі збільшенням α, незалежно τ. Водночас, низькі значення параметра субдифузії (наприклад, $\alpha \leq 0,2$) вказує на суттєві затруднення в процесах перенесення заряду і, як наслідок – накопичення просторового заряду.

3. Формуванням мультифероїків у N-бар'єрній конфігурації $GaSe<NaNO_2+FeSO_4>$ можна цілеспрямовано не тільки досягати колосальної зміни опору в магнітному полі (ріст більший як в 150 разів), але і забезпечувати потрібний характер його зміни (додатній, чи від'ємний ГМРЕ). Ієрархизація архітектури клатратів дещо зменшує ГМРЕ.

4. Виявлено колосальний вплив магнітного поля на поляризаційні властивості перпендикулярно до нанопрошаркіів трикратно розширеної структури *GaSe<ГТД>*: зменшення тангенса кута електричних втрат і сильний ріст діелектричної проникності. Їх поєднання дає змогу говорити про можливість формування комерційно придатних радіочастотних конденсаторів

параметрами яких можна керувати магнітним полем за кімнатних температур.

5. На відміну від магніторезистивного, магнітоємнісний ефект доягає найвищого значення у ієрархизованих архітектурах клатратів. Наприклад, він є найвищим для *GaSe<ГТД>* приймаючи значення 19900 %. Порівняно з літературними даними ця цифра є більшою, ніж в 2000 разів.

6. Створення фоторезисторів на базі синтезованих клатратів не є доцільним через менше значення фотопровідності. Однак вони можуть бути ефективніше, ніж відомі, застосовані у пристроях оптоелектроніки, що функціонують на засадах від'ємної фотопровідності. В цьому контексті найкращі значення притаманні клатрату *InSe<МС>*, який порівняно з фоторезисторами на основі *CdS* демонструє значно вищу ефективність.

7. Більш як десятикратний ріст діелектричної проникності *МСМ-41<РС>* та *МСМ-41<Р6Ж>* на частоті 1000 Гц при освітленні вказує на перспективсність застосування синтезованих наногібридів для створення високодобротних фотоварікапів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

8. Зростання діелектричної проникності при освітленні видимим світлом є притаманним і для клатратів *МСМ-41<β-ЦД>, МСМ-41<$FeSO_4$>* та *МСМ-41<β-ЦД<$FeSO_4$>>*. Воно є відповідно три-, п'ятнадцяти- та чотирнадцятикратним на частоті 100 Гц. Тут, як і для фоторезистивного ефекту, ієрархізація архітектури не є запорукою досягнення найкращих значень. Величина і характер фотодіелектричного ефекту у синтезованих клатратах залежить не тільки від виду гостьового контенту, але і від ступеня розширення кристалічної гратки.

9. Поєднання ε з низьким (меншим від 1) значенням tg δ для клатратів *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* дозволяє створювати фотоварікапи з густиною ємності, що перевищує відомі у 1,5-3 рази при високих рівнях освітленості ($3{,}5 \cdot 10^4$ лк).

РОЗДІЛ VII.
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИЙ ДИЗАЙН КАРБОНОВИХ АРХІТЕКТУР ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ НАКОПИЧУВАЧІВ ЕНЕРГІЇ НАДВИСОКОЇ ЕНЕРГОЄМНОСТІ

VII.1. Будова, властивості і зарядонакопичувальні спроможності in-situ допованого «лляного» нанопористого карбону.

Молекулярні накопичувачі енергії це пристрої, які займають проміжну ланку між електрохімічними акумуляторами та «електростатичними» конденсаторами. За питомими значеннями потужності та ємності вони переважають відповідно перші та другі на декілька порядків величини [390,391], а за принципом роботи, в загальному випадку – поєднують їх. Останнє означає, що накопичувати і зберігати енергію вони можуть не тільки ємнісно (в подвійному електричному шарі межі розділу блокуючий електрод/електроліт, що найчастіше термінується, як заряд суперконденсатора), але і за рахунок реверсивних фарадеєвських процесів типу адсорбції іонів чи окисно-відновних реакцій, які викликають псевдоємність окрему від ємності подвійного електричного шару (ПЕШ) [269,392]. На сьогоднішній день немає аргументованих підстав щодо нехтування якоїсь із складових ємності для відомих видів активованого вугілля. Більше того, саме фарадеєвською псевдоємністю найімовірніше зумовлена невідповідність експериментально визначених значень питомої ємності (див., наприклад, [393,394]) теоретично можливому її значенню для ПЕШ, яка навіть поза моделлю BDM (Bockris, Devanathan і Müller) [272] не може перевищувати значення ~140-150 Ф/г, так як реально можливе розвинення поверхні досягається до 3000 $м^2$/г, при якій диференційна ємність для відомих класів вугілля і електролітних систем за рахунок зростання довжини екранування Томаса Фермі не перевищує 15-17 мкФ/$см^2$ [272], а електрохімічна доступність поверхні складає ~30 % [395]. Нажаль сьогодні ще недостатньо висвітлено не тільки ієрархія вкладів означених ємностей в загальну ємність, але і відмінні від вкладу

функціональних поверхневих груп [396] механізми редокспроцесів та не встановлені критерії їх появи, пов'язані з пористою структурою та електронними властивостями нанопористого вугілля.

З іншого боку, питомі значення псевдоємності перевищують більш як на порядок відповідні величини електростатичних ємностей конденсаторів з ПЕШ. Це дає можливість досягати великої питомої енергії. За даними роботи [397] прогнозується досягнення густини енергії до 88,5 Вт×год/кг для псевдоконденсаторів на карбонових матеріалах, здатних до електрохімічної інтеркаляції іонів, що з огляду на загальний енергоресурс електрохімічних конденсаторів $E_0 = E_C \times N$ (E_C – середня енергія одного циклу, N – кількість циклів) дає підстави для заміни існуючої бази традиційних хімічних акумуляторів (свинцевих, нікель-кадмієвих) на більш ефективні, дешевші і екологічно безпечніші редокс-конденсатори. Тому сьогодні докладаються значні зусилля, скеровані на заміну дуже рідкісних і дорогих оксидів рутенію і іридію, які, єдині, донедавна, забезпечували питомі ємності до 900Ф/г [398,399]. В цьому плані в роботі [400] показана можливість використання здатності аніонів Cl^-, Br^- до специфічної адсорбції для підвищення питомих ємнісних характеристик вугільного електроду, а в [401] нами встановлений зворотний заряд активованого вугілля до 2000 Ф/г, заснований на процесі електросорбції аніонів при електродних потенціалах, що не досягають потенціалу виділення йоду у вільному стані та потенціалу утворення I^{3-}.

Не викликає сумнівів актуальність пошуку шляхів подолання вище перелічених недоліків та подальшого розвинення робіт в цій області для електромобілебудування та альтернативної «зеленої» енергетики, які сьогодні так бурхливо розвиваються.

Досягнення поставленої задачі, очевидно, грунтується на вирішенні головним чином наступних проблем:

– технологічне забезпечення деблокування гельмгольцевої ємності (C_H) зі сторони лімітуючого впливу ємності збідненої області просторового заряду карбону (C_{SC}), якому сприяє ріст густині станів делокалізованих носіїв заряду

на рівні Фермі у відповідності до відомого співвідношення [402]:

$$C_{SC} = e_0 \{\varepsilon_{SC}\varepsilon_0 D(E_F)\}^{\frac{1}{2}}$$

– технологічне забезпечення ефективних і зручних способів керування енергетичною топологією електронних станів (і, відповідно, прогнозованою варіабельністю положення рівня Фермі) з метою підвищення питомої псевдоємності, особливо, при великих струмових навантаженнях.

Напевно, досягнути цього можна було б спробувати шляхом переходу до високопровідних форм вуглецю, наприклад – нанотрубок. Але їх велика собівартість і проблема забезпечення гідрофільності залишає сьогодні цей шлях далеко від можливостей широкого практичного застосування.

Тому, виходячи з вище наведених фактів, при врахуванні екологічної безпеки та дешевизни, в роботі в якості вихідної сировини були вибрані волокна льону, β-циклодекстрин та кавітат на його основі *β-ЦД<$FeSO_4$>*.

Дослідження гальваностатичних циклів «заряд-розряд» показало, що завдяки допуванню вихідної сировини сульфатом заліза питома ємність ($C_{\text{ПИТ}}$) «лляного» карбону зростає на 30 %. Для подальшого підвищення $C_{\text{ПИТ}}$ в даній роботі була застосована КОН-модифікація, яку проводили шляхом відпалу в аргоні при температурі 500 ºС впродовж 1 години активаційного карбонізату, перетертого з сухим гідроксидом калію у співвідношенні 1:5. В результаті цієї процедури було досягнуто зростання питомої ємності як недоповано, так і допованого лляних вугіль (табл. VII.1). З метою з'ясування механізмів підвищення питомої ємності зазначених «pre» і «post» модифікацій була проведена комп'ютерна параметрична ідентифікація заступної електричної схеми для побудованих діаграм Найквіста (рис. VII.1). Як видно, вона, у відповідності до підходу Войта [318], представляє собою схему де Леві [320], модифіковану паралельною $R_{SC} \| C_{SC}$ – ланкою, яка моделює область просторового заряду у твердій фазі. З рис. VII.2 та табл. VII.1 видно, що мінімуми на *C-V*-характеристиках суттєво зміщуються після допування залізовмісним прекурсором в додатню область потенціалів.

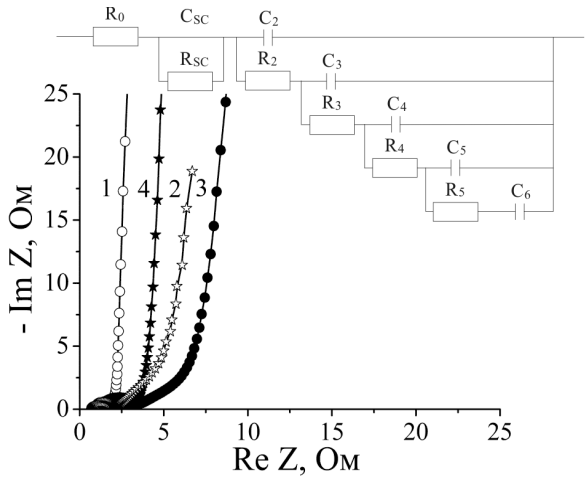


Рис. VII.1. Діаграми Найквіста (для рівноважного потенціалу) лляного недопованого (1,2) та допованого сульфатом заліза біовуглецю (3,4) до (1,3) та після (2,4) КОН- модифікації. На вставці – еквівалентна електрична схема.

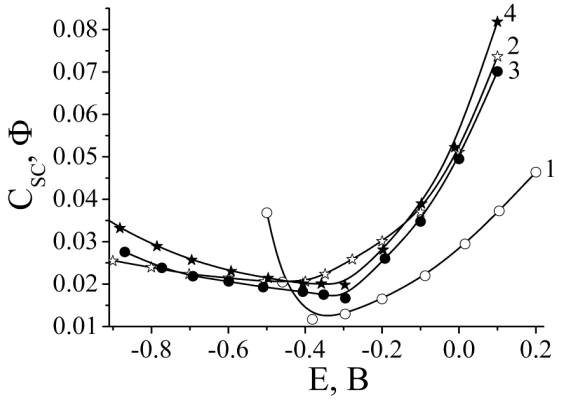


Рис. VII.2. Вольт-фарадні характеристики лляного недопованого (1,2) та допованого сульфатом заліза біовуглецю (3,4) до (1,3) та після (2,4) КОН- модифікації. Дані нормалізовані по відношенню до маси.

Таблиця VII.1.

Значення питомої ємності та положення мінімумів на C-V характеристиках лляного біовугілля

	Лляне біовугілля		Доповане сульфатом заліза лляне біовугілля	
	до КОН-модифікації	після КОН-модифікації	до КОН-модифікації	після КОН-модифікації
Питома ємність, Ф/г	103	192	130	250
Рівноважний потенціал (відносно хлор-срібного электроду порівняння), В	- 0,38	- 0,37	-0,35	-0,35
Положення мінімумів на C-V залежностях (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	- 0,38	- 0,39	- 0,29	- 0,30

Тоді згідно до [403,404]:

$$\tilde{\mu}_{E1} = F_1 - e\phi_{s1}, \tilde{\mu}_{E2} = F_2 - e\phi_{s2}$$

де e – заряд електрона, $\tilde{\mu}_{E1}$ і $\tilde{\mu}_{E2}$ – хімічний потенціал кожного з матеріалів в електроліті, F_1 і F_2 – відповідні положення рівня Фермі, а ϕ_{s1} і ϕ_{s1} – значення потенціалів, яким відповідають мінімуми на вольтфарадних залежностях.

Оскільки електроліт залишається незмінним, то:

$$\tilde{\mu}_{E1} = \tilde{\mu}_{E2} \text{ і } F_1 - e\phi_{s1} = F_2 - e\phi_{s2}$$

звідки знаходимо зміщення рівня Фермі

$$F_1 - F_2 = e(\phi_{s1} - \phi_{s2}).$$

Таким чином, передкарбонізаційне допування лляної сировини сульфатом заліза призводить до зміщення рівня Фермі у синтезованому нанопористому вуглеці в енергетичну область з більшою густиною станів. Водночас, КОН модифікація активаційного карбонізату значно слабше впливає (мабуть за рахунок деякого зменшення зольності) на положення рівня Фермі, і зводиться, головним чином до збільшення пористості.

За результатами проведених технологічних експериментів встановлено, що для β-циклодекстрину оптимальні режими процесу активаційної карбонізації є 60-хвилинна тривалість за температури 840 ± 5^0C, яка веде до формування нанопористого вуглецю, який в області від'ємних потенціалів забезпечує ємність ~ 101 Ф/г, а після КОН-модифікації вона зростає до 203 Ф/г. В органічному електроліті ємність симетризована щодо додатніх і від'ємних потенціалів поляризації і складає 39 Ф/г.

Порометричний аналіз активованого карбонізату після *КОН*-модифікації показує вузький максимум в розподілі пор в інтервалі значень діаметра нанопор 12,5 ÷ 14,5 нм (рис. VII.3), засвідчуючи цим добру каліброваність пористості, що є важливим для надійної роботи суперконденсаторів. Сумарна площа активної поверхні, визначена за методом DFT [405] становить 532 м^2/г. Порівнюючи це значення з виміряною питомою ємністю знаходимо, що диференціальна ємність синтезованого нанопористого вуглецю складає ~ 38 мкФ/см^2. За наявними літературними даними [272] ця величина більш як вдвічі вища за відповідний параметр відомих видів активованого вугілля, що застосовуються в суперконденсаторах. Фізична причина цього найімовірніше зумовлена тим, що в такому матеріалі є висока густина станів на рівні Фермі, яка сприяє ефективному екрануванню адсорбованих зарядів, що формують подвійний електричний шар (ПЕШ).

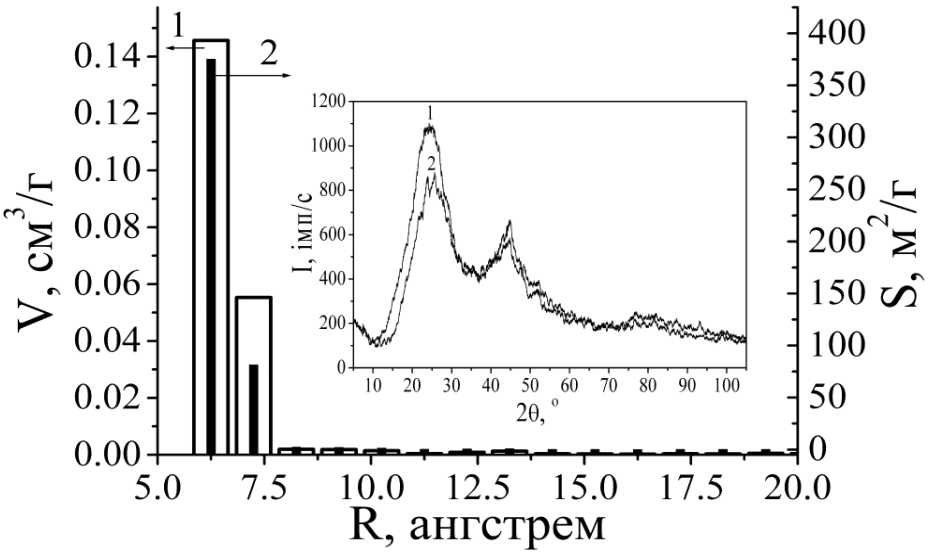


Рис. VII.3. Сорбційний об'єм (1) і площа активної поверхні (2) як функції радіуса нанопор. На вставці рентгенодифракційні спектри активованого вугілля з β–циклодекстрину до (1) і після (2) КОН-модифікації.

Виходячи з виключної важливості відзначених накопичувальних властивостей вперше синтезованого супрамолекулярного вуглецю постає потреба у більш детальному з'ясуванні характеристик самого матеріалу – носія цих характеристик. Насамперед необхідно з'ясувати суть впливу *КОН*-модифікації на його будову.

Як показали результати рентгеноструктурного дослідження нанопористий вуглець, отриманий з *β*-циклодекстрину (надалі – кавітандний карбон), як до, так і після *КОН*-модифікації має однотипні рентгенодифрактограми і характеризується аморфною структурою, про що свідчить присутність 3-х розмитих дифузних максимумів (вставка до рис. VII.3). Кутове положення основного максимуму $2\vartheta \approx 24.2^{o}$ суттєво зміщене в сторону менших кутів розсіяння порівняно з положенням максимуму (002) полікристалічного графіту ($2\vartheta \approx 26.5^{o}$), що є характерним для аморфних вуглецевих матеріалів.

Криві інтенсивності малокутового розсіяння наведені на вставці до рис. VII.4. Видно, що на кривій інтенсивності зразка (а) спостерігається лінійна ділянка, нахил якої $n = 2.85$ вказує на формування масових фрактальних агрегатів, сформованих з кластерів аморфного вуглецю. Відхилення від лінійної залежності в діапазонах хвильових векторів $s > 0.13\,A^{-1}$ можна пояснити

розсіянням мікропорами, а при $s < 0.03\,A^{-1}$ переходом до режиму розсіяння Гіньє. Поведінка кутової залежності інтенсивності розсіяння кавітандним карбоном після *КОН*-модифікації (б) дещо відрізняється від попередньої. Насамперед, спостерігається різкий спад інтенсивності в діапазоні хвильових векторів $0.02\,A^{-1} < s < 0.06\,A^{-1}$, що викликано присутністю неоднорідностей більших розмірів, що і слід було очікувати з огляду на дію калій гідроксидної „post"-модифікації.

За допомогою моделі полідисперсних твердих сфер розраховано об'ємні функції розподілу пор за радіусами інерції $F(R_g) = \frac{4}{3}\pi R_g^{\,3} \cdot N(R_g)$, $N(R_g)$ – відносне число пор радіусом інерції R_g. Графіки функцій розподілу представлено на рис. VII.4.

Як видно, в кавітандному карбоні до *КОН*-модифікації (рис. VII.5а) основний внесок у формування пористої структури матеріалу вносять мікроскопічні пори, що добре узгоджується з даними порометрії. Поряд з мікропорами спостерігається формування мезопор з широким полідисперсним розподілом радіусів інерції ($Rg \approx 5 \div 50$ нм). В той же час, після *КОН*-модифікації (рис. VII.5б) спостерігаємо суттєве збільшення внеску мезопор в розсіювальний

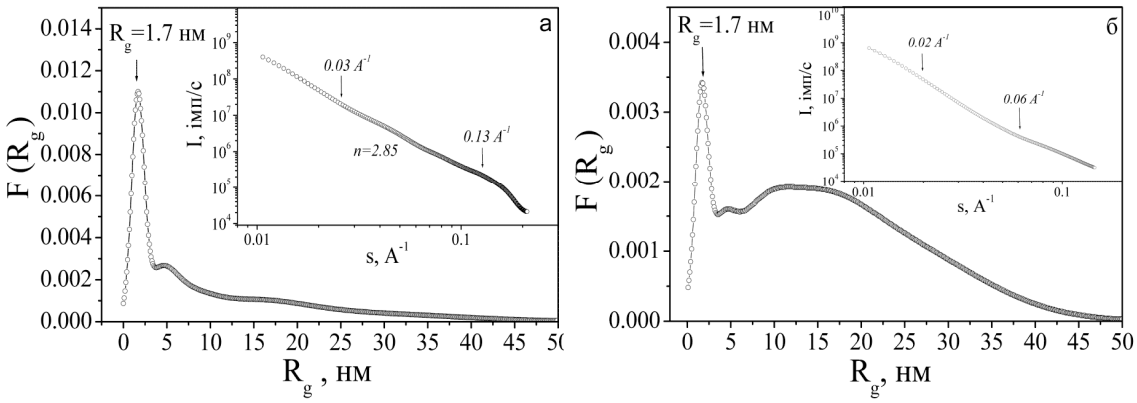


Рис. VII.5. Функції розподілу пор за їхнім радіусом інерції для активованого вугілля з β-циклодекстрину до (а) і після (б) КОН-модифіфкації. На вставці - крива інтенсивності малокутового розсіяння активованого вугілля з β–циклодекстрину до (а) і після (б) КОН-модифікації

об'єм, що підтверджується аналізом кривих інтенсивності розсіяння. Як показують проведені обчислення, частка мікропор при цьому зменшується

приблизно у три рази. Таким чином, процес *KOH* модифікації призводять до збільшення частки мезопор і збільшення за рахунок цього пористого об'єму матеріалу. Очевидно, що останнє приводитиме до розширення області просторового заряду у вуглеці при якому ріст радіуса екранування Томаса-Фермі робить необхідним контроль за блокуванням гельмгольцевої ємності. З метою запобігання цьому, власне і були проведені, як і для „лляного" вугілля дослідження впливу «pre»-допування вихідної сировини (β-циклодекстрину) d – вмісним компонентом задля підвищення концентрації делокалізованих електронів.

Допування β-циклодекстрину сульфатом заліза проводили у водному середовищі. Результатом його стало утворення кавітату *β-ЦД<$FeSO_4$>*. Рентгенодифрактограми (як приклад для двох кутових інтервалів) на рис. VII.6 засвідчують відмінність його будови (крива 2) від простої механічної суміші β-циклодекстрину і сульфату заліза (крива 1). Далі, проводили піроліз кавітату у вертикальному трубчастому реакторі з нержавіючої сталі в алундовому тиглі в середовищі аргону. Карбонізат порошкоподібного композиту мав вигляд застиглого розплаву. Вихід карбонізату склав 23 %.

За даними рентгенівського аналізу зразок містить включені в аморфний вуглець дві кристалічні фази – гексагональний піротин $Fe_{0,92}S$ і магнетит Fe_3O_4. Очевидно, саме за рахунок легкоплавкого піротину зразок після карбонізації мав вигляд застиглої маси.

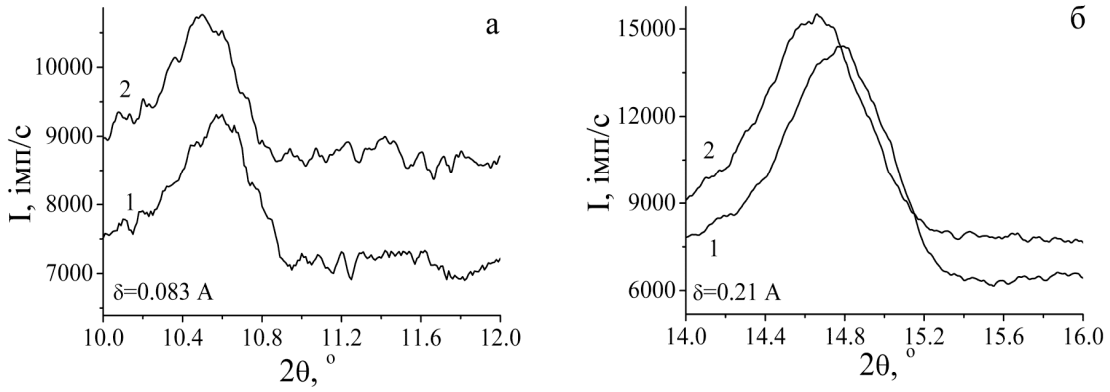


Рис.VII.6. Рентгенодифрактограми механічної суміші β-циклодекстрину і $FeSO_4$ (1) та кавітату β-циклодекстрин<$FeSO_4$> (2).

В магнітному фазовому аналізі досліджуваний матеріал розглядали як трифазну систему, що складається з немагнітної вуглецевої матриці, котра містить магнітні наночастинки піротину $Fe_{0,92}S$ та магнетиту Fe_3O_4. Температурні залежності питомої намагніченості насичення вимірювали в постійному магнітному полі напруженістю 800 кА/м під час нагрівання (крива 1) та охолодження (крива 2) зі швидкостями 20º/хв (рис. 7). При нагріванні намагніченість зразка монотонно знижується з підвищенням температури (рис. VII.7), що обумовлене зменшенням магнітного моменту за рахунок теплових флуктуацій. За температури 300 °С спостерігається перегин, наявність котрого свідчить про досягнення температури Кюрі одним з компонентів. Дана температура відповідає точці Кюрі піротину [406]. Вище 300 °С хід

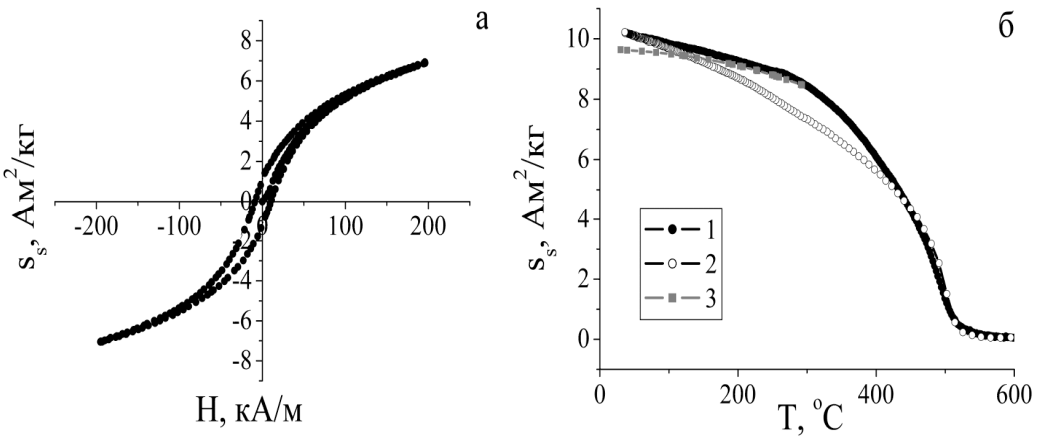


Рис VII.7. Початкова крива намагнічування і петля гістерезису магнітного моменту кавітатного карбонізату β-циклодекстрин<$FeSO_4$> (а) та температурні залежності його питомої намагніченості насичення (б).

намагніченості визначається температурною залежністю намагніченості другої магнітної фази композиту – магнетиту Fe_3O_4. Зменшення намагніченості практично до нульових значень відповідає температурі Кюрі магнетиту [407]. Шляхом екстраполяції (крива 3) температурної залежності композиту від температур, вищих за точку Кюрі піротину (300 °С) до кімнатної температури розділяли вклади намагніченостей піротину $\Delta\sigma_{SP}$ і магнетиту $\Delta\sigma_{SM}$ в загальну питому намагніченість композиту

$$\sigma_S = \Delta\sigma_{SP} + \Delta\sigma_{SM}$$

Прийнявши значення питомих намагніченостей масивних піротину σ_{SP} =13,3 А·m^2·kg^{-1} та магнетиту σ_{SM} =92 А·м^2·кг$^{-1}$ [406,407], обчислили їх масовий вміст в досліджуваному композиті, котрий склав 3,5 % мас. та 10,5 % мас., відповідно. Уточнений розрахунок слід провести з урахуванням залежності величин питомих намагніченостей піротину та магнетиту від розмірів частинок [408,409], провівши попередньо електронно – мікроскопічний аналіз.

Після допування залізом (без КОН-модифікації) питома ємність у від'ємній області потенціалів зростає на 60% (до 161 Ф/г), а після КОН-модифікації зростає до 312 Ф/г. Результати наведені в табл. VII.2.

Таблиця VII.2.

Значення питомої ємності та положення мінімумів на C-V характеристиках супрамолекулярного вугілля

	Кавітандне вугілля		$FeSO_4$ - кавітатне вугілля	
	до КОН-модифікації	після КОН-модифікації	до КОН-модифікації	після КОН-модифікації
Питома ємність, Ф/г	101	203	161	312
Рівноважний потенціал (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	-0,27	-0,41	-0,33	-0,52
Положення мінімумів на C-V залежностях (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	-0,45	-0,45	-0,50	-0,60

VII.2. Формування супрамолекулярних ієрархічних архітектур на основі мультиграфенових асоціатів, їхні властивості та структура подвійного електричного шару на межі їх з електролітами.

