

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

МАКСИМИЧ ВІТАЛІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК: 537.226.8+544.018.2+621.315.5

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОТРИМАННЯ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НИЗЬКОРОЗМІРНИХ КЛАТРАТНИХ СТРУКТУР ДЛЯ ПРИСТРОЇВ
ЕЛЕКТРОНІКИ ТА АВТОНОМНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ**

105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

(шифр і назва спеціальності)

10 «Природничі науки»

(галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ Максимич В. М.

Науковий керівник:

Іващишин Федір Олегович

Д.Т.Н.

Львів 2023

АНОТАЦІЯ

Максимич В.М. «Отримання та електрофізичні властивості низькорозмірних клатратних структур для пристроїв електроніки та автономної енергетики» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена розробленню технологічних основ синтезу та дослідженням електрофізичних властивостей низькорозмірних клатратних структур. Сформовані за допомогою інтеркаляційних технологій клатрати з різним ступенем ієрархічності архітектури супрамолекулярного гостьового компонента дають змогу значно покращити робочі параметри автономних джерел живлення, відкривають можливість для створення альтернативних – квантових їх аналогів та надання пристроям функціональної гібридності. Отримані результати дозволяють краще зрозуміти фізичні принципи та описати основні закономірності впливу будови домішкового енергетичного спектру на процеси накопичення електричного заряду на міжфазних межах, діелектричної поляризації та генерування спінової ЕРС.

У першому розділі наведено огляд літературних джерел, в яких розглядаються фізико-хімічні основи створення супрамолекулярних структур на основі неорганічних шаруватих та монопористих матриць-господарів, інтеркальованих неорганічно/органічними гостьовими компонентами. Проаналізовано наукові праці, присвячені системам перетворення та накопичення електричної енергії. Останні розглядалися у контексті альтернативи електрохімічним автономним джерелам енергії, накопичення заряду в яких відбувається на квантовому рівні.

У другому розділі описано методи дослідження отриманих низькорозмірних клатратних структур. Основним методом дослідження електропровідних та поляризаційних властивостей слугувала імпедансна спектроскопія. Вимірювання імпедансних спектрів проводили в діапазоні частот $10^{-3} - 10^6$ Гц на спектрометрі Autolab PGSTAT/ FRA 2 за нормальних умов, за накладання постійного магнітного поля напруженістю $220 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ та за освітлення (імітатором сонячного спектру АМ

1,5G із загальною доступною потужністю 982 Вт/м²). Магнітні характеристики, такі як питома намагніченість насичення, коерцитивна сила, петля гістерезису вимірювали за допомогою магнітометра із вібруючим зразком. Дослідження структури сформованих клатратів проводили методом рентгенівської дифрактометрії та малокутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського автоматизованого дифрактометра ДРОН-3 з CuK α -випромінюванням ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Аналіз спектрів домішкових енергетичних рівнів відбувався з використанням методу термостимульованого розряду, а його параметри визначали за допомогою теоретичних розрахунків згідно з теорією Джеболла-Поллака на основі результатів імпедансної спектроскопії. Також, частинки отриманих матеріалів досліджували на електронному сканувальному мікроскопі з камерою низького вакууму і системою енергодисперсійного мікроаналізу.

Третій розділ присвячений розробленню технології синтезу та дослідженню зарядонакопичувальних властивостей синтезованих біовуглецевих матеріалів, застосовуваних для виготовлення електродів суперконденсаторів. Використання супрамолекулярного дизайну органічних прекурсорів дозволило отримати біовуглеці із розвинутою пористою поверхнею та покращеними зарядонакопичувальними властивостями. Розроблена та опрацьована методика інтеркалювання хромом β -циклодекстрину. У відсотковому співвідношенні 4%, 7% та 10% хрому і використання β -циклодекстрину як прекурсора дозволило отримати допований хромом біовуглець із питомою ємністю 180 Ф/г, 151 Ф/г, 140 Ф/г відповідно. Встановлено, що різна концентрація хрому призводить до модифікації пористої будови матеріалу, однак, що більш важливо, до формування певної структури домішкових рівнів в забороненій зоні та до зміни положення рівня Фермі. Таким чином, в 4% допованому хромом біовуглеці відбувається розблокування ємності Гельмгольца ємністю області просторового заряду в твердому тілі, що зумовлює значне зростання питомої ємності. Розроблена та наведена технологія одержання азотовмісного біовуглецю із глюкози. Вимірювання електрохімічних властивостей отриманого матеріалу показали, що питома ємність складає 181 Ф/г. Досліджено будову пористої структури та хімічний склад отриманого біовуглецю.

Показано, що азотування його поверхні забезпечує покращене змочування поверхні водними розчинами електролітів і зростання концентрації вільних носіїв заряду, що сприяє деблокуванню ємності Гельмгольца. Виготовлені на основі даного біовуглецю суперконденсатори матимуть значно вищі енергоємнісні та енергопотужнісні показники, порівняно з існуючими.

У четвертому розділі подано результати дослідження клатратів із архітектурою типу господар<<гість>+<гість>> та субгосподар<господар<гість> із 1D та 2D розміщенням гостей компонентів. Відповідними матрицями були використані: діелектрик SiO_2 із мезопористою структурою марки MCM-41 та шаруваті напівпровідникові кристали селенід галію і селенід індію. На їх основі були вперше сформовані наступні клатрати: $\text{MCM-41}<\beta\text{-циклодекстрин}<\text{фероцен}>>$, $\text{GaSe(InSe)}<<\text{NaNO}_2>+<\text{FeCl}_3>>$ та $\text{GaSe(InSe)}<\text{тіосечовина}<\text{антрацен}>>$. Встановлено будову їх структури на основі результатів рентгенівської дифрактометрії. Завдяки результатам вібраційної магнітометрії встановлено природу спостережуваних магнітних властивостей та явищ. Методом імпедансної спектроскопії досліджено їх електропровідні та поляризаційні властивості. Встановлено будову домішкового енергетичного стану на підставі вимірян timerатурних спектрів струмів термостимульованого розряду та розраховано його параметри: густину станів на рівні Фермі, середню відстань стрибка, розкид пасткових рівнів біля рівня Фермі та густину глибоких пасткових центрів. Для сформованих клатратів зареєстровано індуктивну поведінку та прояв квантової ємності, а також можливість зміни їх величини під впливом зовнішніх фізичних полів. Зафіксовано ефекти резистивного та ємнісного типів у зовнішніх фізичних полях, що свідчить про перспективність використання синтезованих клатратів для виготовлення сенсорів магнітного поля та освітлення як активного, так і реактивного типів. Вольт-амперна характеристика має гістерезисний вигляд, що свідчить про формування електричного заряду на границях поділу господар-гість, а також осциляційний знакозмінний характер подібний до ВАХ при кулонівській блокаді. Отриманий результат має велике практичне значення для створення енергонезалежних елементів пам'яті— мемристорів. У випадку ВАХ, які не

проходять через початок координат, спостерігається прояв термо ЕРС, спінової ЕРС та фото ЕРС, які можуть бути використані для створення ефективних перетворювачів інших видів енергії в електричну.

У п'ятому розділі, за аналогією до розділу четвертого, наведено дослідження клатратних структур: МСМ-41<тіосечовина<CoCl₂>>, МСМ-41<фульвокислота> та GaSe(InSe)<іонна рідина>, які отримано вперше. Проте, особливістю наукового пошуку було отримання матеріалів, які би могли накопичувати електричний заряд на квантовому рівні. Такі матеріали стануть основою для створення неелектрохімічних автономних джерел живлення як альтернативи існуючим хімічним. Для цього у досліджуваних клатратах було досягнуто поєднання високих значень діелектричної проникності з тангенсом кута діелектричних втрат, меншим за 1 при низьких частотах в діапазоні 10⁻³–1 Гц. Вольт-амперна характеристика приймає для клатратів гістерезисний вигляд, характерний для ємнісного накопичення електричного заряду на міжфазних межах. Результати показали, що клатрат, отриманий інтеркаляцією 1-бутил-3-метилімідазолію тетрафторборату у селенід галію, є найбільш вдалою спробою, порівняно з усіма відомими, щодо створення наноструктур квантових акумуляторів, оскільки в інфранизькому частотному діапазоні (10⁻³÷10⁻² Гц) поєднує колосальне значення діелектричної проникності (~10¹¹) із значенням тангенса кута діелектричних втрат, меншим від 1. Цікавим виявився також результат, що величиною діелектричної проникності можна керувати зовнішніми фізичними полями.

Ключові слова: GaSe, InSe, МСМ-41, біовуглець, клатрат, β-циклодестрин, антрацен, тіосечовина, фероцен, фульвокислота, іонна рідина, глюкоза, імпедансна спектроскопія, квантова ємність, мемристорний ефект, від'ємна ємність, магнето- та фоторезистивний ефекти, магнето- та фотоємнісний ефекти, квантовий акумулятор.

ABSTRACT

Maksymych V.M. "On electrophysical properties of synthesized low-dimensional clathrate structures for electronic and autonomous energy devices" - Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials" – Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2023.

The dissertation is devoted to the development of the technological basis for the synthesis and study of the electrophysical properties of low-dimensional clathrate structures. Clathrates formed with the help of intercalation technologies with different degrees of hierarchical architecture of the supramolecular guest component open the possibility of significantly improving the performance parameters of autonomous power supplies, the possibility of creating alternative quantum analogues and the possibility of providing devices with functional hybridity. The obtained results make it possible to better understand the physical principles and formulate fundamental regularities of the influence of the impurity energy spectrum structure on the processes of electric charge accumulation at interfaces, dielectric polarization, and spin EMF generation.

The first section provides a literature review on the physicochemical basis of the creation of supramolecular structures based on inorganic layered and monoporous host matrices intercalated with inorganic/organic guest components. Scientific works related to energy conversion and energy storage systems were analysed. The last ones were considered in the context of an alternative to electrochemical autonomous energy sources, in which charge accumulation occurs at the quantum level.

The second section presents the methods used to study of the obtained low-dimensional clathrate structures. Impedance spectroscopy was the main method used to study the electrical conductivity and polarisation properties. The impedance spectra were measured in the frequency range of 10^{-3} - 10^6 Hz using an Autolab PGSTAT/FRA 2 spectrometer under normal conditions, with a constant magnetic field of $220 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ applied and under illumination (AM 1.5G solar spectrum simulator with a total available power of 982 W/m^2). Magnetic parameters such as saturation specific magnetization,

coercive force, and hysteresis loop were measured using a magnetometer with a vibrating sample. The structure of the formed clathrates was studied by X-ray diffractometry and small-angle X-ray scattering using an X-ray automated diffractometer DRON-3 with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The impurity energy level spectra were analyzed by the thermal stimulated discharge method and its parameters were determined by theoretical calculations according to the Jebol-Pollak theory based on the impedance spectroscopy results. The particles of the obtained materials were also examined using an electron scanning microscope with a low vacuum chamber and an energy dispersive microanalysis system.

The third section focuses on the synthesis technology development and charge-storage properties investigation of synthesized biocarbon materials used in the supercapacitor electrode manufacturing. The use of supramolecular design of organic precursors made it possible to obtain biocarbons with a developed porous surface and improved charge storage properties. The technique of chromium intercalation into β -cyclodextrin was developed and elaborated. The use of β -cyclodextrin as a precursor in the percentages of 4%, 7%, and 10% allowed us to obtain doped biocarbon with a specific capacity of 180 F/g, 151 F/g, and 140 F/g, respectively. It was found that different concentrations of chromium lead to a change in the porous structure of the material, but more importantly to the formation of an impurity level structure in the forbidden zone and a change in the Fermi level position. Thus, in biocarbon doped with 4% chromium, the Helmholtz capacitance is unlocked by the capacitance of the spatial charge region in the solid, leading to a significant increase in the specific capacitance. The technology for the production of nitrogen-containing biocarbon from glucose is developed and presented. Measurements of the electrochemical properties of the resulting material showed a specific capacitance of 181 F/g. The porous structure and chemical composition of the resulting biocarbon were investigated. It is shown that nitriding of the surface improves the wetting of the surface with aqueous electrolyte solutions and increases the concentration of free charge carriers, which contributes to the unblocking of the Helmholtz capacitance. Supercapacitors based on this biocarbon will have significantly higher energy intensity and power output compared to existing ones.

The fourth section presents the results of the study of clusters with the host<<guest>+<guest>> and sub-host<host<guest> architectures with 1D and 2D placement of guest components. The corresponding matrices used were SiO₂ dielectric with mesoporous structure of brand MCM-41 and layered semiconductor crystals of gallium selenide and indium selenide. The following clathrates were first formed on their basis: MSM-41< β -cyclodextrin<ferrocene>>, GaSe(InSe)<<NaNO₂₃>> and GaSe(InSe) <thiourea<anthracene>>. The structure of their compounds has been determined by X-ray diffraction. The vibration magnetometry results were used to determine the nature of the observed magnetic properties and phenomena. Impedance spectroscopy was used to investigate electrical conductivity and polarisation properties. The structure of the impurity energy spectrum is determined from the measured temperature spectra of the thermally stimulated discharge currents, and the parameters of the impurity energy spectrum are calculated: the density of states at the Fermi level, the average hopping distance, the spread of trap levels near the Fermi level, and the density of deep trap centres. The inductive behaviour and the manifestation of the quantum capacitance, as well as the possibility of changing its value under the influence of external physical fields, were recorded for the formed clathrates. The resistive and capacitive effects in external physical fields have been demonstrated, suggesting the possibility of using them in the manufacture of magnetic field and light sensors of both active and reactive types. The current-voltage characteristic has a hysteresis appearance, indicating the formation of an electric charge at the host-guest interface, and an oscillatory alternating character, similar to the CVC (current-voltage characteristic) at the Coulomb blockade. This result is of great practical importance for the design of non-volatile memory elements - memristors. Thermo-EMF, spin-EMF and photo-EMF are detected in the case of CVCs that do not pass through the origin, which can be used to create efficient converters of other types of energy.

The fifth section, analogous to the fourth, presents the study of the clathrate structures: MCM-41<thiourea<CoCl₂>>, MCM-41<fulvic acid> and GaSe(InSe)<ionic liquid>, obtained for the first time. However, obtaining materials that could accumulate electrical charge at the quantum level was the peculiarity of the scientific quest. These

materials will form the basis for the creation of non-electrochemical, autonomous energy sources as an alternative to existing chemical ones. The clathrates studied were characterized by a combination of high dielectric constant and dielectric loss tangent less than 1 at low frequencies in the range of $10^{-3} - 1$ Hz. The current-voltage characteristic of clathrates takes on a hysteresis shape, which is characteristic of the capacitive accumulation of electrical charge at interfaces. The results show that the clathrate obtained by intercalation of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in gallium selenide is the most successful attempt, compared to all known ones, to create nanostructures of quantum batteries, since in the infra-low frequency range ($10^{-3} \div 10^{-2}$ Hz) it combines an enormous value of the dielectric constant ($\sim 10^{11}$) with a value of the dielectric loss tangent less than 1. Interestingly, the dielectric constant can be controlled by external physical fields.

Keywords: GaSe, InSe, MCM-41, biocarbon, clathrate, β -cyclodextrin, anthracene, thiourea, ferrocene, fulvic acid, ionic liquid, glucose, impedance spectroscopy, quantum capacitance, memristor effect, negative capacitance, magneto- and photoresistive effects, magneto- and photoelectric capacitive effects, quantum battery.