Сьогодні уже не викликає сумнівів, що інтеркаляційна кристалоінженерія може забезпечити можливість синтезу нових сполук, котрі володіють комплексом фізико-хімічних властивостей, які часто важко чи неможливо отримати за допомогою традиційних хімічних методів синтезу. З точки зору структур для накопичення заряду і енергії безсумнівну зацікавленість могли би

викликати карбонові супрамолекулярні ієрархічні архітектури. Вище уже був досліджений в означеному ракурсі вперше синтезований кавідандний нанопористий карбон. З другого боку, в недавніх роботах [410,411] було запропоновано дуже цікавий і перспективний підхід в матеріалознавстві пристроїв автономної енергетики, у відповідності до якого високоефективний матеріалом для ємнісного накопичення енергії у суперконденсаторах отримується шляхом мікрохвильового електромагнітного опромінення окисленого графіту з наступним наданням пористості шляхом КОН-модифікації. Запропонований нами концептуальний підхід, веде до поєднання двох методик, в результаті чого можна отримати нові карбонові архітектури. З цією метою ми проводили мікрохвильову обробку графіту інтеркальованого сірчаною кислотою. Був використаний графіт з розміром частинок 300 мкм.

За описаною в розділі II методикою було отримано за 60-секундним режимом мультиграфенову структуру і впроваджено в останню β-циклодекстрин, в результаті чого на аморфному крилі дифрактограми вихідного розширеного графіту появився дифракційний рефлекс при $2\Theta = 27,95^{\circ}$ та дифузний максимум в інтервалі кутів $2\Theta = 10 \div 15^{\circ}$. Водночас, головний максимум зсунувся у довгохвильову область на $2\Theta = 0,2^{\circ}$. Утворений клатрат піддавався активаційній карбонізації, як це було зроблено для гостьового кавітанду. В результаті цього синтезований графено-карбонний композит ієрархічної архітектури у водному розчині гідроксиду калію не виявив задовільної здатності до ефективного ємнісного накопичення енергії: його питома ємність не перевищувала 20 Ф/г. Натомість, дослідження його електрохімічної поведінки в органічному електроліті $LiPF_6$ в пропіленкарбонаті з літієвим протиелектродом дозволили виявити унікальний механізм його поляризації в діапазоні потенціалів 2,38÷3,32 В (відносно літієвого електроду), за яким в області потенціалів 2,38÷2,81 В переважає фарадеєвське Li^+-інтеркаляційне струмоутворення, а при 3,25÷3,32 В реалізується псевдоємнісне накопичення енергії за участі аніонів (рис. VII.8). Це відкриває шлях до

створення принципово нових функціонально гібридних пристроїв накопичення енергії, які поєднують в собі функціональні можливості акумулятора і псевдоконденсатора. Псевдоємність останнього становила ~ 1070 Ф/г.

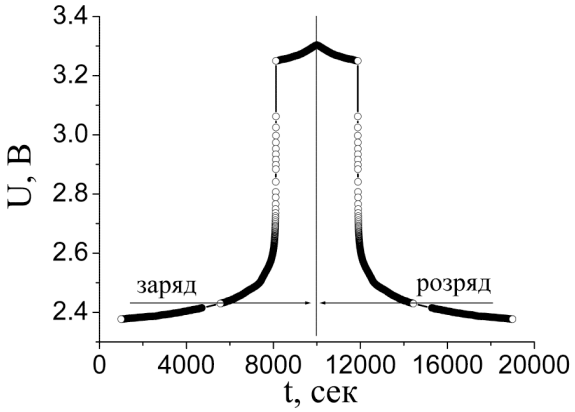


Рис. VII.8. Гальваностатичний заряд – розряд графено-карбонового композиту ієрархічної архітектури у $LiPF_6$ в пропіленкарбонаті з літієвим протиелектродом.

VII.3. Біо/неорганічні клатрати для інтеркаляційного струмоутворення.

Сьогодні переважна більшість відомих електрохімічних систем генерування і фарадеєвського накопичення енергії в якості як катодно-, так і анодно-активних матеріалів містять речовини, запаси яких на стадії виснаження. Враховуючи жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї ват-години та екологічної безпеки неодмінно постає задача пошуку нової ресурсної бази для пристроїв автономної енергетики з розряду дешевих, екологічно безпечних, широко розповсюджених в природі речовин. Очевидно, що найперспективнішим є формування її з природних мінералів, запаси яких є достатніми для використання в досяжному майбутньому. Однак на цьому шляху виникатимуть труднощі, пов’язані з тим, що багато природних мінералів в безпосередньому стані можуть виявитися не досить ефективними для генерування і накопичення енергії. Тому розвинення методів їх модифікації, спрямованої на подолання цієї проблеми, виходить сьогодні на чільне місце.

Одним з таких природних мінералів є графіт, який знаходить своє широке застосування для вирішення різноманітних практичних задач, зокрема і в галузі електрохімічної енергетики. Наприклад, добре відоме [412] його застосування в анодному процесі літій-іонних акумуляторів, що забезпечує питому ємність аноду ~ 339 мАгод/г. Проте, він безпосередньо не

використовується в катодному Li^+- інтеркаляційному процесі, оскільки потенціал цієї реакції є невисоким, що змушує до застосування в якості катодів зазначених акумуляторів дорогих речовин класу $LiCoO_2$, які, до речі, і лімітують питому ємність всього пристрою. Лише після фторування графіт є задовільним катодним матеріалом первинних літієвих джерел струму [413]. Однак технологія їх виготовлення є екологічно шкідливою.

Не використовується графіт безпосередньо і в якості активного матеріалу іншого виду пристроїв – електрохімічних конденгсаторів з ємнісним чи псевдоємнісним механізмом накопичення енергії [414], так як відстань між графеновими шарами недостатня для проникнення електроліту і залучення, відповідно, великої активної поверхні. Тому в цьому разі застосовується інша алотропна форму природнього вуглецю – вугілля, яке після активування [415] забезпечує високоефективне електростатичне накопичення заряду, хоч для практично прийнятного інтеркаляційного генерування енергії в катодному процесі воно як і графіт не придатне.

Таким чином, знаходження шляхів подолання вище висвітлених проблем мало б не тільки значений економічний ефект, але було б і цінним з наукової точки зору, як роширення відомих методів генерування і фарадеєвського акумулювання енергії.

Видається, що успіху в досягненні поставленої мети можна добитися шляхом формування ієрархічної архітектури частинок катодного матеріалу конфігурації <субгосподар<господар для літію>>, а також застосуванням в процесах електрогенерування третього основного виду організації речовин – клатратного (або супрамолекулярного), з огляду на його структурно – енергетичну особливість. Це може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного фарадеєвського накопичення енергії.

Термодинамічне обгрунтування запропонованого підходу засноване на ентропійній та ентальпійній стабілізації зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ реакції інтеркаляції як функції концентрації впровадженого гостьового

компоненту згідно до рівняння:

$$\Delta G(x) = \mu_i(x) - \mu_0 = kT\ln\left|\frac{x}{1-x}\right| + T\Delta\tilde{S} + N\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L\frac{\partial C}{\partial x} + E_0, \quad \text{(VII.1)}$$

де: x – кількість впроваджених атомів «гостьового» компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу - «господаря», $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого «гостьового» компонента в матриці - «господарі», μ_0 – його хімічний потенціал в металевому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених “гостьових” компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леонарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії «гість-господар». В цьому рівнянні, на відміну від відомого, введено доданок $T\Delta\tilde{S}$, що відображає ентропійний вклад, зумовлений як зміною ступеня коливного руху гостьового компонента, так і електронною підсистемою, і яким раніше необгрунтовано нехтували. Видно, що зменшення падіння $\Delta G(x)$ з ростом x можна добитися спрямованим керуванням впливом II і III членів рівняння (VII.1) за рахунок контрольованої зміни як власного, так і домішкового енергетичного спектру, а також величиною та знаком $\Delta\tilde{S}$, що дасть змогу «конструювати» потрібний вигляд розрядної кривої. Тому власне як один з можливих ефективних методів досягнення цієї мети є поміщення системи «господар-гість» у силове кристалічне поле «субгосподаря» і формування таким чином фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ієрархічною архітектурою субгосподар<господар<гість>>. Можливість видалення після синтезу з такої структури „проміжного” господаря забезпечить можливість порівняння його термодинамічної і кінетичної поведінки в процесах інтеркаляційного струмоутворення всередині сот молекулярно-граткової матриці та у вільному стані. Водночас застосування в якості проміжного господаря супрамолекулярного кавітанда дасть можливість залучати до інтеркаляційного струмоутворення величезну кількість супрамолекулярних структур з почасти парадоксальними властивостями. Більше того, специфіка слабкості зв’язків

рецептор – субстрат з їх пікоподібним характером розмірно-енергетичних залежностей для комплементарної відповідності «господар – гість» має важливе значення для формування високовольтових катодів, оскільки дає принципову можливість зв'язування сильних окислювачів з енергією в межах 25 – 50 меВ.

В наших експериментах в якості матриці – субгосподаря був використаний мультиграфеновий асоціат (отриманий за методикою, описаною вище). Після термовакуумної десорбції при температурі 120°С протягом 1 годин він був просочений під вакуумом насиченим розчином L – аспарагінової кислоти в ізопропиловому спирті.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,8 $см^2$ на нікелевій підкладці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал - струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) - зв'язуючий агент як 85% : 10% : 5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літієвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином $LiBF_4$ в γ-бутиролактоні і хлор-срібним електродом порівняння. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^{6}$ Гц.

На рис. VII.9 наведена зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції як функція тривалості гальваностатичного розряду для супрамолекулярного ансамблю ієрархічної архітектури C<*LAK*>. Як видно, на концентраційній осі гостьового навантаження наявний інтервал незалежності зміни вільної енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) реакції впровадження Li^+, для яких похідні $\partial x/\partial(\Delta G)$ прямують до безмежності, що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей. Поява двохфазної області зумовлена, як

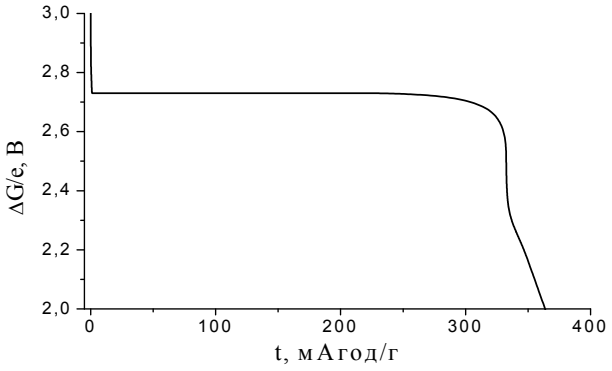


Рис.VII.9. Зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції C<LAK<Li_x>>

правило, сильною взаємодією «гостьових» катіонів з аніонами “господаря”, при якій може виникати певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою отримаємо гетерофазну систему з відповідним плато на розрядній кривій. При ступенях розряду, що перевищують 274 мАгод/г спостерігаємо утворення ряду нестехіометричних сполук інтеркалювання $C<LAK<Li_x>>$: відповідні хронопотенціограми для кожного виміряного значення питомої єності представляли собою паралельні прямі до часової осі зміщені по осі ординат пропорційно до кількості пропущеної електрики [416].

З метою з’ясування кінетичних параметрів струмоутворення в синтезованих дублетноматричних структурах були побудовані діаграми Найквіста – залежність уявної частини комплексного імпедансу від його дійсної складової. Їх вигляд при різних значеннях ступеня «гостьового» навантаження $C<LAK<Li_x>>$ показаний на рис. VII.10.

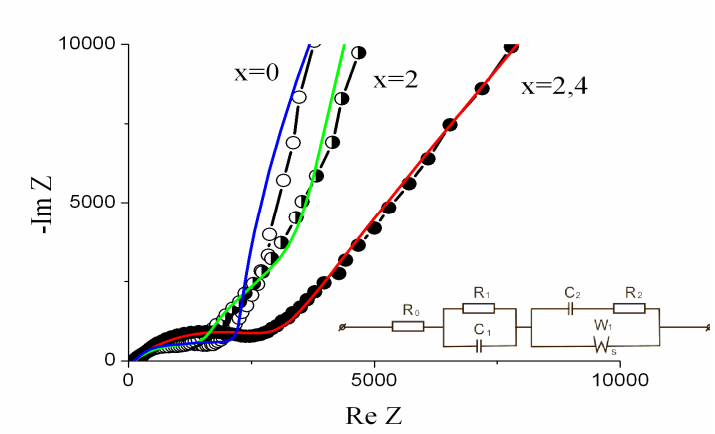


Рис. VII.10. Діаграми Найквіста для $C<LAK<Li_x>>$. На вставці еквівалентна електрична схема.

Бачимо, що при $0<x<2$ (концентраційний інтервал фазового переходу І роду) лімітуючими в основному є дифузійні процеси (нахил низькочастотних віток є більшим від 45°). В однофазних станах починає переважати кінетичний контроль (процеси перенесення заряду з електроліту в дублетноматричну структуру). В останньому разі діаграма Найквіста стає більш близькою до моделі Рендлса -Ершлера. Параметри ЕЕС зведені в табл. VII.3.

Як виявилося, для процесу Li^+-інтеркаляційного струмоутворення з успіхом може бути використанний і інший органічний контент між розширеними графеновими шарами, а саме – тіосечовина. На рис. VII.11 наведена зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції як функція

Таблиця VII.3

Параметри елементів електричної еквівалентної схеми.

елементи	x=2,4	x=2	x=0
R_0, Ом	128,2	118,8	112,4
R_1, Ом	721,2	1918	287,7
R_2, Ом	5319	1830	2397
C_1, Ф	$3{,}5007*10^{-6}$	$6{,}8483*10^{-4}$	$1{,}2408*10^{-5}$
C_2, Ф	$2{,}5685*10^{-4}$	$7{,}373*10^{-4}$	$7{,}019310^{-4}$
$W_{1\text{-}T}$, с	703,5	299,4	223,5

тривалості гальваностатичного розряду для супрамолекулярного ансамблю ієрархічної архітектури $G<CS(NH_2)_2<Li_x>>$. Як видно, на концентраційній осі гостьового навантаження наявні інтервал незалежності зміни вільної енергії Гіббса реакції впровадження Li^+ ($0{,}25<x<1$; $1{,}7<x<2{,}3$; $2{,}5<x<3$), для яких похідні $\partial x/\partial(\Delta G)$ прямують до безмежності, що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей, які чергуються з однофазними станами. Останні відповідають утворенню ряду нестехіометричних сполук інтеркалювання $G<CS(NH_2)_2<Li_x>>$: відповідні хронопотенціограми для кожного виміряного значення x представляли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені у від'ємну область відносно хлор-срібного електроду порівняння пропорційно до кількості пропущеної електрики [417]. Окіл точок мінімумів при $x \sim 1{,}35$ і $2{,}37$ найчастіше пов'язують з упорядкуванням гостьової підсистеми [418].

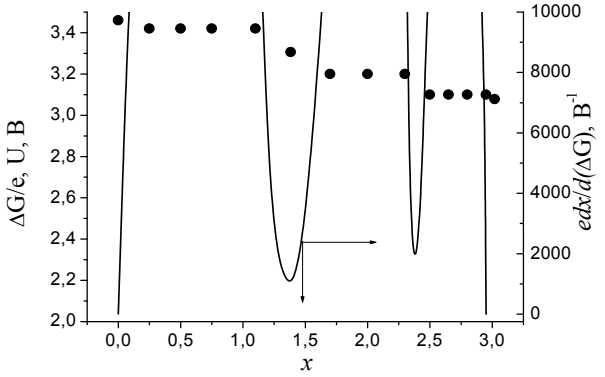


Рис VII.11. Зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції $G<CS(NH_2)_2<Li_x>>$–(кружечки) та диференціальної ємності–(суцільна лінія) як функцій ступеня гостьового навантаження.

Як видно з діаграм Найквіста (рис. VII.12) опір стадії перенесення заряду є немонотонною функцією

ступеня літієвого гостьового навантаження. Для початкової стадії впровадження, а також для значень *x* з інтервалів 1 і 2 фазових переходів I роду нахил низькочастотної твітки діаграм Найквіста до осі реальної складової імпедансу відрізняється від 45 °, що свідчить про те, що лімітуюча дифузія в структурі не підпорядковується закону Фіка. І тільки зі збільшенням концентрації впровадженого літія з переходом до області 3 фазового переходу, дифузія наближається до ідеальної, і може бути змодельованою еквівалентною схемою Рендлса-Ершлера [318].

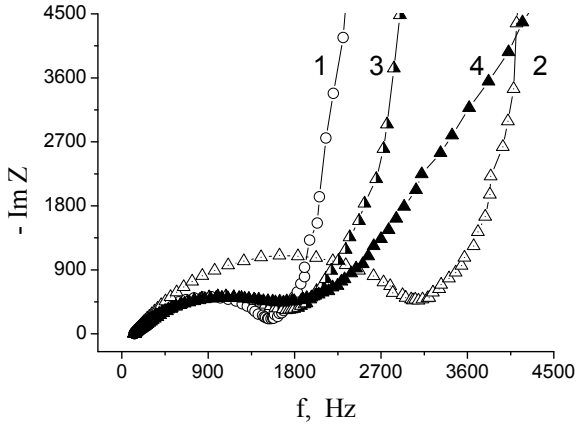


Рис. VII.12. Діаграми Найквіста для C<LAK<Li_x>>:1- для x=0, 2 – для x з1 фазового переходу I роду; 3-для для x з 2 фазового переходу I; 4-для x з3 фазового переходу I роду; На вставці еквівалентна електрична схема.

На рис. VII.13 наведені зміни енергії Гіббса процесу Li^+-інтеркаляційної струмоутворюючої реакції в клатраті ієрархічної архітектури *G<*CH_4N_2S*<*Li_x*>>* з різним вмістом тіосечовини. Видно, що ступінь заповненості міжграфенових проміжків (υ) супрамолекулярним кавітандом впливає на величину *ΔG(x)*, і, крім того, міняє її характер як функції *x*, тобто фазові характеристики літієвих сполук впровадження *G<*CH_4N_2S*<*Li_x*>>*. Як виявилося, υ помітним чином змінює і кінетичні параметри процесу. Так, з рис. VII.14 видно, що на початкових стадіях літієвої інтеркаляції збільшення ступеня заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом зменшує опір стадії перенесення заряду з електроліту в

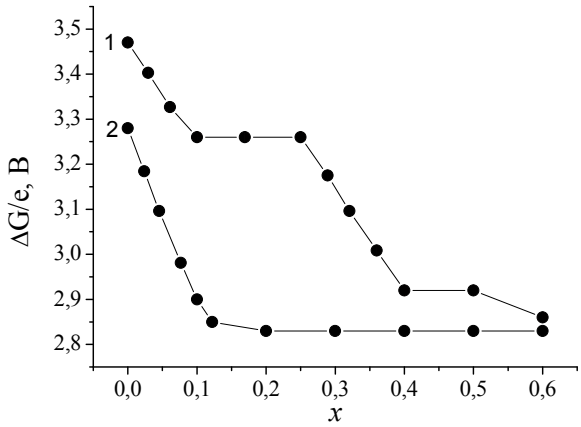


Рис.13. Зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції G<CH_4N_2S*<*Li_x*>> при 33% –(1) та 100% -(2) заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом*

супрамолекулярну структуру, що, в свою чергу, підвищує потужність струмоутворення.

В табл. VII.4 наведені порівняльні дані літієвих джерел струму з катодами, що є на ринку та синтезованими

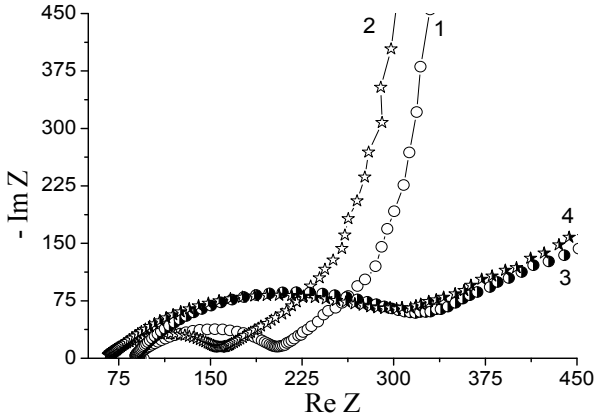


Рис.14. Діаграми Найквіста процесу літієвої інтеркаляції G<CH_4N_2S<Li_x>> при 33% та 100% заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом відповідно для x=0 (1) та (2) і x=0,5- (3) та (4)

Таблиця VII.4.

Порівняльні значення ємності літієвих джерел струму з катодами, що є на ринку та синтезованими

Матеріал	Питома ємність, мА*год/г
CF_x (ринковий)	150
MnO_2 (ринковий)	160
G<LAK>.	323
G<CH_4N_2S>	340

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ VII

1. Передкарбонізаційне допування лляної сировини сульфатом заліза призводить до зміщення рівня Фермі у синтезованому нанопористому вуглеці в енергетичну область з більшою густиною станів і суттєвому росту питомої ємності. Водночас, *KOH* –модифікація активаційного карбонізату значно слабше впливає на положення рівня Фермі і зводиться, головним чином до збільшення пористості.

2. Вперше синтезовано „кавітандне” вугілля з відмінними властивостями ємнісного накопичення заряду на межі його розділу з електролітом (30% водний розчин *KOH*). Оптимальні режими процесу активаційної карбонізації є 60-хвилинна тривалість за температури 840 ± 5^0C, після чого питома ємність недопованого вуглецю в області від’ємних потенціалів забезпечує ємність ~ 101 Ф/г, а після *KOH*-модифікації вона зростає

до 203 Ф/г.

3. *KOH*-модифікація „кавітандного” вугілля призводить до збільшення частки мезопор і збільшення за рахунок цього пористого об’єму матеріалу.

4. Попереднє допування *β*-циклодекстрину сульфатом заліза приводить до формування відповідного кавітату, після активаційної карбонізації якого утворюється кавітатне вугілля, яке представляєж собою трифазну систему, що складається з немагнітної нанопористої вуглецевої матриці, котра містить магнітні наночастинки піротину $Fe_{0.92}S$ та магнетиту Fe_3O_4. В результаті його питома ємність у від’ємній області потенціалів зростає на 60% (до 161 Ф/г). Після *KOH*- модифікації зростає до 312 Ф/г.

5. Вперше синтезовано і досліджено будову карбонових супрамолекулярних структур з ієрархічною архітектурою.

6. Показано, що процеси структурної перебудови, що спостерігаються під час мікрохвильової обробки окисленого графіту не є тотожними до послідовного нагрівання при сталих температурах.

7. В структурах 10-секундної тривалості опромінення найбільш ймовірний радіус пустот відповідає $R_{im.} \approx 16$ нм. Для 60-секундного режиму властивим є двохмодальний характер з двома найбільш ймовірними радіусами пустот $R^1_{im.} \approx 4,7$ нм та $R^1_{im.} \approx 17,2$ нм.

8. Графено-карбонний композит ієрархічної архітектури в одномолярному розчині $LiPF_6$ в пропіленкарбонаті з літієвим протиелектродом забезпечує функціональну гібридність акумулятора і псевдоконденсатора накопичення енергії. Псевдоємність останнього становила ~ 1070 Ф/г.

9. Зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції супрамолекулярного ансамблю ієрархічної архітектури *G<LAK>* вказує на фазові переходи першого роду.На початковій стадії впровадження, а також для значень *x* з інтервалів 1 і 2 лімітуюча дифузія не підпорядковується закону Фіка, а із збільшенням області 3 дифузія наближається до ідеальної.

10. Ступінь заповненості міжграфенових проміжків супрамолекулярним кавітандом впливає на величину $\Delta G(x)$ і змінює кінетичні параметри процесу інтеркаляції сполуки $G<CH_4N_2S<Li_x>>$, що підвищує потужність струмоутворення.

РОЗДІЛ VIII.
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ КЛАТРАТНИХ ПРИСТРОЇВ АВТОНОМНОЇ НАНОЕНЕРГЕТИКИ. НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ НА КВАНТОВОМУ РІВНІ

VIII.1. Електретні наногенератори.

Пошук новітніх технологічних підходів до створення наногенераторів електричної енергії за своєю суттю передбачає відмову від традиційної конфігурації – наявність двох електродів, розділених електролітом і поміщених в герметичний корпус. Потрібен новий – «однокристальний» підхід, який передбачає розділення зарядів на атомно-молекулярному рівні всередині певної структури, яка би мала здатність до безпосереднього неелектрохімічного генерування енергії. В цьому разі вони повинні би володіти властивостями перетворення нехімічної енергії (наприклад, теплової) в електричну у широких температурних (особливо від'ємних) інтервалах. В принципі такі матеріали є. Це електрети – діелектрики, які довгий час можуть зберігати поляризаційний стан після усунення зовнішньої дії, яка призвела до поляризації даного діелектрика. Вони створюють в оточуючому середовищі квазіпостійне електричне поле. Як слідує з електростатики, характерний час екранування внутрішнього електричного поля вільними носіями струму (максвелівська релаксація) визначається добутком діелектричної проникності на питому провідність середовища і складає, для деяких високоомних матеріалів, величину порядку декількох років.

Інтерес до електретів продиктований їхніми унікальними властивостями, оскільки електрети можуть створювати постійні, порівняно високі, електричні поля без додаткових джерел енергії і високовольтних перетворювачів, а їх мізерні розміри відкривають нові перспективи в техніці [330,419]. Основна проблема для ефективного їх використання в якості генераторів електричної енергії – їх дуже високий опір. Як видно з таблиці VIII. 1, величина струму термостимульваного розряду в практично цікавому інтервалі температур (-

200 °C ÷ +100 °C) не перевищує $1,8*10^{-10}$ А, а в околі кімнатних температур (-50 °C ÷ +20 °C) $1,2*10^{-10}$ А.

Таблиця VIII.1

Порівняльні дані для струму термодеполяризації відомих електретів

Електрет	Сила струму, 10^{-12}А	Температурний діапазон, ^{0}C
Карнаубський віск	40	60 – 75
полікарбонат	4	-180 – (-60)
PVC	10	20 – 100
Al_2Se_3	2	-30 - 10
CdTe	180	-170 – (-110)
желатин	4	0 – 115
α-хітин	120	-50 –(+ 20)
трипсип	10	20 – 80
уреза	6	0 – 80

Подолання означеної проблеми може бути досягнуте за рахунок синтезу напівпровідникових фаз з високою діелектричною провідністю придатних до електретної поляризації. Цю непросту задачу стало можливо вирішити при синтезі напівпровідникових клатратів. З цією метою був проведений синтез клатрату $InSe<CH_4N_2S>$ у полі світлової хвилі. Ідея накладання останнього полягала у забезпеченні «закидання» нерівноважних носіїв в смугу резонансних рівнів, що виникають впродовж впровадження гостьових молекул CH_4N_2S в полі світлової хвилі.

Як видно зі спектру струмів ТСР (рис. V.21), виміряного в режимі короткозамкнутих контактів, у разі синтезу наноструктури при освітленні спектр ТСР набуває знакозмінного характеру, зумовленого появою релаксації гетерозаряду, якраз відповідального за резонансні фотоіндуковані центри прилипання, «зафіксовані» гостьовим контентом. При цьому слід зазначити, що величина струму ТСР за кімнатних температур майже у 30 разів перевищує відомі електрети.

Фотоелектретування при синтезі клатрату з більш виокоомною напівпровідниковою матрицею *GaSe* забезпечує значення електретної різниці потенціалів за нормальних умов 0,24 В. А у постійному магнітному полі (напруженість 2,75 кОе), перпендимкулярному до шарів клатрату *GaSe<CH_4N_2S>*, синтезованого при освітленні, величина електрорушійної сили в цьому ж напрямку сягає, як видно з рис. VIII.1, більше 2 В. Природа виявленого ефекту поки що до кінця не з'ясована. Наразі можна допустити, підсилення магнітним полем релаксацію фотоелектретної поляризації за рахунок зеєманівського модифікування енергетичного спектру.

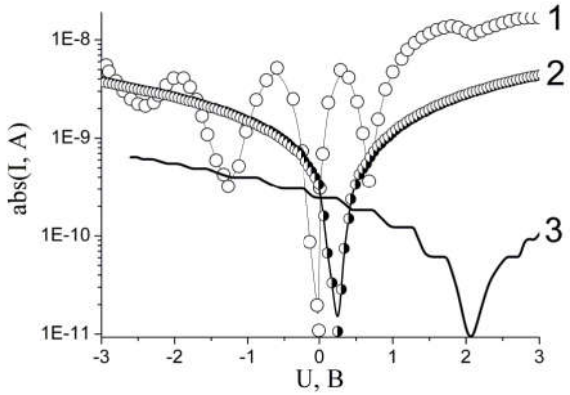


Рис. VIII.1. Вольтамперні характеристики виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe до (1) та після впровадження тіосечовини уСП (2,3) Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та МП (3).

Релаксацію гомо- і гетерозаряду демонструють спектри струмів термостимульваного розряду і для клатратів *GaSe<$NaNO_2$>*, причому найбільш виразливо для 4-х кратного розширення (рис. VIII.2). Вольтамперні характеристики для 2- і 4-х кратно розширених *GaSe<$NaNO_2$>* (рис. VIII.3) відрізняються від квазілінійної (властивої вихідному *GaSe*),

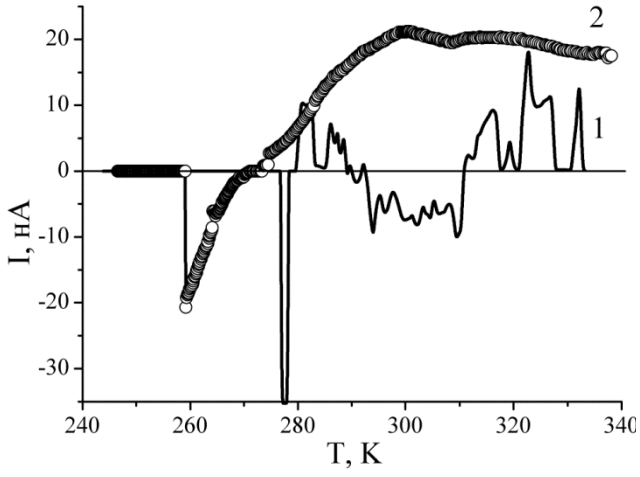


Рис. VIII.2. Спектри струмів термостимульованого розряду інтеркалату GaSe<$NaNO_2$> з 2-х (1) та 4-х (2) кратним розширенням вихідної матриці GaSe.

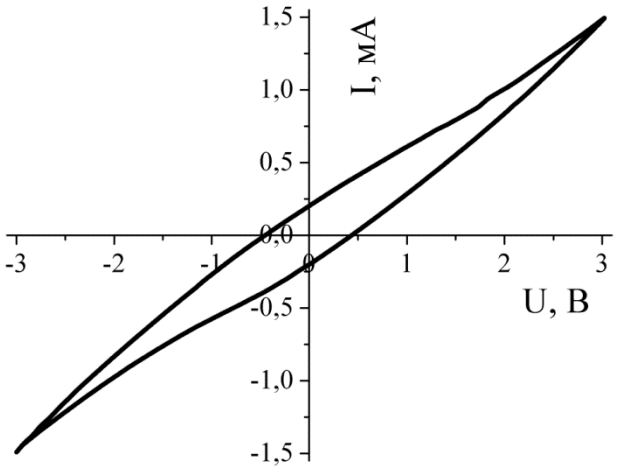


Рис. VIII.3. Вольт-амперна характеристика інтеркалату GaSe<$NaNO_2$> з 4-х кратним розширенням вихідної матриці GaSe.

набуваючи гістерезисного виду. При цьому, для 4-кратного розширення вона не тільки міняє форму, але і суттєво підвищує величину струму. Саме останній вигляд ВАХ вказує на процеси накопичення заряду на між фазних межах.

Бачимо, що в цьому разі величина струму ТСР за кімнатних температур уже майже у 100 разів перевищує відповідний параметр відомих електретів.

VIII.2. Ефект спонтанного генерування ЕРС у клатратах.

Цікавим підходом до технології неелектрохімічних генераторів енергії може бути заснований на ефекті, виявлений у [420,421]. Це ефект генерування електрорушійної сили у дефектному кристалі *SmS*.

При нагріванні зразків сульфіду самарію (*SmS*) в умовах відсутності зовнішніх градієнтів температури була виявлена генерація значної за величиною ЕРС: 2,5 В в імпульсі тривалістю 1,3 с [420] і 0,6 В в неперервному режимі [421]. Оцінена з експериментальних даних величина ККД такого перетворення склала 30-47%. Однак в цьому разі ефект реалізується при високих (відносно кімнатної) температурах. Пізніше було встановлено, що забезпечити спонтанне генерування електрорушійної сили за кімнатних температур можна у *ZnO* [422,423,424], легованому домішками змінної валентності. Проте її величина складає одиниці мілівольт.

Механізм виникнення ефекту генерації пов’язаний з наявністю в цьому напівпровідниковому матеріалі дефектних іонів самарію [420,425]. При нагріванні зразка до температури, при якій починається генерація, в зоні провідності досягається критична концентрація електронів, збуджених, головним чином, з домішкових рівнів $E_i \sim 0{,}045 \pm 0{,}015$ еВ. Ці рівні відповідають дефектним іонам Sm^{2+}. Величина критичної концентрації електронів виявляється достатньою для того, щоб заекранувати кулонівський потенціал дефектних іонів до ступеня, необхідного для повної делокалізації електронів з рівнів E_i, і переходу домішкових іонів самарію в тривалентний стан. Цей колективний процес має стрибкоподібний характер. Проте дефектні іони розподілені нерівномірно по об’єму зразка, і тому вказаний процес відбувається

не одночасно у всьому зразку. В результаті виникають великі градієнти концентрації електронів провідності, що і приводить до виникнення ЕРС. В [425] показано, що генерація ЕРС починається тоді, коли при підвищенні температури значення ефективного борівського радіусу домішки, і дебаївського радіусу екранування електричного потенціалу цієї домішки електронами провідності, стають рівними один одному.

Розгляд приведеної моделі ефекту генерації ЕРС в *SmS* дозволяє зробити припущення, що аналогічні ефекти можуть спостерігатися і в інших напівпровідникових сполуках. Необхідною умовою для цього є наявність нерівномірно розподіленої за об'ємом донорної домішки з досить високою концентрацією для того, щоб при зовнішній дії (температура, тиск і ін.) для неї могла реалізуватися рівність значень ефективного борівського радіусу домішки і дебаєвського радіусу екранування електричного потенціалу. Так, автори [426] спостерігали ефект генерації ЕРС при рівномірному нагріванні зразків $Sm_{0,99}Gd_{0,01}S$ і $SmTe_xS_{1-x}$, де $x = 0{,}02;\ 0{,}05$.

Для забезпечення максимальної за значеням ЕРС градієнт локальної концентрації надлишкових іонів Sm^{2+} має бути направлений вздовж осі розташування електродів, з яких знімається напруга. Напруженість електричного поля може бути визначена із співвідношення [421]:

$$E = K\, grad N_i$$

де N_i – концентрація надлишкових (дефектних) іонів самарію, K – коефіцієнт пропорційності, залежить від параметрів матеріалу і температури. Таким чином, для досягнення максимальних значень електричної напруги необхідно створити в зразку максимальне значення $grad\ N_i$. Авторами [421] це положення було реалізоване шляхом створення двошарової тонкоплівкової сендвіч-структури на основі *SmS* з різними значеннями x в шарах. Отриманий сигнал по температурному інтервалу наближено відповідає отриманому раніше для монокристалів, що підтверджує те, що в дослідній шаруватій структурі має місце термовольтаїчний ефект. Вище сказане недвозначно вказує на перспективність використання шаруватих структур для перетворення теплової

енергії в електричну.

З метою як підвищення величини спонтанно генерованої ЕРС, так і забезпечення її реалізації за кімнатних температур нами було синтезовано низку клатратів з наногібридизацією як неорганічної, так і органічної фази.

Насамперед, виходячи з вище викладеного, в якості гостьового контенту був використаний самарій. В результаті електрохімічного інтеркалювання за схемою, зображеною на рис. VIII.4 (яка забезпечувала градієнт концентрації інтеркаланту впоперек нанопрошарків), формується клатрат Sm_xGaSe, де x – кількість гостьового самарію, що припадає на одну формульну одиницю вихідної «матриці-господаря».

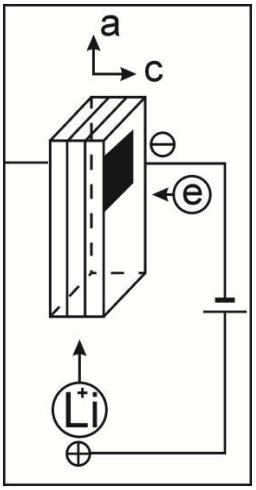


Рис. VIII.4. Схема електрохімічного інтеркалювання

Впровадження катіонів самарію ($x = 0{,}1$) спричиняє майже 2-кратне зменшення дійсної складової питомого комплексного імпедансу (ReZ) вихідної матриці в низькочастотній області, що відповідає вкладу в провідність від зонних носіїв. Водночас, зменшується і уявна складова. Наведені на рисунку рис.VIII.5 діаграми Найквіста відображають, зокрема, зміну частотного генезису у інфранизькочастотній області.

Виміряні спектри струмів термостимульованого розряду в режимі коротко замкнутих контактів наведені на рис.VIII.6. Вставка до цього рисунку показує добре співпадіння спонтанно генерованої ЕРС, виміряної в режимі розімкнутих контактів, з струмами ТСР, помноженими на значення опору синтезованого клатрату. Збільшення вмісту гостьового контенту до $x = 0{,}2$

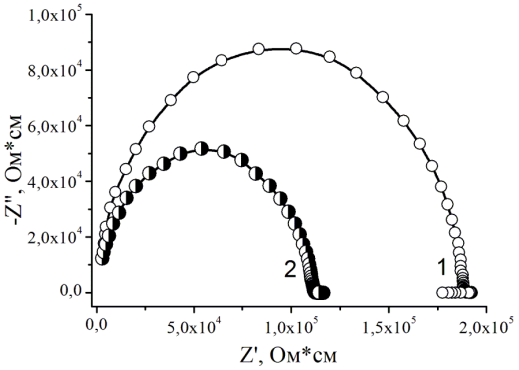


Рис. VIII.5. Діаграми Найквіста, побудовані в напрямку осі c монокристалу GaSe (1) та $Sm_{0,1}GaSe$ (2).

викликає подальше зменшення дійсної складової питомого комплексного імпедансу та росту спонтанно генерованої ЕРС більш як на 50 %. Слід зауважити, що спостережуване зменшення ЕРС при нагріванні до температури вищої від 300 К зумовлено інтенсивною генерацією носіїв по усьому зразку, в результаті чого термогальванічний ефект спадає.

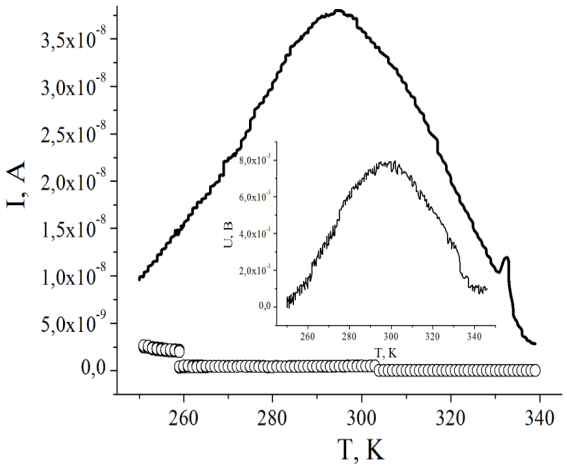


Рис.VIII.6. Спектр струмів термостимульованого розряду $Sm_{0,1}GaSe$. На вставці-відповідна спонтанно генерована ЕРС.

Удосконалення методів синтезу наноструктур термовольтаїчних ноногенераторів у конфігурації N-бар'єрних наногетерогібридів здійснено шляхом формуванням інкапсулатів трихлориду самарію у чотирикратну розширену матрицю *GaSe*. Попередні дослідження впливу ступеня гостьового навантаження на характеристики гостьової підсистеми (див. III.4) дозволили застосувати режими, що забезпечують градієнтний розподіл гостьового контенту.

Були проведений також рентгеноструктурний аналіз синтезованого наногібриду. Криву дифракційного відбивання (004) *GaSe* записували в режимі неперервного сканування детектора з швидкістю 1/2 град./хв. з автоматичною реєстрацією інтенсивності розсіяння. Використовували схему фокусування Брегга-Брентано $\vartheta \div 2\vartheta$. Профіль дифракційного максимуму (004) інтеркальваного зразка GaSe наведений на рис. VIII.7 у порівнянні з кривою дифракційного відбивання (004) неінтеркальованого зразка *GaSe* після 4-х кратного розщеплення. Обидві криві представлені в нормованому вигляді. Як видно, спостерігається зсув максимуму

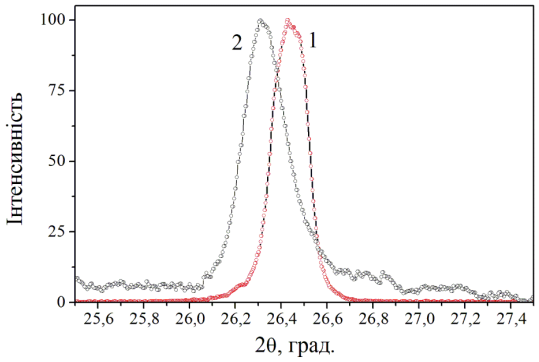


Рис. VIII.7. Крива дифракційного відбивання (004) чотирикратно розширеного GaSe до (1) та після інкапсуляції $SmCl_3$

в бік менших кутів розсіяння, що свідчить про збільшення міжшарової відстані в зразку, інтеркальованому $SmCl_3$. У порівнянні з неінтеркальованим зразком, крива (004) обробленого зразка характеризується більшим значенням півширини максимуму та слабо вираженою асиметрією зі сторони більших кутів розсіяння. Крім того, спостерігається збільшення інтенсивності фонового (дифузного) розсіяння. Можна припустити, що зразок GaSe, інтеркальований $SmCl_3$, характеризується більш дефектною структурою, що зокрема проявляється в деякому розкиді значень міжшарових відстані, наявності мікронапружень та структурних дефектів. З точки зору термогальванічного генерування електричної енергії, можна констатувати важливий результат: новий технологічний підхід забезпечує суттєве підвищення потужності генерованої енергії за кімнатних температур: майже на два порядки при значенні електрорушійної сили термовольтаїчного ефекту ~10 В.

З метою вивчення впливу виду наногостьової геометрії те електронної будови на характеристики термовольтаїчного ефекту в якості господаря була застосована SiO_2 молекулярно-граткова матриця з діаметром 1d- каналів ~37 Å. Результати малокутового рентгенівського розсіювання наведені на рис. VIII.8. Як видно, кутова залежність інтенсивності розсіяння вихідного зразка виявляє немонотонний характер. Початковий спад інтенсивності в інтервалі значень хвильового вектора $s < 0,5\, nm^{-1}$ змінюється її збільшенням в інтервалі $0,5 < s < 1,6\, nm^{-1}$, після чого спостерігається різкий спад інтенсивності. Така поведінка кривої $J(s)$ вказує на існування ближнього порядку в розподілі пор, що є характерним для мезопористих матеріалів на основі кремнезему. Положення максимуму кривої ($s_m = 1,6\, nm^{-1}$) відповідає значенню найбільш ймовірної відстані між центрами пор:

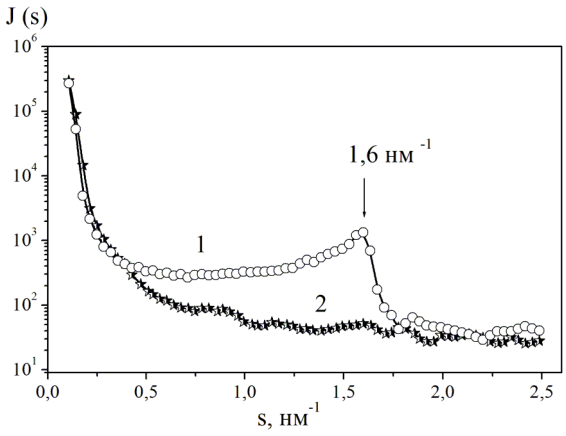


Рис. VIII.8. Кутова залежність інтенсивності розсіювання вихідної матриці MCM-41 (1) та інкапсулату MCM-41<$SmCl_3$> (2).

$$d = \frac{2\pi}{s_m},$$

в даному випадку $d \approx 4,0\ nm$.

Таким чином, дійсно (як паспортизувалося), діаметр основної частки пор становить приблизно 4,0 *nm*.

Водночас, в дійсності асиметрична форма максимуму зі сторони менших значень s ймовірно зумовлена наявністю пор дещо більшого розміру ($d < 10\ nm$). Крім цього, аналіз початкової ділянки кривої $J(s)$ в наближенні Гіньє дає значення радіусу інерції $Rg \approx 23,5\ nm$, що свідчить про існування макропор (або агрегатів, сформованих з мезопор радіусом $r \approx 2,0\ nm$).

На відміну від вихідного, крива інтенсивності зразка після введення $SmCl_3$ характеризується монотонним спадом інтенсивності у всьому діапазоні кутів розсіяння. Отримані дані свідчать про відсутність кореляції в розташуванні центрів пор.

Відомо, що інтенсивність малокутового розсіяння визначається величиною так званого контрасту, тобто квадратом різниці електронних густин неоднорідностей та матриці матеріалу $(\Delta\rho_{ел.})^2$. Для таких матеріалів, як мезопористий SiO_2 значення $(\Delta\rho_{ел.})^2$ можна обчислити за формулою:

$$\rho(SiO_2) = \frac{\rho}{\mu} N_a \bar{Z},\ \rho = 2,848\ g/sm^3,\ \mu = 60.0843\ g/mol,\ N_a = 6 \cdot 10^{23}\ mol^{-1},$$

$\bar{Z}$-ефективне число електронів, для сполуки SiO_2

$$\bar{Z} = 0,33 \cdot Z(Si) + 0,67 \cdot Z(O) = 0,33 \cdot 14 + 0,67 \cdot 8 = 10\ ел./am.$$

Таким чином отримаємо $\rho(SiO_2) = 0,284\ ел./A^3$.

Аналогічні розрахунки можна провести і для сполуки $SmCl_3$:

$$\rho(SmCl_3) = \frac{\rho}{\mu} N_a \bar{Z},\ \rho = 4,46\ g/sm^3,\ \mu = 256,72\ g/mol,\ N_a = 6 \cdot 10^{23}\ mol^{-1},$$

$\bar{Z}$- ефективне число електронів, для сполуки $SmCl_3$

$$\bar{Z} = 0,25 \cdot Z(Sm) + 0,75 \cdot Z(Cl) = 0,25 \cdot 62 + 0,75 \cdot 17 = 28,25\ ел./am.$$

$$\rho(SmCl_3) = 0,294\ ел./\ A^3.$$

Як видно, обидві сполуки характеризуються дуже близькими значеннями електронних густин, відповідно величина контрасту $(\Delta\rho_{ел.})^2 = \left[\rho(SiO_2) - \rho(SmCl_3)\right]^2 \approx 0,0001\ (ел./\ A^3)^2$ практично рівна нулю. Отриманий результат означає, що у випадку заповнення *SmCl₃* усіх без винятку пор, інтенсивність розсіяння $J(s) \sim (\Delta\rho_{ел})^2 \approx 0$. Однак, в даному випадку спостерігається лише зменшення інтенсивності розсіяння, особливо виражене в діапазоні $0,4 < s < 1,8\ nm^{-1}$. В ділянці малих кутів розсіяння ($s < 0,5\ nm^{-1}$) криві інтенсивності обох зразків практично співпадають. Таким чином, можна прийти до висновку про заповнення $SmCl_3$ певної частки мезопор вихідного матеріалу. Як показали розрахунки інтегрального інваріанта Порода $Q = \int_{s_o}^{\infty} sJ(s)\,ds$, в результаті обробки спостерігається його зменшення приблизно у 1,2 рази. Для вихідного матеріалу *MCM-41* питомий об'єм пор рівний 1,2 см^3/г, що відповідає густині 0,83 г/см^3 та пористості $w \sim 0,70$. Враховуючи, що інваріант Порода $Q \sim (\Delta\rho_{ел})^2 \cdot w$, його зменшення можна пояснити зменшенням об'ємної частки пор також приблизно у 1,2 рази, тобто пористість обробленого матеріалу становить $w \sim 0,58$. Отже, в результаті обробки спостерігається заповнення приблизно 10-15% мезопор. Такий процес часткового заповнення може призводити до порушення упорядкованого розміщення решти незаповнених пор (а, отже, і до градієнтного розподілу іонів самарію), що й призводить до монотонного спаду інтенсивності в залежності від кута розсіяння.

Вимірювання спектру струму термостимульованого розряду при постійній швидкості розгортки температури зафіксували рекордне значення спонтанно генерованої електрорушійної сили (рис. VIII.9). Спостережувана зміна її знаку може свідчити про вклад у ЕРС і релаксації електретної поляризації.

У синтезованому наногібриді *GaSe<SmCl₃>* неординарним чином веде себе вольтамперна характеристика (рис. VIII.10), яка відображає:

- накопичення заряду від зовнішнього джерела і формування ЕРС, величина якого може сягати 1,5 В;

- несиметричність по відношенню до полярності прикладеної напруги, що може бути зумовлена, власне термогальванічним ефектом;

- неординарним є і інший факт – зміна ВАХ у магнітному полі, а саме магнітне квантове підсилення термогальванічного ефекту. Ця гіпотеза може ґрунтуватися на значеннях точок a, b, c, d її перетину з віссю напруг, а саме при прямому (a, b) і зворотньому ходах циклічної вольтамперограми. Величина ЕРС від накопичення інжектованих носіїв у сумі з ЕРС термогальванічного ефекту при наявності магнітного поля змінюється на 0,75 В. Саме це значення можна віднести до спінової ініціалізації росту ТВЕ. В частотному інтервалі, де тангенс кута електричних втрат є меншим від 1 ($10^3 \div 10^6$ Гц) діелектрична проникнічть *GaSe<NaNO₂+FeCl₃>*, перпендикулярна до нанопрошарків зростає від 10^3 до 10^5. І в цьому разі відсутність супрамолекулярного зв'язку блокує магнітоємнісну чутливість.

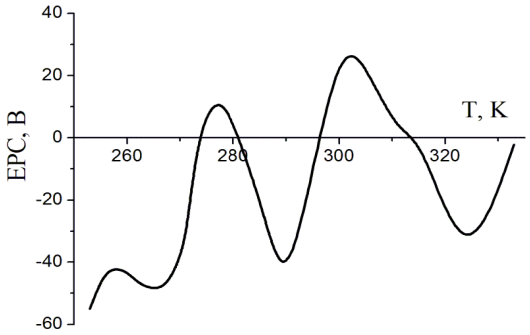


Рис. VIII.9. Температурна залежність спонтанно генерованої електрорушійної сили в МСМ-41<SmCl₃>₀,₁₅.

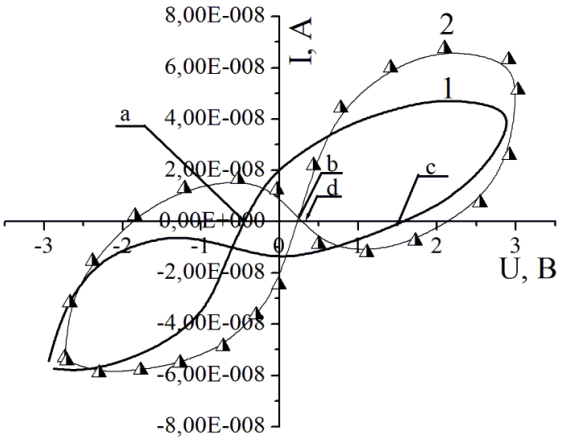


Рис. VIII.10. Вольт-амперна характеристика GaSe<SmCl₃> за НУ (1) та в МП (2).

VIII.3. Біо/неорганічні клатрати в імпульсних наногенераторах і наноакумуляторах.

Як слідує з попередніх розділів, у багатьох синтезованих клатратах, що

характеризуються координаційними гостьовими компонентами з від'ємною кореляційною енергією спостерігається сильний індуктивний відгук. Добре він візуалізується і в біонеорганічному наногібриді *GaSe<ГТД>*. Завдяки наявній внутрішній індуктивності вони здатні генерувати низькочастотні імпульси при накладанні постійного електричного поля, як це показано на рис. VIII.11.

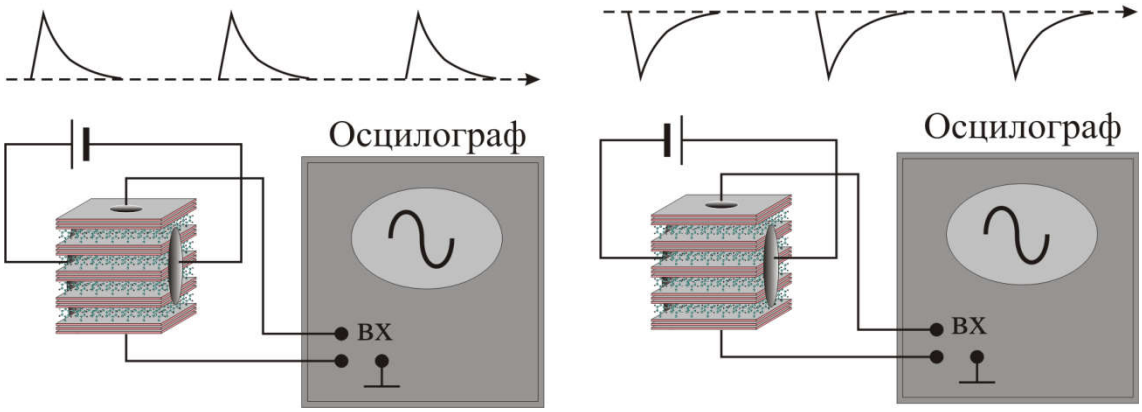


Рис. VIII.11. Генерація імпульсів біо/неорганічною N-бар'єрною наноструктурою GaSe<ГТД>

Розгортання подальших досліджень дозволив нам синтезувати неорганічно/органічні наногібридизовані структури, в яких акумулюється електрична енергія від зовнішнього джерела у однокристальній наногібридизованій структурі. Така ситуація має місце у біо/неорганічному полікомпонентному наногібриді *GaSe<ГТД+H_2O+КОН>*. В цьому разі спостережуваний (рис. VIII.12) середньочастотний індуктивний відгук має, очевидно, іншу природу, ніж для твердофазного гостьового контенту, і може бути зумовлена поєднанням релаксацій при перенесенні і накопиченні заряду [5]. Останнє в свою чергу може демонструвати акумуляцію заряду на молекулярному рівні на міжфазних межах розділу, тобто забезпечувати функціонування однокристального нанокристального акумулятора електричної енергії. Підтвердженням цьому можуть служити дані циклічної вольтамперометрії та

гальваностатичних циклів «заряд-розряд», наведені на рис. VIII.12б. Добре видно псевдоємнісну природу накопичення заряду в структурі

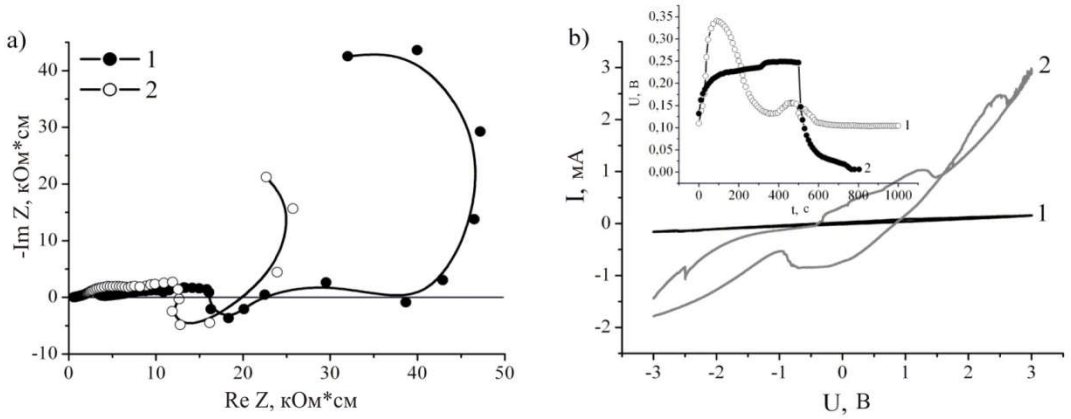


Рис. VIII.12. а).Діаграми Найквіста виміряні в напряку осі С наногібридів GaSe<ГТД+H_2O> (1) і GaSe<ГТД+H_2O+КОН>(2). б). ЦВА GaSe<ГТД+H_2O>(1) і GaSe<ГТД+H_2O+КОН>(2). На вставці: гальваностатичний цикл «заряд-розряд» для GaSe<ГТД+H_2O+КОН>струмом 1 (1) та 10 (2) мкА.

GaSe<ГТД+H_2O+КОН> та відповідну їй криву заряджання і розряджання постійним струмом. Із асиметрії зарядно-розрядних кривих можна зробити висновок про спонтанне генерування ЕРС, механізм якого ще достеменно не встановлений.

Аналогічні явища виявленні і у наногібриді на основі *InSe* – *IaSe<ГТД+H_2O+КОН>* (рис. VIII.13).

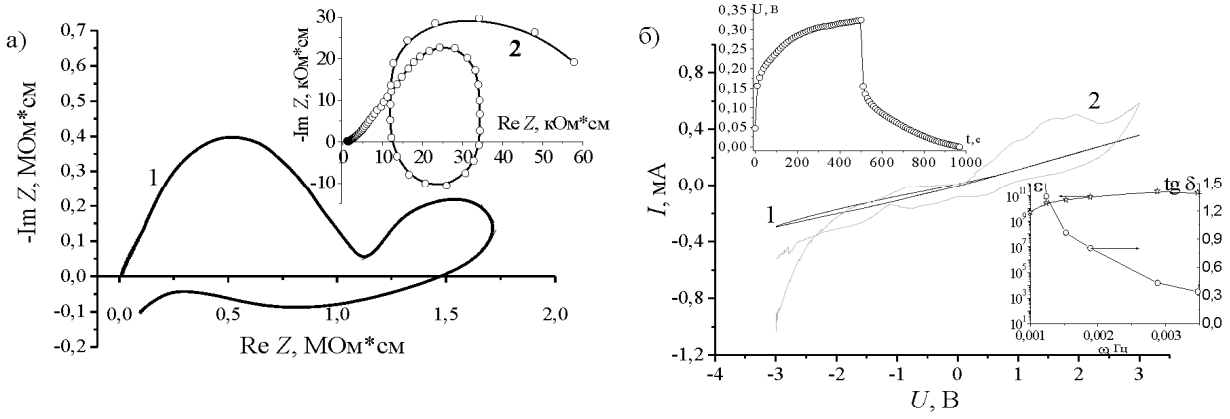


Рис.VIII.13. Диаграмми Найквіста (а) и ЦВА (б), виміряні в напрямку осі С наногібридів InSe<ГТД+H_2O>(1) і InSe<ГТД+H_2O+КОН>(2). На вставках до б: гальваностатичний «заряд-разряд» струмом 1 мкА (зліва вверху), тангенс кута втрат і диелектрична проникність (паворуч внизу) InSe<ГТД+H_2O+КОН>.