Список публікацій здобувача:

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

1. Dupliak, I., Ivashchyshyn, F., Całus, D., Seredyuk, B., Chabecki, P., **Maksymych, V.**, & Li, F. (2020). Influence of optical radiation and magnetic field on the properties of $\text{inse} \langle \text{NaNO}_2 \rangle$ clathrate. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. <https://doi.org/10.3116/16091833/21/3/115/2020>

2. **Maksymych, V.**, Całus, D., Ivashchyshyn, F., Pidluzhna, A., Chabecki, P., & Shvets, R. (2022). Quantum energy accumulation in semiconductor $\langle$ ionic liquid $\rangle$ layered clathrates. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. [https://doi.org/10.1007/s13204-021-01763-](https://doi.org/10.1007/s13204-021-01763-1)

3. Ivashchyshyn, F., **Maksymych, V.**, Krushelnytska, T., Rybak, O., Seredyuk, B., & Tovstyuk, N. (2021). Biintercalate layered heterostructure: Synthesis conditions and physical properties. *Low Temperature Physics*. <https://doi.org/10.1063/10.0007082>
4. **Maksymych, V.**, Calus, D., Shvets, R., Chabecki, P., Pokladok, N., & Ivashchyshyn, F. (2022). GaSe< β -CD< J_2 >> Architecture Supramolecular Clathrate: Properties and Application. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01002](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01002)
5. Ivashchyshyn, F., **Maksymych, V.**, Calus, D., Klapchuk, M., Baryshnikov, G., Galagan, R., Litvin, V., Chabecki, P., & Bordun, I. (2022). Mechanisms of electrical conductivity, quantum capacity and negative capacitance effects in InSe<PTHQ> nanohybrid. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*. <https://doi.org/10.24425/bpasts.2021.139958>
6. **Maksymych, V.**, Calus, D., Klapchuk, M., Shvets, R., Chabecki, P., Kohut, Z., & Ivashchyshyn, F. (2022). Biintercalate formed on the basis of 2D semiconductor matrix, ferroelectric and ferromagnetic phases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2067667>
7. Ptashnyk, V., Bordun, I., Calus, D., Chabecki, P., **Maksymych, V.**, Malovanyy, M., Kulyk, Y. (2022). Nanoarchitectonics and electrochemical properties of chromium-doped supramolecular carbon material. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05705-8>
8. **Maksymych, V.**, Ivashchyshyn, F., Calus, D., Pidluzhna, A., Gała, M., & Chabecki, P. (2022). Electrical properties of clathrate formed on the basis of a p-type semiconductor with 2D guest positions filled with ferroelectric and propolis. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02695-0>
9. **Maksymych, V.**, Calus, D., Matulka, D., Chabecki, P., Shvets, R., Pokladok, N., & Ivashchyshyn, F. (2022). Electrical conduction and polarization properties of InSe<CS(NH₂)₂<C₁₄H₁₀>> clathrate. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(5\).05020](https://doi.org/10.21272/jnep.14(5).05020)
10. Ivashchyshyn, F., **Maksymych, V.**, Calus, D., Matulka, D., Chabecki, P., & Kunynets, A. (2022). Effect of optical illumination and magnetic field on the

electroconductive and polarization properties of clathrate $\text{GaSe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{C}_{14}\text{H}_{10})$, synthesized under lighting. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*. <https://doi.org/10.24425/bpasts.2022.143104>

11. **Maksymych, V.**, Ivashchyshyn, F., Całus, D., Matulka, D., Gała, M., Chabecki, P., Shvets, R., Pokladok, N. (2023). Impedance spectroscopy data for 2D biintercalate clathrate $\text{InSe}(\text{NaNO}_2)(\text{FeCl}_3)$. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02804-7>

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Максимич, В.**, Цалус, Д., Швець, Р., Хабецькі, П., Бордун, І., Покладок, Н., Іващишин, Ф. (2021). Властивості і можливості практичного застосування кристалу GaSe інтеркальованого β -циклодекстрином допованого йодом. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія Фізика*. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2021-34-07>;

2. **Maksymych, V.**, Shvets, R., Ivashchyshyn, F. (2022). Quantum Accumulation of Electrical Energy at Interfacial Boundaries in Heterophase Inorganic/Organic Clathrates. *Computational Problems of electrical Engeeniring*. <https://doi.org/10.23939/jcpee2022.01.030>

3. **Максимич, В.** (2022). Електропровідні та поляризаційні властивості гетерофазного композиту ієрархічної архітектури діоксид кремнію<тіосечовина<дихлорид кобальту>>. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.28>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Максимич, В.**, Григорчак, І. (Жовтень 2018). Функціонально-гібридні клатрати. *76-та Студентська науково-технічна конференція: збірник тез доповідей. Секція прикладної математики та фундаментальних наук.*— Львів, с. 273–275;

2. Григорчак, І., Борисюк, А., Швець, Р., **Максимич, В.** (Листопад 2018). Супрамолекулярні карбони для суперконденсаторів з реактансно-сенсорною

функціональною гібридністю. 15-та Відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН), Львів, с. 68;

3. **Maksymych, V.**, Ivashchyshyn, F., Chabecki, P. (1-5 June 2020). Electric Properties of GaSe<NaNO₂+Propolis> Nanohybrid Encapsulate. *XII International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials”*.– Kamianets-Podilskyi, p. 156;

4. Іващишин, Ф., **Максимич, В.** (25–29 червня 2020). Властивості неорганічно-органічного інкапсулату із ієрархічним гостьовим компонентом. *X міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали»*.– Луцьк, с. 103-106;

5. Швець, Р., Борисюк, А., **Максимич, В.**, Типіло, І., Кулик, Ю. (25–29 червня 2020). Допований хромом β-циклодекстриновий біовуглець. *X міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали»*.– Луцьк, с. 108-111;

6. Іващишин, Ф., **Максимич, В.** (2020). Клатрати з 2D- катіоно-аніонною «плазмою» між квантовими листами напівпровідника. *PSC-IMFS-16*.–Львів, с. 104-105;

7. **Maksymych, V.**, Calus, D., Shvets, R., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (21-24 September 2021). Cointercalant Clathrate of GaSe <NaNO₂+FeCl₃> Configuration and its Properties. *Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules And Crystals” (ISSSMC-2021)*.– Kyiv, p. 136;

8. **Maksymych, V.**, Calus, D., Pidluzhna, A., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (25-27 August 2021). Properties of inorganic-organic clathrate of complex hierarchical architecture. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021)*.– Lviv, p. 135;

9. **Maksymych, V.**, Shvets, R., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (26-30 April 2021). Supramolecular clathrate GaSe<β-CD<J₂>> of hierarchical architecture: properties and applications. *International conference for young professionals in physics and technology*.– Kharkiv, p. 48-49;

10. **Максимич, В.**, Іващишин, Ф., Швець, Р. (25-27 травня 2021). GaSe<CS(NH₂)₂<C₁₄H₁₀>> клатрат ієрархічної архітектури, синтезований при освітленні: властивості та застосування. *VII міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах»*.– Вінниця, с. 69-72;
11. Ptashnyk, V., Bordun, I., Calus, D., Chabecki, P., **Maksymych, V.**, Malovanyy, M., Borysiuk, A. (25-27 August 2021). Synthesis, structure, and electrochemical properties of chromium-doped supramolecular carbon material. *The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021)*.– Lviv, p. 77;
12. **Максимич, В.** (12 травня 2022). Клатрат ієрархічної архітектури MCM-41<CH₄N₂S<CoCl₂>>: синтез, властивості, застосування. *Proceedings of International Scientific Conference “Electrical and power engineering and electromechanics (EPEE 2022)”*.–Odesa, p.59-60;
13. **Maksymych, V.**, Calus, D., Borysiuk, A., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (25–27 August 2022). Nitrogen-doped carbon for supercapacitors: synthesis, properties and applications. *The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022)*.– Lviv, p. 171;
14. Ptashnyk, V., Bordun, I., **Maksymych, V.**, Malovanyy, M., Calus, D., Chabecki, P., Szymczykiewicz, E. (25–27 August 2022). Influence of cavitation and non-cavitation ultrasonic treatment on the structure of nanoporous carbon materials. *The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022)*.– Lviv, p. 204;
15. **Maksymych, V.**, Calus, D., Borysiuk, A., Bordun, I., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (11-13 November 2022). Nitrogen-Doped Porous Carbon Material for Supercapacitors Derived from Gelatin. *2nd International Conference on Innovative Materials and NanoEngineering (IMNE'2022)*.– Dovgoluksa, p. 1-2;
16. **Максимич, В.**, Швець, Р., Іващишин, Ф. (9–11 листопада 2022). Клатрат InSe<β-CD<J₂>> з ієрархічною конфігурацією компонентів: властивості та застосування. *Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку»*.– Чернівці, с.329-333.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЛАТРАТНИХ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ТА ЇХ ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ.....	24
1.1. Матеріали із 1D та 2D нанорозмірною геометрією гостей позицій як матриці для формування неорганічно/органічних клатратів	24
1.2. Фізика супрамолекулярних ансамблів та клатратних структур на їх основі.....	30
1.2.1. Топологічний підхід до класифікації супрамолекулярних структур.....	31
1.2.2. Використання особливостей молекулярної структури як основи для супрамолекулярної архітектури.....	32
1.3. Нові наноструктуровані матеріали для фарадеївського та нефарадеївського накопичення електричної енергії.....	35
1.3.1. Літієві батареї	37
1.3.2. Суперконденсатори.....	37
1.4. Пристрої автономної енергетики реалізовані на квантових механізмах накопичення електричного заряду.	41
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	52
2.1. Імпедансна спектроскопія	52
2.2. Метод вібраційної магнітометрії.	58
2.3. Метод рентгенівської дифрактометрії	60
2.4. Метод термостимульованого розряду.....	61
2.5. Сканувальна електронна мікроскопія.	63
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2	63
РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ ТА ОТРИМАННЯ НА ЇХ ОСНОВІ ВИСОКОЄМНІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	65
3.1. Біовуглець як активний матеріал для високоемнісних накопичувачів електричної енергії нового покоління	65

3.2. Біовуглецеві матеріали на основі циклодекстринів.....	67
3.3. Супрамолекулярний підхід до створення біовуглецю легованого хромом.	70
3.4. Азотовмісний біовуглець отриманий на основі глюкози.....	79
РОЗДІЛ 4. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЕ ФОРМУВАННЯ КЛАТРАТИВ ІЗ ІЄРАРХІЧНОЮ АРХІТЕКТУРОЮ «ГОСТЬОВОГО» КОМПОНЕНТУ.	89
4.1. Властивості неорганічно-органічного інкапсулату із ієрархічним гостьовим компонентом.	91
4.2. Біінтеркалат сформований на основі 2D напівпровідникової матриці, сегнетоелектричної та феромагнітної фаз	102
4.3. 2D біінтеркалатний клатрат $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$	111
4.4. Електропровідні та поляризаційні властивості клатрату $\text{InSe} \ll \text{TC} \ll \text{АНТ} \gg \gg$	121
4.5. Електропровідні та поляризаційні властивості клатрату $\text{GaSe} \ll \text{TC} \ll \text{АНТ} \gg \gg$	127
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	135
РОЗДІЛ 5. ФОРМУВАННЯ БАГАТОФАЗНИХ КВАНТОВОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ІЗ ВИСОКИМ ЗНАЧЕННЯМ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ. ...	139
5.1. Електропровідні та поляризаційні властивості гетерофазного композиту ієрархічної архітектури діоксид кремнію<тіосечовина<дихлорид кобальту>>.....	139
5.2. Накопичення електричного заряду за рахунок квантово-розмірних ефектів у нанопористій SiO_2 матриці заповненої синтетичною фульвокислотою	144
5.3. Клатрати з 2D-катионо-аніонною «плазмою» між квантовими листами напівпровідника.....	151
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	157
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....	161
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	163
ДОДАТОК А.....	163

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

β -ЦД– β -циклодекстрин;

ФЦ– фeroцен;

ФК– фульвокислота;

ТС– тіосечовина;

АНТ– антрацен;

ПЕШ- подвійний електричний шар;

ОПЗ– область просторового заряду;

ІТО– Indium Tin Oxide (оксид індію олова);

ТСВА– 4-tricyanovinyl-N,N-diethylaniline (4-триціановініл-N,N-діетиланілін);

CIGS– Copper-indium-gallium-selenide (мідь-індій-галій-селенід);

БДХ– метод Барета-Джойнера-Халенди;

БЕТ– метод Брунера, Еммета та Теллера;

ЕРС-електрорушійна сила;

ВАХ– вольт-амперна характеристика.

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток світової економіки і підвищення рівня життя базуються на стрімкому збільшенні споживання енергії, що в умовах скінченності запасів енергоресурсів ставить перед людством нетривіальне завдання пошуку нових джерел енергії, розробки нових енергозберігаючих технологій та функціональних матеріалів для їхньої реалізації. Ці матеріали за рахунок нанорозмірності структурних компонентів та квантової природи явищ у них дозволяють створювати принципово нові пристрої мікро- та наноелектроніки і, що більш важливо, пристрої перетворення, накопичення та зберігання електричної енергії нового покоління. Перехід у даному випадку на квантові аналоги хімічним автономним джерел живлення забезпечить не лише значне зростання енергоемнісних характеристик останніх, але також дозволить значно підвищити їх швидкодію та безпосередню інкорпорацію у мікро- та наноелектроніку.

Перспективним напрямом формування заданих наногібридизованих композитів є, зокрема, поєднання у них неорганічних та органічних речовин. Найефективніше таке поєднання компонент можна реалізувати за допомогою побудови відповідних супрамолекулярних комплексів. Такий підхід дозволяє будувати складні структури типу господар-гість, у яких молекулярні центри господаря налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного гостя за так званим принципом «замок-ключ», зберігаючи при цьому ідентичність обох компонент. Властивості сформованих клатратів визначаються хімічним складом компонентів, їхнім просторовим розподілом, «архітектурою» і типом міжмолекулярного зв'язку. Оскільки супрамолекулярні зв'язки між гетероінгредієнтами слабкі (зв'язок нековалентних сил, водневий зв'язок, галогенний зв'язок, електростатичний зв'язок та вандерваальсова взаємодія), то такі утворення менш стабільні, ніж молекули, що їх утворюють і є кінетично більш лабільними та динамічно гнучкішими. Тому, з такими структурами пов'язано виникнення багатьох специфічних фізичних ефектів, які можуть мати практичне застосування, зокрема, при створенні альтернативних неелектрохімічних джерел енергії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка»— «Створення нанорозмірних матеріалів з фізичними характеристиками, які забезпечують практичне використання їх у техніці, зокрема, в сучасній електроніці». Наукові положення та висновки дисертації пов'язані також із виконанням робіт за держбюджетними НДР: «Фізико-технологічні засади створення наноструктур для квантового генерування і акумулювання електричної енергії» (№ державної реєстрації 0115U000438); «Супрамолекулярний дизайн наноструктур для надвисокоємних функціонально-гібридних накопичувачів енергії з електрохімічними і квантовими механізмами» (№ державної реєстрації 0118U000272); «Клатратні гетероструктури для високоефективних пристроїв перетворення, накопичення та зберігання енергії» (№ державної реєстрації 0121U109026).

Мета роботи полягає у розробленні способів наноструктурування супрамолекулярних комплексів та формуванні клатратних структур на основі шаруватих та пористих матеріалів з різним ступенем ієрархічності, вивченні їх фізичних властивостей і поведінки у зовнішніх полях.

Для досягнення мети потрібно **розв'язати такі завдання:**

- пошук нової ресурсної бази на основі біосировини для отримання на їх основі нових нанопористих і наноструктурованих вуглецевих матеріалів для енергонакопичувальних пристроїв. Розробка умов підвищення їхніх питомих характеристик для ємнісного накопичення енергії;

- розроблення інтеркаляційної технології формування наногібридів заданої ієрархічності гостьових компонентів;

- формування наноструктурованих неорганічно/органічних композитних матеріалів із високим значенням діелектричної проникності з метою їх застосування у новітніх аналогах автономних джерел живлення із квантовими механізмами накопичення електричної енергії;

- з'ясування будови і фізичних властивостей отриманих клатратних наноструктур;
- вивчення впливу зовнішніх полів (електричного, магнітного та поля світлової хвилі) на процеси струмопроходження, поляризації і накопичення заряду;
- вивчення закономірностей модифікації властивостей супрамолекулярних клатратів за умов їх синтезу під дією фізичних полів як одинарної так і комбінованої дії;
- побудова математичних моделей перенесення і накопичення заряду через потенціальний бар'єр межі розділу гетерофаз, узгоджених з експериментальними даними.

Об'єктом дослідження є процеси струмопроходження та поляризації в низькорозмірних клатратних структурах, в яких реалізується квантове підсилення магнето-, фоторезистивного та ємнісного ефектів і накопичення електричного заряду за рахунок квантових явищ, що проявляються в неоднорідних середовищах.

Предметом дослідження є клатрати, побудовані на основі наступних матеріалів-матриць: напівпровідникових шаруватих кристалів групи A_3B_6 селеніду галію (GaSe), селеніду індію (InSe) і діелектричної мезопористої SiO_2 матриці та інтеркалянтів: органічних речовин— β -циклодекстрину, глюкози, фєроцену, антрацену, тіосечовини, фульвокислоти, іонної рідини і неорганічних речовин— $CoCl_2$, $FeCl_3$, $CrCl_3$, $NaNO_2$; їх будова, властивості домішкового енергетичного спектру, процеси струмопроходження та накопичення електричного заряду як на міжфазних межах, так і за рахунок електрохімічних реакцій; а також шляхи їх ефективного практичного застосування.

Методи дослідження: імпедансна спектроскопія, вібраційна магнітометрія, рентгенівська дифрактометрія та малокутове рентгенівське розсіювання, сканувальна електронна мікроскопія, метод термостимульованого розряду. Комп'ютерне моделювання здійснювалося за допомогою прикладних математичних програм.

Наукова новизна одержаних результатів.

В дисертаційній роботі розроблено наукові основи підвищення ефективності пристроїв автономного живлення та надання їм функціональної гібридності за допомогою застосування супрамолекулярного «дизайну» низькорозмірних клатратних структур із 1D та 2D розміщенням гостьових компонентів у напівпровідниковій та діелектричних матрицях. Наукова новизна роботи полягає у наступному:

- вперше запропоновано та апробовано концепцію супрамолекулярного «дизайну» вихідної біосировини для отримання на її основі вуглецевого матеріалу для виготовлення електродів суперконденсаторів із оптимальною пористою та енергетичною структурою;
- вперше реалізовано методику отримання біовуглецю на основі сформованого супрамолекулярного комплексу β -циклодекстрин $\langle\text{Cr}\rangle_x$, в якому основну частку становлять мікропори (ефективний радіус 2-2,8 нм), а максимальну питому ємність 180 Ф/г досягнуто при $x=4\%$ завдяки розблокуванню ємності подвійного електричного шару ємністю області просторового заряду в твердому тілі;
- вперше продемонстровано ефективність застосування для виготовлення електродів суперконденсаторів азотовмісного біовуглецю, отриманого на основі глюкози із ефективним радіусом пор 1,42 нм та питомою ємністю 181 Ф/г;
- вперше зареєстровано прояв магнітних властивостей в азотовмісних біовуглецях, що непритаманно вихідним прекурсорам з яких їх отримано, за рахунок утворення високоорієнтованих графітоподібних матеріалів з високою концентрацією неспарених спінів, між якими можлива обмінна взаємодія;
- вперше інтеркаляційним способом синтезовано клатрат МСМ-41 $\langle\beta$ -циклодекстрин $\langle$ фероцен $\rangle\rangle$, в якому зберігається ідентичність обох гостьових компонентів і тим самим реалізується ансамбль квантових точок, локалізованих у відповідній ієрархічній структурі, процеси провідності якої визначатимуться тунелюванням носіїв струму та його обмеження локалізованим зарядом, так як це відбувається при кулонівській блокаді;

- вперше продемонстровано, що поміщення іонної рідини 1-бутил-3-метилімідазолію тетрафторборату в 2D гостьові позиції напівпровідникової матриці GaSe за кімнатної температури призводить до гігантського зростання діелектричної проникності (10^{11}) при значеннях тангенса кута діелектричних втрат менших за 1 в низькочастотному діапазоні (10^{-3} - 10^{-2} Гц);
- вперше реалізовано ємнісне накопичення електричного заряду на міжфазних межах у синтезованих клатратах MCM-41<тіосечовина<CoCl₂>> та MCM-41<фульвокислота>> за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при стрибках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі.