VIII.4. Квантові акумулятори.

Існуючі сьогодні основні електрохімічні системи були розроблені більш як століття тому, а досягнутий прогрес з тих пір може бути віднесений, хіба що,

до суперконденсаторів та літій-іонних акумуляторів. Однак отримані значення питомої ємності для останніх не перевищують 200 мАгод/г, що є недостатнім для всезростаючих вимог сучасних схемотехнічних рішень, альтернативної енергетики і електромобілебудування. Водночас, розвиток нанотехнологій вимагає інтегрування нановимірних енергетичних блоків у архітектуру наночипів, нанороботів тощо. Проте таку задачу тільки недавно лише почали формулювати. Для подолання цих проблем, які віднесені до одних з десяти найважливіших задач, що стоять перед людством, практично немає альтернативи, крім як переходу на новий – квантовий рівень накопичення і зберігання енергії. Це дозволить створити квантові акумулятори і спінові конденсатори, механізми роботи яких забезпечать принципову можливість досягнення таких питомих значень енергії і потужності, які не досягаються електрохімічними процесами.

Невід'ємною складовою довільної системи, що забезпечує енергонезалежність пристроїв є електричний акумулятор. В даний час звичайні свинцеві акумулятори мають питому енергію 0,08 МДж/кг, нікель-кадмієві – 0,2 МДж/кг, натрій-сірчані – 0,4-0,6 МДж/кг при робочих температурах більших від 500 К і літій-полімерні – 0,6-0,7 МДж/кг при кімнатній температурі. Ця характеристика значно поступається питомій енергії бензину – 44 МДж/кг, що, зокрема, робить створення масового економічного электромобіля проблематичним. Крім того, обмежене число циклів зарядки (200-1000) обмежує термін эксплуатації аккумуляторів 1,5-2 роками. На сьогодні велика надія покладається на електрохімічні суперконденсатори. Вони володіють добрими динамічними характеристиками, великою кількістю циклів заряд/розряд, але їх питома ємність в декілька разів менша, ніж у свинцевих аккумуляторів. І поки що не видно шляхів значно її збільшити. Зрозуміло, що без комплексного вирішення проблеми акумуляторів сформувати ринки нової енергетики не буде змоги.

Розвиток нанонауки дозволив на означені проблеми подивитися в іншому ракурсі, повернувшись, як не парадоксально, до найстарішої ідеї

зберігання електричної енергії у діелектричних матеріалах. До ери нанотехнологій вона не розвивалася через відсутність відповідних ефективних структур. Адже для цього теоретично передбачалася необхідність синтезу матеріалів з діелектричною проникністю не меншою від 10^5 з розвиненою межею розділу наногетерофаз. Однак, необхідно відзначити (на що не часто звертається увага) необхідність спряження її з меншим від 1 значенням тангенса кута електричних втрат, особливо для частот менших від 10^{-2} Гц.

Нами показано, що суттєвого поступу на цьому шляху можна досягнути шляхом дизайну клатратів, у яких супрамолекулярна природа зв'язку «господар-гість», формує таку енергетичну структуру, при якій стає можливим злиття невзаємодіючих квантових ям шляхом тунелювання. Цій умові, наприклад, відповідає клатрат конфігурації *GaSe<$C_{14}H_{10}$>* трикратного розширення. Його схематичне зображення і інфранизькочастотні залежності ε(ω) і tgδ(ω) перпендикулярно до нанопрошарків наведені на рис.VIII.14 і VIII.15 відповідно.

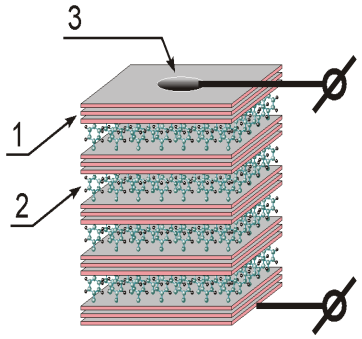


Рис. VIII.14. Зображення структури квантового акумуляторпа.

Аналогічна ситуація має місце і у клатраті *MCM-41<$FeSO_4$>* (рис. VIII.16). Порівняно з попередньою надструктурою тут дещо вищим є

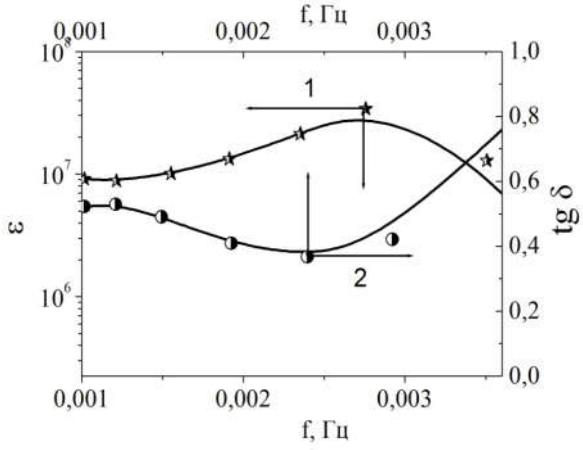


Рис. VIII.15. Частотні залежності діелектричної проникності 1 та тангенса кута електричних втрат 2 вздовж кристалографічної осі C виміряні для наноструктури GaSe<$C_{14}H_{10}$>.

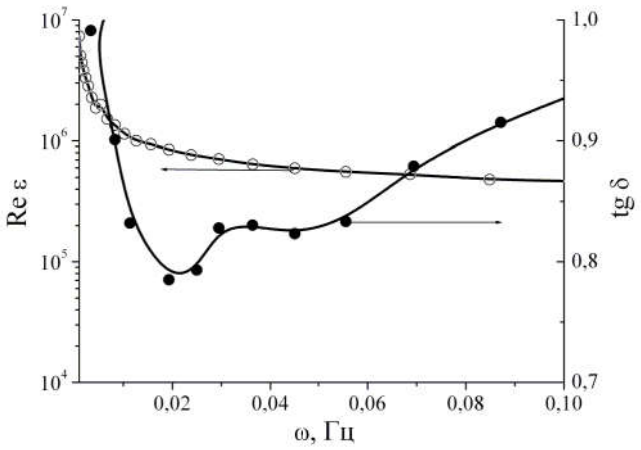


Рис. VIII.16. Низькочастотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута втрат MCM-41<$FeSO_4$>.

тангенс кута електричних втрат.

Розвинення досліджень в цій галузі призвело до виявлення неординарних ефектів. Вони полягають в тому, що відсутнє за нормальних умов вимірювання вищезазначене поєднання колосального значення діелектричної проникності з меншим від одиниці тангенсом кута електричних втрат реалізується у зовнішніх фізичних полях. Так, низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат у найнизькочастотнішій області (0,001÷0,004 Гц) при колосальних значенях діелектричної проникності ($1{,}1*10^9 \div 5{,}5*10^8$) реалізується у наногібридах *МСМ-41<Р6Ж>* при освітленні (рис. VIII.17).

Магнітна ініціалізація накопичення енергії на квантову рівні реалізується у клатраті ієрархічної архітектури *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, синтезованому в електричному полі з одночасним освітленням (рис. VIII.18). В цьому разі тільки накладання постійного магнітного поля, перпендикулярно до нанопрошарків, забезпечує поєднання низького значення тангенса кута електричних втрат з високим значенням діелектричної проникності.

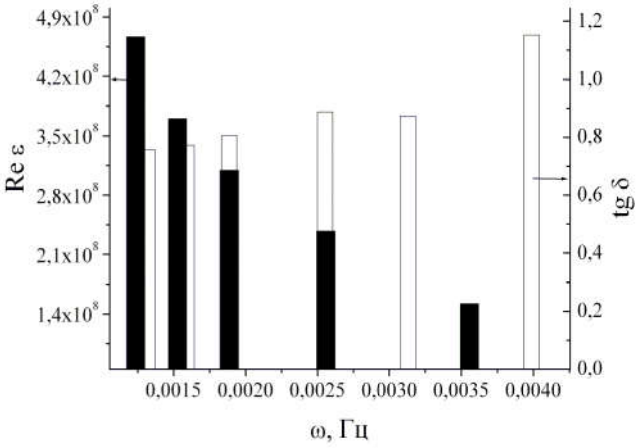


Рис. VIII.17. Інфранизькочастотна повідінка ε(ω) – 1 і tg δ(ω)-2 для МСМ-41<Р6Ж> при освітленні.

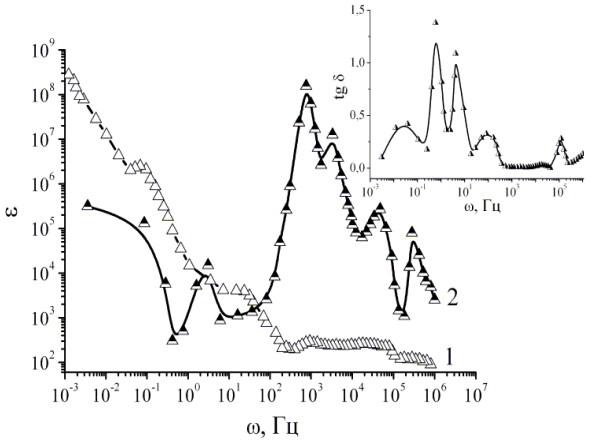


Рис. VIII.18. Частотні залежності діелектричної проникності, виміряні перпендикулярно до шарів наноструктури InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>, синтезованої в електричному полі з одночасним освітленням, виміряні без магнітного поля (1) та при його накладанні (2). На вставці-частотна залежність тангенса кута електричних втрат, що відповідає кривій (2)

Порівняння параметрів відомих і синтезованих структур для квантових акумуляторів представлено у таблиц VIII.2.

Таблиця VIII.2.

Структури для квантових акумуляторів

Структура	Значення ε	Значення tgδ	Частотний діапазон, Гц	Температурний діапазон, К
$La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ [427]	$300 \div 10^6$	0,05 ÷ 1	$1 \div 10^6$	45 ÷ 300
$CaCu_3Ti_4O_{12}$ [428]	10^5	–	$1 \div 10^6$	100 ÷ 600
MCM-41<$FeSO_4$>	$10^6 \div 2*10^6$	0,7 ÷ 0,95	0,001÷0,1	230 ÷ 330
MCM-41<Р6Ж>	$1,1*10^9 \div 5,5*10^8$	0,7 ÷0,9	0,001÷0,004	230 ÷ 330
GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>	$7*10^9 \div 1,3*10^9$	0,6÷0,96	0,001÷0,070	230 ÷ 330

В таблиці VIII.3 відображено місце параметрів виготовленого лабораторного взірця серед найновіших систем електрохімічного акумулювання електричної енергії у порівнянні з питомою енергією спалювання бензину.

Таблиця VIII.3.

Параметри квантового акумулятора у порівнянні з альтернативними системами.

Енергонакопичувальна система	Питома енергія, МДж/кг
Свинцевих акумуляторів	0,08 (2,0 В)
Натрій-сірчаних акумуляторів	0,4-0,6 (2,8 В)
Літій-полімерних акумуляторів	0,6-0,7 (3,7 В)
БЕНЗИН	44
КВАК	14 (10 В)

VIII.5. «Spin battery»- ефект у клатратах. Спінові конденсатори.

Добре відомо, що за законом Фарадея ЕРС пропорційна швидкості зміни магнітного потоку і у статичній системі її не повинно би бути. Однак у роботі [376] виявлено ефект генерації ЕРС (~21 мВ) спінового походження в наноструктурі з почерговими магнітними і немагнітними нанопрошарками, всередині якої був сформований тунельний перехід, що містив величезну кількість квантових наномагнітів, у постійному магнітному полі з індукцією 1 Тл при температурі 3 К, який дає підстави для розширення закону індукції на випадок сил спінового походження. В цьому разі ЕРС фіксувалася впродовж 100÷1000 секунд. Її природа полягає в тому, що магнітна енергія перетворювалася в електричну в процесі магнітного квантового тунелювання.

Очевидно, що і величина спінової ЕРС і умови її появи не зовсім ефективні для широкого практичного застосування у пристроях автономної енергетики. Ця проблема подолана нами шляхом формування клатрато/кавітатних ієрархічних мультипошарових наноструктур з архітектурою субгосподар<господар<магнітний гість>>. Власне у такій архітектурі ефективно можна забезпечити використання рівноважності спіна, реалізацію суперпарамагнітного стану та спін-поляризованого транспорту через магнітні тунельні переходи за кімнатних температур. І дійсно, при накладанні постійного магнітного поля напруженості 2,75 кОе перпендикулярно до нанопрошарків структури $InSe<\beta\text{-}ЦД<FeSO_4>>_Q$ з 5,4 % масовим вмістом кавітату $\beta\text{-}ЦД<FeSO_4>$ було зафіксовано при кімнатній температурі виникнення *ЕРС* величиною 18 мВ. Для наноструктури з вищим вмістом гостьового контенту (Q=11,7 %) за аналогічних умов вона складала 12 мВ, причому, протилежного знаку. Слід зазначити, що виявлена відмінність у прояві ефекту «spin battery» в цьому разі спряжена з різною енергетичною топологією станів дефектів. Як видно з рис. VIII.19, при зростанні його вмісту вдвічі спектр *ТСР* трансформується у вузьку смугу з суттєво вищою густиною станів і добре вираженим мінізонним характером.

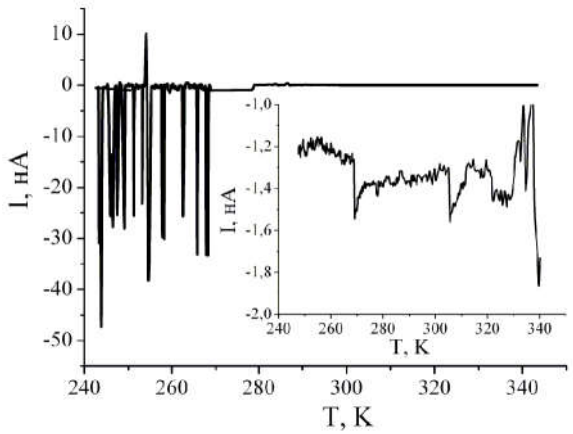


Рис. VIII.19. Спектри струмів термостимульованого розряду $InSe<\beta\text{-}ЦД<FeSO_4>>$ при 5,4 %(вставка) та 11,7 % масовому вмісті $\beta\text{-}ЦД<FeSO_4>$.

Спроба електретизувати досліджуваний наногібрид шляхом синтезу його в електричному полі напруженістю 15,4 В/мм, перпендикулярному до нанопрошарків, з одночасним освітленням призвела до того, що ефект «spin battery» значно втратив свою величину (<1 мВ). Однак в цьому разі виявлено частото залежні колосальні магніторезистивний та магнітоємнісний ефекти. Очевидно, що останнє стимулює розгортання комплексних досліджень в цьому напрямку, які можуть призвести до створення засад формування наноструктур з

функціональною гібридністю.

Підвищення величини спінової ЕРС вдалося досягнути у супрамолекулярному ансамблі ієрархічної архітектури *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$* в якій субгосподар – чотирикратно розширена матриця GaSe, господар – кавітанд β-циклодекстрин, суперпарамагнітний гість – *$FeSO_4$*. Встановлено, що при кімнатній температурі в магнітному полі напруженості 2,75 кОе спінова напруга залежить від ступеня кавітатного навантаження і при рості останнього від Q = 3 до 7 та 10 мас.% збільшується відповідно від ~0, 12 до 0, 51 та 2, 3 В (рис. VIII.20). Що ж стосується масового вмісту кавітату для *Q* = 10%, то неординарний вигляд вольтамперної характеристики гіпотетично може свідчити про формування декількох областей з різними параметрами ефекту «spin battery».

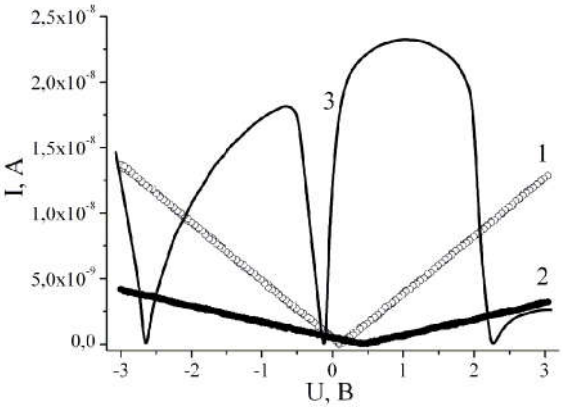
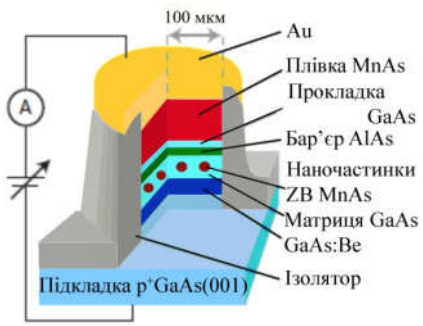
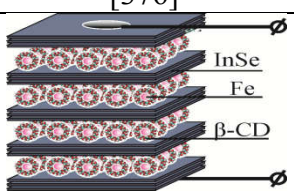


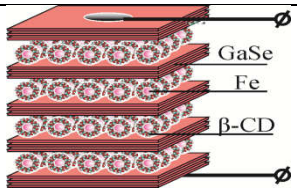
Рис. VIII.20. ВАХ втміряні в напрямку осі С кластрату GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_Q$ в магнітному полі для Q =3 (1), Q =7 (2) та Q =10 (3) масових %.

Архітектури і реалізовані в них параметри ефекту «spin battery» для синтезованої і відомої структур наведені в таблиці VIII.4.

Таблиця VIII.4.

Структури для спінових конденсаторів

	ЕРС, мВ	Температура, К
 [376]	21	3
 [30]	18	298

 *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>$_{0,1}$*	2300	298

В таблиці VIII.5 наведені значення розрядних струмів і питомої потужності виготовлених спінових конденсаторів при різних швидкостях їх розряду.

Таблиця VIII.5.

Стуми розряду і питомі потужності спінового конденсатора при різних швидкостях розряду

	10^{-4} с	**10^{-5} с**	**10^{-6} с**
Розрядний струм, мА	0,15	1,4	15
Питома потужність, Вт/кг	3,9	37	398

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ VIII

1. У разі синтезу клатрату *InSe<CH_4N_2S>* при освітленні спектр ТСД набуває знакозмінного характеру, зумовленого появою релаксації гетерозаряду, якраз відповідального за резонансні фотоіндуковані центри прилипання, «зафіксовані» гостьовим контентом. При цьому слід зазначити, що величина струму ТСД за кімнатних температур майже у 30 разів перевищує відомі електрети.

2. Фотоелектретування при синтезі клатрату *GaSe<CH_4N_2S>* забезпечує значення електретної різниці потенціалів за нормальних умов 0,24 В. У постійному магнітному полі (напруженість 2,75 кОе), перпендимкулярному до шарів клатрату *GaSe<CH_4N_2S>*, ця величина сягає, більше 2 В.

3. Вольтамперні характеристики для дво- і чотирикратно розширених клатратів *GaSe<$NaNO_2$>* кардинально відрізняються від квазілінійної (властивої вихідному *GaSe*), набуваючи гістерезисного виду. Для чотирикратно розширеного клатрату ВАХ засвідчує накопичення заряду на між фазних межах

з 100 – кратним ростом величини струму ТСД за кімнатних температур порівняно з відповідним параметром для відомих електретів.

4. Рекордне значення спонтанно генерованої електрорушійної сили знайдено в клатраті *MCM-41<$SmCl_3$>$_{0,15}$* ~ 50 В.

5. Завдяки наявній у біо/неорганічних клатратах *GaSe<ГТД>* внутрішній індуктивності вони здатні генерувати низькочастотні імпульси при накладанні постійного електричного поля.

6. Біо/неорганічний полікомпонентний наногібрид *GaSe<ГТД+H_2O+КОН>* здатний акумулювати електричну енергію від зовнішнього джерела.

7. Показано, що поєднання колосального значення діелектричної проникності і низького значення тангенса кута електричнихз втрат у інфранизькочастотному діапазоні можна досягнути шляхом дизайну клатратів, у яких супрамолекулярна природа зв'язку "господар-гість», яка формує таку енергетичну структуру, при якій стає можливим злиття невзаємодіючих квантових ям шляхом тунелювання. Цій умові, наприклад, відповідає клатрат конфігурації *GaSe<$C_{14}H_{10}$>* трикратного розширення. Аналогічна ситуація має місце і у клатраті *MCM-41<$FeSO_4$>*.

8. Відсутнє за нормальних умов вимірювання поєднання колосального значення діелектричної проникності з меншим від одиниці тангенсом кута електричних втрат реалізується у зовнішніх фізичних полях. Так, низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат у найнизькочастотнішій області (0,001÷0,004 Гц) при колосальних значенях діелектричної проникності ($1,1*10^9 \div 5,5*10^8$) реалізується у наногібридах *MCM-41<Р6Ж>* при освітленні, та у клатраті ієрархічної архітектури *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, синтезованому в електричному полі, перпендикулярному до нанопрошарків напруженістю 15,4 В/мм з одночасним освітленням, тільки в постійному магнітному полі.

9. Для наноструктури *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* з 5,4 % масовим вмістом *β-ЦД<$FeSO_4$>* виявлено при кімнатній температурі виникнення ЕРС величиною

18 мВ при накладанні постійного магнітного поля напруженості 2,75кОе. Для наноструктури з вищим вмістом гостьового контенту (Q=11,7 %) за аналогічних умов вона складала 12 мВ, причому, протилежного знаку. Спроба електретизувати досліджуваний наногібрид шляхом синтезу його в електричному полі напруженістю 15,4 В/мм, перпендикулярному до нанопрошарків, з одночасним освітленням призвела до того, що ефект «spin battery» значно втратив свою величину (<1 мВ). Однак в цьому разі виявлено частото залежні колосальні магніторезистивний та магнітоємнісний ефекти, що вказує на незалежність цих явищ.

10. Підвищення величини спінової ЕРС вдалося досягнути у супрамолекулярному ансамблі ієрархічної архітектури $GaSe<\beta\text{-}ЦД<FeSO_4>>_Q$ в якій субгосподар – чотирикратно розширена матриця GaSe, господар – кавітанд β-циклодекстрин, суперпарамагнітний гість – $FeSO_4$. Встановлено, що при кімнатній температурі в магнітному полі напруженості 2,75 кОе спінова напруга залежить від ступеня кавітатного навантаження і при рості останнього від Q = 3 до 7 та 10 мас.% збільшується відповідно від ~0, 12 до 0, 51 та 2, 3 В.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Вперше з єдиних позицій розроблені ре- коінтеркаляційні способи формування клатратів з супрамолекулярною архітектурою, які за допомогою заздалегідь вибраного реєстру операційних режимів забезпечують керовану періодичну δ- модульовану чи фрактально-ієрархічну топологію неорганічних, органічних, біоорганічних нанопрошарків у заданих щільностних і агрегатному станах, в яких проявляється гігантські магнітоємнісний, фотодіелектричний та від'ємноємнісний ефекти заданої величини за кімнатних температур, керовані зовнішніми фізичними полями і які здатні до акумулювання електричної енергії на квантовому рівні. На базі розроблених науково обгрунтованих вирішень проблеми вдосконалення наявних та створення нових ефективних матеріалів квантової енергетики запропоновані технології та виготовлені відповідні зразки з параметрами, що перевищують світовий рівень. В результаті виконання проекту було:

1. Встановлено, що для створення наногібридизованих структур пристроїв квантового акумулювання енергії ефективними матеріалами-«господарями» є напівпровідникові монокристали *InSe* і *GaSe,* в яких після реінтеркаляційного розширення формуються гостьові позиції, геометрично комплементарні до гостьового кавітандного контенту, зберігаючи при цьому високу чутливість до зовнішніх фізичних полів. Придатними для досягнення означеної мети є також мезопористі SiO_2- молекулярно-граткові матриці. До групи молекулярних прекурсорів впровадження яких у кристалічні структури *InSe*, *GaSe*, *MCM-41* забезпечує процеси накопичення електричної енергії на квантовому рівні належать: нітрит натрію ($NaNO_2$), сульфат заліза ($FeSO_4$), антрацен ($C_{14}H_{10}$), органічні кавітанди β-циклодекстрин, тіокарбамід.

2. Доведено, що для адекватної побудови механізмів впливу гостьового контенту на властивості клатратів з супрамолекулярною архітектурою необхідними є знання модифікації властивостей вихідних матриць при їх розширенні. З'ясовано, що кристалографічні параметри, енергетична топологія і ступінь дискретизації енергетичного спектру дефектів, що визначають їх

кінетичні і поляризаційні властивості за кімнатних температур, як і поведінка у постійному магнітному полі та при освітленні не є монотонними функціями ступеня розширення.

3. Розвинуто концепцію синтезу клатратів у зовнішніх фізичних полях, як ефективного способу керування їх властивостями та поведінкою у зовнішніх фізичних полях. Вперше з'ясовано, що ефективність керування властивостями клатратів накладанням при їх синтезі фізичних полів залежить від рівня ієрархічності їх архітектури і параметрів нанообмеженої геометрії «гостьового» контенту. Наприклад, саме синтез в електричному полі з одночасним освітленням (на відміну від синтезу за нормальних умов) забезпечує поєднання надвисоких значень діелектричної проникності з низькими значеннями тангенса кута втрат для клатратів $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$, тобто, акумулювання енергії на квантовому рівні. Фотоелектретування при синтезі клатрату $GaSe<CH_4N_2S>$ забезпечує значення електретної різниці потенціалів за нормальних умов 0,24 В. А у постійному магнітному полі (напруженість 2,75 кОе) для клатрату $GaSe<CH_4N_2S>$ ця величина сягає більше 2 В.

4. На властивості клатратів і їх практичні спроможності істотно впливають: рівень ієрархічності супрамолекулярної архітектури, розмірність і параметри наногеометрії гостьового контенту. Вперше показано, що формуванням ієрархічно-фракталізованих архітектур можна забезпечити появу таких унікальних явищ як спінова ЕРС, колосальний магнітоємнісний ефект за кімнатних температур у слабких магнітних полях, які в середовищі досліджених прекурсорів не забезпечуються іншими звичними методами. Так, ієрархізація структури у $InSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$ супроводжується не тільки розширенням матриці, але і зменшенням міжшарової відстані в неінтеркальованих областях наноструктури. При цьому її вплив на зміну електропровідності, зумовлений делокалізованими носіями має неадитивний характер і суттєво знижує розкид пасткових центрів (який є максимальний для наноструктури $InSe<FeSO_4>$), «стягуючи» їх до рівня Фермі.

5. Вперше знайдена узагальнена кореляція імпедансної поведінки ($Z(i\omega)$)

ієрархічних структур з частотною фрактальністю, що описується рівнянням Кеттано. В цьому разі у випадку субдифузії, коли $\alpha \neq 1$, ($\alpha \neq 1$ – маємо звичайну дифузію) функція *ImZ(α)* має мінімум, а індуктивний відгук більш яскраво виражений при вищих значення τ (час затримки потоку заряду по відношенню до градієнта концентрації) при однакових значеннях α з інтервалу $0,6 < \alpha \leq 0,8$. При цьому частотна дисперсія *Z(iω)* зростає тільки зі збільшенням α, незалежно від τ. Водночас, низькі значення параметра субдифузії (наприклад, $\alpha \leq 0,2$) вказують на суттєві затруднення в процесах перенесення заряду і, як наслідок – накопичення просторового заряду.

6. Встановлено, що поєднання колосальних значень діелектричної проникності ($\varepsilon \geq 10^6$) і значень кута електричних втрат, менших від 1 у інфранизькочастотному діапазоні ($\leq 10^{-2}$ Гц) за кімнатних температур, яке є необхідним для створення квантових акумуляторів електричної енергії, забезпечується супрамолекулярною природою зв'язку «господар-гість», яка формує квазінеперервний енергетичний спектр в околі рівня Фермі незалежно від рівня ієрархічності архітектури. При цьому колосальне значення ε у клатратах з N-бар'єрною конфігурацією може бути зумовлене злиттям невзаємодіючих квантових ям шляхом тунелювання і не вимагає для його інтерпретації застосування відомого з літературних джерел поняття «від'ємної» густини станів. Зокрема, цій умові, наприклад, відповідає клатрат конфігурації *GaSe<$C_{14}H_{10}$>* трикратного розширення. Аналогічна ситуація має місце і у клатраті *MCM-41<$FeSO_4$>*.

7. Відсутнє за нормальних умов вимірювання поєднання колосального значення діелектричної проникності з меншим від одиниці тангенсом кута електричних втрат може реалізуватися у зовнішніх фізичних полях. Так, низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат у найнизькочастотнішій області (0,001÷0,004 Гц) при колосальних значеннях діелектричної проникності ($1,1*10^9 \div 5,5*10^8$) реалізується у наногібридах *MCM-41<Р6Ж>* при освітленні, та у клатраті ієрархічної архітектури *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*, синтезованому в електричному полі, перпендикулярному до нанопрошарків напруженістю

15,4 В/мм з одночасним освітленням, тільки в постійному магнітному полі. Магнітним полем можна керувати квантовим накопиченням енергії і в біонеорганічному наногібриді трикратного розширення *GaSe<ГТД>*.

8. Коінтеркалатні наноструктури мають ті особливості, що «гість»-мультифероїк істотніше модифікує енергетичний спектр, з яким спряжена можливість ефективного акумулювання енергії на квантовому рівні, більш суттєво міняє характер частотних залежностей $\varepsilon(\omega)$ у зовнішніх фізичних полях та ВАХ матриці, ніж поокреме впровадження інгредієнтів, ініціює гігантський додатній магніторезистивний ефект за кімнатних температур і слабких магнітних полів і сильне зростання фото-ЕРС. Так, вольтамперна характеристика *GaSe<$NaNO_2$+$FeSO_4$>* кардинально відрізняється від квазілінійної (властивої вихідним прекурсорам), набуваючи у магнітному полі гістерезисно - осциляційного вигляду. При заміні матриці субгосподаря на *InSe* гістерезисний характер ВАХ спостерігається як за нормальних умов, так і в магнітному полі, проте без осциляцій величини струму. Для наногібриду *MCM-41<$NaNO_2$+$BaTiO_3$>* поєднання гігантських значень діелектричної проникності з низькими значеннями тангенса кута електричних втрат у інфранизькочастотній області властиве як в магнітному полі чи при освітленні, так і за нормальних умов (без них).

9. Завдяки наявній у біо/неорганічних клатратах *GaSe<ГТД>* внутрішній індуктивності вони здатні генерувати низькочастотні імпульси при накладанні постійного електричного поля, біо/неорганічний полікомпонентний наногібрид *GaSe<ГТД+H_2O+КОН>* здатний зворотно акумулювати електричну енергію від зовнішнього джерела.

10. Виявлений у синтезованих клатратах ефект спонтанного генерування ЕРС при рівномірному нагріві є перспективний для реалізації прямого перетворення теплової енергії в електричну. Так, впровадження між шари селеніду галія нітриту натрія забезпечує значення термічно-генерованої ЕРС яке може сягати 20 В. Наявність родаміну-6Ж в каналах SiO_2 матриці забезпечує відмінну від нуля електрорушійну силу за кімнатних температур

(вона сягає 2,5 В) і її гігантське значення при температурах, вищих від 330 К. Рекордне значення спонтанно генерованої електрорушійної сили зафіксовано у синтезованому наногібриді *MCM-41<$SmCl_3$>$_{0,15}$*: воно сягає 60 В.

11. Доведено, що комерційна привабливість нового виду пристроїв – спінових конденсаторів, яка визначається наявністю спінової ЕРС величиною від декількох десятих до одиниць Вольта за кімнатних температур в слабких магнітних полях (одиниці кОе), забезпечується напівпровідниковими клатратами з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою субгосподар<господар<суперпарамагнітний контент>>, або з N-бар'єрною конфігурацією супрамолекулярних зв'язків, але у електричному полі. При цьому спінова електрорушійна сила залежить не стільки від величини магніторезистивного ефекту (вона може бути навіть оберненою), скільки від характеру зеєманівської локалізації, тобто характеру модифікації густини станів в околі рівня Фермі. Для наноструктури *InSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>* з 5,4 % масовим вмістом *β-ЦД<$FeSO_4$>* виявлено при кімнатній температурі виникнення ЕРС величиною 18 мВ при накладанні постійного магнітного поля напруженості 2,75кОе. У супрамолекулярному ансамблі ієрархічної архітектури *GaSe<β-ЦД<$FeSO_4$>>*$_Q$ за даних умов спінова напруга залежить від ступеня кавітатного навантаження і при рості останнього від Q = 3 до 7 та 10 мас.% збільшується відповідно від ~0,12 до 0,51 та 2,3 В.

12. Реалізовані перші практичні кроки зі створення комерційно придатних систем неелектрохімічного акумулювання електричної енергії на квантовому рівні. Виготовлені лабораторні зразки квантових акумуляторів показали, що забезпечують принципову можливість функціонування пристрою як квантового акумулятора, оскільки зменшивши тангенс кута електричних втрат на частоті 10^{-3} Гц ~ у 46 разів довели його значення до величини, меншої від 1 та густину ємності підвищено більше як у 100 разів (до 32 мА*год/см^3) у порівнянні з прототипом (0,28 мА*год/см^3) і при цьому забезпечено керування цими параметрами оптично, а в спінових конденсаторах досягнено питому потужність 398 Вт/кг при розрядному струмі 15 мА.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Григорчак І.І. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах / І.І. Григорчак, П.П. Костробій, І.В. Стасюк, М.В. Токарчук, О.В. Величко, Ф.О. Іващишин, Б.М. Маркович // Растр-7. – 2015. – с. 285.
2. Ivashchyshyn F. Influence of Magnetic Field and Lighting During the Creation Process of Nanohybrid Semiconductor-Nematic Structures on Their Impedance and Photo Response / F. Ivashchyshyn, I. Grygorchak, O. Sudakova, I. Bordun, M. Micov // Materials science & technology. – 2011. – Vol. 27(11). – P. 973-978.
3. Grygorchak I.I. Intercalate nanostructures of nonorganic semiconductor/lipophilic anion receptor configuration / I.I. Grygorchak, B.K. Ostafiychuk, F.O. Ivashchyshyn, V.I. Kushpir, I.I. Budzulyak, O.V. Morushko, L.S. Yablon // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2012. – Vol.34(8). – P. 1067-1079.
4. Grygorchak I. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / I. Grygorchak, F. Ivashchyshyn, P. Stakhira, R.R. Reghu, V. Cherpak, and J.V. Grazulevicius // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2013. – Vol. 8(3). – P. 292-296.
5. Ivashchyshyn Fedir. Intercalate nanohybrid structure of non-organic/organic semiconductor configuration: formation, properties and application / Fedir Ivashchyshyn, Ivan Grygorchak, Pavlo Stakhira and Vladyslav Cherpak // Journal of Experimental Nanoscience. – 2014. – V. 9(7). – P. 678-688.
6. Ivashchyshyn F.O. Impedance anisotropy and quantum photocapacity of bio/inorganic lathrates InSe<istidine>and GaSe<stidine> / F.O. Ivashchyshyn, I. Grygorchak, M.I. Klapchuk // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2015. – Vol. 13(3). – P. 403-414.
7. **Ivashchyshyn F**. Effect of lattice expansion degree on properties and electromagnetic field response of InSe, GaSe and clathrates on their basis / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, T. Gordiyuk, R. Shvets, Y. Kulyk // Eastern

European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 6(11). – P. 48-56.

8. Ivashchyshyn F.O. Peculiarities of properties of the GaSe(InSe)<$CS(NH_2)_2$> nanohybrids, synthesized under lighting / F.O. Ivashchyshyn, O.V. Balaban, I.I. Grygorchak // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8(4). – P. 04015(1-6).

9. Ivashchyshyn F. O. The impact of phase state of guest histidine on properties and practical applications of nanohybrids on InSe and GaSe basis / F. O. Ivashchyshyn, I. I. Grygorchak, O. V. Balaban, B. O. Seredyuk // Materials Science-Poland. – 2017. – Vol. 35(1). – P. 239-245.

10. Grygorchak I.I. Modification of Properties of GaSe<β-cyclodexterin<$FeSO_4$>> Clathrat by Synthesis in Superposed Electric and Light-wave Fields / I. I. Grygorchak, F. O. Ivashchyshyn, M.V. Tokarchuk, N.T. Pokladok, O.V. Viznovych // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – P. 185501-1-185501-7.

11. Grygorchak I.I. Modification of the Properties of InSe⟨β-CD⟨$FeSO_4$⟩⟩ clathrate/cavitate Complexes with Hierarchical Architecture at Their Synthesis in Crossed Electric and light-wave Fields / I.I. Grygorchak, O.I. Hryhorchak, F.O. Ivashchyshyn // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62. – № 7. – P. 625-632.

12. Grygorchak I.I. Cointercalate Semiconductors GaSe (InSe) with Guest Multiferroic $NaNO_2$+$FeSO_4$ / I.I. Grygorchak, F.O. Ivashchyshyn, B.A. Lukiyanets, Yu.O. Kulyk // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – Vol. 9(3). – P. 03016(1-7).

13. Grygorchak I.I. Clathrate semiconductor multiferroics, synthesized in system GaSe-$NaNO_2$-$FeSO_4$ and influence of cointercalation / I.I. Grygorchak, F.O. Ivashchyshyn, A.K. Borysiuk, R.Ya. Shvets, Yu.O. Kulyk // Radio Electronics, Computer Science, Control. – 2017. – № 3. – P. 7-19.

14. Grygorchak I. Intercalated nanohybride structures of non-organic/organic polymer of GaSe<*PAN*> end *GaSe*<*Pan*+J_2> configuration / I. Grygorchak,

F. Ivashchyshyn, R. Shvets, N. Pokladok, Z. Stotsko // Przetwórstwo Tworzyw. – 2012. – Vol. 3. – P. 200-204.

15. Grigorchak Ivan I. Hierarchical clathrate/cavitate nanostructures for spin capacitors and highly sensitive magnetic field sensors / Ivan I. Grigorchak, Fedor O. Ivashchishchin, Tatiana N. Bishchanjuk // Eastern European Scientific Journal. – 2014. – Vol. 6. – P. 348-352.
16. Ivashchyshyn F.O. Influence of Hierarchical Architecture of Supramolecular Assemblies, Synthesized in System InSe<β-cyclodextrin<$FeSO_4$>>, on Their Properties and Practical Application / F.O. Ivashchyshyn, I.I. Grygorchak, M.I. Klapchuk, Yu.O. Kulyk // Journal of Applied Physical Science International. – 2016. – Vol. 7(3). – P. 155-161.
17. Ivashchyshyn F. Influence of the degree of the expansion of the crystal lattice on properties and response to the electromagnetic fields of GaSe<$NaNO_2$> clathrate / F. Ivashchyshyn, I. Grygorchak, O. Hryhorchak // Slovak international scientific journal. – 2017. – Vol. 5. – P. 8-14.
18. Ivashchyshyn F. Properties and promising practical application of supramolecular ensemble, synthesized in GaSe⟨β-cyclodextrin⟨$FeSO_4$⟩⟩ system. effect of architecture hierarchy / F. Ivashchyshyn, I. Grygorchak, B. Venhryn, S. Mudry, Yu. Kulyk // Slovak international scientific journal. – 2017. – Vol. 1(10). – P. 3-11.
19. Григорчак І.І. Клатратний трансфер заряду і енергії в супрамолекулярних ансамблях конфігурації неорганічний напівпровідник/органічний донорно-ацепторний комплекс / І.І. Григорчак. Д.В. Матулка. Ф.О. Іващишин // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 455-461.
20. Grygorchak I.I. Supramolecular assemblies of configuration inorganic semiconductor/oligomer / I.I. Grygorchak, D.V. Matulka, F.O. Ivashchyshyn, O.S. Zaichenko, N.Ye. Mitina, M.M. Moskvin // PSE. – 2012. – Vol. 10(3). – P. 256-261.
21. Біщанюк Т.М. Мультипошарові напівпровідникові клатрато-кавітандні

комплекси з фракталізованою гостьовою системою / Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин // ФІП. – 2014. – Т. 12. – № 3. – С.360-371.

22. Іващишин Ф.О. Анізотропія властивостей та гігантський магнітоємнісний ефект в біо/неорганічному мультипошаровому нанокомпозиті GaSe<гістидин>/ Ф. О. Іващишин, Р. Я. Швець, І. І. Григорчак, Н. Т. Покладок, Б.О. Середюк // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, – № 3. – С. 399-404.
23. Ivashchyshyn, F. O. The thermo- and magnetogalvanic phenomena in nanohybrid clathrates and their practical application / F. O. Ivashchyshyn, T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, I. I. Grygorchak // Proceedings of the intern. conference Nanomaterials: applications and properties. – 2014. – V. 3. – № 2. – P. 02NNSA11–02NNSA13.
24. Kostrobij P. Mathematical modeling of subdiffusion impedance in multilayer nanostructures / P. Kostrobij, I. Grygorchak, F. Ivaschyshyn, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // Mathematical Modeling and Computing. – 2015. – Т.2. – № 2. – С. 154-159.
25. Іващишин Ф.О. Модифікація властивостей клатрато/кавітандних комплексів InSe та GaSe при їх синтезі в магнітному полі / Ф.О. Іващишин, О.В. Балабан, І.І. Григорчак // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2016. – Т. 1. – № 2. – С. 145-151.
26. Іващишин Ф.О. Електрофізичні властивості супрамолекулярних ансамблів InSe<CH_4N_2S>, InSe<$FeSO_4$> та InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> / Ф.О. Іващишин, І.І. Григорчак, Д.В. Матулка // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 4-11.
27. Григорчак І.І. Антрацен між шарами неорганічного напівпровідника: відгук на електричне поле і освітлення / І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, Ю.О. Кулик, О.І. Григорчак // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 49-58.
28. Ivashchyshyn F.O. The influence of the guest cavitations loading degree in fractal nanohybrids GaSe⟨β-cyclodextrin⟨$FeSO_4$⟩⟩ on the current passing and

polarization processes. The giant “battery spin” effect at room temperature / F.O. Ivashchyshyn, I.I. Grygorchak, O.I. Hryhorchak // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – Vol. 20(3). – P. 375-381.

29. Пат. 101438 (Україна), H01G 7/00. Квантовий конденсатор / Григорчак І.І., Іващишин Ф.О., Швець Р.Я.; Національний університет “Львівська політехніка”. Опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6.
30. Квантовий акумулятор / Григорчак І.І., Іващишин Ф.О., Швець Р.Я.; Національний університет «Львівська політехніка». Реєстраційний номер заявки **a 2017 02334**.
31. Іващишин Ф.О. Біо/неорганічні наногібриди L-аспарагінової кислоти: отримання, властивості, застосування / Ф.О. Іващишин, Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, А.І. Кондир, А.С. Курепа // Східно-Європейский журнал передових технологій. – 2013. – Т. 6. – № 12(66). – С. 4-10.
32. Bishchaniuk T.M. Electronic Processes and Energy Storage in Inorganic/Organic Nanohybrids / T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, R. YA. Shvets, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, B. A. Lukiyanets, and F. O. Ivashchyshyn // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – Vol. 589. – P. 132-140.
33. Bishchaniuk T.M. Semiconductor clathrates with a periodically modulated topology of a host ferroelectric liquid crystal in thermal, magnetic, and light-wave fields / T.M. Bishchaniuk, I.I. Grygorchak, A.V. Fechan, F.O. Ivashchyshyn // Technical Physics. – 2014. – Vol. 59(7). – P. 139-142.
34. Hryhorchak I.I. New Carbon Architectures with Nanobounded Geometry of Voids for the High-Efficiency Capacitive and Pseudocapacitive Accumulation of Energy / I.I. Hryhorchak, A.K. Borysyuk, R.Ya. Shvets’, A.I. Kondyr, F.O. Ivashchyshyn, O.V. Balaban, A. S. Kurepa // Material Science. – 2015. – Vol. 51. – № 2. – P. 188-193.
35. Біщанюк Т.М. Імпедансний відгук і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-С і родаміном-6Ж / Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин,

Д.В. Матулка, С.І. Будзуляк, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15. – № 3. – С. 653-660.

36. Григорчак І.І. Супрамолекулярний дизайн карбонових структур для молекулярних накопичувачів енергії / І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, Ф.О. Іващишин, Н.Т. Покладок, В.І. Балук, Ю.О. Кулик, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Ю.І. Семенцов // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, – № 3. – С. 412-427.

37. Григорчак І.І. Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених сумішшю сегнетоелектриків $NaNO_2$ і $BaTiO_3$. Вплив коінкапсуляції / І.І. Григорчак, Р.Я. Швець, Ф.О. Іващишин, І.М. Будзуляк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Vol. 17. – № 4 – С. 465-470.

38. Ivashchyshyn F.O. The thermo- and magnetogalvanic phenomena in nanohybrid clathrates and their practical application / F.O. Ivashchyshyn, T.M. Bishchaniuk, O.V. Balaban, I.I. Grygorchak // IV міжнародна конференція «Nanomaterials: Applications & Properties - 2014», 21-27 вересня 2014р.: тези доп. – Львів (Україна). 2014. – С.02NNSA11-1 - 02NNSA11-3.

39. Григорчак І.І. Ієрархічні клатрато/кавітатні наностуктури для спінових конденсаторів та високочутливих сенсорів магнітного поля / І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, Т.М. Біщанюк // IV міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано та мікроелектроніки”. 23-25 жовтня 2014р.: тези доп. – Чернівці (Україна). 2014. – С. 172-173.

40. Григорчак І.І. Неорганічно/органічні наногібридизовані структури для квантових акумуляторів і пристроїв наноелектроніки / І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, Т.М. Біщанюк, О.В. Балабан // IV Міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано та мікроелектроніки”. 23-25 жовтня 2014 р.: тези доп. – Чернівці (Україна). 2014. – С. 176-177.

41. Ivashchyshyn F.O. Bio-organic/semiconductor nanohybrides: obtaining, properties, application for devices of nanoelectronics and nanoenergetics / F.O. Ivashchyshyn, R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak // X Міжнародна конференція «Електроніка і прикладна фізика». 23-25 жовтня 2014 р.: тези доп. Київ (Україна). 2014. – С. 76-8.
42. Ivashchyshyn F.O. Semiconductor N-barrier Structures with Periodically Modulated Localization of 2D-bioionics / F.O. Ivashchyshyn, I.I. Grygorchak, R.Ya. Shvets // Materials of XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems. 11-16 травня 2015 р.: тези доп.– Ivano-Frankivsk (Ukraine). 2015. – С. 129.
43. Іващишин Ф.О. Анізотропія властивостей та квантова фотоємність в біо/неорганічному мультипошаровому нанокомпозиті InSe<гістидин> / Ф.О. Іващишин, І.І. Григорчак // V Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах». 26-28 травня 2015 р.: тези доп.– Вінниця (Україна). 2015. – С. 117-118.
44. Балабан О.В. Властивості комплексів GaSe<$CS(NH_2)_2$>, синтезованих у магнітному полі / О.В. Балабан, Ф.О. Іващишин, І.І. Григорчак, Б.А. Лукіянець // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк (Україна). 2015. – С. 73-76.
45. Григорчак І.І. Вплив ієрархічності архітектури супрамолекулярних ансамблів, синтезованих в системі *InSe* – $CS(CH_2)_2$ – $FeSO_4$ / І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, Д.В. Матулка // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк (Україна). – 2015. – С. 99-103.
46. Іващишин Ф.О. Вплив ступеня розширення кристалічної матриці InSe на властивості інкапсулату InSe<$CS(NH_2)_2$> та його відгук на зовнішні фізичні поля / Ф.О. Іващишин, Т.М. Біщанюк, А.К. Борисюк, І.І. Григорчак // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк

(Україна). 2015. – С. 119-123.

47. Костробій П.П. Математичне моделювання субдифузійного імпедансу в електролітичних системах / П.П. Костробій, І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, Б.М. Маркович, О. Візнович, М.В. Токарчук // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів (Україна). 2015. – С. 54-56.

48. Іващишин Ф.О. Отримання та аналіз сегнетоелектричного інтеркалянта з феромагнітними включеннями / Ф.О. Іващишин, А.К. Борисюк, Ю.О. Кулик // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів (Україна). 2015. – С. 83-84.

49. Іващишин Ф.О. Вплив зовнішніх фізичних полів на властивості напівпровідникового/сегнетоелектричного інкапсулата / Ф.О. Іващщишин // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів (Україна). 2015. – С. 85-86.

50. Борисюк А.К. Особливості отримання електродного матеріалу для анодів електрохімічних конденсаторів з картопляного крохмалю / А.К. Борисюк, Ф.О. Іващишин, Р.Я. Швець, Д.П. Григорчак // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів (Україна). 2015. – С. 100-101.

51. Григорчак І.І. Супрамолекулярні ансамблі різної ієрархічної архітектури та вплив на них магнітного поля / І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, Б.Я. Венгрин // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк (Україна). 2016. – С. 97-100.

52. Балабан О.В. Властивості наногібридів GaSe(InSe)<$CS(NH_2)_2$>,

синтезованих у полі світлової хвилі / О.В. Балабан, І.І.Григорчак, Ф.О. Іващишин, Л.Ф. Політанський // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк (Україна). 2016. – С. 196-198.

53. Іващишин Ф.О. Клатратні напівпровідникові мультифероїки, синтезовані в системі GaSe-$NaNO_2$-$FeSO_4$. Вплив коінтеркаляції / Ф.О. Іващишин, І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, Ю.О. Кулик // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк (Україна). 2016 р. – С. 203-205.

54. Григорчак І.І., Властивості та закономірності відгуку на поле світлової хвилі інтеркалантного нанокомпозиту GaSe<антрацен> / І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, В.М. Максимич // 13-та відкрита наукова конференція ІМФН, присвячена 125-річчю від дня народження Стефана Банаха. 30-31 березня 2017 р.: збірник матеріалів. – Львів (Україна). 2017. – С. 113-114.

55. Швець Р.Я. Графено/біоорганічні нанокомпозити: отримання, властивості, застосування / Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, Ф.О. Іващишин, А.І. Кондир // Третя міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки”. 24-26 жовтня 2013 р.: тези доп. – Чернівці (Україна). 2013. – С. 166.

56. Іващишин Ф.О. Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених поліаніліном. Вплив йодного доаування / Ф.О. Іващишин, І.І. Григорчак, А.Ю. Підлужна, Р.Я. Швець // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції “Фізико – технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах”. 3-5 листопада 2016 р.: збірник матеріалів. – Чернівці (Україна). 2016. – С. 235-236.

57. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. — Новосибирск: Наука, 1998. — 334 с.
58. Grigortchak I.I. To a question about intercalation's nature / I.I. Grigortchak // Proc. International school - conference of physical problems in material science of semiconductors, Chernivtsi (Ukraine). – 1995. – P. 107.
59. Powell H.M. The structure of molecular compounds. IV. Clatrate compounds / H.M. Powell // J. Chem. Soc. – 1948. – Pt. 1. – № 1. – P. 61-73.
60. Черныш И.П. Физико-химические свойства графита и его соединений / И.П. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько [и др.] // К.: Наукова думка. – 1990. – С. 200.
61. Lehn J.-M.// Struct. Bonding. 1973. 16. P. 1.
62. Стид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия. — М.: Академкнига, 2007.
63. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А.И. Гусев // Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168. – № 1. – С. 55-83.
64. Shollhorn R. Geometrical and electronic constraiuble in redox intercalation systems / R. Shollhorn // Proc. NATO Advantige Researche Work. Dordrecht (Holland). – 1986. – P. 323-340.
65. Титов А.Н. Фазовая диаграмма Ag_xTiS_2 / А.Н. Титов, Х.М. Биккин // Физ. тверд. тела. – 1991. – Т. 33. – № 6. – С. 1876-1878.
66. Титов А. Н. Фазовая диаграмма и электронные свойства дителлурида титана, интеркалированного серебром / А.Н. Титов // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33. – № 5. – С. 535-538.
67. Thomas J.M. Physico-chemical aspects of intercalation phenomena / J.M. Thomas // Proc. NATO Advantige Study Institute. Dordrecht (Holland). – 1984. – P. 521-543.
68. Schon J.C. Theory of stading in intercalation compounds / J.C. Schon, D. Adler, G. Dresselhous // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1988. – Vol. 21.– № 33. – P. 5395-5614.

69. Dresselhaus M.S. Charge transfer mechanism in acceptor GIGs / M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // Synth. Metals. – 1985. – Vol. 12. – № 1-2. – P. 72- 84.

70. Першин В.Л. Теоретические исследования электронной стуктуры интеркалированного соединения графит+$LiNH_2$ методом MNDO / В.Л. Першин, Е.И. Оверчук // Журн. структурной химии. – 1991. – Т. 32. – № 2. – С. 12-16.

71. Silbernagel B.G. An NMR study of the alkali metal intercalation phase Li_xTiS_2: relation to structure, thermodynamics and ionicity / B.G. Silbernagel, M.S. Whittingham // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol. 64. – № 9. – P. 3670-3683.

72. Bernard L. Magnetic investigation of the intercalation compounds Li_xTiS_2 / L. Bernard, N. Glaunsinger, P. Colombet // Solid State Ionics. – 1985. – Vol. 17. – №1. – P. 81-89.

73. Кошкин, В.М. Кристаллическая структура и некоторые физические свойства интеркалированных кристаллов PbJ_2 / В.М. Кошкин, В.В. Куколь, А.П. Мильнер и др. // Физ. тверд. тела. – 1977. – Т. 19, №6. –С. 1608-1612.

74. Friend, R.H. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides / R.H. Friend, A.D. Yoffe // Adv. Phys. –1987. – № 1. – P. 1-94.

75. Benes, L. Cobaltocene intercalate of the layered $SnSe_2$ / L. Benes, J. Votinsky, P. Lostak etc. // Phys. Status Solidi A. – 1985. – Vol. 89, № 1. – P. 1-4.

76. Bal, B. Intercalation of ferrocene in $CdPS_3$ / B. Bal, S. Ganguli, M. Bhattacharya // Physica B+C. – 1985. – Vol. 133, №1. – P. 64-70.

77. Bringley, J.P. An aromatic hydrocarbon intercalate: $FeOCl(perylene)_{1/9}$ / J.P. Bringley, B.A. Averill // Chemical communications. – 1987. – № 6. – P. 399-400.

78. Hudson, M.J. Intercalation of monomers into alpha-tin (IV) hydrogen

phosphate and the effects of high pressure on intercalation / M.J. Hudson, P. Sylvester, E. Rodrigues-Castellon // Solid State Ionics. – 1989. – Vol. 35, №1-2. – P. 73-77.

79. Кошкин, В.М. Новые интеркалированные кристаллы PbI_2 и BiI_3 / В.М. Кошкин, А.П. Мильнер, В.В. Куколь и др. // Физ. тверд. тела. – 1976. – № 2. – С. 609-611.

80. Кошкин, В.М. Новый тип интеркалированных слоистых соединений / В.М. Кошкин, Э.Б. Ягубский, А.П. Мильнер и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1977. – Т.24, №3. – С. 129-132.

81. Катрунов К.А. Перенос заряда и люминесценция интеркалированных монокристаллов PbI_2 / К.А. Катрунов, В.М. Кошкин, В.М. Кулаков // Укр. физ. журн. – 1982. – Т. 27. – № 2. – С. 226-229.

82. Lang M. Galvanomagnetic properties of AsF_5- intercalated graphite / M. Lang, A. Philipp, K. Seeger // J. Mater. Sci. – 1997. – Vol. 22. – № 1. – P. 223-232.

83. Булаевский Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений / Л.Н. Булаевский // Успехи физических наук. – 1975. – № 116. – вып. 3. – С. 449-483.

84. Shimamura S. A model for c–axis electrical conduction in graphite intercalation compounds / S. Shimamura // Synth. Met. – 1985. – Vol. 12. – № 1-2. – P. 365-370.

85. Kinnani A. Electro- and thermoconductivity of graphite intercalated comhounds with magnetic guests / A. Kinnani, L. Piroux, V. Bayot [et. All.] // J. Chim. Phys. et Phys. – 1991. – Vol. 88. – № 10. – P. 2001-2006.

86. Курдюков, Д.А. Фотонные кристаллы и стекла из заполненных никелем монодисперсных сферических мезопористых частиц кремнезема / Д.А. Курдюков, Д.А. Еуров, Е.Ю. Стовпяга и др. // Физика твердого тела. – 2014. – Т.56, Вып.5. – С.995-999.

87. Трофимова, Е.Ю. Флюоресцентные монодисперсные сферические частицы на основе мезопористого кремнезема и родамина 6Ж /

Е.Ю. Трофимова, С.А. Грудинкин, Ю.А. Кукушкина и др. // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54, Вып.6. – С.1220-1227.

88. Tien, Ch. Эволюция $NaNO_2$ в пористых матрицах / Ch. Tien, Е.В. Чарная, С.В. Барышников и др. // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46,– Вып.12. – С.2224-2228.

89. Горчаков, А.Г. ЯМР – исследования нанопористых матриц, заполненных нитиритом натрия, при вращении под магическим углом / А.Г. Горчаков, П.С. Седых, Е.В. Чарная и др. // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, Вып.10. – С.2028-2032.

90. Войнов, Ю.П. Вторичное излучение синтетического опала, заполненого нітритом натрия / Ю.П. Войнов, Н.Ф. Габитова, В.С. Горелик, П.П. Свербиль // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, Вып.7. – С.1333-1337.

91. Барышников, С.В. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $NaNO_2$ – KNO_3 в нанопористых силикатных матрицах / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, А.Ю. Милинский и др. // Физика твердого тела. – 2010. – Т.51, Вып.6. – С.1172-1176.

92. Бескировный, А.И. Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы / А.И. Бескировный, С.Г. Василовский, С.Б. Вахрушев и др. // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52, Вып.5. – С.1021-1025.