Практичне значення одержаних результатів.

Одержані в роботі експериментальні та теоретичні результати стосуються нових низькорозмірних матеріалів для пристроїв електроніки та автономної енергетики, які завдяки своїй будові та властивостям дозволяють значно підвищити їх експлуатаційні характеристики. Отримані результати, запропоновані технологічні рішення, методичні і технічні прийоми є базою для цілеспрямованого підвищення ефективності існуючих електрохімічних джерел живлення та для переходу на нові квантові їх аналоги. Зокрема:

- запропонована концепція супрамолекулярного «дизайну» низькорозмірних структур дозволяє синтезувати екологічно безпечні та дешеві вуглецеві матеріали, які володіючи покращеними пористими та електропровідними властивостями забезпечують підвищення енергоємнісних та енергопотужнісних показників суперконденсаторів;
- синтезований клатрат GaSe<іонна рідина> є найбільш вдалою спробою, порівняно з усіма відомими, щодо створення наноструктур квантових акумуляторів, оскільки в інфранизькому частотному діапазоні (10^{-3} ÷ 10^{-2} Гц) поєднує колосальне значення діелектричної проникності ($\sim 10^{11}$) зі значенням тангенса кута діелектричних втрат меншим від 1;
- отримані ВАХ сформованих клатратних структур мають яскраво виражений гістерезисний характер, які відображають процеси накопичення електричного

заряду на міжфазних межах, проявляючи тим самим мемристорний ефект, з яким пов'язують створення енергонезалежної пам'яті, яка, як передбачають, дозволить забезпечити стрімкий розвиток штучного інтелекту;

- отримані результати роботи впроваджено у навчальний процес для спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» в програму лекційного курсу ВБ1.2 «Пристрої молекулярної енергетики нового покоління» для II (магістерського) рівня підготовки, в програму лекційного курсу СК2.6 «Фізика і технологія наносистем» для II (магістерського) рівня підготовки та в програми лекційного і лабораторного курсів ОК2.3. «Фізика супрамолекулярних структур та пристроїв» для III (аспірантського) рівня підготовки.

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 компонента [1-6, 8-15, 17, 18, 20-24, 26, 30]; розробив методику одержання азотовмісних біовуглеців, а також біовуглеців з різним відсотковим вмістом хрому; дослідив їх характеристики та можливість їх використання як активних матеріалів для пристроїв високоємнісного накопичення електричної енергії [7, 16, 19, 25, 27-29]. Провів розрахунок домішкового енергетичного спектру [4, 6, 9, 10]. У сформованих структурах виявив ефект квантової ємності [1, 5, 13, 14], мемристорний ефект [6, 8, 10], фоторезистивний ефект [9, 24], магнітоємнісний ефект [21, 23], магніторезистивний ефект [5]. Виготовив лабораторні взірці суперконденсатора.

Вибір об'єктів дослідження, постановка завдань, обговорення, аналіз та інтерпретацію одержаних результатів здійснено спільно з науковим керівником д.т.н. Ф.О. Іващишином [1-30]. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів проведений за участі к.ф.-м.н. Ю.О. Кулика, дослідження магнітних властивостей матеріалів та синтез біовуглеців здійснено за участі провідного інженера А. К. Борисюка. Обґрунтування теоретичних моделей та проведення розрахунків здійснив за участі Д. В. Матулки, Б. А. Лукіянца, М. І. Клапчук.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи було представлено та обговорено на міжнародних і всеукраїнських конференціях, школах, зокрема на: 15-тій відкритій науковій конференції Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (Львів, 2018); XII International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-12) (Кам’янець Подільський, 2020); X міжнародній науковій конференції «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали» (Луцьк, 2020); 16-тій відкритій науковій конференції Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН) (Львів, 2020); XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules And Crystals” (ISSSMC-2021) (Київ, 2021); International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021) (Львів, 2021); International conference for young professionals in physics and technology (Харків, 2021); VII міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 2021); Proceedings of International Scientific Conference “Electrical and power engineering and electromechanics (EPEE 2022)” (Одеса, 2022); International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022) (Львів, 2022); 2nd International Conference on Innovative Materials and NanoEngineering (IMNE’2022) (Довголука, 2022); міжнародній науково-практичній конференції «Молодіжна наука заради миру та розвитку» (Чернівці, 2022).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 30 праць, зокрема 14 статей, з яких 3 – у фахових виданнях України, 3– у виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus чи Web of Science, 8– у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено в наукометричні бази Scopus чи Web of Science та 16 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків і переліку посилань. Основний зміст роботи викладено на 146 сторінках. Робота містить 106 рисунків, 15 таблиць і 310 бібліографічних найменувань. Її загальний обсяг становить 198 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЛАТРАТНИХ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ТА ЇХ ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

1.1. Матеріали із 1D та 2D нанорозмірною геометрією гостьових позицій як матриці для формування неорганічно/органічних клатратів

Для формування різного роду неорганічно/органічних, органічно/неорганічних та біо/неорганічних композитних матеріалів із нанорозмірністю відповідних складових компонент дуже часто використовують матриці із певними геометрично визначеними гостьовими позиціями. Серед таких широкого практичного інтересу набули матриці із 1D та 2D гостьовими позиціями. Звичайно, в залежності від способу застосування та практичного призначення таких матриць можна перелічити дуже багато. Однак, в моєму дослідженні відповідно до обраної мети досліджень цікавили матриці, які за своїми електрофізичними властивостями підпадали під критерії провідних, напівпровідникових та діелектричних матеріалів. Виходячи з такого поділу, підбиралися для дослідження матеріали-матриці, які були яскравими представниками в даних категоріях. Отже, розглянемо провідні, напівпровідникові та діелектричні матеріали-матриці.

Селенід галію— це шаруватий напівпровідник, який складається з ковалентно зв'язаних пакетів із верхнім і нижнім шарами Se та двома шарами іонів Ga посередині, тобто в послідовності Se–Ga–Ga–Se, з постійною ґратки $a = b = 0,374$ нм. Шари з ковалентним зв'язком, які називаються тетрашарами, утримуються разом слабкою взаємодією сили Ван-дер-Ваальса, що передбачає можливість

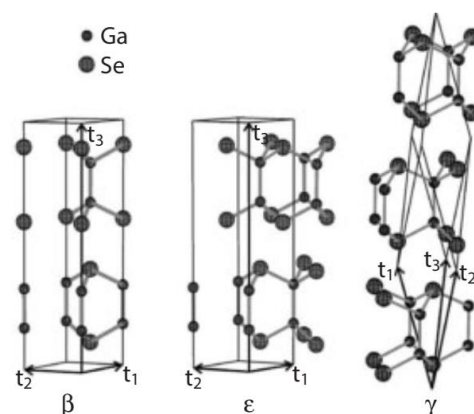


Рис. 1.1. Типи модифікацій селеніду галію [31].

існування двовимірних шарів GaSe. Послідовність укладання тетрашарів визначає політипи кристалів GaSe. Існує декілька різних модифікацій, які відрізняються

послідовністю укладання для кристалів GaSe, і три найважливіші класифікації— це так звані β -GaSe, ε -GaSe та γ -GaSe [31], як схематично показано на рис. 1.1.

Серед них, γ -GaSe має послідовність стекінгу 3R, що належить до нецентросиметричної просторової групи C_{6v}^4 з постійною ґратки $c = 2,392$ нм. Як β -GaSe, так і ε -GaSe є гексагонально симетричними з 2H стекінгом і постійною ґратки $c = 1,595$ нм. В одній елементарній комірці 2H-стекінгу GaSe є два тетра-шари. Для β -GaSe, що належить до просторової групи D_{6h}^4 , другий шар утворюється обертанням першого шару. З іншого боку, ε -модифікація генерується з одного базового шару трансляціями. Таким чином, ε -GaSe належить до просторової групи D_{3h}^1 .

Для вирощування кристалів GaSe використовуються різні методи, такі як вертикальний метод Бріджмена–Стокбаргера [32], вертикальна зонна плавка під високим тиском [33], рідкофазне середовище [34], осадження з парової фази [35] та методи молекулярно-променевої епітаксії [36].

Селенід галію знайшов широке практичне застосування у різних галузях електроніки [37] та оптики [38], в якості різних типів фотодетекторів [39].

У даній дисертаційній роботі в експериментах використовувалися монокристали GaSe вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера, які характеризувалися p -типом провідності, а ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 еВ, схематично який можна подати на рис. 1.2.

Як було сказано вище, нанолісти GaSe утримуються між собою слабкими силами, наприклад силами Ван-дер-Ваальса, з певним іонним або кулонівським внеском, тому, саме

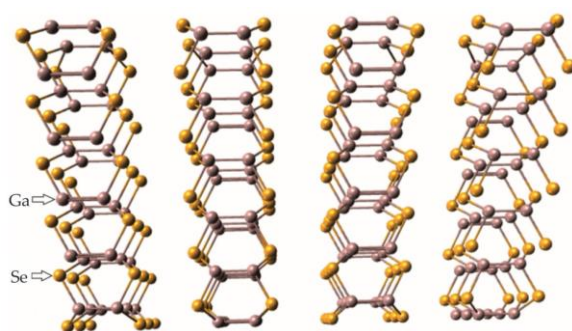


Рис. 1.2. Просторове зображення структури GaSe

через це кристали мають надзвичайну здатність до розщеплення. Відомо, що кристалічна ґратка GaSe є доброю матрицею для легування елементами, які утворюють із селенідом галію бінарні сполуки (S, In, Te) [40, 41, 42], а також неізоструктуровані сполуки (Al, Er, Ag) [43-45]. Властивості кристалів GaSe суттєво

змінюються при легуванні, а вміст допantu обмежується концентрацією, за якої погіршуються оптичні властивості матеріалу. Наприклад, збільшення концентрації сірки до 11 мас.% значно підвищує коефіцієнт оптичних втрат [40], тоді як введення In, Te, Er або Ag мало впливає на коефіцієнт оптичних втрат. Також, додавання In, Te, Er або Ag призводить до невеликого (до 20%) збільшення твердості кристалів, тоді як введення Al або S істотно підвищує твердість. Легування понад 0,1 ат.% Al суттєво погіршує оптичні властивості матеріалу. Кристали GaSe, леговані до 11 мас.% S, мають гарну оптичну якість і досить велику твердість, щоб різати кристали в будь-якому напрямку та полірувати їх.

Враховуючи анізотропію властивостей кристалічної структури GaSe, а також її здатність бути матрицею-господарем можна формувати скруктури за допомогою інтеркаляції гостьових компонентів безпосередньо у її структуру [46]. Це можуть бути атоми водню [47], етилового спирту [48].

Також, структура, яка сформована на основі селеніду галію може використовуватися для накопичення енергії. Були проведені дослідження із інтеркаляцією іонів літію у кристал GaSe [49]. Анод із GaSe продемонстрував розрядну ємність до $760 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ на 50-му циклі з чудовою циклічною стабільністю завдяки високооборотним реакціям, які забезпечують його шарувата структура.

Отже, за допомогою впровадження інорідних атомів у кристал GaSe можна суттєво змінювати не тільки характеристику отриманої структури, а також можливості його практичного застосування.

Селенід індію— це шаруватий напівпровідник, один шар якого складається з чотирьох одноатомних листів гексагонально розташованих атомів, тетраедрично пов'язаних у послідовності Se–In–In–Se через ковалентні зв'язки. У кристалі ці окремі шари InSe утримуються разом силами Ван-дер-Ваальса, дотримуючись послідовності укладання, в якій проекція атомів Se одного шару лежить у центрі трикутника, визначеного атомами Se наступного шару [50]. Нещодавно декілька дослідників повідомили про високу ефективність оптоелектронних пристроїв на основі InSe [51]. Польові транзистори з активним каналом із кількох шарів InSe

характеризуються значеннями рухливості електронів при кімнатній температурі до $103 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [51]. Крім того, InSe має хороші перспективи для застосування в галузі фотоелектричної техніки [52], інженерії деформацій [53] і нелінійної оптики [54]. Залежно від різних послідовностей укладання шарів існують різні політипи шаруватих матеріалів. Було ідентифіковано три дуже різні політипи кристала InSe: β , ϵ і γ , у яких атоми In і Se розташовані по-різному [55, 56]. Політипи β (просторова група симетрії D_{6h}^4) і ϵ (просторова група симетрії D_{3h}^1) характеризуються гексагональною ґраткою, що складається з восьми атомів в елементарній комірці і їх розширенням на два шари (рис. 1.3). Ромбоєдричний політип γ (просторова група симетрії C_{5v}) містить два катіони та два аніони, розподілені на чотирьох суміжних шарах [55].

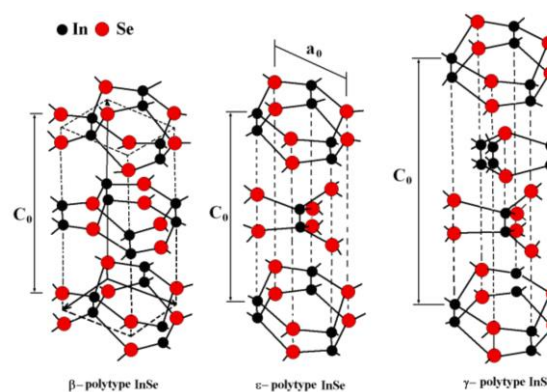


Рис. 1.3. Типи модифікацій селеніду індію [70].

У той час як ϵ -InSe має непряму заборонену зону 1,4 еВ [56], тоді як β -, так і γ InSe мають пряму заборонену зону з близькими значеннями (1,28 еВ і 1,29 еВ [57] відповідно).

Для отримання сполук селеніду індію використовується декілька методів вирощування: вакуумне випаровування [58], молекулярно-променева епітаксія [59], колоїдні методи [60], швидке випаровування [61], хімічне осадження з парової фази [62], епітаксія Ван-дер-Ваальса [63] радіочастотне напилення [64], метод Чохральського [65] і метод Бріджмена-Стокбаргера [66]. Саме за допомогою останнього методу були отримані монокристали для проведення дисертаційних досліджень. Напівпровідник InSe характеризувався електронною

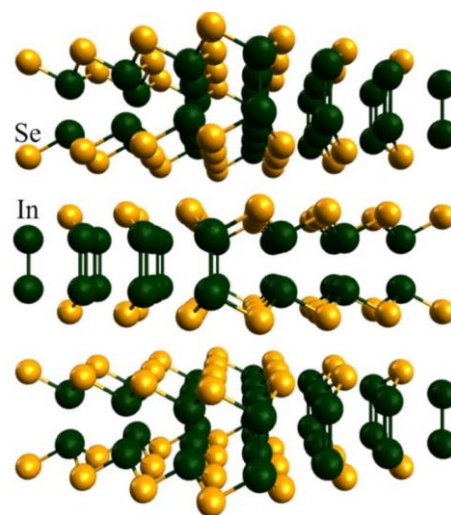


Рис. 1.4. Просторове зображення структури InSe.

провідністю та був фоточутливим у видимій області спектру завдяки ширині забороненої зони (за оптичними даними) 1,22 eV (рис. 1.4).

Кристали селеніду індію можуть служити матрицею для впровадження різного роду атомів інших матеріалів. Ними можуть служити як органічні, так і неорганічні сполуки. Наприклад, у роботі [67] в InSe інтеркалювали прополіс, в результаті чого була сформована самоорганізована нанорозмірна структура із межею розділу InSe/прополіс. Встановлено, що такі гетероструктури мають фоточутливість в ІЧ-діапазоні $h\nu < 1,2$ eV (значення енергетичної забороненої зони становлять 1,2 eV для InSe та 3,07 eV для плівок прополісу за кімнатної температури). Були проведені дослідження із інтеркаляцією неорганічних елементів в InSe [68, 69].

Молекулярно-граткова матриця MCM-41. Вперше про отримання MCM-41 було повідомлено вченими компанії Mobil в 1992 році в контексті проекту компанії з пошуку матеріалів з порами більшими, ніж у цеолітів. Звідси і назва отриманих матеріалів— MCM, що розшифровується як Mobil Composition of Matter.

Звичайні мезопористі кремнеземи [71, 72] і оксиди металів [73], а також їх гібридні органічно-неорганічні варіанти [74, 75] займають провідне місце у застосуванні. 3D-мезопористі системи придатні для каталізу, оскільки вони менше страждають від блокування пор, тоді як 1D-системи часто віддають перевагу для інкапсуляції біомолекул [76] ліків [77] і обмежених наноструктур, таких як одновимірні металеві нанодропи [73].

MCM-41 має непересічні одновимірні канали з дальнім гексагональним порядком і чітко визначеними діаметрами. Діаметр каналу визначається в основному шаблоном, який зазвичай видаляється прожарюванням після полімеризації [71]. Розумно вибравши шаблон і умови

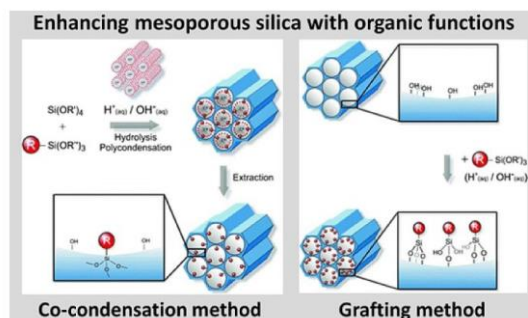


Рис. 1.5. Надання функціональності мезопористому кремнезему. У методі коконденсації ("прямий синтез") до прекурсорів додають триалкоксиорганосилан RSi(OR')_3 . R = органічна функціональність, що вводиться під час синтезу. Метод прищеплення (постсинтез) включає конденсацію, наприклад, триалкоксиорганосилану RSi(OR')_3 з силанольними групами на поверхні кремнезему [79].