93. Барышников, С.В. Диэлектрические параметры мезопористых решеток, заполненых $NaNO_2$ / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Ch. Tien и др. // Физика твердого тела. – 2007. – Т.49, Вып.4. – С.751-755.

94. Барышнков, С.В. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненых нітритом натрия / С.В. Барышнков, Е.В. Стукова, Е.В. Чарная и др. // Физика твердого тела. – 2006. – Т.48, Вып.3. – С.551-557.

95. Жигалина, О.М. Электронная микроскопия наноструктур титаната бария-стронция в матрице оксида алюминия / О.М. Жигалина,

К.А. Воротилов, А.Н. Кускова, А.С. Сигов //Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, Вып.7. – С.1400-1402.

96. Барышников, С.В. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненых сегнетовою солью / С.В. Барышников, Е.В. Чарная, Е.В. Стукова и др. // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52, Вып.7. – С.1347-1350.

97. Бухтиярова, Г.А. Состояние железа в наночастицах, полученых методом пропитки силикагеля и оксида алюминия рас твором $FeSO_4$ / Г.А. Бухтиярова, О.Н. Мартьянов, С.С. Якушкин и др. // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52, Вып.4. – С.771-781.

98. Панова, Г.Х. Сопротивление и магнитная восприимчивость сверхпроводящего свинца, внедренного в нанометровые поры стекла / Г.Х. Панова, А.А. Никонов, А.А. Набережнов, А.В. Фокин // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, Вып.51. – С.2098-2101.

99. Данишевский, А.М. Кластеры палладия в образцах нанопористого углерода: структурне свойства / А.М. Данишевский, Р.Н. Кютт, А.А. Ситникова и др. //Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, Вып. №3. – С.604-608.

100. Данишевский, А.М. Характеристики магнетизма в нанопористом углероде с кластерами палладия / А.М. Данишевский, Т.Л. Макарова, А.А. Ситникова, Б.Д. Шанина // Физика твердого тела. – 2011. – Т.53, Вып.5. – С.956-963.

101. Комогорцев, С.В. Влияние неоднородности локальних магнитных параметров на криве намагничивания в ансамбле ферромагнитных наночастиц Fe_3C, капсулированых в углеродных нанотрубках / С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, А.Д. Балаев и др. // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, Вып.1. – С.2155-2159.

102. Ивичева, С.Н. Свойства 3D – композитов на основе опаловых матриц и магнитных наночастиц / С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, Е.А. Овченков и др. // Физика твердого тела. – 2011. – Т.53, Вып.6. – С.1053-1058.

103. Бумай, Ю.А. Спин-орбитальное взаимодействие и двумерная слабая локализация в углеродной матрице с нанокластерами кобальта / Ю.А. Бумай, И.А. Башмаков, С.М. Лукашевич и др. // Физика твердого тела. – 2005. – Т.47, Вып.2. – С.345-349.

104. Демидов, Е.С. Фотолюминесценция пористого кремния, пропитаного вольфрам – теллуритным стеклом с примесями редкоземельных металлов / Е.С. Демидов, А.Н. Михайлов, А.И. Белов и др. // Физика твердого тела. – 2011. - Т.53, Вып.12. – С. 2294-2298.

105. Демидов, Е.С. Свойства силиката магния с примесью хрома в пористом кремнии / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова и др. // Физика твердого тела. – 2005. – Т.47, Вып.1. – С.136-138.

106. Цурин, В.А. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод / В.А. Цурин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин и др. // Физика твердого тела. – 2014. – Т.56, Вып.2. – С.287-300.

107. Ушаков, В.В. Формирование и оптические свойства полупроводниковых нанокристалов CdSSe в матрице силікатного стекла / В.В. Ушаков, А.С. Аронин, В.А. Караванский, А.А. Гиппиус // Физика твердого тела. – 2009. – Т.51, Вып.10. – С.2036-2040.

108. Виноградова, О.П. Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористих стеклах / О.П. Виноградова, И.Е. Обыкновенная, А.И. Сидоров и др. // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50, Вып.4. – С.734-740.

109. Михайлов, А.Н. Особенности формирования и свойства светоизлучающих структур на основе ионно-синтезированных нанокристалов кремния в матрицах SiO_2 и Al_2O_3 / А.Н. Михайлов, А.И. Белов, А.Б. Костюк и др. // Физика твердого тела. – 2012. – Т.54, Вып.2. – С.347-359.

110. Медведєва, З.С. Халькогениды элементов III-Б подгруппы Периодической системы / З.С. Медведева. – М.: Наука, 1968. – 216 с.

111. Катеринчук, В.Н. Гетеропереходы p-GaSe – n-рекристаллизованый InSe / В.Н. Катеринчук, З.Д. Ковалюк // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26, №1. – С. 19-22.

112. Катеринчук, В.Н. Фотоплеохроизм диодных структур оксид – p-InSe / В.Н. Катеринчук, М.З. Ковалюк // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, №8. – С. 937-940.

113. Likforman, Par A. Structure cristalline du monoseleniure d'indium InSe / Par A. Likforman, D. Carre, J. Etienne, B. Bachet // Acta Crystallogr. – 1975. – Vol. B31. – P. 1252-1254.

114. Chevy, A. Large InSe monocrystals grown a non – stoichiometric melt / A. Chevy, A. Kuhn, M.S. Martin // J. Cryst. Growth. – 1977. – Vol. 38, №1. – P. 118-122.

115. Lies, R. M. A. III – VI Compounds / R. M. A. Lies // Preparation and cryst. growth material with layered structure. – Dordrecht–Boston. – 1977. – P. 225 – 254.

116. Савицкий, П.И. Анизотропия электропроводности в монoселениде индия / П.И. Савицкий, И.В. Минтянский, З.Д. Ковалюк // Неорган. материалы. – 1996. – Т.32, №4. – С. 405 – 409.

117. Mintyanskii, I.V. Annealing effect on conductivity anisotropy in indium selenide single crystals / I.V. Mintyanskii, P.I. Savitskii, Z.D. Kovalyuk // Phys. Stat. Solidi (a). – 1996. – V. 155, №2. – P. 451 – 460.

118. Савицкий, П.И. Термостимулированное изменение состояния дефектов в монoселениде индия / П.И. Савицкий, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33, №9. – С. 1062 – 1066.

119. Savitscii, P.I. Space – charge region scattering in indium monoselenide / P.I. Savitscii, Z.D. Kovalyuk, I.V. Mintyanskii // Phys. Stat. Sol. (a). – 2000. – Vol.180, №2. – P. 523 – 531.

120. Мушинский, В.П. Оптические свойства халькогенидов галлия и индия / В.П. Мушинский, М.И. Караман. – Кишинев: Штиинца, 1973. –114 с.

121. Курбатов, Л.Н. Стимулированное излучение моноселенида индия при

электронном возбуждении / Л.Н. Курбатов, А.И. Дирочка, А.Д. Бритов, А.Н. Власов, Н.Н. Мочалкин, Н.В. Сороко – Новицкий // Физ. и техн. полупроводн. – 1971. – Т. 5, №3. – С. 563 – 565.

122. Kuhn, A. Crystal structure and interatomic distance in GaSe / A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier // Phys. Status Sol. (a) – 1975. – Vol. 31, №2. – P. 469 –475.

123. Абдинов, А.Ш. Отрицательная фотопроводимость, индуцированная электрическим полем в монокристаллах селенида галлия / А.Ш. Абдинов, А.Г. Кязым-заде, А.А. Ахмедов // Физ. и техн. полупроводн. – 1978. – Т. 12, № 6. – С. 1074 – 1078

124. Абдинов, А.Ш. Отрицательная остаточная фотопроводимость (ООП) в монокристаллах p–GaSe / А.Ш. Абдинов, А.Г. Кязым-заде, А.А. Ахмедов // Физ. и техн. полупроводников. – 1978. – Т. 12, № 9. – С. 1759 – 1762.

125. Басов, Н.Г. Индуцированное излучение в монокристаллах GaSe при возбуждении быстрыми электронами / Н.Г. Басов, О.В. Богданкевич, А.Н. Печенов, Г.Б. Абдуллаєв и др. // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 161, № 5. – С. 1059.

126. Катеринчук, В.М. Гетероперехід GaSe – InSe із властивостями структур напівпровідник – тонкий діелектрик – напівпровідник / В.М. Катеринчук, З.Д. Ковалюк, М.В. Товарніцький // Укр. фіз. журн. – 2000. – Т. 45, № 1. – С. 87 – 91.

127. Chadi, D.J. Theoretical study of the structural and electronic properties of GaSe nanotubes / D.J. Chadi // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58, № 8. – P. R4277 – R4280.

128. Григорчак И.И. Получение, физические свойства и применение интеркалированных полупроводниковых монокристаллов типа $A^{III}B^{VI}$ / И.И. Григорчак // Автореф. канд. дис. Кишинев. – 1983. – 19 с.

129. Hatzikraniotis E. Transport properties of lithium intercalated InSe / E. Hatzikraniotis, C. Julien, M. Balkanski // Proc. NATO Advantige Study

Institute. Dordrecht (Holland). – 1985. – P. 479-482.

130. Julien C. Electrical properties of lithium intercalated p–type GaSe / C. Julien, E. Hatzikraniotis, M. Balkanski // Mater. Letter. – 1986. – Vol. 4, № 10. – P. 401-403.

131. Julien C. Studies of lithium insertion in bithmus chalcogenide compounds / C. Julien, I. Samaras, A. Chevy // Solid State Ionics.– 1989.– Vol. 36, № 1-2. – P. 113-120.

132. Julien C. Optical and electrical transport studies in $Li_{0,1}In_2Se_3$ / C. Julien, M. Balkanski // Mater. Sci. and Engin. – 1996. – Vol. B38. – P. 1-8.

133. Минералы: Справочник // М.: Изд. АН СССР. – 1960. – Т.1. – 620 с.

134. Антонов А.Н. Изучение условий формирования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих / А.Н. Антонов, В.А. Тимонин, С.Д. Федосеев, Л.Ф. Макевнина // ХТТ. – 1984. – № 1. – С. 114-117.

135. Уббелоде А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р.Уббелоде, Ф.А. Льюис // Пер. с англ.. М.: Мир. – 1965. – 256 с.

136. Махорин К.Е. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов // Хим. технология. – 1985. – №2. – С. 3-6.

137. Бурая И.Д. Влияние условий термохимической обработки природного графита на его кристаллическую структуру и электрофизические свойства / И.Д. Бурая, Л.Л. Вовоченко, Л.Л. Возная, Ю.И. Семенцов, И.Г. Черныш, О.П. Яцюк // Химия твердого тела. – 1990. – № 6. – С. 104-108.

138. Ярошенко А.П. Термолиз соединений внедрения углей / А.П. Ярошенко, В.В. Шапранов, В.А. Кучеренко, В.Л. Лобачев // Термодеструкция угля. – 1993. – С. 81-106.

139. Лешин В.С. Интеркалирование графита в электролите H_2SO_4−CH_3COOH / В.С. Лешин, Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев // Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, № 8. – С. 964-970.

140. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков // М.: Аспект-Пресс. – 1997. – 718 с.

141. Мележик А.В. Синтез и морфология частиц микрочешуйчатого графита / А.В. Мележик, Л.В. Макарова, М.М. Конопля, А.А. Чуйко // Химия твердого топлива. – 1991. – № 3. – С. 137-141.

142. Никольская И.В. К вопросу об образовании бисульфата графита в системах, содержащих графит, H2SO4 и окислитель / И.В. Никольская, Н.Е. Фадеева, К.Н. Семененко, В.В. Авдеев, Л.А. Моняки // Журнал общей химии. - 1989. – Т. 59, № 12. – С. 2653-2659.

143. Черныш И.Г. Исследование процесса окисления графита раствором бихромата калия в серной кислоте / И.Г. Черныш, И.Д. Бурая // Химия твердого топлива. – 1990. – № 1. – С. 123-127.

144. Кравчик А.Е. Изменение структуры графита во фторных средах / А.Е. Кравчик, Ю.Б. Куценюк, И.Л. Серушкин // Журнал прикладной химии. – 1987. – № 12. – С. 2635-2639.

145. Яковлев А.В. Изучение электродных процессов на платине и углеродных материалах в концентрированной азотной кислоте / А.В. Яковлев, А.И. Финаенов, Л.Е.Никитина, С.П. Апостолов // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 4. – С. 589-593.

146. Финаенов А.И. Выбор и обоснование конструкции электролизера для синтеза гидросульфата графита / А.И. Финаенов, С.П. Апостолов, В.В. Краснов, В.А. Настасин // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 5. – С. 767-772.

147. Уэллс А. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс // Пер. с англ. М.: Мир. – 1988. – Т. 3. – С. 18-22.

148. Веселовский В.С. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Графит / В.С. Веселовский // М.: Госгеолтехиздат. – 1960. – 48 с.

149. Дядин Ю.А. Графит и его соединения включения / Ю.А. Дядин // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6, № 10. – С. 43-49.

150. Dreyer D.R. The chemistry of graphene oxide / D.R. Dreyer, S. Park, W. Bielawski, R.S. Ruoff // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – P. 228-240.
151. Eda G. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics / G. Eda, M. Chhowalla // Advanced Materials. – 2010. – Vol. 22. – P. 2392-2415.
152. Cai D. Preparation of fully exfoliated graphite oxide nanoplatelets in organic solvents / D. Cai, M. Song // Journal of Materials Chemistry. – 2007. – Vol. 17. – P. 3678-3680.
153. Paredes J.I. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents/ J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martõnez-Alonso, J.M.D. Tascon // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 10560-10564.
154. Zhu Y. Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets / Y. Zhu, M.D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R.D. Piner, D. Chen, R.S. Ruoff // Acs Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 1227-1233.
155. Bourlinos A.B. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids / A.B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany // Langmuir. – 2003. – Vol. 19. – P. 6050-6055.
156. Tung V.C. High-throughput solution processing of large-scale graphene / V.C. Tung, M.J. Allen, Y. Yang, R.B. Kaner // Nature nanotechnology. – 2009. – Vol. 4, № 1. – P. 25-29.
157. Stankovich S. Graphene-based composite materials / S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff // Nature. – 2006. – Vol. 442. – P. 282-286.
158. Wang G. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets // G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, № 22. – P. 8192-8195.
159. Shin H.-J. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and

its Effect on Electrical Conductance / H.-J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H.K. Park, I.-S. Jung, M.H. Jin, H.-K. Jeong, J.M. Kim, J.-Y. Choi, Y.H. Lee // Advanced Functional Materials. – 2009. – Vol. 19. – P. 1987-1992.

160. Gao W. New insights into the structure and reduction of graphite oxide / W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan // Nature Chemistry. – 2009. – Vol. 1. – P. 403-408.

161. Chen Y. Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers / Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Ma // Chem. Commun. – 2009. – P. 4527-4529.

162. Mohanty N. High-Throughput, Ultrafast Synthesis of Solution-Dispersed Graphene via a Facile Hydride Chemistry /N. Mohanty, A. Nagaraja, J. Armesto, V. Berry // Small. – 2010. – Vol. 6. – P. 226-231.

163. Fan Z. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder / Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, B. Shao // Carbon. – 2010. – Vol. 48, № 5. – P. 1686-1689.

164. Fan X. Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation / X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang // Advanced Materials. – 2008. – Vol. 20, № 23. – P.4490-4493.

165. McAllister M.J. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite / M.J. McAllister, J.-L. Li, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, A.A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D.L. Milius, R. Car, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay // Chemistry of Materials. – 2007. – Vol. 19, № 18. – P. 4396-4404.

166. Zhu Y.W. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors / Y.W. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, A.Velamakanni, R.D. Piner, R.S. Ruoff // Carbon. – 2010. – Vol. 48, № 7. – P. 2118-2122.

167. Chen W. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves / W.Chen, L.Yan, P.R.Bangal //

Carbon. – Vol. 48, №4. – P. 1146-1152.

168. Guo H.L. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets / H.L. Guo, X.F. Wang, Q.Y. Qian, F.B. Wang, X.H. Xia // Acs Nano. – 2009. – Vol. 3, № 9. – P. 2653-2659.

169. Williams G. TiO_2-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide / G. Williams, B. Seger, P.V. Kamat // ACS Nano. – 2008. – Vol. 2, № 7. – P. 1487-1491.

170. Beck F. Graphite intercalation compounds as positive electrodes in galvanic cell / F. Beck, H. Junge, H. Krohn // Electrochim.acta. – 1981. – Vol. 26, № 7. – P. 799-809.

171. Jobert A. Insertion des ions PF_6, AsF_6 et SbF_6 dans le graphite parmethode electrochimigue Characterisation des produits obtenus / A. Jobert, Ph. Touzain, A. Bonnetain // Carbon. – 1981. – Vol. 19, № 3. – P. 193-198.

172. Takada Y. On the graphite intercalation compounds prepared electrochemically in $LiClO_4$-propylencarbonateelectrolyte / Y. Takada, R. Fujii, K. Matsuo // Tanso. – 1983. – № 114. – P. 120-123.

173. Touzain Ph. A high energy density battery lithium/graphite oxide / Ph. Touzain, R. Yazami // In: 2 Int. meet. on lithium battareis. - Extend. Abstr. - Paris. – 1984. – P. 62-63.

174. Бобырева Н.С. О фторуглеродных катодных материалах / Н.С. Бобырева, Б.К. Макаренко, Ю.П. Павлов и другие // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, № 8. – С. 1105-1107.

175. Комогорцев С.В. Наночастицы кобальтого феррита на основе мезопористого диоксида кремния / С.В. Комогорцев, Т.Н. Патрушева, Д.А. Балаев и др. // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т.35, №19. – С. 6-11.

176. Kresge C.T. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism/ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth etc. // Nature. – 1992. – Vol.359, №6397. – P. 710-712.

177. Monnier A. Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures/ A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo etc. //

Science. – 1993. – Vol.261, №5126. – P. 1299-1303.

178. Megaw H.D. The crystal structure of Hydrargillite Al $(OH)_3$ / H.D. Megaw // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1934. – Vol. 87. – P. 185-204.

179. Saalfeld H. Refinement of the crystal structure of gibbsite, $AI(OH)_3$ / H. Saalfeld, M. Wedde // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1974 . – Vol. 139. – P. 129-135.

180. Rothbauer V.R. Verfeinerung der struktur des bayerits, $Al(OH)_3$ einschlieβlich eines vorschlags für die h-positionen / V.R. Rothbauer, F. Zigan, H. O'Daniel // Zeitschrift für Kristallographie. – 1967. – Vol. 125. – P. 317-331.

181. Zigan F. Die Wasserstoffpositionen im Bayerit, $Al(OH)_3$ / F. Zigan, W. Joswig, N. Burger // Zeitschrift für Kristallographie. – 1978. – Vol. 148. – S. 255-273.

182. Saalfeld H. Die Kristallstruktur von Norstrandites $Al(OH)_3$ / H. Saalfeld, O. Jarchow // N. Jb. Miner. Abh. – 1968. – Vol. 109. – P. 185-191.

183. Bosmans H.J. Unit cell and crystal structure of nordstrandite, $Al(OH)_3$ / H.J. Bosmans // Acta Crystallographica. – 1970. – Vol. B26. – P. 649-652.

184. Allman R. Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$ / R. Allman // Chimia. – 1970. – Vol. 24, № 3. – P. 99-108.

185. Allman R. The crystal structure of pyroaurite / R. Allman // Acta Crystallographica. – 1968. – Vol. B24, № 7. – P. 972-977.

186. Allman R. Die Struktur des Hydrotalkits / R. Allman, H.P. Jepsen // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. – 1969. – N. 12. – P. 544-551.

187. Taylor H.F.W. Segregation and Cation-Ordering in Sjögrenite and Pyroaurite / H.F.W. Taylor // Mineralogical Magazine. – 1969. – Vol. 37, № 287. – P. 338-342.

188. Taylor H.F.W. Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals / H.F.W. Taylor // Mineralogical Magazine. – 1973. – Vol. 39, № 304. – P. 377-389.

189. Brown G. Mixed Magnesium-Aluminium Hydroxides / G. Brown, M.C. Gastuche // Clay Miner. – 1967. – Vol. 7. – P. 193-201.
190. Pat. № 2964381 (USA) МКН C01D 15/00. Recovery of lithium / R.D. Goodenough // РЖХим. – 1962. – 3К61.
191. Pat. № 3306700 (USA). Method of lithium recovery / M.P. Neipert, Ch.K. Bon // РЖХим. – 1969. – 10Л62П.
192. Pat. № 4116856 (USA). Recovery of lithium from brines / J.M. Lee, W.C. Bauman // РЖХим. – 1979. – 10Л41П.
193. Pat. № 4116858 (USA). Recovery of lithium from brines / J.M. Lee, W.C. Bauman // РЖХим. – 1979. – 7Л53П.
194. Солодкий, Н.Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: справочное пособие, под ред. проф. Г.Н. Масленниковой // Н.Ф. Солодкий, А.С. Шамриков, В.М. Погребенков // Томск: Изд-во ТПУ. – 2009. – 332 с.
195. Electronic Materials: the Oligomer Approach Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
196. Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering; Hadziioannou, G., van Hutten P. F., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
197. Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 923–925 and articles published in this thematic issue of *Chem. Rev.* (**2007**, *107*, Issue 4).
198. Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.
199. Grozema, F. C.; Houarner-Rassin, C.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Anderson, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 13370–13371.
200. Warman, J. M.; de Haas, M. P.; Dicker, G.; Grozema, F. C.; Piris, J.; Debije, M. G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4600–4609.
201. Würthner, F.; Chen, Z.; Hoeben, F. J. M.; Osswald, P.; You, C.-C.; Jonkheijm, P.; van Herrikhuyzen, J.; Schenning, A. P. H. J; van der Schoot, P. P. A. M.; Meijer, E. W.; Beckers, E. H. A.; Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10611–10618.
202. Xiao, S. X.; Myers, M.; Miao, Q.; Sanaur, S.; Pang, K. L.; Steigerwald, M. L.;

Nuckolls, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390–7394.

203. Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119–1122.

204. Chen, J. Electronic transport of molecular systems / J. Chen, M.A. Reed // Chemical Physics. – 2002. – Vol.281. – P. 127-145.

205. Komatsu, D. Construction of remote-controlled supramolecular micro-crawler / D. Komatsu, K. Fujiwara, Sh.M. Nomura // European Conference on Artificial Life, – 2 September. – 2013. – P. 208-209.

206. Majee, S.K. Tuning of conductance switching by supramolecular structures / S.K. Majee, A. Bandyopadhyay, A.J. Pal // Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. – Vol. 284-285. – P. 11-14.

207. M. Jurow, A.E. Schuckman, J.D. Batteas, Ch.M. Drain. Porphyrins as molecular electronic components of fuctional devices // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – Vol. 254. – P. 2297-2310.

208. Credit, A. From supramolecular to molecular-level devices / A. Credit, B.F. Ribera, M. Venturi // Electrochimica Acta. – 2004. – Vol. 49. – P. 3865-3872.

209. Стыров, В.В. Наноразмерные структры с p-n-переходом на основе SiC для преобразователей химической энергии в электрическую и сенсоров / В.В. Стыров, С.В. Симченко // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39, № 13. – С. 85-94.

210. Gambardella, P. Supramolecular control of the magnetic anisotropy in two-dimensional high-spin Fe arrays at a metal interface / P. Gambardella, S. Stepanow, A. Dmitriev etc. // Nature Materials. – 2009. – Vol. 8. – P. 189-193.

211. Tayi, A.S. Room-temperature ferroelectricity in supramolecular networks of charge-transfer complexes / A.S. Tayi, A.K. Shveyd, A.C.-H. Sue etc. // Nature. – 2012. – Vol. 488. – P. 485-489.

212. Shklyarevskiy, I.O. Magnetic deformation of self-assembled sexithiophene spherical nanocapsules / I.O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, P. Christianen etc.

// J.Am.Chem.Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 1112-1113.

213. Urdampilleta, M. Supramolecular spin valves / M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou etc. // Nature Materials. – 2011. – Vol. 10 – P. 502-506.

214. Kim, D.-H. Biofunctionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction / D.-H. Kim, E.A. Rozhkova, I.V. Ulasov etc. // Nature Materials. – 2009. – Vol. 9. – P. 165-171.

215. Mura, S. Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery / S. Mura, J. Nicolas, P. Couveur // Nature Materials. – 2013. – Vol. 12. – P. 991-1003.

216. Grigoras, M. Electrically insulated molecular wires / M. Grigoras, L. Stafie // Supramolecular Chemistry. – 2010. – Vol. 22, №4. – P. 237-248.

217. Алфимов, М.В. Фотоника супрамолекулярных наноразмерных структур / М.В. Алфимов // Известия академии наук. Серия химическая. – 2004. – №7. – С. 1303 – 1314.

218. Nasobe, T. Organization of supramolecular assemblies of fullerene, porphyrin and fluorescein dye derivation on TiO_2 nanoparticles for light energy conversion / T. Nasobe, Sh. Hattori, P.V. Kamat etc. // Chemical Physics. – 2005. – Vol. 319. – P. 243-252.

219. Ibrahim, M.Sh. Supramolecular host-guest systems as frameworks for excitation energy transfer / M.Sh. Ibrahim, S. El-din H. Etaiw // Spectrochimica Acta Part A. – 2002. – Vol. 58. – P. 373-378.

220. Yu, B.-Ch. Syntheses of new functionalized azobenzenes for potential molecular electronic devices / B.-Ch. Yu, Ya. Shirai, J.M. Tour // Tetrahedron. – 2006. – Vol. 62. – P. 10303-10310.

221. Roncali, J. Molecular and supramolecular engineering of π-conjugated systems for photovoltaic conversion / J. Roncali, P. Frere, Ph. Blanchard etc. // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 511-512. – P. 567-575.

222. Іващишин, Ф.О. Формування неорганічно / органічних наногібридизованих структур для пристроїв нанофотоелектроніки та сонячної енергетики: автореф. дис. … к-та. техн. наук: 01.04.07 /

Ф.О. Іващишин. – Львів, 2012. – 20 с.

223. Schollhorn R. Electrochemical intercalation: basic aspects and applications / Schollhorn R // In: Int. Soc. Electrochem. 34th meet.- Extend. abstr. – Erlangen. – 1983. – P. III/1.

224. Abraham K.M. Intercalation positive electrodes for recharable sodium cells / K.M. Abraham // Solid State Ionics. – 1982. – Vol. 7. - № 3. – P. 199-212.

225. Ruedoff W. Tetrakohlenstoffmonofluorid, eine neue Graphit-Fluor-Verbindung / W. Ruedoff, G. Ruedoff // Chemical berichte. – 1947. – Vol. 80. - № 5. - S. 417-423.

226. Kita Y. Chemical Composition and Crystal Structure of Graphite Fluoride / Y. Kita, N. Watanabe, Y. Fyjii // J. Amer. Chem. Soc. – 1979. – Vol. 101. - № 14. – P. 3832-3842.

227. Fukuda M. Lithium-poly-carbonmonofluoride cylindrical type batteries / M. Fukuda, T. Iijima // 9 th International Power Sources Symposium. – Brighton. – 1974. – P. 16.

228. Власов С.В. Синтез и исследование некоторых свойств полифторуглерода / С.В. Власов, Б.К. Макаренко, И.В. Базлова, А.И. Кузнецов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13. - № 3. – С. 541-542.

229. Zheng L. The preparation and performance of calcium carbide-derived carbon/polyaniline composite electrode materials for supercapacitors / L. Zheng, Y. Wang, X. Wang, N. Li, H. An, H. Chen, J. Guo // J. of Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 1747-1752.

230. Posudievsky O.Yu. New hybrid guest-host nanocomposites based on polyaniline, poly(ethylene oxide) and V_2O_5 / O.Yu. Posudievsky, S.A. Biskulova, V.D. Pokhodenko // J. Mater. Chem.- 2004.- Vol. 14. - № 9. – P. 1419-1423.

231. Frackowiak E. Carbon materials for theelectrochemical storage of energy in capacitors / E. Frackowiak, F. Beguin // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – P. 937-950.

232. Qu D.Y. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors / D.Y. Qu // Journal Power Sources. – 2002. – Vol. 109. – P. 403-411.
233. Obreja V.V.N. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material – a review / V.V.N. Obreja // Physica E. – 2008. – Vol. 40. – P. 2596-2605.
234. Li W. Electrochemical behavior of mixed CmRF based carbon aerogels as electrode materials for supercapacitors / W. Li, H. Probstle, J. Fricke // Journal Non-Cryst. Solids. – 2003. – Vol. 325. – P. 1-5.
235. Probstle H. Button cell supercapacitors with monolithic carbon aerogels / H. Probstle, C. Schmitt, J. Fricke // Journal Power Sources. – 2002. – Vol. 105. – P. 189-194.
236. Chen J.H. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors / J.H. Chen, W.Z. Li, D.Z. Wang, S.X. Yang, J.G. Wen, Z.F. Ren // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 1193-1197.
237. Frackowiak E. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons / E. Frackowiak, F. Beguin // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 1775-1787.
238. Dong B. Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor / B. Dong, B.L. He, C.L. Xu, H.L. Li // Materials Science and Engineering: B. – 2007. – Vol. 143. – P. 7-13.
239. Taberna P.L. Activated carbon–carbon nanotube composite porous film for supercapacitor applications / P.L. Taberna, G. Chevallier, P. Simon, D. Plee, T.Aubert // Materials Research Bulletin. – 2006. – Vol. 41. – P. 478-484.
240. Chmiola J. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer / J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna // Science. – 2006. – Vol. 313. – P. 1760-1763.
241. Wang D.W. Improved capacitance of SBA-15 templated mesoporous carbons after modification with nitric acid oxidation / D.W. Wang, F. Li, M. Liu, H.M. Cheng // New Carbon Materials. – 2007. – Vol. 22. – P. 307-314.

242. Zhang F.Q. An aqueous cooperative assembly route to synthesize ordered mesoporous carbons with controlled structures and morphology / F.Q. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, Z.X. Chen, B. Tu, et al // Chemistry of Materials. – 2006. – Vol. 18. – P. 5279-5288.

243. Vix-Guterl C. Supercapacitor electrodes from new ordered porous carbon materials obtained by a templating procedure / C. Vix-Guterl, S. Saadallah, K. Jurewicz, E. Frackowiak, M. Reda, J. Parmentieret, et al // Materials Science and Engineering: B. – 2004. – Vol. 108. – P. 148-155.

244. Alvarez S. Electrochemical capacitor performance of mesoporous carbons obtained by templating technique / S. Alvarez, M.C. Blanco-Lopez, A.J. Miranda-Ordieres, A.B. Fuertes, T.A. Centeno // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 866-870.

245. Raymundo-Pinero E. Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes / E. Raymundo-Pinero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Beguin // Carbon. - 2006. – Vol. 44. – P. 2498-2507.

246. Венгрин Б.Я. Активаційна модифікація нанопористих вуглецевих матеріалів та її вплив на параметри суперконденсаторів / Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок // Збірник наукових праць Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур» (ФММН'2007). – Харків – 2007. – С.81-83.

247. Патент № 96174 UA, МПК (2011.01) H01G 2/00, H01G 9/058 (2006.01), C01B 31/08 (2006.01). Іоністор та спосіб обробки матеріалу для його електродів / Григорчак І.І., Покладок Н.Т., Понеділок Г.В., Швець Р.Я. (Україна), Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 20.07.2009; Опубл. 10.10. 2011, Бюл. № 19.

248. Verbrugge Mark W. Activated-carbon electric-double-layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation/ Mark W. Verbrugge, Ping Liu and Souren Soukiazian // Journal of Power Sources. – 2005. – Vol. 141. – P. 369-885.

249. Wei Y.-Z. A novel electrode material for electric double-layer capacitors/ Y.-Z. Wei, B. Fang, S. Iwasa and M. Kumagai // Journal of Power Sources. – 2005. – Vol. 141. – P. 386-891.

250. Lee Sang-Ick. Electric double-layer capacitance of microporous carbon nano spheres prepared through precipitation of aromatic resin pitch/ Sang-Ick Lee, Satoshi Mitani, Chul Wan Park, Seong-Ho Yoon, Yozo Korai and Isao Mochida // Journal of Power Sources. – 2005. – Vol. 139. – P. 379-883.

251. Fuertes B. Templated mesoporous carbons for supercapacitor application / B. Fuertes, G. Lota, T.A. Centeno and E. Frackowiak // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50. – P. 2799-2805.

252. Мерена Р.І. Дослідження характеристик електрохімічних конденсаторів, сформованих на основі активованого вуглецю, модифікованого високотемпературною обробкою / Р.І. Мерена, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, Р.П. Лісовський, І.Ф. Миронюк, Б.К. Остафійчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т. 5. - № 4. – С. 836-839.

253. Патент № 77786, UA, МПК (2006) H01G 2/00, H01G 9/00. Молекулярний накопичувач енергії та спосіб виготовлення електродів для нього/ Б.Я. Венгрин, І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок, Ю.К. Рудавський, В.М. Сіверс, Р.Я. Швець // Національний університет "Львівська політехніка". Заявлено 01.11.2004; Опубл. 15.01.2007, Бюл. №1.

254. Venhryn B.Ya. Physical-chemical features of intercalation modification of porous and electronic structures of carbon materials/ B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, S.I. Mudry, Yu.O. Kulyk, I.V. Typilo// In: 5th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials (FNMA'08). – Abstract Book. – 2008.– C. 54-55.

255. Hübler Alfred W. Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays / Alfred W. Hübler, Onyeama Osuagwu // Wiley Periodicals Inc. Complexity. – 2010. – Vol. 15, № 5. – P. 48–55.

256. Hubler, A.W. Digital quantum batteries: Energy and information storage in nanovacuum tube arrays / A.W. Hubler, O. Osuagwu // Complexity. – 2010. –

Vol.15, №5. – P.48–55.

257. Hai, Ph.N. Electromotive forde and huge magnetoresistance in magnetic tunnel junctions / Ph.N. Hai, Sh. Ohya, M. Tanaka, S.E. Barnes, S. Maekawa // Nature. – 2009. – Vol.458. – P.489-493.

258. Supriyo D. Proposal for a “spin capacitor” / Supriyo D. // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – P. 013115-1-3.

259. Grigorchak I.I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics / I.I. Grigorchak, V.V. Netyaga, Z.D. Kovalyuk // J. Phys.: Condens. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. L191-L195.

260. Safran, S.A. Stage ordering in intercalation compounds / S.A. Safran // Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. – 1987. – Vol. 40. – P. 246 – 312.

261. Швець Р.Я. Модифіковані вуглеграфітові матеріали для пристроїв генерування і накопичення енергії / Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, Ю.О. Кулик, Н.Т. Покладок // Східно-Європейский журнал передових технологій. – 2012. – № 6/5(60). – С. 4-9.

262. Гадзыра Н.Ф. Изменение структуры остаточных соединений интеркалированного квазимонокристалла графита при нагреве / Н.Ф. Гадзыра, Ю.И. Семенцов, И.Г. Черныш //Доклады АН УССР. – 1990. – № 12. – С. 57-61.

263. Chuev M.A. Phase relations and the shape of the X-ray rocking curves from heterostructures with quantum wells / M.A. Chuev, È.M. Pashaev, M.V. Koval'chuk, V.V. Kvardakov // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2009. – Vol. 90. - №3. – P. 186-190.

264. Семенцов Ю.И. Терморасширенный графит / Ю.И. Семенцов, М.Л. Пятковський // Неорганическое материаловедение. Энциклопедическое издание в 2-х томах под ред. Г.Г. Гнесина и В.В. Скорохода. – Киев. – 2008. – Т.2. – Кн. 2. – С. 410-425.

265. Григорчак І.І. Супрамолекулярний дизайн карбонових структур для молекулярних накопичувачів енергії / І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я.

Швець, Ф.О. Іващишин, Н.Т. Покладок, В.І. Балук, Ю.О. Кулик, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Ю.І. Семенцов // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12. – № 3. – С. 412-427.

266. Fuertes A.B. Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons / A.B. Fuertes, F. Pico, J.M. Rojo // Journal Power Sources. – 2004. – Vol. 133. – P. 329-336.

267. Prasad K.R. High Energy and High Power Characteristics of a Solid-State Redox Supercapacitor / K.R. Prasad, N. Munichandriah // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2002. – Vol. 5. – P. A271-A274.

268. Malinauskas A. Conducting polymer-based nanostructurized materials: electrochemical aspects / A. Malinauskas, J. Malinauskiene, A Ramanavicius // Nanotechnology. – 2005. – Vol. 16. – P. R15-R62.

269. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors / B.E. Conway // New York: Plenum Publishing. – 1999. – 698 p.

270. Nishino A. Planar capacitors with electrical double layer with polarizable electrodes made of activated carbon fiber / A. Nishino, A. Yoshida, I. Tanahashi, I. Tajima, M. Yamashita, T. Muranada, H. Yoneda // National Technical Report. – 1985. – Vol. 31 – P. 318-330.

271. Yoon Songhun. Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon / Songhun Yoon, Jinwoo Lee, Taeghwan Hyeon, Seung M. Oh // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147. – P. 2507-512.

272. Gryglewicz G. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance / G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota and E. Frackowiak // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50. - № 5. – P. 1197-1206.

273. Бахматюк Б.П. Вплив хімічної обробки активованого вугілля на ємність конденсатора з подвійним електричним шаром / Б.П. Бахматюк, І.І. Григорчак, Б.Я. Венгрин, Р.І. Мерена, Р.Я. Швець // In: Third International workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials-

growth and optical properties". Proceedings. Lutsk-Shatsk Lakes. – 2006. – P. 148-150. G. Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance / G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota and E. Frackowiak // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50. - № 5. – P. 1197-1206.

274. Hu Chi-Chang. The capacitive characteristics of supercapacitors consisting of activated carbon fabric–polyaniline composites in $NaNO_3$ / Chi-Chang Hu, Wen-Yar Li, Jeng-Yan Lin // Journal Power Sources. – 2004. - Vol. 137. - P. 152-157.

275. Wu Feng-Chin. Effects of pore structure and electrolyte on the capacitive characteristics of steam- and KOH-activated carbons for supercapacitors / Feng-Chin Wu, Ru-Ling Tseng, Chi-Chang Hu, Chen-Ching Wang // Journal Power Sources. – 2005. - Vol. 144. - P. 302-309.

276. Kierzek K. Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH / K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski // Electrochimica Acta. – 2004. – Vol. 49. – P. 515-523.

277. Григорчак І.І. Супрамолекулярний дизайн карбонових структур для молекулярних накопичувачів енергії / І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, Ф.О. Іващишин, Н.Т. Покладок, В.І. Балук, Ю.О. Кулик, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Ю.І. Семенцов // Фізична інженерія поверхні. - 2014. Т. 12. – № 3. – С.412-427.

278. Швец Р.Я. Новые нанопористые биоуглероды с примесью железа и кремния: синтез, свойства, применение для суперконденсаторов / Р.Я. Швец, И.И. Григорчак, А.К. Борисюк, С.Г. Швачко, А.И. Кондырь, В.И. Балук, А.С. Курепа, Б.И. Рачий // Физика твердого тела. – 2014. – Т.56. – № 10. – С. 1957-1963.

279. Григорчак І.І. Нові інтеркаляційно модифіковані структури природних мінералів для високоефективного Li^+-катіонного генерування електричної енергії / І.І. Григорчак, Р.Я. Швець, Т.М. Біщанюк, В.І. Балук, А.С. Курепа, Ю.О. Кулик, Ю.І. Семенцов, Г.І. Довбешко //

Східно-Європейский журнал передових технологій. – 2014. – №4/5(70). – с. 56-65.

280. Braun A. X-ray scattering and adsorption studies of thermally oxidized glassy carbon/ A.Braun, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötz, O. Haas, H. -G. Haubold, G. Goerigk // Journal of Crystalline Solids. - 1999. – Vol. 260. – P. 1-14.

281. Schnablegger H. The SAXS Guide. Getting acquainted with the principles 2-nd revised edition/ H. Schnablegger, Y. Sing // Austria: Anton Paar; 2011.

282. Hammouda B. A new Guinier–Porod model/ B. Hammouda // J. Appl. Cryst. – 2010. – Vol.43. – P.716−719.

283. Khondker, A. N. Transmission line analogy of resonance tunneling phenomena: The generalized impedance concept/ A. N. Khondker, M. R.Khan, A. F. M. Anwar //. J. Appl. Phys. – 1988. – Vol. 63. – N 10. – P. 5191–5193.

284. Anwar, A. F. M. Calculation of the traversal time in resonant tunneling devices,/ A. F. M.Anwar, A. N. Khondker, M.R. Khan //Jour. Appl. Phys. – 1989. – Vol. – 65. – No. 7, P. 2761 – 2765.

285. Tarasov V. E. *Fractional Generalization of Liouville Equations* / Tarasov V. E. // Chaos. –2004. –V.14. –N.1. –P.123–127.

286. Tarasov V. E. Fractional Dynamics: Applications of Fractional Calculus to Dynamics of Particles, Field and Media / Tarasov V. E.. –Springer, New York, –2011.

287. Bisquert J., CompteA. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion // J. Electroanalytical Chem. –2001. –V.499. –P.112–120.

288. CompterA., and MetzlerR. The generalized Cattaneo equation for the description of anomalous transport processes // J. Phys. A: Math. Gen. – 1997. –V.30. –P.7277–7289.

289. SahimiM. Non-linear and non-local transport procesess in heterogeneous media: from long-range correlated percolation to fracture and materials breakdawn // Phys. Rep. –1998. –V.306, n.4. –P.213–395.

290. MetzlerR., and Klafter J. The random walk's quide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach // Phys. Rep. –2000. –V.339. –P.1–77.
291. MetzlerR., and Klafter J. 0 The restaurant at the end of the random walk: recent developments in the description of anomalous transport by fractional dynamics // J. Phys. A: Math. Gen. –2004. –V.37. –P.R161–R208.
292. Bisquert J. Fractional Diffusion in the Multiple-Trapping Regime and Revision of the Equivalence with the Continuos-Time Random Walk // Phys. Rev. Lett. –2003. –V.91, n.1. –P.010602(1–4).
293. Bisquert J. Interpretation of a fractional diffusion equation with nonconserved probability density in terms of experimental systems with trapping or recombination // Phys. Rev. E. –2005. –V.72. –P.011109(1–6).
294. KosztoiowiczT., DworeckiK., and Mrowczynski S. How to Measure Subdiffusion Parameters // Phys. Rev. Lett. –2005. –V.94. –P.170602(1–4).
295. KosztoiowiczT., DworeckiK., and Mrowczynski S. Measuring subdiffusion parameters // Phys. Rev. E. –2005. –V.71. –P.041105.
296. KorosakD., Cvikl B., Kramer J., JeclR., PrapotnikA. Fractional calculus applied to the analysis of spectral electrical conductivity of clay-water system // J. Contain. Hydrol. –2007. –V.92. –P.1–9.
297. Учайкин В. В. Метод дробных производних. Улъяновск, Изд. «Артишок», 2008. –512 с.
298. СибатовР.Т., Учайкин В. В. Дробно дифференциальный подход к описанию дисперсионного переносса в полупроводниках // Усп. физ. наук. – 2009. –Т.179, №10. –С.1079–1109.
299. KosztolowiczT., LewandowskaK.D. Hyperbolic subdiffusion impedanse // J. Phys. A: Math. Theor. –2009. –V.42. –P.055004(1–14).
300. KantR., KumarR., and YadavV.K. Theory of Anomalous Diffusion Impedance of Realistic Fractal Electrode // J. Phys. Chem. C. –2008. –V.112. –P.4019–4023.
301. РехвиашвилиС.Ш., МамчуевМ.О., МамчуевМ.О. Модель диффузионно-дрейфового транспорта носителей заряда в слоях с фрактальной

структурой // Физ. твер. тела. –2016. –Т.58, вып.4. –С.763–766.

302. KosztolowiczT., LewandowskaK.D. Hyperbolic subdiffusion impedanse. J. Phys. A: Math. Theor. 42, 055004(1–14) (2009).

303. Ohtani, N. Formulation of quantum effects by using a complex-valued equivalent circuit/ N. Ohtani, N. Nagai, M. Suzuki, N. Miki // Electronics and Communications in Japan, Part 2. – 1991. – Vol. 74. – No. 7. – P.11-19.

304. Kato, M. Quantum Mechanics / M. Kato // Sangyo Publisher – 1981.

305. Basterd, G. Superlattice band structure in the envelope-function a approximation/ G. Basterd// Phys. Rev. B. – 1981.– Vol.24– No.10. – 10, P. 5693-5697.

306. V. Belevitch. Classical Network Theory. Holden- Day (1968).

307. Sanada, H. Circuit Theoretical Approach for the Quantum Wells and Periodic Potentials/ H. Sanada, N. Nagai, N. Ohtani, N. Miki// Electronics and Communications in Japan (Part II Electronics) – 1994. – Vol77. – No.5. – P.106-115.

308. Pollak M. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon / M. Pollak,T. H. Geballe // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 6. – P. 1743-1753.

309. Михлин Ю. Л. Импеданс полупроводникового электрода с прыжковой проводимостью в приповерхностном нестехиометрическом слое / Ю. Л. Михлин, Е. В. Томашевич // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 9. – С.1310-1388.

310. Luryi S. Quantum capacitance devices / S. Luryi // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 52(6). – P. 501-503.

311. Михайлов С.А. Квантовая емкость туннельной структуры, обусловленная конечностью туннельных времен/ С.А. Михайлов, В.А. Волков // Письма в ЖЭТФ. – 1995. – Т. 61, вып. 6. – С. 508-513.

312. Plank R.V., DiNardo N.J., Vohs J.M. Chemical and electronic properties of vapor-deposited polyaniline films on metal substrates // Synthetic Metals – 1997. – Vol. 89 – P. l-9.

313. F. Stöckmann, Zs. Phys, 143 (1971) pp. 1-348.

314. Григорчак І. І., Іващишин Ф.О., Григорчак О.І., Матулка Д.В. Інтеркалатні наноструктури з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою: отримання, властивості, застосування // Фізична інженерія поверхні. – 2010. – Том. 8. – С . 284-292.

315. 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.

316. Пенин Н.А Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах // Физика и техника полупроводников. – 1996. - Т. 30. - Вып. 4. – С. 630 – 635.

317. Mora-Sero I., Bisquert J. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwars Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // Nano Letters. – 2006. - Vol. 6. - № 4. – P. 640 - 650.

318. Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М.Графов, Б.С. Саввова-Стойнова [та ін.] // М.: Наука, – 1991. – С. 336.

319. Жуковский П. В., Партыка Я., Венгерэк П., Шостак Ю., Сидоренко Ю., Родзик А. Диэлектрические свойства соединений $Cd_{1-x}Fe_xSe$ // Физ. и техн. полупроводн. – 2000. – Т. 34. - № 10. – С. 1174 – 1177.

320. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. Barsoukov E. and Macdonald J. R.- Wiley interscience (Canada). – 2005. - 585 p.

321. Курбанов М.А., Сулейманов Г.З., Сафаров Н.А., Гочуева А.Ф., Оруджев И.Н., Мамедова З.М. Эффект фотогашения электропроводимости в композитах полимер-ферроцен // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 4. – С. 516 – 517.

322. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов / Б.М. Тареев // М.: Энергия. – 1973. – с. 328.

323. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Девис // М.: Мир. – 1982. – с. 662.

324. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы / Э.Л. Нагаев // УФН. – 1992. – Т. 162. – №9. – С.49-124.

325. Болтаев, А.П. Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических наноостровов / А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134. – № 3. – С. 587-594.
326. Беляев Б.А. Спектры импеданса тонких пермаллоевых пленок с наноостровковой структурой / Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин // ФТТ. – 2012. – Т. 54. –№ 2. – С. 340-346.
327. Курбанов М.А. Ефект фотогашения електропроводимости в композитах полимер-ферроцен / М.А. Курбанов, Г.З. Сулейманов, Н.А. Сафаров, А.Ф. Гочуева, И.Н. Оруджев, З.М. Мамедова // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – № 4. – С. 516-517.
328. В.Л. Бонч - Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников: Учебное пособие. Наука, М. 672 с. (1977).
329. Розуван, К.П. Скануюча тунельна мікроскопія барвника / К.П. Розуван, С.Г. Розуван, И.А. Шайкевич // Вісник КНУ ім.Т.Шевченка. – 2012. – № 1. – С. 359-364.
330. Сесслер Г. Электреты / Г. Сесслер // М.: Мир. – 1983. – 487с.
331. Фридкин, В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники / В.М. Фридкин // М.: Наука. – 1976. – 408 с.
332. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики / В.М. Фридкин // М.:Наука. – 1979. – 204 с.
333. Каширининов П.Г. Фотоэлектретный эффект на полупроводниковых материалах / П.Г. Каширининов, В.П. Карпенко, О.А. Матвеев // ФТП. – 1971. – Т. 5, вып. 1. – С. 62-68.
334. Мирзаева, З.И. Фотоэлектретное состояние без внешнего поляризующего поля в однородных полупроводниках / З.И. Мирзаева, Г.А. Набиев, К.М. Эргашов // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 1-2. – С. 65-68.
335. Jonscher A.K. The ‘universal’ dielectric response / A.K. Jonscher // Nature. – 1977. – Vol. 267, № 5613. – P. 673-679.
336. Анисимова, Н.И. Особенности фотодиэлектрического эффекта в слоях

α-As_2Se_3 / Н.И. Анисимова, В.А. Бордовский, Г.И. Грабко, Р.А. Кастро // Письма в Журнал технической физики. – 2013. – Т.39, Вып.2. – С.1-6.

337. Черных Е.В., Бричкин С.Б. Супрамолекулярные комплексы на основе циклодекстринов // Химия высоких энергий. – 2010. – Т.44, №2. – С.115-133.

338. Демин Р.В., Королева М.И., Муминов А.З., Муковский Я.М. Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$// ФТТ. – 2006. – Т.48, № 2. – С. 305-307.

339. Kimura T. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura // Nature. – 2003. – Vol. 426. – № 6962. – P. 55-58.

340. Baryshnikov S.V. Dielectric and NMR Studies of the superionic conductor AgI embedded in mesoporous silicate matrices / S.V. Baryshnikov, Cheng Tien, E.V. Charnaya, M.K. Lee, D. Michel, W. Böhlmann, N.P. Andriyanova // Physics of the Solid State. – 2008. – Vol. 50(7), – C. 1342-1346.

341. Ivashchishin F.O. Intercalated heterostructured nanohybrids of the semiconductor-nematic configuration: Preparation, properties, and applications / F.O. Ivashchishin, I.I. Grygorchak // Physics of the Solid State – 2010. – Vol. 52(10). – P. 2026-2030.

342. Grygorchak Ivan. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / Ivan Grygorchak, Fedir Ivashchyshyn, Pavlo Stakhira, Renji R. Reghu, Vladyslav Cherpak, and Juozas Vidas Grazulevicius // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2013. – Vol. 8. – P. 1-5.

343. Grigorchak I.I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics / I.I. Grigorchak, V.V. Netyaga, Z.D. Kovalyuk // J. Phys.: Condens. Mater. – 1997. – Vol. 9. – P. L191-L195.

344. Birks J. B. Photophysics of aromatic molecules / Birks J. B. // Wiley-

Interscience (London). – 1970. – 704 p.

345. Pokladok N.T. GaSe<$FeCl_3$> nanostructures with magnetoordered gest arrangement in temperature and electromagnetic field / N.T. Pokladok, I.I. Grygorchak, O.I. Grygorchak, F.O. Ivashchyshyn, P.Yo. Stachira // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2010. – Vol. 1(7). – № 4. – P. 69-78.

346. Dolgopolov V.T. Integer quantum Hall effect and related phenomena / Dolgopolov V.T. // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. – 2014. – Vol. 184(2). – P. 113-136.

347. Abdulkadyrov D. V. Electron Tunneling Through a Non-Stationary Potential Barrier / D. V. Abdulkadyrov, N. N. Beletskii // Telecommunications and Radio Engineering. – 2009. – Vol. 68(11). – P. 983-998.

348. Abdulkadyrov D.V. Giant change in the magnetoimpedance of the magnetic tunnel junction by an AC bias voltage / D.V. Abdulkadyrov, N.N. Beletskii / Physics of the Solid State. – 2011. – Vol. 53(5). – P. 997-1004.

349. Stasyuk I. V. Description of intercalated layered structures in the approach of the periodic Anderson model / I.V. Stasyuk, O.V. Velychko // Lviv (Preprynt / Institute for Condensed Matter Physics of Nat. Acad. of Sci. of Ukraine; ICMP-14-07U). – 2014. – P. 11.

350. Austin I.G. Polarons in crystalline and non-crystalline materials / I.G.Austin, N.F. Mott // Advances in Physics. – 1969. – Vol. 18(71). – P. 41-102.

351. Фридкин В. М. Критический размер в сегнетоэлектрических наноструктурах // УФН. – 2006. – Т. 176. - №2. – С. 203 – 212.

352. Fokin A. V. Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry / A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov, N. M. Okuneva, A. A. Naberezhnov, S. B. Vakhrushev, I. V. Golosovsky, A. I. Kurbakov // Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 89, № 17. – P. 175503.

353. Vakhrushev S. B. 23Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry / S. B. Vakhrushev, Yu. A. Kumzerov, A. V. Fokin, A. A. Naberezhnov, B. Zalar, A. Lebar, R. Blinc // Physical Review B. – 2004. –

Vol. 70, № 13. – P. 132102.

354. Tien C. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves / C. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, S. Y. Sun, D. Michel, W. Bohlmann // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72, № 10. – P. 104105.

355. Murzina T. V. Tunable ferroelectric photonic crystals based on porous silicon templates infiltrated by sodium nitrite / T. V. Murzina, F. Y. Sychev, I. A. Kolmychek, O. A. Aktsiperov // Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 90. – P. 161120-161122.

356. Tien C. NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded into mesoporous sieves / C. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee, S. V. Baryshnikov, D. Michel, W. Böhlmann // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 215205.

357. Yadlovker D. Uniform orientation and size of ferroelectric domains / D. Yadlovker, S. Berger // Physical Review B. – 2005. – Vol. 71, № 18. – P. 184112.

358. Tien C. Эволюция $NaNO_2$ в пористых матрицах / Cheng Tien, E. B. Чарная, C. B. Барышников, M. K. Lee, S. Y. Sun, D. Michel, W. Bohlmann // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. ‑ № 12. – С. 2224-2228.

359. Стасюк І. В. Дослідження електронних станів у сильно анізотропних шаруватих структурах зі стадійним впорядкуванням / І. В. Стасюк, О. В. Величко // Журнал фізичних досліджень. – 2014. – Т.18. – №2/3. – С. 2002:1-9.

360. Покладок Н.Т. Наноструктури GaSe<FeCl3> з магнітовпорядкованими “гостьовими” конфігураціями в температурному та електромагнітному полях / Н.Т. Покладок, І.І. Григорчак, О.І. Григорчак [і ін.] // Sensor electronics and microsystemtechnologies. – 2010. – Т. 44. № 7. – С. 865-870.

361. Ivashchyshyn F. Nonorganic semiconductor e Conductive polymer intercalate nanohybrids: Fabrication, properties, application / F. Ivashchyshyn, I. Grygorchak, P. Stakhira [et. All.] // Current Applied Physics. – 2012. – 12.

№1. – P. 160-165.

362. Долгополов В.Т. Целочисленный квантовый эффект Холла и сопряженные с ним явления / В.Т. Долгополов // УФН. – 2014. – Т.84. – №2. – С. 113-136.

363. Zawadzki W. Two-Band Model for Bloch Electrons in Crossed Electric and Magnetic Fields / W. Zawadzki, B. Lax // Phus. Rev. Letters. – 1966. – Vol. 16. – P. 1001.

364. Weiler M.H. Theory of Tunneling, Including Photon-Assisted Tunneling, in Semiconductors in Crossed and Parallel Electric and Magnetic Fields / M.H. Weiler, W. Zawadzki, B. Lax // Phys. Rev. – 1967. – Vol. 163. – P. 733.

365. Reine M. Photon-Assisted Magnetotunneling in Germanium in Parallel and Crossed Electric and Magnetic Fields / M.Reine, Q.H.F. Vrehen, B.Lax // Phys.Rev. – 1967. – Vol. 163. – P. 726.

366. Тихов С.В. Особенности явления неравновесного обеднения, сопровождаемого процессами захвата неосновних носителей поверхностными состояниями, в структурах металл−диэлектрик−полупроводник / С.В. Тихов , О.Н. Горшков, М.Н. Коряжкина, И.Н. Антонов, А.П. Касаткин // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – № 3. – С. 52-60.

367. Ablova M. S. The features of current-voltage characteristic of oxidized porous silicon / M. S. Ablova, M. V. Zamorjanskaya, V. I. Sokolov, R. I. Khasanov // Letters to JTP. – 2003. – Vol. 29. – P. 41-44.

368. Gluhovskoj E. G. Coulomb blockade and charge transfer in micrograins of indium antimonide / E. G. Gluhovskoj, N. D. Zhukov // Letters to JTP. – 2015. – Vol. 41. – P. 47-55.

369. Antonov A. V. Negative photoconductivity of selectively doped SiGe/Si:B heterostructures with a two-dimensional hole gas in the middle-infrared range / A. V. Antonov, V. Ya. Aleshkin, V. I. Gavrilenko, Z. F. Krasil'nik, A. V. Novikov, E. A. Uskova, V. V. Shaleev // Physics of the Solid State. – 2005. – Vol. 47. – P. 46-48.

370. Smolenskiĭ G. A. Ferroelectromagnets / G. A. Smolenskiĭ, I. E. Chupis // Usp. Fiz. Nauk. – 1982. – Vol. 137. – P. 415-448.

371. Бродин М. С., Блонский И. В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. – К.: Наукова думка, 1986. – 256 с.

372. Артеменко С. М., Волков А. Ф. N – образная зависимость поперечного тока от напряжения в слоистых металлах // Физ. тверд. тела. – 1981. – Т. 23. – Вып.7. – С. 2153 – 2155.

373. Олехнович Н.М. Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов $(1-x)Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_{3-x}LaMg_{1/2}Ti_{1/2}O_3$ / Н.М. Олехнович, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш, А.Н. Салак, Н.П. Вышатко, V.M. Ferreira // Физика тверд. тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 3. – С. 472-478.

374. Біщанюк Т.М. Формування та властивості МСМ-41 з інкапсульованим в його пори β-циклодекстрином, $FeSO_4$ та їх кавітатом / Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, № 2. – С. 169-183.