синтезу, можна налаштувати розмір каналу відповідно до розміру конкретних попередньо вибраних гостей [78, 71]. Крім того, мезопористі діоксиди кремнію можуть включати додаткові функціональні властивості у свою матрицю за допомогою: 1) синтезу «в одному резервуарі», тобто, наприклад, спільною конденсацією функціонального органосилану з прекурсором кремнезему, або 2) «постконденсації», яка полягає у зв'язуванні («щепленні») функціонального органосилану зі стінками мезопористого матеріалу, як правило, шляхом просочення або через парову фазу (рис. 1.5) [79]. Наявність великої кількості поверхневих силанолів на внутрішніх стінках пор сприяє підходам функціоналізації після синтезу. Вони особливо зручні для оптимізації взаємодії з біомолекулами [80] або позиціонування інкапсульованих хромофорів у системі штучних антен [81]. Стратегії постсинтезу також дозволили функціоналізувати наносфери мезопористого кремнезему молекулярними механізмами, створюючи пристрої для контрольованого вивільнення ліків [82]. Наприклад, прикріпивши бістабільні молекули ротаксану до входів у пори, можна було реалізувати молекулярні клапани, які могли б оборотно відкривати або закривати вхідні канали за допомогою окисно-відновних процесів або послідовно навантажувати і вивільняти молекули різного розміру [83].

Мезопористі матеріали мають регульовані пори і їх відносно легко функціоналізувати. Однак, аморфна структура стінок означає, що поверхневі функціональні елементи (і, отже, гостьові молекули) не мають регулярного розподілу в молекулярному масштабі, і що поведінка включених молекул фактично визначається поверхневими дефектами. Крім того, невеликі гості все ще зберігають велику свободу руху, що перешкоджає формуванню рівномірних і стабільних супрамолекулярних масивів.

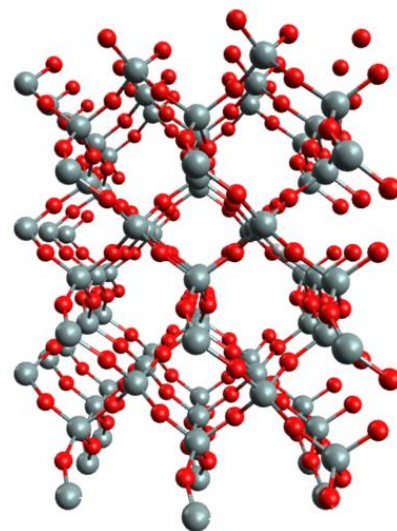


Рис. 1.6. Просторове зображення структури МСМ-41.

В експериментах використана кремнеземна порожниста матриця MCM-41 з гексагональною структурою типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6-0,8 нм (рис. 1.6). Згідно з даними електронної мікроскопії, діаметр пор становив ~ 37 Å, питома поверхня каналів – $984 \text{ м}^2/\text{г}$.

1.2. Фізика супрамолекулярних ансамблів та клатратних структур на їх основі

Супрамолекулярна організація є центральною ідеєю хімії і фізики та рушійною силою в технології [84, 85]. Це відноситься до формування корельованих доменів молекул або нановидів, які володіють спільними властивостями або новими функціональними можливостями [86, 87]. Молекулярні машини [86, 88] і фотонні антени [89] є класичними прикладами супрамолекулярних структур. Процес формування може відбуватися за допомогою молекулярного розпізнавання між спеціально створеними видами, або за допомогою зовнішніх чинників, наприклад: світла, електричних/магнітних полів або обмеженого простору [90]. В останньому випадку матриці з регулярними порами є особливо ефективними, оскільки їхні порожнини можна використовувати як нанорозмірні рецептори матерії для створення нанорозмірних супрамолекулярних структур [91]. Архітектура «порожнього простору» є відмінною рисою різних матеріалів: цеолітів, кристалічного мезопористого кремнезему або металевих органічних каркасів тощо. Через регулярний розподіл нанорозмірного «порожнього простору» такі структури можна розглядати як приклад високоструктурованих наноматеріалів, що складаються з масивів молекул, квантових точок або молекулярних дротів [92]. Залишаючись у цих матрицях, гостьові компоненти не тільки піддаються геометричним обмеженням порожнин, але й схильні до дистанційного та індивідуального контролю [93].

Нанорозмірне утримування вже давно використовується як спосіб посилення або модифікації хімічної реактивності, як зазначено в роботах про каталіз [94, 95], фотохімію [96, 97] і процеси перенесення заряду [98]. Не менш важливими є ситуації, коли ковалентні зв'язки не розриваються або не утворюються, а пориста

матриця використовується в основному як організуюче середовище. У таких композитах господар-гість «включені» гостьові компоненти зв'язані всередині порожнин або каналів господаря за допомогою нековалентних сил, таких як водневий зв'язок, галогенний зв'язок, електростатичний та Ван-дер-Ваальсова взаємодія. Композитні матеріали такого типу для електроніки, фотоніки чи зондування вперше були отримані включенням молекул і наночастинок усередину цеолітів [91, 93]. Вони представляють своєрідний архетип для інших систем.

1.2.1. Топологічний підхід до класифікації супрамолекулярних структур

На рис. 1.7 показано схематичне зображення підходу до розгляду супрамолекулярних систем, який наголошує на топологічних, або сусідських зв'язках простих супрамолекулярних структур господар-гість для трьох загальних типів. На рис.1.7а зображено тип господар-гість, де гість повністю оточений сусідами господаря; на рис. 1.7б наведено тип господар-гість, де гість лише частково оточений сусідами господаря і рис. 1.7в — тип гість плюс господар, у якому гість і господар розділені та знаходяться по сусідству один з одним.



Рис. 1.7. Топологічні зображення трьох поширених супрамолекулярних моделей: гість та господар (а), гість та порожнина (б) і гість+порожнина (в) [99].

На рис. 1.7а для комплексу господар-гість, структура господаря зображена замкнутою безперервною межею (показана у вигляді кола у двох вимірах, але легко розширена до сфери у трьох вимірах), яка розділяє внутрішній простір господаря від зовнішнього простору за його межами. На геометричному рівні будь-який тривимірний простір із замкнутою межею, незалежно від його форми, топологічно еквівалентний поверхні сфери [100]. Таким чином, сферична форма містить всю доступну топологічну інформацію, тому її можна використовувати як приклад для господаря, який служить матрицею. На хімічному рівні простір, що відповідає топологічній сфері, може бути простим, як «м'яка» клітина розчинника, утворена навколо гостя звичайним розчинником, таким як бензол, або як м'яка суперклітина, що є внутрішнім гідрофобним ядром міцели, утвореної агрегацією поверхнево-активних речовин у водному розчині. Іншими «жорсткими» каркасами можуть бути

внутрішня поверхня пористого твердого тіла, наприклад, пористого кремнезему або цеолітів, внутрішня порожнина фулерену або періодичний масив молекул навколо обраної молекули гостя в кристалічному твердому тілі.

На рис. 1.7б для комплексу господар-гість господар не оточує повністю гостя, тому існує шлях, за яким гість може залишити господаря та вийти в простір за його межі. З хімічної точки зору, порожнина, яка оточує гостя, може бути вільним об'ємом, утвореним спеціальним зміщенням молекул господаря (розчинник, міцела) або внутрішнім порожнім простором господаря (пориста тверда речовина, фулерен, кристалічна тверда речовина, коливання подвійної спіралі ДНК).

Динаміка зв'язування та дисоціації комплексів господар-гість має вирішальне значення для супрамолекулярної хімії, оскільки з цією динамікою пов'язані як рівноважні властивості зв'язаного комплексу, так і часовий масштаб, протягом якого гість зв'язаний з господарем. Оболонка, яка повністю оточує гостя (рис. 1.7а), може перебувати у рівновазі з порожниною, яка лише частково оточує гостя (рис. 1.7б). Комплекс господар-порожнина може перебувати у рівновазі з гостьовими компонентами гість+порожнина (рис. 1.7в).

При переході від топологічних зображень до геометричного зображення господар-гість у 3D-просторі важливі метричні питання, такі як розміри гостя та господаря. Якщо розмір гостя приблизно дорівнює розміру порожнини господаря, то гість і господар знаходяться в більш-менш постійному значному контакті. Якщо розмір порожнини господаря є дуже великим відносно розміру гостьової системи, то поверхня порожнини буде виглядати плоскою для гостя, а поперечний переріз контакту гостя з господарем може бути малим.

1.2.2. Використання особливостей молекулярної структури як основи для супрамолекулярної архітектури

Парадигма молекулярної структури лежить в основі практично всього сучасного хімічного мислення. Хіміки побудували свої уявлення про молекулярну структуру спочатку на топології, а потім на тривимірній геометрії двох суто інтелектуальних областях математики (табл. 1.1). Хімічні ідеї (атоми) можуть бути подані або на топологічному, або на геометричному рівні. Молекулярний склад

визначається як кількість і типи атомів, які утворюють молекулу, і забезпечує найбільш фундаментальний рівень інформації про молекулярну структуру. На рівні композиції хімічний інтерес становлять лише кількість і види «елементів» або атомів структури. Наступним вищим рівнем молекулярної структури є молекулярна конституція, яка стосується того, як атоми даного складу з'єднані один з одним. На рівні конституції хімічний інтерес дає не лише склад, але й кількість можливих способів, якими атоми можуть бути з'єднані один з одним відповідно до звичайних правил валентності. Математично зв'язок можна розглядати як сусідство; зв'язок або з'єднання між атомами означає, що якщо ми знаємо, де вибраний атом знаходиться в просторі, ми гарантуємо, що зв'язані атоми будуть поруч із вибраним атомом. Унікальна молекулярна структура на цьому рівні може бути визначена як така, у якій усі атоми композиції мають унікальний зв'язок або сусідство.

Таблиця 1.1

Топологічні та геометричні особливості молекулярної та супрамолекулярної структури

Конструктивна особливість	Математичний рівень	Молекулярна структура	Супрамолекулярна структура
Композиція	Топологічний	Кількість і види атомів у структурі молекули	Кількість і види молекул у супрамолекулярній структурі
Конституція	Топологічний	Зв'язок між атомами в молекулярній структурі	Зв'язок між молекулами в супрамолекулярній структурі
Конфігурація	Геометричний	Орієнтація сусідніх атомів щодо даного атома в тривимірному просторі	Орієнтація сусідніх молекул щодо даної молекули в тривимірному просторі
Конформація	Геометричний	Миттєва глобальна молекулярна форма структури у тривимірному просторі	Миттєва глобальна форма супрамолекулярної структури у тривимірному просторі

Конфігурація молекулярної структури – це спосіб орієнтації атомів молекулярної структури в тривимірному просторі, зокрема орієнтація сусідніх зв'язаних атомів навколо даного атома. На рівні конфігурації, окрім складу та будови, хімічний інтерес становлять кількість можливих розташувань у тривимірному просторі сусідніх атомів навколо центрального атома і називається

молекулярною стереохімією. Нарешті, найвищим рівнем молекулярної (статичної) структури є конформація, яка визначається як миттєва форма молекулярної структури у тривимірному просторі, яка є результатом певного набору конфігурацій. На рівні конформації хімічний інтерес становлять можливі форми даного складу, будови та певного набору конфігурацій. Унікальна структура на цьому рівні може бути ідентифікована як така, що відрізняється від інших за формою, що виникає в результаті обертання навколо одинарних зв'язків.

Для формування супрамолекулярних структур використовують метод інтеркаляції. Термін «інтеркаляція» вперше був використаний для опису процесу поглинання калію в графіт. Атоми або іони були впроваджені в ці сполуки під час розширення решітки перпендикулярно до майже незмінних шарів графіту. Варто зазначити, що Хеннінг використовував термін «інтеркаляційні сполуки» для назви одних і тих же сполук одночасно [101]. Цей термін застосовувався для позначення таких сполук, як гідриди, карбіди або нітриди ранніх перехідних металів, у яких також існують тісні топологічні зв'язки між структурою вихідних металів і отриманими продуктами, у яких співвідношення введених атомів по відношенню до основної решітки є нестехіометричним. Через кілька років Баррер об'єднав сполуки графіту, цеоліти, глинисті мінерали та інші тверді речовини, які можуть поглинати додаткові іони або молекули без серйозних структурних перебудов матриць-господарів, під новим заголовком «комплекси включення» [102]. До 1980-х років інтеркаляційні сполуки були підведені під цей термін [103]. Види гостя можуть бути видалені з внутрішньо-кристалічних порожнин лише руйнуванням комплексу.

Особливістю твердих тіл, що утворюють інтеркаляційні сполуки, є анізотропні зв'язки, які призводять до стабільних структурних елементів, таких як ланцюги, шари або тривимірні каркаси. Якщо ці структурні елементи електрично нейтральні, вони утримуються разом слабкими силами Ван-дер-Ваальса, або містять порожні одновимірні канали (проходять паралельно через структуру або перетинаються один з одним), або з'єднані порожнини. Якщо ці структурні елементи несуть електричні заряди, вони компенсуються малими протиіонами між ними, або займають канали та порожнини [102, 104, 105]. У більшості цих сполук є набагато більше порожніх

вузлів решітки, ніж можуть бути зайняті додатковими атомами, або молекулами. Тому рухливість міжвузлових атомів може бути дуже високою, якщо їх взаємодія зі структурою-господарем не надто сильна [106]. А це означає, що багато реакцій інтеркаляції можна проводити за кімнатної температури або трохи вище, що робить доступними нові сполуки, які не є стабільними при високих температурах.

1.3. Нові наноструктуровані матеріали для фарадеївського та нефарадеївського накопичення електричної енергії

Енергетика, безсумнівно, є одним із великих викликів для сталого розвитку суспільства [107]. Соціальне процвітання та економічний розвиток сучасного світу тісно залежать від сталого перетворення та зберігання енергії. Однак, величезне споживання невідновлюваного викопного палива з 1900-х років призвело до серйозного занепокоєння щодо дефіциту енергії, а відповідні викиди вуглецю також спричиняють дедалі більші погіршення екологічних проблем. Доступ до екологічно-безпечної, доступної та надійної енергії, який здатний замінити викопне паливо терміново необхідний. Як по суті проміжний крок до ефективного використання чистої та відновлюваної енергії, особливо для її перетворення та зберігання викликають у всьому світі занепокоєння та незгасаючий дослідницький інтерес [108]. Електрохімічні пристрої перетворення та накопичення енергії, які можуть реалізувати ефективно, екологічно чисте та універсальне використання енергії, стають все більш актуальними у зв'язку зі збільшенням попиту на портативні пристрої, побутову електроніку та електромобілі.

Заряд/розряд електронами та іонами використовується для зберігання/вивільнення енергії в працюючому електрохімічному пристрої для перетворення та зберігання енергії [108]. Наприклад, як пристрій електрохімічного перетворення та накопичення енергії, містить анод, катод, сепаратор і електроліт. Під час процесу розряду на електроді відбуваються електродні реакції і згенеровані електрони протікають через зовнішній ланцюг до живлення навантаження; під час заряджання зовнішня напруга прикладається між двома електродами, що призводить до оборотних електродних реакцій. За різними принципами роботи

пристрої електрохімічного перетворення та зберігання енергії можна класифікувати на батареї та електрохімічні конденсатори.

Завдяки очевидній перевазі високої густини енергії порівняно зі свинцево-кислотними та нікель-металгідридними батареями, літієві батареї привернули велику увагу. Акумуляторні літієві батареї можна розділити на літій-іонні акумулятори [109], літій-сірчані (Li-S) акумулятори [110] та літій-кисневі (Li-O₂) акумулятори [111, 112] на основі електродної реакції, що безпосередньо приводить до різних питомих густин енергії [113]. Суперконденсатори поділяються на два типи: конденсатори, що працюють на основі подвійного електричного шару і конденсатори з псевдоємнісним накопиченням заряду [114]. Конденсатори на основі ПЕШ засновані на розділенні зарядів на межі між електродом і електролітом, тоді як псевдоємність обумовлена швидким фарадеївським процесом, що включає електрохімічні окисно-відновні реакції [115]. Звичайні електродні матеріали для суперконденсаторів включають різноманітні вуглеці, оксиди металів, провідні полімери та їх композити. За останні 40 років був досягнутий великий прогрес у галузі літієвих батарей і суперконденсаторів. Щоб задовольнити попит на пристрої високого класу, очікується, що густина енергії/потужності та тривалість роботи будуть додатково збільшені за допомогою застосування нових методів енергетичної хімії та передових енергетичних матеріалів [115]. Продуктивність вищезазначених пристроїв електрохімічного перетворення та зберігання енергії тісно пов'язана з властивостями енергетичних матеріалів [116]. Обмежена повільною кінетикою дифузії та невеликою кількістю відкритих активних центрів сипучих матеріалів, продуктивність звичайних батарей і конденсаторів не може задовольнити потреби енергетичних пристроїв. Тому, на передові енергетичні матеріали покладають дуже великі очікування [116]. Наноструктуровані матеріали викликають величезне зацікавлення завдяки своїм унікальним механічним, електричним властивостям і взаємодії об'ємних та поверхневих властивостей. Поява та приголомшливий розвиток нанотехнологій створює нову платформу для розробки енергетичних матеріалів у наномасштабі. Внаслідок цього значно покращуються продуктивність батарей і суперконденсаторів [117].

1.3.1. Літієві батареї

Зі швидким зростанням портативних електронних пристроїв, електромобілів і розумних електричних мереж потреба у пристроях з високою густиною енергії значно збільшується. Залежно від кількості електронів, які утворюються в результаті процесу розряду/заряду, літій-іонні батареї в основному поділяються на два класи: літій-іонні батареї, засновані на одноелектронній інтеркаляційній хімії та батареї наступного покоління або літій-іонні батареї з багатеелектронною хімією перетворення (наприклад, Li-S [110], Li-O₂ [118] батареї). Літій-іонні батареї були успішно комерціалізовані компанією Sony в 1991 році і досягли великого успіху в сучасних портативних пристроях [109]. Однак, літій-іонні батареї майже досягають своєї теоретичної густини енергії через обмеження електродних матеріалів. Тим часом, вдосконалені акумуляторні системи, такі як Li-металеві батареї, включаючи Li-S та Li-O₂ батареї, все ще знаходяться на стадії розробки. Виявлено, що впровадження наноструктурованих матеріалів є ефективним способом покращення продуктивності батарей [117].

1.3.2. Суперконденсатори

Суперконденсатор, а саме електрохімічний конденсатор, є типовим накопичувачем енергії з високою густиною потужності та тривалою циклічною стабільністю [114, 119, 120]. Це ідеальний допоміжний засіб для батарей з високою густиною енергії для практичного використання у великих пристроях.

Залежно від механізму накопичення заряду, а також використання активованих матеріалів суперконденсатори в основному поділяються на конденсатори, що працюють на основі ПЕШ і псевдоємнісні конденсатори. Конденсатори першого типу зберігають заряд електростатично за допомогою оборотної адсорбції іонів електроліту на активованих матеріалах, які є електрохімічно стабільними та мають високу доступну питому поверхню, наприклад, активовані матеріали на основі вуглецю. Псевдоємнісні конденсатори використовують оборотні швидкі окислювально-відновні реакції, що відбуваються на поверхні активованих матеріалів, для зберігання заряду. Оксиди металів, такі як MnO₂ [121], Fe₃O₄ [122], RuO₂ [123], гідрогенізований MoO₃ [124], LiCoO₂ [125], а також електропровідні

полімери та функціоналізований нановуглець (наприклад, функціоналізований графен [126], MXene [127], карбідний вуглець [128], пористий вуглець [129], цеолітний вуглець [130]) є активованими матеріалами для псевдоємнісних конденсаторів [114]. Гемопротейни, як типові реакційноздатні білки, були безпечно іммобілізовані на електродах із спіненого нікелю для створення псевдоконденсаторів [131]. Електроліти, що використовуються для суперконденсаторів, містять водні, неводні та іонні рідини, які мають різні стабільні електрохімічні вікна напруги, які зазвичай становлять 1,0–1,8, 2,5–3,5, 3,0–5,5 В відповідно [120].

Покращення ємності залежить від розробки нових електродних матеріалів і вдосконалення фундаментального розуміння електрохімічних прошарків. Як електродні матеріали для суперконденсаторів, які працюють на принципі ПЕШ зазвичай використовуються матеріали на основі вуглецю, такі як активоване вугілля [129, 132], графен [133], пористий вуглець [134], вуглецеві нанотрубки, гібридні вуглецеві наноструктури [135] тощо. І питома площа поверхні, і розподіл розміру пор є визначальними для повної демонстрації потенціалу активованих матеріалів для застосувань суперконденсаторів. Спочатку вважалося, що більша питома площа поверхні збільшує ємність, потім багато зусиль було спрямовано на те, як збільшити площу поверхні. Однак, навіть для більшості пористих зразків ємність не дуже висока, що вказує на те, що не тільки велика площа поверхні та найбільший об'єм пор є тими параметрами, пов'язаними з ємністю. Потім широко досліджувалися розмір та розподіл пор для покращення ємності. Хоча дослідження доводять, що мікропори сприяють ємнісному накопиченню, фундаментального розуміння електрохімічних взаємодій на нанорозмірі та поведінці іонів, які є у мікропорах, далеко не вистачає. Питома ємність псевдоємнісних конденсаторів перевищує ємність ПЕШ за рахунок зниження стабільності. Більше того, використання дорогого благородного металу в псевдоємнісних конденсаторах обмежує їх широкомасштабне застосування. Суперконденсатори знайшли широке практичне застосування, а поява наноструктурованих матеріалів обіцяє подальше покращення

густини енергії та потужності, а також підвищення стабільності суперконденсаторів на основі ПЕШ та псевдоємнісних конденсаторів як альтернативи акумуляторам.

Матеріали на основі вуглецю є основними матеріалами електродів у комерційних суперконденсаторах через велику площу поверхні, стабільне постачання та низьку вартість [115]. Фахівцями був виготовлений тривимірний папероподібний графен із високоорієнтованою ламінарною та макропористою структурою за допомогою методу жорсткого шаблону [133]. Коли він використовувався як електрод без зв'язувальних речовин в суперконденсаторах на основі ПЕШ, було досягнуто значної питомої ємності— 95 Ф/г і чудової швидкісної здатності, завдяки зменшенню дифузії іонів і переносу електронів у 3D-пористих каркасах, а також від зменшенню опору. Раціональне поєднання двох або більше нановуглеців у гібридному електроді є ефективним способом досягнення високої густини енергії в пристрою. Наприклад, науковці [136] виготовили ієрархічні вуглецеві нанотрубки, що складаються з гранульованих подвійних або потрійних нанотрубок і довгих багатостінних вуглецевих нанотрубок як зв'язуючого елемента. Гранульовані двостінні вуглецеві нанотрубки і тонкостінні вуглецеві нанотрубки з великим внутрішнім діаметром і площею поверхні через травлення CO_2 з'єднуються багатостінними вуглецевими нанотрубками для отримання плівкового електрода. Цей унікальний електрод демонструє високу ємність (57,9 Ф/г) і густину енергії (35 Вт·год/кг) в іонному рідкому електроліті з напругою 4 В. У роботі [137] використовували ZnCl_2 як пороутворювач, щоб збалансувати пористість і щільність графенових монолітів з огляду на практичне застосування. Поверхня отриманих матеріалів регулювалася від 370 до 1000 $\text{м}^2/\text{г}$, що відповідає густині від 1,6 до 0,6 $\text{г}/\text{см}^3$. Розроблений надтонкий електрод (400 нм) без будь-яких добавок, який може добре працювати з електролітом високої напруги, демонструючи ємність 150 Ф/ м^3 та об'ємну густину енергії 64,7 Вт·год/л в іонному рідкому електроліті. У роботі [138] дослідники продемонстрували ієрархічно структуроване вуглецеве мікроволокну, що складається з впорядкованих вуглецевих нанотрубок, розміщених між шарами легованого азотом оксиду графену. Оксид графену є гарною поверхнево-активною речовиною для диспергування вуглецевих нанотрубок, тоді як

нанотрубки можуть запобігти повторному накопиченню оксиду графену, покращуючи пористість. Допування гетероатомів у нановуглець підвищує провідність і змочуваність і викликає псевдоємність. Отриманий наноструктурований вуглець має велику площу поверхні ($396 \text{ м}^2/\text{г}$) і високу електронну провідність (102 См/см), що сприяє надвисокій об'ємній густині енергії ($6,3 \text{ мВт}\cdot\text{год/см}^3$). Нещодавно фахівці [139] описали використання металевих нанолістів MoS_2 фази 1T, які демонстрували ємність від 400 до 700 Ф/см^3 у водному електроліті завдяки ефективній інтеркаляції іонів.

Псевдоконденсатори зазвичай зберігають заряд у кілька нанометрів під поверхнею. Ємність можна покращити, якщо використовувати нанорозмірні енергетичні матеріали. Оксиди металів (MnO_2 [140], RuO_2 [141] тощо) і провідні полімери (PANI, PEDOT, PMMA та ін.) [120] є основними варіантами вибору для псевдоконденсаторів. Наприклад, була створена нова гібридна оболонка Co_3O_4 нанодріт- MnO_2 [142]. Наноструктури ядро-оболонка показали вищу ємність, ніж кожен компонент, через синергетичний ефект між Co_3O_4 і MnO_2 . Така нова наноструктура ядро-оболонка та впорядкована геометрія масиву забезпечують тісний контакт іонів з обома компонентами, створюючи дуже високу ємність. В іншому дослідженні [143] використали двовимірний Ti_3C_2 як електрод у концентрованій плавиковій кислоті; система демонструє високу об'ємну ємність— понад 300 Ф/см^3 .

Рациональне поєднання конденсатрів з ПЕШ і псевдоконденсаторів значно підвищують циклічну продуктивність та ємність. Однак, ці композити зазвичай мають низьку об'ємну ємність через низьку щільність компонентів. У роботі [144] продемонстрували безметалеві композити як гібридний наноструктурований електрод з рекордною об'ємною ємністю – понад 800 Ф/см^3 . Композитні матеріали виготовляються полімеризацією мономеру ANI в графенових монолітах, що призводить до дуже високої щільності – понад $1,5 \text{ г/см}^3$. Дослідники [145] застосували ефективну технологію «скелет/шкіра» для виготовлення гнучких, окремо стоячих композитів вуглецеві нанотрубки/PANI методом електрохімічної полімеризації in-situ. PANI було ефективно осаждено на поверхню плівки

нанотрубок з керованою морфологією та мікроструктурою композитів за допомогою простої електрохімічної полімеризації *in-situ*. Таким чином, плівка з одностінних вуглецевих нанотрубок з великою сітчастою структурою слугувала «скелетом», тоді як шари PANI були «шкірою» композитів вуглецевих нанотрубок/PANI. Ця нова структура «скелет/шкіра» значно підвищила електропровідність і забезпечила вільне та гнучке розташування композитної плівки. Застосування даної структури як електрода в конденсаторах дозволило досягнути високої густини енергії (131 Вт·год/кг) і густини потужності (62,5 кВт/кг). Дослідження наноструктурованих енергетичних матеріалів є першим кроком до подальшого підвищення продуктивності суперконденсаторів. Є ще багато інженерних проблем для повної демонстрації ємнісного електрода в працюючому конденсаторі. Наприклад, псевдоконденсатор не дуже стабільний через динамічну зміну поверхні електрода. Більшість органічних електролітів та іонних рідин є гігроскопічними, що вказує на те, що вони чутливі до вологи та потребують дуже жорстких умов для роботи. Мікроконденсатори і гнучкий суперконденсатори [146, 147] також дуже затребувані для інтеграції в мікросхеми та електронні пристрої наступного покоління.

1.4. Пристрої автономної енергетики реалізовані на квантових механізмах накопичення електричного заряду

Так трапилося, що такі важливі фізичні величини як ємність і індуктивність не викликають суттєвого інтересу у сучасній квантовій електродинаміці. Більше того, ними часто нехтують навіть у класичній електродинаміці, де домінують електричні і магнітні поля. Справа в тому, що фізичні величини не входять явним чином в рівняння Максвелла, а тому результуючі розв'язки містять тільки поля. Так, іноді ці коефіцієнти отримувалися з рівнянь Максвелла, але дуже рідко, і тому відношення до них було відповідне. Також відомо, що так званий «польовий підхід» в електродинаміці, який також враховує «точкові заряди» веде до «нерозумних нескінченностей», коли радіус взаємодії прямує до нуля. Більше того, ці «нерозумні нескінченності» також присутні в квантовій електродинаміці, де розроблені потужні методи для їх компенсації.

На противагу до теоретичної фізики, у прикладній фізиці ці реактивні параметри знайшли широке застосування, насамперед в електротехніці, а згодом і в радіоелектроніці. Сьогодні реактивні параметри широко використовуються в інформаційних технологіях, які засновані на генерації і передачі електромагнітних хвиль в радіочастотному інтервалі. Сьогоднішня ситуація, без відповідного розвитку теорії реактивних параметрів (ємності, індуктивності, електромагнітного резонатора) гальмують розвиток інформаційних технологій і квантових розрахунків. Необхідно відзначити, що квантовий гармонічний осцилятор, розглянутий у квантовій механіці на початку тридцятих років XX століття, враховує тільки просторові механічні зміщення. А квантовий розгляд LC - контурів розпочався тільки на початку 70-років Луїзеллом (1973). Оскільки тоді не було практичних прикладів квантових ємностей і індуктивностей, то підхід Луїзелла не отримав належного розвитку.

Теоретично коректне введення квантової ємності, засноване на густині станів, вперше було запропоноване Лурієм в 1988 році [148]. Його концепція базувалася на наступному. Добре відомо, що заземлена металева пластина повністю екранує квазістатичні електричні поля, що витікають від зарядів на одній стороні пластини від проникаючих з другої сторони. В результаті цього в трипластинному конденсаторі, зображеному на рис. 1.8а, прикладена напруга до вузла 1 змінює електричне поле тільки в просторі, заповненому діелектриком, з діелектричною проникністю ε_1 . Ситуація стає відмінною, коли середня пластина Q - виготовлена з двовимірною (2D) металу, подібно до двовимірного електронного газу у квантовій ямі, або ж до інверсійного шару. У цьому випадку, електричне поле, зумовлене зарядом на пластині 1, частково проникне через Q і індукуватиме заряд на пластині

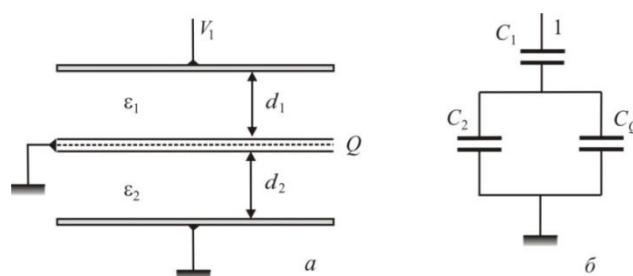


Рис. 1.8. Схематичне зображення трипластинного конденсатора, в якому середня пластина репрезентує двохвимірний метал. Простір між пластинами заповнений діелектриками з діелектричними проникностями ε_1 і ε_2 . Еквівалентна схема зображена праворуч.

2. Як буде показано нижче, ємність $C_{заг}$ з погляду вузла 2 дається еквівалентною схемою наведеною на рис. 1.8б, на якій C_1 і C_2 – геометричні ємності:

$$C_i = \frac{\varepsilon_i}{4\pi d_i} \quad (1.1)$$

а C_Q є „квантова ємність” одиничної площі:

$$C_Q = \frac{q_v m e^2}{\pi \hbar^2} = q_v \frac{m}{m_0} \times 6 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}, \quad (1.2)$$

де m – ефективна маса електрона у напрямку, перпендикулярному до Q – площини, а q_v – фактор сідловинного виродження. Так визначена C_Q співпадає з сильно інверсійною межею так званої інверсійно - шарової ємності.

Квантова ємність є наслідком принципу Паулі, який вимагає додаткової енергії для заповнення квантової ями електронами. У класичному ліміті $\hbar \rightarrow 0$, або $m \rightarrow \infty$, маємо $C_Q \rightarrow \infty$, і ємність C_2 і C_Q випадають як і повинні. Для МОН (метал-оксид-напівпровідник) структур на поверхні (100) Si маємо $q_v = 2$, $m = m_l = 0,98m_0$, так що $C_Q \gg C_1 \equiv C_{oxide}$ при усіх реальних товщинах окислу. З другого боку, для малих m можна очікувати цікаві ефекти, коли C_Q стає зрівняною з геометричними ємностями. Часткове проникнення зовнішнього поля через високопровідний 2D-електронний газ вносить поправку у деякі новітні високошвидкісні пристрої. Перед розглядом цих пристроїв мабуть доцільно вивести вище наведену еквівалентну схему та рівняння (1) і (2).

Нехай σ_1 , σ_2 і σ_Q , є густини зарядів відповідно на пластинах 1, 2 і у квантовій ямі. Умову нейтральності $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_Q = 0$ можна записати у формі:

$$\sigma_2 = -\sin^2(\varphi) \quad (1.3a)$$

$$\sigma_Q = -\sigma_1 \cos^2(\varphi), \quad (1.3b)$$

де φ - є варіаційний параметр, що визначається мінімізацією повної енергії системи E_{total} . Остання включає енергії поля:

$$E_i = \int_0^{d_i} \frac{\varepsilon_i F_i^2}{8\pi} dx = \frac{2\pi d_i \sigma_i^2}{\varepsilon_i}, \quad i = 1, 2 \quad (1.4)$$

де $F_1 = 4\pi\sigma_1 / \varepsilon_1$ і $F_2 = 4\pi\sigma_2 / \varepsilon_2$ є електричні поля в областях 1 і 2, і E_Q - енергія Фермі-виродження:

$$E_Q = \frac{\pi \hbar^2 \sigma_Q^2}{2g_v m e^2} \quad (1.5)$$

Корекція на електронну взаємодію може бути знехтувана. Варіюючи $\delta E_{total}(\varphi) = 0$, отримуємо:

$$\text{tg}^2(\varphi) = \frac{\hbar^2 \varepsilon_2}{4mg_v d_2 e^2} \equiv \frac{C_2}{C_Q}, \quad (1.6)$$

який доводить справедливість еквівалентної схеми на рис. 1.8. Зокрема, заряд, індукований на заземленій металевій пластині рівний:

$$\sigma_2 = -\sigma_1 \frac{C_2}{C_2 + Q} \quad (1.7)$$

Для можливих застосувань є важливим розгляд, у якій степені електростатичний потенціал Φ_Q квантової ями міняє відгук на зміну напруги на електроді 1 при фіксованих напругах на квантовій ямі і електроді 2. Це може бути описане «фактором ідеальності»:

$$n \equiv \left(\frac{\partial \Phi_Q}{\partial V} \right)_{V_Q = \text{const}}^{-1} = 1 + \frac{C_Q + C_2}{C_1} \quad (1.8)$$

Це дає ясно зрозуміти, що квантова ємність має відмінне походження від інверсійно-шарової ємності у слабоінверсійному режимі польового транзистора. Остання ємність, асоційована із частковим заповненням станів інверсійного шару при граничній температурі, перетворюється в нуль при $T \rightarrow 0$. Рух межі збіднення у слабоінверсійному МОН-системах відповідає тривіальному проникненню електричного поля через «ізолятор», в той час як ефект квантової ємності є властивістю 2D-Фермі систем. Це відповідає проникненню поля через високопровідний 2D-метал.