375. Aleshkin V. Ya. Impurity resonance states in semiconductors / V. Ya. Aleshkin, L. V. Gavrilenko, M. A. Odnoblyudov, I. N. Yassievich // Semiconductors. – 2008. – Vol. 42. – P. 880-904.

376. Pham Nam Hai Electromotive force and huge magnetoresistance in magnetic tunnel junctions / Pham Nam Hai, Shinobu Ohya, Masaaki Tanaka, Stewart E. Barnes & Sadamichi Maekawa // Nature: – 2009. – Vol. 458. – P. 489-493.

377. Kubin R. F. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes / R. F. Kubin and A. N. Fletcher // J. Luminescence. – 1982. – Vol. 27. – P. 455.

378. Гончаров А. І. Довідник з хімії / А. І. Гончаров, М. Ю. Корнілов // Вища школа, К. – 1974. – 304 с.

379. Efros A. L. Density of states of 2D electron gas and width of the plateau of IQHE / Efros A. L. // Solid State Communication. – 1988. – Vol. 65. – P. 1281-1284.

380. Brian Skinner. Anomalously large capacitance of a plane capacitor with a two-dimensional electron gas / Brian Skinner, B.I. Shklovskii // Physical

Review B. – 2010. – Vol. 82. – P. 155111.

381. Ормонт М. А. Смена механизма переноса в области перехода от сублинейности к суперлинейности частотной зависимости проводимости неупорядоченных полупроводников // Физ. тверд. тела. – 2015. – Т. 49. – № 10. – С. 1314-1319.

382. Okutan M. AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO_2 / M. Okutan, E. Basaran, H.I. Bakanb, F. Yakuphanoglu // Physika B. – 2005. – Vol. 364. – P. 300.

383. Шкловський Б.И. Zero-phonon ac hopping conductivity of disordered systems / Б.И. Шкловський, А.Л. Эфрос. // ЖЭТФ. – 1981. – Vol. 81. – P. 406.

384. Захарченя Б.П. Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику / Б.П. Захарченя, В.Л. Коренев // Успехи физ. наук. – 2005. – Т. 175. – № 6. – С. 629-635.

385. Andreichin R. High-field polarization, photopolarization and photoelectret properties of high-resistance amorphous semiconductors / Andreichin R. // J. Electrostat. – 1975. – Vol. 1. – P. 217.

386. Fowler J.F. X-Ray induced conductivity in insulating materials / Fowler J.F. // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1956. – Vol. 236. – P. 464.

387. Смоленский Г.А. Сегнетомагнетики / Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис // УФН. – 1982. – Т.137. – № 3. – С. 415-448.

388. Reindl A., Bier M. Impedance spectroscopy of ion at liquid-liquid interfaces.// Phys. Rev. E, 2013, vol. 88, No 5, p.052312.

389. Григорчак И.И., Ковалюк3.Д., Минтянский И.В. Фотополяризационные процессы в интеркалатах Li_xGaSe и Li_xInSe .// ФТТ. – 1989. – Том. 31. – № 2. – С. 222-224.

390. Shukla A.K. Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries / A.K. Shukla, S. Sampath and K. Vijayamohanan // Current Science. – 2000. – Vol. 79. - № 12. – P. 1656-1661.

391. Kötz R., Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors /

R. Kötz, M. Carlen // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 45. – P. 2483–2498.

392. Остафійчук Б.К. Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення електричної енергії / Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, І.І. Григорчак, І.Ф. Миронюк // Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ ПНУ. – 2007. – 200 с.

393. Dietz S. Monolitic carbon electrodes for double layer capacitors / S. Dietz, V. Nquen // Proc. 10-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach. –2000. – P. 7.

394. Shi H. Activated carbons and double layer capacitance / H. Shi // Electrochimica Acta. – 1996. – № 41. – P. 1633-1639.

395. Little A.D. Overview of electrochemical capacitors: comparison with batteries / A.D. Little // Proc. 4-th international seminar on double layer capacitor and similar energy storage devices. – Deerfield Beach. – 1994. – P. 32.

396. Endo M. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons / M. Endo, T. Takeda, Y.J. Kim, K. Koshiba and K. Ishii // Carbon Science. – 2001. – Vol. 1. - № 3-4. – P. 117-128.

397. Zheng J. P. Apply Energy Density Theory to Nanogate Capacitors / J.P. Zheng // Proc. The 14th international seminar on double layer capacitors and hybrid energy storage devices. – Deerfield Beach. – 2004. – P. 142-154.

398. Zheng J.P. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors / J.P. Zheng, T.R. Jow // Journal of The Electrochemical Society. – 1995. – Vol.142. – № 1. – P. L6 - L8.

399. McKeown D.A. Structure of Hydrous Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage / D.A. McKeown, P.L. Hagans, L.P.L. Carette, A.E. Russell, K.E. Swider, D.R. Rolison // The Journal of Physical Chemistry B. - 1999. – Vol. 103. - № 23. – P. 4825-4832.

400. Conway B. E. Specific ion effects on double layer capacitance of a C-Cloth electrode showing extended charge acceptance / B.E. Conway, H.A. Andreas, W.G. Pell // Proc. The 14th international seminar on double layer capacitors

and hybrid energy storage devices. – Deerfield Beach. – 2004. – P. 155-176.

401. Bakhmatyuk B. P. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices / B.P. Bakhmatyuk, B.Ya. Venhryn, I.I. Grygorchak, M.M. Micov, Yu.O. Kulyk // Electrochimica Acta. – 2007. – № 52. – P. 6604-6610.

402. Mott N., Devis E. Elektronnye processy v nekristallicheskih veschestvah. – M.: Mir, 1982. – 664 p.

403. Gerischer H. An interpretation of the double layer capacity of graphite electrodes in relation to the density of states at the Fermi level // J. Phys. Chem. – 1985. – No. 89. – P. 4249-4251.

404. Gerischer H., Mcintyer R., Scherson D., Storck W. Density of the electronic states of graphite: derivation from differential capacitance measurements // J. Phys. Chem. – 1987. – No. 91. – P. 1930-1935.

405. Greg S., Sing K. Adsorbciya, udel'naya poverhnost', poristost': – 2e izd. – Moskva: Mir, 1984. – 310 p.

406. Li F., Franzen H. F. Ordering, Incommensuration, and Phase Transitions in Pyrrhotite: Part II: A High – Temperature XRay Powder Diffraction and Thermomagnetic Study // Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – № 126. – P. 108-120.

407. Lovrie W. Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties // Geophysical research letters. – 1990. – Vol. 17. – No. 2. – P. 159-162.

408. Горбик П. П., Мищенко В. Н.,. Абрамов Н. В., Усов Д. Г., Трощенков Ю. Н. Магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4, полученных жидкои твердофазным синтезом // Поверхность. – 2009. – Вип. 1(16).

409. O'Reilly W., Hoffmann V., Chouker A. C., Soffel H. C. and Menyeh A. Magnetic properties of synthetic analogues of pyrrhotite ore in the grain size range 1–24 μm // Geophysical Journal International. – 2000. – No. 142. – P. 669-683.

410. Stoller M. D., Park S. J., Zhu Y. W., An J. H. and Ruoff R. S. GrapheneBased

Ultracapacitors // Nano Letters. – 2008. – Vol. 8. – No. 10. – P. 3498-3502.

411. Wang Y., Shi Z., Huang Y., Ma Y., Wang C., Chen M., Chen Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials // J. Phys. Chem. C. – 2009. – No. 113. – P. 13103-13107.

412. Modern battery technology / Ed. Tuck C. D. S. - New - York : Ellis Horwook, 1991. - 579 p.

413. Физико - химические свойства графита и его соединений / Черныш И. П., Карпов И. И., Приходько Г. П., Шай В. М. – К.: Наукова думка, 1990.–200 с.

414. B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors, Plenum Publishing, New York, 1999.

415. Mark W. Verbrugge, Ping Liu, Souren Soukiazian, Activated-carbon electric-double-layer capacitors: electrochemical characterization and adaptive algorithm implementation, J. Power Sources 141 (2005) 369–385.

416. Б.Н.Кабанов, А.В.Чекавцев, П.И;Петухова, Н.Н.Томашова, И.Г.Киселев. Катодное внедрение лития в графит, стеклоуглерод и алюминий // Электрохимия. – 1986. – Т.22. – №3. – С.415-417.

417. Кабанов Б.Н. Катодное внедрение лития в графит, стеклоуглерод и алюминий/ Б.Н. Кабанов, А.В. Чекавцев, П.И. Петухова, Н.Н.Томашова, И.Г.Киселев // Электрохимия. – 1986. – Т.22, №3. – С.415-417.

418. Thompson A. G. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // Phys. B + C. 99B. (1-4), pp.100-105 (1980).

419. Губкин А.Н. Электреты / А.Н. Губкин. // М.: Наука. – 1978. – 192 с.

420. Каминский В.В. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS / В.В. Каминский, С.М. Соловьёв // Физика твердого тела. - 2001. - Т. 43, №. 3. – С. 423−426.

421. Каминский В.В. Термовольтаический эффект в тонкопленочных структурах на основе сульфида самария / В.В. Каминский, М.М. Казанин // Письма в ЖТФ. - 2008. - Т. 34, №. 8. - С. 92−94.

422. Pronin I.A. Theoretical and experimental investigations of ethanol vapour sensitive properties of junctions composed from produced by sol–gel technology pure and Fe modified nanostructured ZnO thin films / I.A. Pronin, D.Tz. Dimitrov, L.K. Krasteva, K.I. Papazova, I.A. Averin, A.S. Chanachev, A.S. Bojinova, A.Ts. Georgieva // Sensors and Actuators A: Physical. – 2014. – Vol. 206. – P. 88-96.

423. Pronin I.A. Relationship between the photocatalytic and photoluminescence properties of zinc oxide doped with copper and manganese / I.A. Pronin, B.V. Donkova, D.Tz. Dimitrov, I.A. Averin, J.A. Pencheva, V.A. Moshnikov // Semiconductors. – 2014. – Vol. 48. – P. 842-847.

424. Крастева Л.К. Синтез и характеризация наноструктурированных слоев оксида цинка для сенсорики / Л.К. Крастева, Д.Ц. Димитров, К.И. Папазова, Н.К. Николаев, Т.В. Пешкова, В.А. Мошников, И.Е. Грачева, С.С. Карпова, Н.В. Канева // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – № 4. – С. 564-569.

425. Каминский В.В. Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов SmS / В.В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев // ФТТ. – 2001. – 43, 6. – С. 997.

426. Каминский В. В. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS / В.В.Каминский, А.В.Голубков, Л.Н.Васильев // ФТТ. – 2002. – Т. 44, вып.8. – С.1501-1505.

427. Krohns, S. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature / S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant etc. // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol.94. – P.122903-1 – 122903-3.

428. Homes C.C. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide / C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez // Science. – 2001. – Vol. 293. – P. 673-676.

ДОДАТОК А.

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:

1. Григорчак І.І. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах / І.І. Григорчак, П.П. Кострobій, І.В. Стасюк, М.В. Токарчук, О.В. Величко, **Ф.О. Іващишин**, Б.М. Маркович // Растр-7. – 2015. – с. 285. *(монографія)*
2. **Ivashchyshyn F.** Influence of Magnetic Field and Lighting During the Creation Process of Nanohybrid Semiconductor-Nematic Structures on Their Impedance and Photo Response / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, O. Sudakova, I. Bordun, M. Micov // Materials science & technology. – 2011. – Vol. 27(11). – P. 973-978. (*Scopus*)
3. Grygorchak I.I. Intercalate nanostructures of nonorganic semiconductor/lipophilic anion receptor configuration / I.I. Grygorchak, B.K. Ostafiychuk, **F.O. Ivashchyshyn**, V.I. Kushpir, I.I. Budzulyak, O.V. Morushko, L.S. Yablon // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2012. – Vol.34(8). – P. 1067-1079. (*Scopus*)
4. Grygorchak I. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / I. Grygorchak, **F. Ivashchyshyn**, P. Stakhira, R.R. Reghu, V. Cherpak, and J.V. Grazulevicius // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2013. – Vol. 8(3). – P. 292-296. (*Scopus*)
5. **Ivashchyshyn Fedir**. Intercalate nanohybrid structure of non-organic/organic semiconductor configuration: formation, properties and application / **Fedir Ivashchyshyn**, Ivan Grygorchak, Pavlo Stakhira and Vladyslav Cherpak // Journal of Experimental Nanoscience. – 2014. – V. 9(7). – P. 678-688. (*Scopus*)
6. Bishchaniuk T.M. Electronic Processes and Energy Storage in

Inorganic/Organic Nanohybrids / T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, R. YA. Shvets, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, B. A. Lukiyanets, and **F. O. Ivashchyshyn** // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2014. – Vol. 589. – P. 132-140. (*Scopus*)

7. Bishchaniuk T.M. Semiconductor clathrates with a periodically modulated topology of a host ferroelectric liquid crystal in thermal, magnetic, and light-wave fields / T.M. Bishchaniuk, I.I. Grygorchak, A.V. Fechan, **F.O. Ivashchyshyn** // Technical Physics. – 2014. – Vol. 59(7). – P. 139-142. (*Scopus*)
8. Hryhorchak I.I. New Carbon Architectures with Nanobounded Geometry of Voids for the High-Efficiency Capacitive and Pseudocapacitive Accumulation of Energy / I.I. Hryhorchak, A.K. Borysyuk, R.Ya. Shvets', A.I. Kondyr, **F.O. Ivashchyshyn**, O.V. Balaban, A. S. Kurepa // Material Science. – 2015. – Vol. 51. – № 2. – P. 188-193. (*Scopus*)
9. **Ivashchyshyn F.O.** Impedance anisotropy and quantum photocapacity of bio/inorganic lathrates InSe<istidine>and GaSe<stidine> / **F.O. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, M.I. Klapchuk // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2015. – Vol. 13(3). – P. 403-414. (*Scopus*)
10. **Ivashchyshyn F**. Effect of lattice expansion degree on properties and electromagnetic field response of InSe, GaSe and clathrates on their basis / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, T. Gordiyuk, R. Shvets, Y. Kulyk // Eastern European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 6(11). – P. 48-56. (*Scopus*)
11. **Ivashchyshyn F.O.** Peculiarities of properties of the GaSe(InSe)<$CS(NH_2)_2$> nanohybrids, synthesized under lighting / **F.O. Ivashchyshyn**, O.V. Balaban, I.I. Grygorchak // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8(4). – P. 04015(1-6). (*Scopus*)
12. **Ivashchyshyn F. O.** The impact of phase state of guest histidine on properties and practical applications of nanohybrids on InSe and GaSe basis / **F. O. Ivashchyshyn**, I. I. Grygorchak, O. V. Balaban, B. O. Seredyuk // Materials

Science-Poland. – 2017. – Vol. 35(1). – P. 239-245. (*Scopus*)

13. Grygorchak I.I. Modification of Properties of GaSe<β-cyclodexterin<$FeSO_4$>> Clathrat by Synthesis in Superposed Electric and Light-wave Fields / I. I. Grygorchak, **F. O. Ivashchyshyn**, M.V. Tokarchuk, N.T. Pokladok, O.V. Viznovych // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – P. 185501-1-185501-7. (*Scopus*)
14. Grygorchak I.I. Modification of the Properties of InSe⟨β-CD⟨$FeSO_4$⟩⟩ clathrate/cavitate Complexes with Hierarchical Architecture at Their Synthesis in Crossed Electric and light-wave Fields / I.I. Grygorchak, O.I. Hryhorchak, **F.O. Ivashchyshyn** // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62. – № 7. – P. 625-632. (*Scopus*)
15. Grygorchak I.I. Cointercalate Semiconductors GaSe (InSe) with Guest Multiferroic $NaNO_2$+$FeSO_4$ / I.I. Grygorchak, **F.O. Ivashchyshyn**, B.A. Lukiyanets, Yu.O. Kulyk // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – Vol. 9(3). – P. 03016(1-7). (*Scopus*)
16. Grygorchak I.I. Clathrate semiconductor multiferroics, synthesized in system GaSe-$NaNO_2$-$FeSO_4$ and influence of cointercalation / I.I. Grygorchak, **F.O. Ivashchyshyn**, A.K. Borysiuk, R.Ya. Shvets, Yu.O. Kulyk // Radio Electronics, Computer Science, Control. – 2017. – № 3. – P. 7-19. (*Scopus*)
17. Grygorchak I. Intercalated nanohybride structures of non-organic/organic polymer of GaSe<*PAN*> end *GaSe<Pan+*J_2> configuration / I. Grygorchak, **F. Ivashchyshyn**, R. Shvets, N. Pokladok, Z. Stotsko // Przetwórstwo Tworzyw. – 2012. – Vol. 3. – P. 200-204. (МНД)
18. Grigorchak Ivan I. Hierarchical clathrate/cavitate nanostructures for spin capacitors and highly sensitive magnetic field sensors / Ivan I. Grigorchak, **Fedor O. Ivashchishchin**, Tatiana N. Bishchanjuk // Eastern European Scientific Journal. – 2014. – Vol. 6. – P. 348-352. (МНД)
19. **Ivashchyshyn F.O.** Influence of Hierarchical Architecture of Supramolecular Assemblies, Synthesized in System InSe<β-cyclodextrin<$FeSO_4$>>, on Their Properties and Practical Application / **F.O. Ivashchyshyn**, I.I. Grygorchak,

M.I. Klapchuk, Yu.O. Kulyk // Journal of Applied Physical Science International. – 2016. – Vol. 7(3). – P. 155-161. (МНД)

20. **Ivashchyshyn F.** Influence of the degree of the expansion of the crystal lattice on properties and response to the electromagnetic fields of GaSe<$NaNO_2$> clathrate / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, O. Hryhorchak // Slovak international scientific journal. – 2017. – Vol. 5. – P. 8-14. (МНД)
21. **Ivashchyshyn F.** Properties and promising practical application of supramolecular ensemble, synthesized in GaSe⟨β-cyclodextrin⟨$FeSO_4$⟩⟩ system. effect of architecture hierarchy / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, B. Venhryn, S. Mudry, Yu. Kulyk // Slovak international scientific journal. – 2017. – Vol. 1(10). – P. 3-11. (МНД)
22. Григорчак І.І. Клатратний трансфер заряду і енергії в супрамолекулярних ансамблях конфігурації неорганічний напівпровідник/органічний донорно-ацепторний комплекс / І.І. Григорчак. Д.В. Матулка. **Ф.О. Іващишин** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 455-461. (МНД)
23. Grygorchak I.I. Supramolecular assemblies of configuration inorganic semiconductor/oligomer / I.I. Grygorchak, D.V. Matulka, **F.O. Ivashchyshyn**, O.S. Zaichenko, N.Ye. Mitina, M.M. Moskvin // PSE. – 2012. – Vol. 10(3). – P. 256-261. (МНД)
24. **Іващишин Ф.О.** Біо/неорганічні наногібриди L-аспарагінової кислоти: отримання, властивості, застосування / **Ф.О. Іващишин**, Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, А.І. Кондир, А.С. Курепа // Східно-Європейский журнал передових технологій. – 2013. – Т. 6. – № 12(66). – С. 4-10. (МНД)
25. Біщанюк Т.М. Імпедансний відгук і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсульованими родаміном-С і родаміном-6Ж / Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Д.В. Матулка, С.І. Будзуляк, Л.С. Яблонь // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15. – № 3. – С. 653-660. (МНД)
26. Біщанюк Т.М. Мультипошарові напівпровідникові клатрато-кавітандні

комплекси з фракталізованою гостьовою системою / Т.М. Біщанюк, І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин** // ФІП. – 2014. – Т. 12. – № 3. – С.360-371. (МНД)

27. **Іващишин Ф.О.** Анізотропія властивостей та гігантський магнітоємнісний ефект в біо/неорганічному мультипошаровому нанокомпозиті GaSe<гістидин>/ **Ф. О. Іващишин**, Р. Я. Швець, І. І. Григорчак, Н. Т. Покладок, Б.О. Середюк // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, – № 3. – С. 399-404. (МНД)
28. Григорчак І.І. Супрамолекулярний дизайн карбонових структур для молекулярних накопичувачів енергії / І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, **Ф.О. Іващишин**, Н.Т. Покладок, В.І. Балук, Ю.О. Кулик, Б.І. Рачій, Р.П. Лісовський, Ю.І. Семенцов // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, – № 3. – С. 412-427. (МНД)
29. **Ivashchyshyn, F. O.** The thermo- and magnetogalvanic phenomena in nanohybrid clathrates and their practical application / **F. O. Ivashchyshyn**, T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, I. I. Grygorchak // Proceedings of the intern. conference Nanomaterials: applications and properties. – 2014. – V. 3. – № 2. – P. 02NNSA11–02NNSA13. (МНД)
30. Kostrobij P. Mathematical modeling of subdiffusion impedance in multilayer nanostructures / P. Kostrobij, I. Grygorchak, **F. Ivaschyshyn**, B. Markovych, O. Viznovych, M. Tokarchuk // Mathematical Modeling and Computing. – 2015. – Т.2. – № 2. – С. 154-159. (МНД)
31. **Іващишин Ф.О.** Модифікація властивостей клатрато/кавітандних комплексів InSe та GaSe при їх синтезі в магнітному полі / **Ф.О. Іващишин**, О.В. Балабан, І.І. Григорчак // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2016. – Т. 1. – № 2. – С. 145-151. (МНД)
32. Григорчак І.І. Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених сумішшю сегнетоелектриків $NaNO_2$ і $BaTiO_3$. Вплив коінкапсуляції / І.І. Григорчак, Р.Я. Швець, **Ф.О. Іващишин**, І.М. Будзуляк // Фізика і хімія

твердого тіла. – 2016. – Vol. 17. – № 4 – С. 465-470. (МНД)

33. **Іващишин Ф.О.** Електрофізичні властивості супрамолекулярних ансамблів InSe<CH_4N_2S>, InSe<$FeSO_4$> та InSe<CH_4N_2S<$FeSO_4$>> / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, Д.В. Матулка // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 4-11. (МНД)

34. Григорчак І.І. Антрацен між шарами неорганічного напівпровідника: відгук на електричне поле і освітлення / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Ю.О. Кулик, О.І. Григорчак // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 49-58. (МНД)

35. **Ivashchyshyn F.O.** The influence of the guest cavitations loading degree in fractal nanohybrids GaSe⟨β-cyclodextrin⟨$FeSO_4$⟩⟩ on the current passing and polarization processes. The giant “battery spin” effect at room temperature / **F.O. Ivashchyshyn**, I.I. Grygorchak, O.I. Hryhorchak // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – Vol. 20(3). – P. 375-381. (МНД)

36. Пат. 101438 (Україна), H01G 7/00. Квантовий конденсатор / Григорчак І.І., **Іващишин Ф.О.**, Швець Р.Я.; Національний університет “Львівська політехніка”. Опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6. (Патент України)

37. Квантовий акумулятор / Григорчак І.І., **Іващишин Ф.О.**, Швець Р.Я.; Національний університет «Львівська політехніка». Реєстраційний номер заявки **а 2017 02334**. (Патент України)

Наукові праці які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (форма участі):

1. Швець Р.Я. Графено/біоорганічні нанокомпозити: отримання, властивості, застосування / Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, А.І. Кондир // Третя міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки”. 24-26 жовтня 2013 р.: тези доп. – Чернівці. 2013. – С. 166. (заочна участь, доповідь співавтора)

2. **Ivashchyshyn F.O.** The thermo- and magnetogalvanic phenomena in nanohybrid clathrates and their practical application / **F.O. Ivashchyshyn**, T.M. Bishchaniuk, O.V. Balaban, I.I. Grygorchak // IV міжнародна конференція «Nanomaterials: Applications & Properties - 2014», 21-27 вересня 2014р.: тези доп. – Львів. 2014. – С.02NNSA11-1 - 02NNSA11-3. (заочна участь, доповідь співавтора)
3. Григорчак І.І. Ієрархічні клатрато/кавітатні наностуктури для спінових конденсаторів та високочутливих сенсорів магнітного поля / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Т.М. Біщанюк // IV міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано та мікроелектроніки". 23-25 жовтня 2014р.: тези доп. – Чернівці. 2014. – С. 172-173. (очна участь із доповіддю)
4. Григорчак І.І. Неорганічно/органічні наногібридизовані структури для квантових акумуляторів і пристроїв наноелектроніки / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Т.М. Біщанюк, О.В. Балабан // IV Міжнародна науково-практична конференція "Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано та мікроелектроніки". 23-25 жовтня 2014 р.: тези доп. – Чернівці. 2014. – С. 176-177. (заочна участь, доповідь співавтора)
5. **Ivashchyshyn F.O.** Bio-organic/semiconductor nanohybrides: obtaining, properties, application for devices of nanoelectronics and nanoenergetics / **F.O. Ivashchyshyn**, R.Ya. Shvets, I.I. Grygorchak // X Міжнародна конференція «Електроніка і прикладна фізика». 23-25 жовтня 2014 р.: тези доп. Київ. 2014. – С. 76-8. (очна участь із доповіддю)
6. **Ivashchyshyn F.O.** Semiconductor N-barrier Structures with Periodically Modulated Localization of 2D-bioionics / **F.O. Ivashchyshyn**, I.I. Grygorchak, R.Ya. Shvets // Materials of XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems. 11-16 травня 2015 р.: тези доп.– Ivano-Frankivsk. 2015. – С. 129. (заочна участь, доповідь

співавтора)

7. **Іващишин Ф.О.** Анізотропія властивостей та квантова фотоємність в біо/неорганічному мультипошаровому нанокомпозиті InSe<гістидин> / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак // V Міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах». 26-28 травня 2015 р.: тези доп.– Вінниця. 2015. – С. 117-118. (очна участь із доповіддю)
8. Балабан О.В. Властивості комплексів GaSe<$CS(NH_2)_2$>, синтезованих у магнітному полі / О.В. Балабан, **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, Б.А. Лукіянець // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк. 2015. – С. 73-76. (заочна участь, доповідь співавтора)
9. Григорчак І.І. Вплив ієрархічності архітектури супрамолекулярних ансамблів, синтезованих в системі InSe – $CS(CH_2)_2$ – $FeSO_4$ / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Д.В. Матулка // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк. – 2015. – С. 99-103. (заочна участь, доповідь співавтора)
10. **Іващишин Ф.О.** Вплив ступеня розширення кристалічної матриці InSe на властивості інкапсулату InSe<$CS(NH_2)_2$> та його відгук на зовнішні фізичні поля / **Ф.О. Іващишин**, Т.М. Біщанюк, А.К. Борисюк, І.І. Григорчак // І Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк. 2015. – С. 119-123. (очна участь із доповіддю)
11. Костробій П.П. Математичне моделювання субдифузійного імпедансу в електролітичних системах / П.П. Костробій, І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Б.М. Маркович, О. Візнович, М.В. Токарчук // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2015. – С. 54-56. (заочна участь, доповідь співавтора)

12. **Іващишин Ф.О.** Отримання та аналіз сегнетоелектричного інтеркалянта з феромагнітними включеннями / **Ф.О. Іващишин**, А.К. Борисюк, Ю.О. Кулик // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2015. – С. 83-84. (очна участь із доповіддю)
13. **Іващишин Ф.О.** Вплив зовнішніх фізичних полів на властивості напівпровідникового/сегнетоелектричного інкапсулата / **Ф.О. Іващщишин** // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2015. – С. 85-86. (очна участь із доповіддю)
14. Борисюк А.К. Особливості отримання електродного матеріалу для анодів електрохімічних конденсаторів з картопляного крохмалю / А.К. Борисюк, **Ф.О. Іващишин**, Р.Я. Швець, Д.П. Григорчак // Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2015. – С. 100-101. (заочна участь, доповідь співавтора)
15. Григорчак І.І. Супрамолекулярні ансамблі різної ієрархічної архітектури та вплив на них магнітного поля / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Б.Я. Венгрин // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк. 2016. – С. 97-100. (заочна участь, доповідь співавтора)
16. Балабан О.В. Властивості наногібридів GaSe(InSe)<$CS(NH_2)_2$>, синтезованих у полі світлової хвилі / О.В. Балабан, І.І.Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Л.Ф. Політанський // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк. 2016. – С. 196-198. (заочна участь, доповідь співавтора)

17. **Іващишин Ф.О.** Клатратні напівпровідникові мультифероїки, синтезовані в системі GaSe-$NaNO_2$-$FeSO_4$. Вплив коінтеркаляції / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, Ю.О. Кулик // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції "Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали". 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк. 2016 р. – С. 203-205. (заочна участь, доповідь співавтора)
18. **Іващишин Ф.О.** Властивості і можливості практичного застосування нанопористих силікатних матриць, заповнених поліаніліном. Вплив йодного допування / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, А.Ю. Підлужна, Р.Я. Швець // Матеріали V Міжнародної науково-практичної конференції "Фізико – технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах". 3-5 листопада 2016 р.: збірник матеріалів. – Чернівці. 2016. – С. 235-236. (заочна участь, доповідь співавтора)
19. Григорчак І.І., Властивості та закономірності відгуку на поле світлової хвилі інтеркалантного нанокомпозиту GaSe<антрацен> / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, В.М. Максимич // 13-та відкрита наукова конференція ІМФН, присвячена 125-річчю від дня народження Стефана Банаха. 30-31 березня 2017 р.: збірник матеріалів. – Львів. 2017. – С. 113-114. (заочна участь, доповідь співавтора)