Вищевведена квантова ємність може бути обчислена і «з перших принципів». Допустимо, що наш прилад є у квазірівноважному стані, і що функції розподілу носіїв заряду є строго зміщені локальним електростатичним потенціалом. Якщо

густина станів є симетричною по відношенню до положення рівня Фермі, то ми можемо записати густину заряду Q , зумовлену електронами і дірками, як:

$$Q = q \int_0^{\infty} D(E) \left[f\left(E + \frac{E_g}{2} + qV_a\right) - f\left(E + \frac{E_g}{2} - qV_a\right) \right] dE, \quad (1.9)$$

де q – заряд електрона, $f(E)$ – функція розподілу Фермі-Дірака, V_a – локальний електростатичний потенціал, E_g – ширина забороненої зони і E_F взято посередині щілини, коли $V_a = 0$. Тоді квантова ємність визначається як:

$$C_Q = \frac{\partial Q}{\partial V_a} \quad (1.10)$$

і має розмірність для двовимірного випадку $\frac{F}{m^2}$.

Для двовимірного випадку і квадратичного закону дисперсії густина станів, як відомо, має вигляд:

$$D(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \nu(E), \quad (1.11)$$

де $\nu(E)$ є число зайнятих зон при даній енергії, m – ефективна маса. Комбінуючи рівняння (1.9) - (1.11) та помінявши порядок інтегрування і диференціювання, отримаємо:

$$C_Q = \frac{mq^2}{4\pi \hbar^2 kT} \int_0^{\infty} \nu(E) \left[\operatorname{sech}^2\left(\frac{E + E_g/2 + qV_a}{2kT}\right) + \operatorname{sech}^2\left(\frac{E + E_g/2 - qV_a}{2kT}\right) \right] dE \quad (1.12)$$

Якщо ν є константою, то виконавши інтегрування, отримаємо вираз

$$C_Q = \frac{vmq^2}{2\pi \hbar^2} \left[2 - \frac{\sinh\left(\frac{E_g}{2kT}\right)}{\cosh\left(\frac{E_g/2 - qV_a}{2kT}\right) \cosh\left(\frac{E_g/2 + qV_a}{2kT}\right)} \right], \quad (1.13)$$

який у випадку $E_g = 0$ (металічні властивості) перетворюється у:

$$C_Q = \frac{vmq^2}{2\pi \hbar^2} \quad (1.14)$$

Ця функція квантована у випадку металу, але неперервна для напівпровідника. Однак, при $E_g > 15kT$ функція швидко перетворюється з малої величини до вигляду

(1.14), коли V_a пересікає $\frac{E_g}{2}$ і стає ефективно квантованою. Квантова ємність має місце у вигляді дискретних квантів, якщо V_a є таким, що рівень Фермі спадає у лінійній області відношення енергія- хвильовий вектор.

Для ще одного аспекту розуміння квантової ємності, розглянемо планарний конденсатор, що складається з двох 2D-вимірних пластиин, розділених ізолятором. Енергія, необхідна для його заряджання очевидно буде записана у такому вигляді:

$$W = \frac{CV^2}{2} = \frac{Q^2}{2C} \quad (1.15)$$

Якщо пластини були б об'ємні, то всередині поле було б рівне 0, що рівнозначне нескінченній густині станів біля рівня Фермі. Але для ультратонких електродів це не так (дискретизація спектру перпендикулярно пластинам), внаслідок чого енергія буде витрачатися на зміну положення рівня Фермі, внаслідок принципу Паулі. Це означає, що:

$$W = \frac{Q^2}{2C} = \frac{Q^2}{2C_{el}} + \frac{Q^2}{2C_Q} \quad (1.16)$$

Іншими словами, певний заряд Q заповнивши вільні стани вище (нижче) рівня Фермі:

а) «використав» енергію $\frac{Q^2}{2C_Q}$, де C_Q – ємність квантових станів;

б) створив електростатичне поле між обома пластинами, породивши геометричну електростатичну ємність C_{el} .

Видно, що коли $C_Q \rightarrow \infty$, вся енергія заряджання витрачається на створення електростатичного поля. У класичному випадку так і є, а тому $C_Q \gg C_{el}$ і вона не впливає на геометричну ємність.

Повернемося до обчислення ємності нашого конденсатора з двома 2D-вимірними пластинами. Очевидно, що $C_{el} = \frac{\epsilon}{4\pi d}$ (d - відстань між пластинами), а енергія що іде на заряджання квантової ємності даного планарного конденсатора, очевидно, буде рівною:

$$2 \int_0^Q \frac{QdQ}{D(E)q^2} = \frac{Q^2}{D(E)q^2} \quad (1.17)$$

Звідси квантова ємність:

$$C_Q^{2D} = \frac{q^2 D(E)}{2} = \frac{e^2 m}{\pi \hbar^2} = \frac{1}{2\pi a_B}, \quad (1.18)$$

де a_B – борівський радіус. В системі СІ $C_Q \approx 0,5 \text{ Ф/м}^2$. Бачимо, що дуже важливо, що вона не залежить від відстані між пластинами d .

Квантова ємність включає густини і квазічастинкових станів біля рівня Фермі і, таким чином, є чутливою до магнітного поля, перпендикулярного до пластин, викликаючи, в результаті, магнетоємність за рахунок групування станів у вироджені рівні Ландау. Отже, класична ємність відповідає поверхнево (плоско) - зонній границі, а квантова включає зміну хімічного потенціалу зі зміною електронної густини і, таким чином, асоційована зі стискуваністю (деформованістю) електронного газу.

Було проведено багато досліджень «квантової ємності», яке стосувалося накопичення енергії, а саме її впливу на характеристики електродів для суперконденсаторів та їхнє покращення. Загальна ємність суперконденсаторів визначається формулою $1/C = 1/C_D + 1/C_Q$, де C – загальна ємність, C_D – ємність подвійного електричного шару і C_Q – квантова ємність. Недостатність або ємності подвійного електричного шару, або квантової ємності може послабити загальну ємність пристрою. Таким чином, електродні матеріали з достатньо великою квантовою ємністю важливі для отримання високої густини енергії. Квантова ємність, в основному, залежить від електронних властивостей електродних матеріалів суперконденсаторів. Будучи двовимірним за своєю природою, графен може бути реалізований як ідеальний електродний матеріал для застосування в суперконденсаторах [149]. Модифікування електронної структури графену за допомогою допування адсорбованими атомами з різних груп періодичної таблиці може збільшити квантову ємність [150]. У роботі [151] були проведені розрахунки за допомогою теорії функціоналу густини для дослідження квантової ємності функціоналізованого графену за допомогою розрахунків електронної структури.

Наявність густини станів, близької до енергії Фермі, є одним з ключових факторів підвищення квантової ємності в матеріалі [152]. Тому, вчені дослідили зміну квантової ємності функціоналізованого графену шляхом зміни концентрації та положення в підґратці атомів кисню та азоту. Розрахунки показали, що хімічна модифікація електродів на основі графену підвищує квантову ємність. Посилення відбувається за рахунок генерації нових електронних станів поблизу точки Дірака та зсуву рівня Фермі, спричиненого легуванням адсорбційними атомами. Легування адсорбційними атомами створює нові стани поблизу рівня Фермі, що, в свою чергу, сприяє накопиченню більшої кількості носіїв заряду у функціоналізованому графені порівняно з вихідним графеном, а отже, квантова ємність функціоналізованого графену значно зростає. Для графену функціоналізованого Sn спостерігається квантова ємність $249,477 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$. Азотований графен дає відносно високу квантову ємність $279,385 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, яка в подальшому збільшується до $423,73 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ в присутності атомів кисню в системі. У роботі [153] досліджено густину станів і квантову ємність чистих і легованих нітридів ніобію як перспективних електродних матеріалів суперконденсаторів. Проведено розрахунки теорії функціоналу густини для дослідження квантової ємності нітридів ніобію NbN, Nb₄N₅ і Nb₅N₆. Підвищення квантової ємності нітридів ніобію досягалося додаванням легуючої домішки, а саме кобальту. Кобальт суттєво змінює густину станів та електронну структуру нітридів ніобію. Структура NbN є найбільш перспективним «кандидатом» для виготовлення електродів суперконденсаторів з теоретичною добротністю до $1683,7 \text{ Фг}^{-1}$ на позитивному електроді. Навіть для діапазону напруг негативного зміщення від нуля до -1 В значення квантової ємності NbN перевищує значення квантової ємності всіх інших нітридів ніобію, досягаючи значення $834,5 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Розрахунки показують, що NbN, Nb₄N₅ і Nb₅N₆ мають досить високі значення квантової ємності, які можуть бути додатково збільшені додаванням кобальту як домішки, причому максимальне значення квантової ємності досягає $2241,2 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ для легованого кобальтом Nb₄N₅. Результати вказують на те, що нітриди ніобію можуть подолати низький бар'єр квантової ємності графенових електродів.

Науковці [154] провели розрахунки за теорією функціоналу густини для дослідження стратегії легування титаном різних елементарних двовимірних матеріалів таких як графен, силіцен, германій, станен, плумбен з метою підвищення квантової ємності. Шляхом порівняння електронних структур первинних елементарних двовимірних систем матеріалів і систем, легованих титаном, було підтверджено вплив легування титану на зонну структуру, щільність станів і квантову ємність. Бездомішкові системи виявляють типові риси конуса Дірака, що є причиною відсутності густини станів поблизу енергії Фермі. У випадку чистого плумбуму спін-орбітальний зв'язок розщеплює конус Дірака і відкриває заборонену зону, що призводить до відсутності густини станів поблизу рівня Фермі. Ця відсутність густини станів призводить до низької ємності і низької поверхневої густини станів в області малих зсувів. Легування систем атомом Ті деформує делокалізовані π -зв'язки, що призводить до розкриття конуса Дірака. В той же час, 3d-орбіталі легуваного атома титану вводять додаткові смуги, в основному майже плоскі смуги, безпосередньо над енергією Фермі. Ці новоутворені зони забезпечують достатню густину станів для зберігання електронів. Результати досліджень наведено на рис. 1.12 та рис. 1.13.

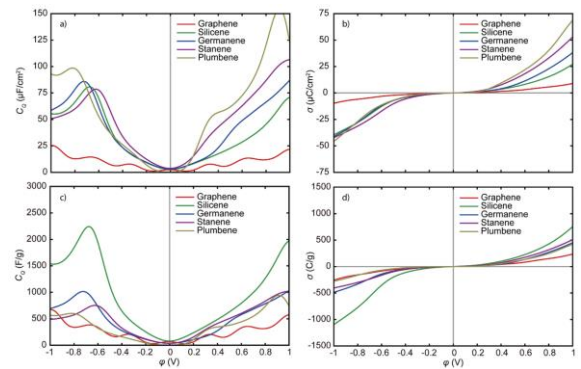


Рис.1.12. (а) Квантові ємності (C_Q) і (б) густини поверхневого заряду (σ) вихідних систем з певною одиницею виміру. Перетворені (с) C_Q і (д) σ в гравіметричні одиниці.

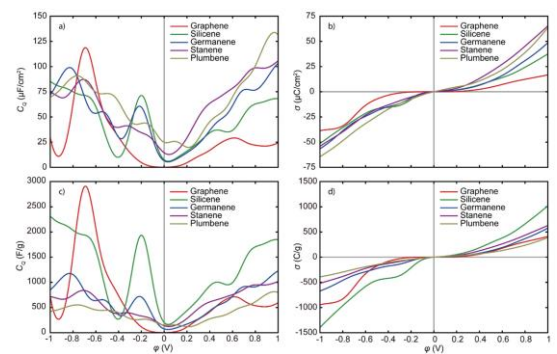


Рис.1.13. (а, в) Розраховані квантові ємності (C_Q) та (б, г) густини надлишкового заряду (σ) легованих Ті систем з питомими та гравіметричними одиницями відповідно.

зсувів. Легування систем атомом Ті деформує делокалізовані π -зв'язки, що призводить до розкриття конуса Дірака. В той же час, 3d-орбіталі легуваного атома титану вводять додаткові смуги, в основному майже плоскі смуги, безпосередньо над енергією Фермі. Ці новоутворені зони забезпечують достатню густину станів для зберігання електронів. Результати досліджень наведено на рис. 1.12 та рис. 1.13.

У роботі [155] дослідили перспективи застосування електродних матеріалів на основі MoS_2 в суперконденсаторах, а також вплив легуючих атомів Ті, Аu, Аg, Сu, Аl, В, N і Р на електронну структуру та квантову ємність MoS_2 за допомогою розрахунків теорії функціоналу густини. Усі моделі побудовані в суперкомірці $3 \times 3 \times 3$

9 атомами Mo та 18 атомами S. Згідно з результатами, квантова ємність первинного MoS₂ майже дорівнює нулю в області поблизу локального потенціалу 0 В і лінійно зростає зі збільшенням потенціалу. Для квантової ємності з допантами Ti, Au, Ag, Cu, Al, які заміщають атом Mo в моношарі MoS₂, локальні максимальні значення поблизу 0 В складають 124,4 мкФ/см², 140,2 мкФ/см², 157,7 мкФ/см², 147,2 мкФ/см², 139,6 мкФ/см² і 156,5 мкФ/см² відповідно. Висока квантова ємність може бути спричинена локальними станами поблизу рівня Фермі. Легуючі домішки Ti, Au, Ag, Cu та Al замінюють атоми S у первісному MoS₂ і вводять локальні стани поблизу рівня Фермі. Допування Au, Ag, Cu та Al призводить до спінової поляризації, за винятком Ti. Симетрія між станами зі спіном вгору та спином вниз порушується поблизу рівня Фермі. Для металевих легуючих домішок Au, Ag, Cu та Al з утворенням квазілокальних станів поблизу рівня Фермі S з комплексами металів стає квазіметалом. Для квантової ємності MoS₂, легованого Au, Ag, Cu та Al, локальні ємності поблизу 0 В становлять 102,8 мкФ/см², 97,4 мкФ/см², 105,3 мкФ/см² та 92,9 мкФ/см² відповідно. Дослідження впливу допування неметалів у структуру MoS₂ вказують, що допанти B, N та P сприяють локальним станам поблизу рівня Фермі, а легування N, P призводить до спінової поляризації. Квантові ємності MoS₂, легованого B, N і P становлять 200,89 мкФ/см², 132,77 мкФ/см², 254,29 мкФ/см² відповідно.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Представлений огляд досліджень дає підстави стверджувати, що застосування інтеркаляційних технологій є одними із перспективних методів створення наперед заданих складних супрамолекулярних клатрато-кавітандних комплексів. Обрано перспективні матриці із 1 D та 2 D гостьовими позиціями для формування на їх базі досліджуваних клатратів із супрамолекулярним гостьовим компонентом. Більше того, інтеркаляція супрамолекулярними комплексами обраних фоточутливих напівпровідників та діелектричних кремнеземних матриць практично не вивчалася. Формування клатратних низькорозмірних структур дозволить отримувати нові невідомі досі фізичні властивості та явища.

Ситуація, що склалася в автономній енергетиці спонукає до інтенсивних пошуків нових гібридних матеріалів для суттєвого підняття ефективності існуючих пристроїв автономної енергетики які працюють на основі електрохімічних процесів та явищ. Поряд з цим великий інтерес прикутий до створення квантових аналогів існуючим системам накопичення електричної енергії та до пристроїв перетворення енергії, таких як термо-, магнето- та фото-гальваніки та вольтаїки. Проблематика даних наукових досліджень полягає у пошуку нових, екологічно безпечних, наноструктурованих матеріалів, які би ефективно перетворювали та накопичували в електричну енергію інші її види. Видається, що досягнути успіху на цьому шляху можна завдяки поєднанню органічних та неорганічних матеріалів в супрамолекулярний спосіб формуючи клатрати різної ієрархічної будови. Даний підхід дозволить не тільки досягнути покращення показників, але і надасть функціональної гібридності таким пристроям. Основною проблемою в цьому напрямку є мала кількість робіт саме в області фізики супрамолекулярних структур. Тому основним завданням дисертаційної роботи є розробка технології формування неорганічно/органічних супрамолекулярних клатратів, дослідження їх фізичних властивостей та встановлення закономірностей їх зміни з метою ефективного практичного застосування.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Імпедансна спектроскопія

В класичному розумінні поняття електричного опору цілком зрозуміле— це здатність елемента електричного кола чинити опір протіканню електричного струму. Закон Ома (2.1) визначає опір у співвідношенні між напругою U та струмом I .

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.1)$$

Хоча це добре відоме співвідношення, його використання обмежується лише одним елементом схеми – ідеальним резистором. Ідеальний резистор має кілька спрощуючих властивостей:

- він відповідає закону Ома на всіх значеннях струму та напруги;
- значення його опору не залежить від частоти;
- сигнали змінного струму та напруги, які проходять через резистор перебувають у фазі один з одним.

Однак, в реальності елементи схеми демонструють набагато складнішу поведінку (вони не точно дотримуються закону Ома, незалежно від частоти, немає фазового зсуву між сигналами струму та напруги). Ці елементи змушують відмовитися від простого поняття опору, а замість нього використовувати імпеданс, більш загальний параметр схеми. Подібно до опору, імпеданс є мірою здатності ланцюга протистояти електричному струму, але, на відміну від опору, він не обмежується властивостями спрощення, перерахованими вище. Він враховує всі міркування, обмежені ідеальним резистором та інші фактори, такі як індуктивність, опір і ємність.

Електрохімічний імпеданс зазвичай вимірюється подачею змінного потенціалу на електрохімічний елемент і подальшого вимірювання струму через нього. Припустимо, що застосовується синусоїдальний потенціал збудження. Це робиться для того, щоб реакція комірки була псевдолінійною. У лінійній (або псевдолінійній)

системі відгук струму на синусоїдальний потенціал буде синусоїдою на тій же частоті, але зсунутою за фазою (рис. 2.1). Реакцією на цей потенціал є сигнал змінного струму. Цей сигнал струму можна проаналізувати як суму синусоїдальних функцій (ряд Фур'є).

Під час імпедансної спектроскопії змінна напруга прикладається до зразка на різних частотах і вимірюється електричний струм. Тоді імпеданс (Z) можна розрахувати як відношення частотно-залежного потенціалу (E) до частотно-залежного струму (I). Ця методика дозволяє проводити численні вимірювання частоти. Його можна

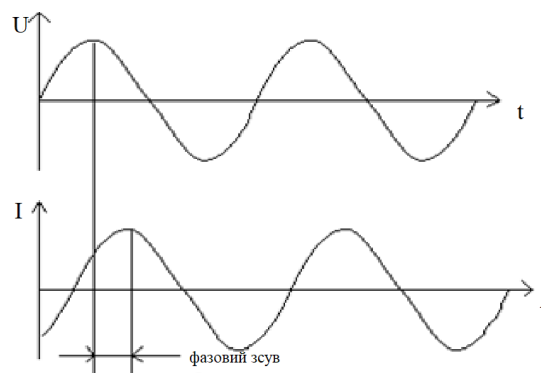


Рис. 2.1. Відгук синусоїдального струму в лінійній системі.

використовувати для дослідження різних електрохімічних процесів, що відбуваються одночасно, швидкості реакції переносу електронів, реакцій, обмежених дифузією, або ємнісної поведінки системи. Деякі з застосувань імпедансної спектроскопії включають виявлення корозії металів, характеристику старіння харчових продуктів, вимірювання концентрації бактерій у біосенсорах без міток і вивчення рухливості іонів в батареях і суперконденсаторах.

Сигнал збудження, виражений як функція часу, має вигляд:

$$U_t = U_0 \sin(\omega t), \quad (2.2)$$

де U_t – потенціал в момент часу t , U_0 – амплітуда сигналу, а ω – радіальна частота. Зв'язок між радіальною частотою ω (вираженою в радіанах/секунду) і частотою f (вираженою в герцах) має вигляд:

$$\omega = 2\pi f. \quad (2.3)$$

У лінійній системі сигнал відгуку I_t зсувається за фазою Φ та має іншу амплітуду ніж I_0 :

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \Phi). \quad (2.4)$$

Тоді, вираз, аналогічний закону Ома, дозволяє обчислити імпеданс системи як:

$$Z = \frac{U_t}{I_t} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)}. \quad (2.5)$$

Таким чином, імпеданс виражається через величину Z_0 та фазовий зсув Φ .

За співвідношенням Ейлера:

$$\exp(j\Phi) = \cos \Phi + j \sin \Phi \quad (2.6)$$

імпеданс можна виразити як комплексну функцію. Потенціал описується як

$$U_t = U_0 \exp(j\omega t), \quad (2.7)$$

а поточний відгук як:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \Phi). \quad (2.8)$$

Тоді, імпеданс представляється як комплексне число

$$Z(\omega) = \frac{U}{I} = Z_0 \exp(j\Phi) = Z_0(\cos \Phi + j \sin \Phi). \quad (2.9)$$

Вираз (2.9) для $Z(\omega)$ складається з дійсної та уявної частин. Якщо дійсну частину відкласти на осі X , а уявну частину – на осі Y діаграми, то отримується діаграма Найквіста (рис. 2.2).

Кут між вектором $|Z|$ та віссю X називається фазовим кутом, який дорівнює

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right), \quad (2.10)$$

а модуль визначається як:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}. \quad (2.11)$$

Основне завдання у дослідженні вимірювальної системи методом імпедансної спектроскопії полягає у моделюванні еквівалентних електричних схем до отриманих експериментальних результатів за допомогою підгонки та визначення параметрів елементів у них. Більшість елементів схеми в моделі є звичайними електричними елементами, такими як резистори, конденсатори та котушки індуктивності. Щоб бути корисними, елементи в моделі повинні мати основу у фізичній системі. Наприклад, більшість моделей містять резистор, який моделює опір розчину електрохімічної системи.

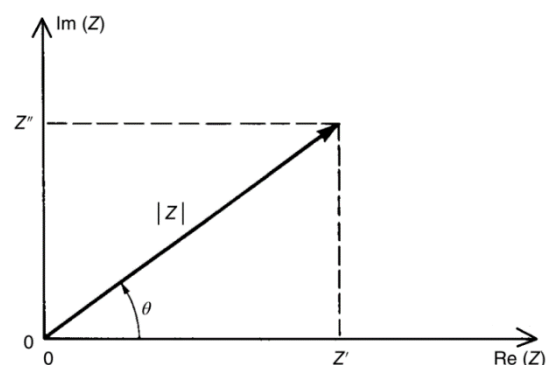


Рис. 2.2. Діаграма Найквіста.

Тому, деякі знання про імпеданс стандартних компонентів схеми є досить корисними. У таблиці 2.1 перераховані загальні елементи схеми, рівняння для їх залежності струму від напруги, а також їх імпеданс.

Таблиця 2.1.

Загальні електричні елементи.

Компонент	Струм відносно напруги	Імпеданс
Резистор	$U = IR$	$Z = R$
Котушка індуктивності	$U = L \frac{di}{dt}$	$Z = j\omega L$
Конденсатор	$I = C \frac{dU}{dt}$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$

Імпеданс резистора не залежить від частоти і не має уявної складової. За наявності лише реальної складової імпедансу струм через резистор залишається у фазі з напругою на резисторі.

Імпеданс котушки індуктивності зростає зі збільшенням частоти. Котушки індуктивності мають лише уявну складову імпедансу. У результаті, струм через котушку індуктивності зсувається за фазою на - 90 градусів відносно напруги.

Залежність імпедансу від частоти конденсатора протилежна поведінці котушки індуктивності. Зі збільшенням частоти імпеданс конденсатора зменшується. Конденсатори також мають лише уявну складову імпедансу. Струм через конденсатор зсувається за фазою на 90 градусів відносно напруги.

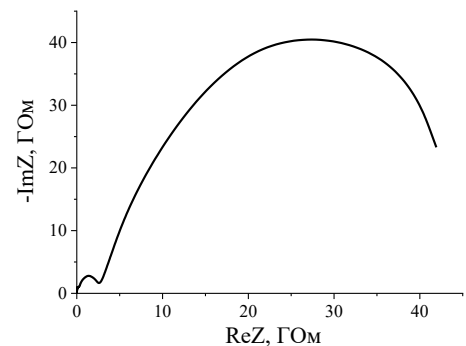


Рис.2.3. Діаграма Найквіста кватрату на основі матриці MCM-41.

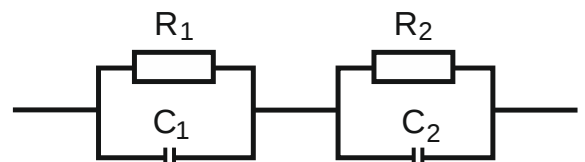


Рис.2.4. Еквівалентні електричні схеми.

Кожен з вище перерахованих елементів відіграє ключову роль у моделях. Наприклад, для кватрату, сформованого на основі кремнеземної матриці MCM-41 з інтеркальованими в її пори гостьовими компонентами, за отриманими експериментальними даними побудовано діаграму Найквіста (рис. 2.3).

Відповідно до наведеної діаграми Найквіста, моделюються відповідні еквівалентні електричні схеми, які наведені на рис. 2.4. Перше від початку координат півколо ($R_1||C_1$), що відповідає високочастотній частині спектру, описує процеси струмопроходження через об'єм частинок матеріалу, а друге півколо ($R_2||C_2$), що відповідає низькочастотній частині спектру, описує процеси струмопроходження у просторі між частинками.

Метод імпедансної спектроскопії дозволяє описати механізми провідності у досліджуваних структурах, які засновані, у першу чергу, на стрибках зарядів по локалізованих станах, з поглинанням або випусканням фонона [156]. Дана провідність описується законом активації:

$$\sigma \sim \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right), \quad (2.12)$$

де ΔW – енергія активації стрибків, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Стрибки носіїв заряду по локалізованих центрах є відповідальні також за провідність на змінному струмі $\sigma(\omega)$ при частоті ω . Зазвичай стрибкову провідність як на постійному, так і на змінному струмі спостерігають за низької температури, коли вона домінує над провідністю термозбуджених носіїв у зоні. Провідність зонного типу аж до частот 10^{10} – 10^{11} Гц є частотно незалежною. Однак, доволі часто у діапазонах $\omega < 10^{10}$ Гц спостерігається залежність дійсної частини комплексної провідності:

$$\sigma(\omega) \equiv \text{Re}\sigma(\omega) \sim \omega^n, \quad (2.13)$$

де n переважно набуває значень у межах $0,64 \leq n < 1,0$ і слабо залежить від температури. Таку частотну залежність провідності приписують стрибкам носіїв заряду по локалізованих поблизу рівня Фермі станах. Теорія стрибкової високочастотної провідності побудована Н. Моттом і Поллаком та Джеболлом [157] враховує стрибки носіїв заряду між локалізованими у просторі станами за рахунок їх взаємодії із фононами. Прийнятій моделі відповідає така формула для високочастотної провідності:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{96} e^2 k_B T \alpha^{-5} N_F^2 \omega \left[\ln\left(\frac{\nu_F}{\omega}\right) \right]^4, \quad (2.14)$$

де e – заряд електрона; N_F – густина станів на рівні Фермі; α – постійна спаду хвильової функції локалізованого носія; ν_Φ – фононна частота.

Оскільки типові значення фононної частоти $\nu_\Phi \sim 10^{12}$ Гц, то в діапазоні частот $\omega \sim 10^4 - 10^6$ Гц провідність (2.14) добре апроксимується залежністю (2.13) з показником $n=0,8$.

Із вимірювання провідності на змінному струмі може бути отримана цінна інформація про локалізовані стани в забороненій зоні напівпровідників. Беручи до уваги формулу (2.14), можна за експериментально знайденими значеннями провідності $\sigma(\omega)$ визначити густину станів на рівні Фермі N_F .

Згідно з теорією стрибкової провідності на змінному струмі середній час стрибка τ носія із поглинанням або випусканням фонона визначається за виразом:

$$\tau^{-1} = \nu_\Phi \exp(-2\alpha R), \quad (2.15)$$

де R – відстань стрибка. Експериментально $\tau^{(-1)}$ є середня частота, при якій виконується закон $\omega^{0.8}$. Визначивши значення $\tau^{(-1)}$ експериментально, можна вирахувати за формулою середню відстань стрибка R .

Знаючи величини N_F та R із співвідношення:

$$\frac{4}{3} \pi R^3 N_F \frac{1}{2} J = 1, \quad (2.16)$$

можна оцінити розкид J пасткових рівнів поблизу рівня Фермі. Це в свою чергу дає можливість за формулою:

$$N_t = N_F J \quad (2.17)$$

оцінити реальну густину глибоких пасток N_t .

У даній дисертаційній роботі імпедансні дослідження проводилися на вимірювальному комплексі “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди) в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6$ Гц, укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES. Вимірювання імпедансних показників відбувалося за нормальних умов, у постійному магнітному полі напруженістю $220 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$ та за освітлення імітатором сонячного випромінювання для стандартного сонячного спектру AM 1,5G із загальною доступною потужністю 982 Вт/м^2 . Зовнішні поля накладалися у напрямку

вимірювання імпедансних спектрів. Така геометрія вимірювань вибиралася для того, щоб можна було абстрагуватися від сили Лоренца.

2.2. Метод вібраційної магнітометрії

Магнітні параметри (питому намагніченість насичення, коерцитивну силу, петлю гістерезису) вимірювали з допомогою магнітометра з вібруючим зразком відповідно до роботи [158]. На рис. 2.5 наведено схему вимірювальної установки. Зразок 8 поміщали між полюсами електромагніту 4. Стержень 7 від електродинамічного вібратора 1 може переміщувати зразок вертикально з амплітудами коливання від 0,5 міліметра до 1 міліметра, яка контролюється напругою від датчика амплітуди 2. Цей рух забезпечується генератором синусоїдальних сигналів 12.

Вимірювальні котушки 10 розташовані у мідних корпусах, які охолоджуються водою на полюсах електромагніту. Обмотки перетворювачів ввімкнені послідовно і назустріч одна одній, що забезпечує максимальний сумарний сигнал при зниженні до мінімуму впливу зовнішніх змінних магнітних полів за рахунок компенсації завад. Температуру зразка контролювали хромель - копелевою або платино - платинородієвою термопарами (6).

Величина електрорушійної сили, наведеної у вимірювальних котушках вібраційного магнітометра магнітним моментом зразка, що коливається, при достатньо малій амплітуді коливань визначається як:

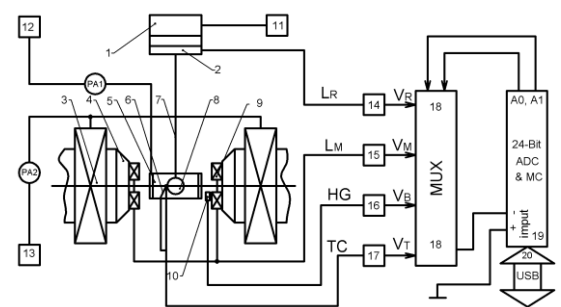


Рис. 2.5. Структурна схема вібраційного магнітометра:

1 – вібратор; 2 – датчик амплітуди вібрації; 3 – обмотки електромагніта; 4 – полюс електромагніта; 5 – електроніч; 6 – термопара; 7 – вібруючий стержень; 8 – зразок; 9 – вимірювальні котушки; 10 – датчик Холла; 11 – генератор сигналів низькочастотний; 12 – блок живлення електроніки; 13 – реверсивний блок живлення електромагніту; 14 – модуль формування опорного сигналу RF; 15 – модуль формування інформаційного сигналу DM; 16 – модуль формування сигналу магнітного поля BT; 17 – модуль формування сигналу температури TC; 18 – мультиплексор (MUX), 19 – аналого-цифровий перетворювач (24-Bit ADC & MC); 20 – інтерфейсний модуль (USB) [158].

$$E = k \cdot M \cdot A \cdot f \cdot n \quad (2.18)$$

де k – коефіцієнт, який залежить від геометрії та розміщення перетворювачів, M – магнітний момент досліджуваного зразка, A – амплітуда вібрації, f – частота вібрації, n – число витків у котушці.

У фазовому магнітному аналізі первинні магнітні властивості (точку Кюрі і намагніченість насичення), які є структурно нечутливими, отримують з кривої температурної залежності намагніченості насичення. Магнітний момент гетерогенної системи підлягає закону адитивності. У практичному використанні закону адитивності зручніше оперувати не з магнітними моментами, а з їх питомими характеристиками:

$$\sigma_s = \sum_i \frac{q_i}{100} (\sigma_s)_i \quad (2.19)$$

де σ_s – питома намагніченість зразка; $(\sigma_s)_i$ – питома намагніченість i -ї фази; q_i – масовий відсоток i -ї фази.

Доповнюючи рівняння (2.19) співвідношенням масових відсотків:

$$\sum_i q_i = 100 \quad (2.20)$$

отримується система рівнянь, яка використовується у всіх задачах магнітного фазового аналізу.

Обов'язковою умовою виконання кількісного магнітного фазового аналізу є використання насичуючих магнітних полів. Температурні залежності питомої намагніченості насичення проводили у магнітному полі напруженістю 800 кА/м, яка є достатньою для проведення кількісного фазового магнітного аналізу.

Точність вимірювань вібраційним магнітометром залежить від точності його калібрування. У роботі був застосований метод порівняння, коли магнітометр калібрують з допомогою еталону з відомим магнітним моментом. Як еталон застосовували чистий непористий нікель з густиною $\rho = 8,9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ з питомою намагніченістю $54 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

2.3. Метод рентгенівської дифрактометрії

Рентгенівська дифракція є поширеним методом визначення складу або кристалічної структури зразка. Для великих кристалів, таких як макромолекули та неорганічні сполуки, вона може бути використана для визначення структури атомів у зразку. Якщо розмір кристала занадто малий, він може визначити склад зразка, кристалічність і фазову чистоту. Цей метод пропускає через нього рентгенівські промені. Рентгенівські промені вибираються тому, що їх довжина хвилі подібна до відстані між атомами в зразку, тому на кут дифракції буде впливати відстань між атомами в молекулі, на відміну від використання набагато більших довжин хвиль, які були б незмінні відстанню між атомами. Потім рентгенівські промені проходять через зразок, «відбиваючись» від атомів в структурі і змінюючи напрямок променя під деяким іншим кутом, θ , від початкового променя. Це і є кут дифракції. Деякі з цих дифрагованих пучків компенсують один одного, але якщо пучки мають однакові довжини хвиль, то виникає конструктивна інтерференція. Конструктивна інтерференція – це коли рентгенівські пучки, які є цілими числами з однаковою довжиною хвилі, складаються разом, створюючи новий пучок з більшою амплітудою. Більша амплітуда хвилі перетворюється на більший сигнал для даного конкретного кута дифракції. Кут дифракції може бути використаний для визначення різниці між атомними площинами за допомогою закону Брегга $\sin \theta = n\lambda/2d$, де λ - довжина хвилі, θ - кут дифракції, а d - відстань між атомними площинами. Відстань між атомними гранями може бути використана для визначення складу або кристалічної структури.

У роботі, рентгенівські дифрактограми були отримані за допомогою рентгенівського автоматизованого дифрактометра ДРОН-3 з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Для вимірювання рентгенівських дифракційних картин в широкому діапазоні кутів розсіювання застосовувався метод, що використовує відбиття променів від поверхні зразка. Дифракційні картини реєстрували у режимі безперервного переміщення детектора з кутовою швидкістю 2 град/хв. Методика дослідження зразків детально описана в роботі [159].

Для визначення спектрів малокутового рентгенівського розсіювання використовувався метод пропускання променів через зразок. Спектри малих кутів рентгенівського розсіювання вимірювали за допомогою автоматизованого дифрактометра ДРОН-3, оснащеного трищілинними коліматорами первинного та розсіяного випромінювання. Для монохроматизації розсіяного $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання використовувався плоский монокристал піролітичного графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Порошкові зразки поміщалися у кювету товщиною 1,5 мм, вхідне і вихідне вікна якої заклеювалися поліетиленовою плівкою товщиною 50 мкм. Розсіюванням на плівці можна було знехтувати через дуже малу поглинальну здатність матеріалу. У криві інтенсивності розсіяння вносилися поправка на фонове розсіяння і колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора.

2.4. Метод термостимульованого розряду

Метод термостимульованого розряду є одним з типів термоелектричного аналітичного методу, який зробив значний внесок у сучасне розуміння процесів накопичення заряду і релаксації заряду в електретах, у тому числі і в клатратах [160]. Таким чином, даний метод став незамінним не тільки для контролю якості існуючих електретів, але і для розробки кращих електретів і методів зарядки. Основним завданням досліджень термостимульованого розряду є вивчення розпаду заряду при нагріванні електрету з постійною швидкістю. Таким чином, процеси релаксації досліджуються як функція температури, а не часу. Це має очевидну перевагу у тому, що можна дуже швидко визначити природу різних процесів релаксації.

Метод термостимульованого розряду вже дуже давно перетворився на важливе джерело інформації про зберігання і транспорт носіїв заряду в біоматеріалах [161] діелектриках і напівпровідниках в цілому [162, 163]. Він допомагає з'ясувати природу дефектних і домішкових центрів, які функціонують як пастки. Цей метод також надає інформацію про природу електродних контактів, висоту міжзонного бар'єру та основних носіїв. Метод термостимульованого розряду також широко

застосовується при вивченні утворення та агрегації домішково-вакансійних диполів в іонних кристалах, таких як галогеніди лугів, оскільки він виявляє релаксаційні піки при найнижчій можливій температурі і, таким чином, дозволяє уникнути агрегації диполів під час вимірювання [164]. Частково його привабливість полягає, звичайно, в його високій чутливості і простоті необхідного обладнання.

Суть методу дослідження полягає у наступному. За кімнатної температури вимірювання розпаду заряду займають досить багато часу, оскільки при таких низьких температурах диполі та заряди залишаються практично нерухомими. Однак, при нагріванні електрета диполі і заряди швидко відновлюють свободу руху. Таким чином, термічна стимуляція розряду значно скорочує вимірювання. Під час такого стимульованого теплом розряду електрет, з'єднаний з двома електродами, генерує слабкий струм, який показує кількість піків при записі як функцію температури. Форма і розташування цих піків характерні для механізмів, за допомогою яких електрети зберігають свої заряди. Аналіз піків дає детальну інформацію про постійні диполі (щільність, час релаксації, енергію активації) і параметри захоплення (енергію, концентрацію та поперечний переріз захоплення пасток) [165].

Етапи методу дослідження наступні:

- 1– зразок поляризується прикладеним постійним електричним полем;
- 2– зразок лінійно охолоджується до певної температури, за якої диполі стають практично нерухомі;
- 3– зразок лінійно нагрівається і «заморожені» диполі релаксують до стану рівноваги.

У дисертаційних дослідженнях зразки охолоджували до 245 К, а потім лінійно нагрівали до 345 К зі швидкістю 5 град./хвилину (рис. 2.6). З підвищенням температури, відбувається вивільнення носіїв заряду з глибоких пасткових центрів, які утримуються у них протягом тривалого періоду. Такі пастки виникають через

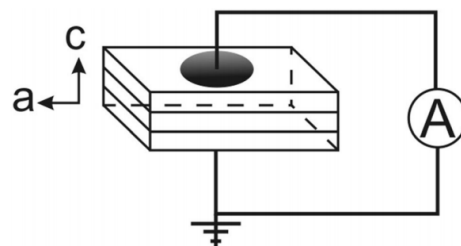


Рис. 2.6. Схема вимірювання зразка методом термостимульованого розряду.

структурні дефекти та домішки, привнесених головним чином гостьовими компонентами у матеріал-господар.

Вищенаведений метод дослідження домішкових енергетичних спектрів дуже добре узгоджується з їхніми теоретичними розрахунками згідно з теорією Джеболла-Поллака [157], яка враховує термічно активовані стрибки носіїв заряду між локалізованими у просторі станами за рахунок їх взаємодії із фононами [156].

2.5. Сканувальна електронна мікроскопія

Сканувальні електронні мікроскопи стали потужними та універсальними інструментами для визначення характеристик матеріалів, особливо в останні роки, оскільки розмір матеріалів, що використовуються у різних сферах застосування, продовжує зменшуватися [166, 167].

Звичайна сканувальна електронна мікроскопія заснована на випромінюванні вторинних електронів з поверхні зразка. Завдяки великій глибині фокусування сканувальний електронний мікроскоп дозволяє отримувати детальні зображення поверхонь клітин і цілих організмів. Він також може бути використаний для підрахунку частинок і визначення їх розміру, а також для контролю технологічних процесів.

У роботі дослідження структур здійснювали за допомогою сканувального електронного мікроскопу Phenom ProX фірми ThermoFisher Scientific, Waltham, Mass., США, з камерою низького вакууму та системою енергодисперсійного мікроаналізу. Мікроскоп призначений для безпосереднього дослідження рельєфу поверхні різних матеріалів у твердій фазі і визначення їх елементного складу методом рентгенівського мікроаналізу за енергіями квантів характеристичного рентгенівського випромінювання у режимах низького і високого вакууму.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Відповідно до обраної мети досліджень електрофізичних властивостей неорганічно/органічних клатратів у даній дисертаційній роботі застосовувалася імпедансна спектроскопія. Для цього застосовувався вимірювальний комплекс

“AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Нідерланди), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES, який дозволяє проводити вимірювання у частотному діапазоні від 10^{-3} до 10^6 Гц.

Методом вібраційної магнітометрії визначали магнітні характеристики клатратів із магніточутливими гостьовими компонентами. Вимірюваний комплекс забезпечував вимірювання характеристик матеріалів у магнітних полях напруженістю до 1600 кА/м в температурному інтервалі від 90 К до 1100 К з чутливістю за магнітним моментом не менше $5 \cdot 10^{-6}$ А·м².

Склад та структуру досліджуваних клатратів визначали методом рентгенівської дифракції, а пористу структуру визначали методом малокутового рентгенівського розсіювання. Для цього використовувався рентгенівський автоматизований дифрактометр ДРОН-3 з CuK α -випромінюванням ($\lambda = 1,5418$ Å).

Метод термостимульованого розряду дозволяє отримати інформацію про утримання заряду в домішкових рівнях та процеси його релаксації. При нагріванні зразків з постійною швидкістю процеси релаксації описуватимуться функцією температури, а не часу. Це є перевагою, адже дозволяє досить швидко визначити природу різних процесів релаксації. Даний метод є одним з широковикористовуваним методом визначення локальних енергетичних рівнів у твердих тілах.

Для дослідження рельєфу поверхні та поелементного її складу використовували сканувальний електронний мікроскоп Phenom ProX фірми ThermoFisher Scientific, Waltham, Mass., США, з камерою низького вакууму та системою енергодисперсійного мікроаналізу.

РОЗДІЛ 3

ФОРМУВАННЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ ТА ОТРИМАННЯ НА ЇХ ОСНОВІ ВИСОКОЄМНІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Розв'язуючи завдання пошуку нової ресурсної бази для отримання на їх основі нових нанопористих і наноструктурованих вуглецевих матеріалів для суперконденсаторів було розроблено технологію супрамолекулярного формування прекурсора та наступного синтезу біовуглецю. Одним із прекурсорів був сформований супрамолекулярний комплекс β -циклодекстрин та хром, побудований за принципом господар-гість, на основі якого було отримано біовуглець допований хромом. Інший супрамолекулярний прекурсор було побудовано на основі глюкози, бікарбонату натрію та сечовини, на основі якого було синтезовано азотовмісний біовуглець. Дослідження структури біовуглеців проводилися методом рентгеноструктурного аналізу, а поелементний приповерхневий аналіз— енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією; пористої будови— методами сорбції-десорбції азоту та малокутового рентгенівського розсіювання; енергоемнісних параметрів— методами імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії та гальваностатичного заряджання-розряджання. Відповідні дослідження були опубліковані у роботах [7, 19, 25, 27].

3.1. Біовуглець як активний матеріал для високоємнісних накопичувачів електричної енергії нового покоління

Розвиток світової економіки і підвищення рівня життя базуються на стрімкому збільшенні споживання енергії, що в умовах скінченності запасів енергоресурсів ставить перед людством нетривіальне завдання пошуку нових джерел енергії, розробки нових енергозберігаючих технологій та матеріалів для їхньої реалізації. Одним із перспективних методів вирішення даної проблеми є застосування суперконденсаторів. Підвищений до них інтерес зумовлений інтенсивним розвитком електротранспорту і нетрадиційних джерел енергії. Суперкондансатори вважаються ідеальними накопичувачами енергії завдяки великій питомій потужності,

стабільності при циклюванні та швидкому заряду-розряду [168]. Серед електродних матеріалів конденсаторів на основі ПЕШ значну увагу привертають вуглецеві матеріали завдяки своїй високій питомій поверхні, добрій електропровідності, хімічній стабільності, а також екологічності [169, 170].

Найчастіше такими вуглецевими матеріалами є вуглецеві нанотрубки, графен та активоване вугілля. Однак, висока вартість вуглецевих нанотрубок і графену обмежують їх широке застосування як електродних матеріалів. Тому вуглецеві матеріали мають у цьому плані значні переваги, починаючи із переваги легкого доступу до сировини та достатньо простих методів синтезу. Дослідження останніх років показали, що ефективними прекурсорами для синтезу активованих вуглецевих матеріалів можуть бути біосировина [169], полімери [171], карбіди [172], органічні молекули [173] та інші матеріали [174].

Удосконалити активні матеріали можна модифікацією їхньої пористої структури [175] чи привиттям до поверхні певних функціональних редокс-груп [176]. Це відбувається введенням в їх структуру різноманітних домішок (атоми O, N, S, B, P, Si тощо) [177, 178]. Найбільшого використання набули азот і кисень. Вплив кисню широко досліджений завдяки його присутності у вуглецевих матеріалах. Кисневі функціональні групи легко вводяться у вуглецеві матеріали хімічними реакціями з активуючими або окислювальними речовинами. Вони відіграють ключову роль у ємнісних характеристиках, оскільки модифікують змочуваність поверхні, реакційну здатність і електропровідність матеріалу. Що стосується азотно-функціональних груп, то вони привертають все більшу увагу, як добрі кандидати на модифікацію вуглецевої системи, оскільки їх приєднання призводить до покращення електрохімічної поведінки, головним чином, через їх вклад у ємність подвійного електричного шару або у псевдоємність [179], покращення змочуваності [180, 181], зниження реакційної здатності матеріалу [182], збільшення швидкості переносу електронів [183, 184]. Існує багато методів впровадження азотно-функціональних груп у вуглецеві матеріали, такі, як реакція з N-вмісним джерелом (NH_3 , NO, сечовина і т.д.), карбонізація N-вмісного прекурсор (меламін, піридин і т.д.), термічна обробка N – вмісних прекурсорів, інфільтрованих у матрицю [185, 186,

187, 188]. Найбільш розповсюдженими азотно-функціональними групами є піридин, пірол, піридин-N-оксид. Про вплив азотно-функціональних груп на ефективність суперконденсаторів повідомлялось у [189]. Зазначалося, що азотно-функціональні групи не лише збільшують ємність за рахунок фарадеевських реакцій, але й покращують гідрофільність і швидкість переносу електронів, що, у свою чергу, викликає покращення ємнісних характеристик у суперконденсаторах [190]. Є повідомлення про отримання азотовмісних пористих вуглецевих матеріалів простими методами синтезу [191]. Прямий піроліз для синтезу пористих вуглецевих матеріалів без подальшої активації вважають найбільш перспективним способом великомасштабного виробництва [192].

Проте, принципово інший підхід до вирішення такої задачі базується на особливостях структури подвійного електричного шару, сформованого на межі розділу електроліту з неметалічною твердою фазою. Наявність у вуглецевих електродах ємності області просторового заряду спричинює блокування ємності Гельмгольца. Це у свою чергу змінює питомі зарядонакопичувальні характеристики суперконденсаторів. Оскільки ємність області просторового заряду визначається енергетичною структурою вуглецевого матеріалу, то керована зміна саме енергетичної структури вугілля дозволяє покращувати питомі параметри суперконденсаторів, як це показано у роботах [193, 194].

3.2. Біовуглецеві матеріали на основі циклодекстринів.

Для зміни енергетичної підсистеми вуглецевих матеріалів використовують або специфічну сировину і хімічні активатори, або додатково проводять post-обробку активованого вугілля з використанням ультразвукового впливу [193, 194]. Така ситуація зумовлена тим, що більшість прекурсорів для синтезу активованого вугілля мають будову, яка не може акомодувати у своїй внутрішній мікроструктурі певні допуючі речовини, які би уже на стадії карбонізації регулювали електронну будову отриманого нанопористого карбону.

Одним із шляхів підвищення ефективності накопичення електричного заряду електрохімічними системами за принципом ПЕШ є використання активованих

вугільних матеріалів, синтезованих із прекурсорів із супрамолекулярною структурою. Це означає використання основної ідеї наноархітекτονіки – синтезу функціональних матеріалів на основі нанорозмірних блоків, наприклад комплексів господар-гість, з подальшим застосуванням цих матеріалів для вирішення різних прикладних задач [195].

Стабільні супрамолекулярні комплекси господар-гість можуть утворювати циклодекстрини (господарі) з різними органічними, неорганічними та біологічними молекулами (гості) [196, 197]. Циклодекстрини – це циклічні олігомери глюкози, одержувані ферментативним шляхом з крохмалю. У складі циклодекстринів знаходяться залишки D-(+)-глюкопіраноз, об'єднані в поліпропіленгліколь α -D-1,4-глікозидними зв'язками. Циклодекстрини розрізняють за кількістю залишків глюкози, що містяться в одній їх молекулі. Так, найпростіший представник – α -ЦД – складається з 6 глюкопіранозних ланок, β -ЦД містить 7, а γ -ЦД – 8 ланок. Саме ці три типи циклодекстринів найпоширеніші і найдослідженіші [198, 199]. Форма молекул циклодекстринів у грубому наближенні нагадує порожнистий зрізаний конус. Дана форма стабілізована водневими зв'язками між ОН-групами, а також α -D-1,4-глікозидними зв'язками. Всі ОН-групи в циклодекстринів знаходяться на зовнішній поверхні молекули. Тому внутрішня порожнина циклодекстринів є гідрофобною, а зовнішня – гідрофільною. Завдяки унікальному розподілу гідрофільних і гідрофобних груп найбільшу цікавість викликає циклодекстрин β -форми (рис. 3.1), який володіє здатністю зворотно і селективно зв'язувати органічні, неорганічні, біологічні молекули, формуючи стабільні комплекси включення [200, 201].

Слід додати, що обидві частини порожнини ізольованих молекул β -ЦД відкриті, тому молекули гостей можуть впроваджуватися в кільце β -ЦД з двох сторін. Висока електронна густина всередині порожнини може активувати електрони молекул-гостей, що призводить до зміни спектральних

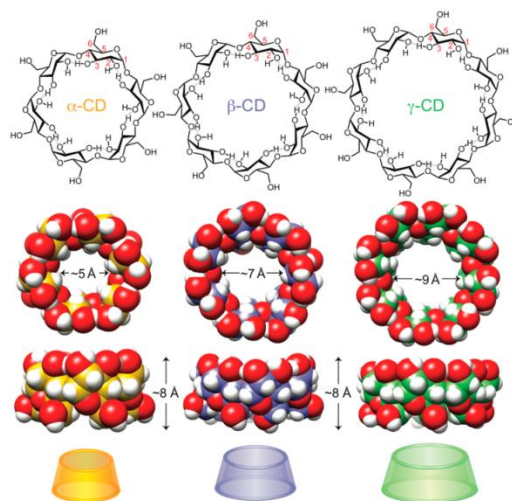


Рис. 3.1. Молекули α -, β - і γ -циклодекстринів [202].

властивостей як включених молекул, так і самих господарів. Таким чином, такі речовини можуть розміщувати у своїй внутрішній мікроструктурі певні легуючі речовини, які на етапі карбонізації регулюють електронну структуру отриманого нанопористого вуглецевого матеріалу.

Так, у роботі [203] досліджено вуглецеві матеріали на основі циклодекстринів β та γ -модифікацій. Як допуючий елемент використано фероцен. Встановлено, що синтезований матеріал є не лише ефективним для накопичення електричного заряду (питома ємність матеріалу після додаткового КОН модифікування становить 158 Ф/г), але додатково володіє феромагнітними властивостями. Суперконденсатори з них можуть служити датчиками слабкого магнітного поля і бути використані як магнетоваріоністори.

Ще одним часто використовуваним активатором для отримання високопористих вуглецевих матеріалів є хлорид цинку. У роботі [204] його використано як активатор при синтезі активованого вугілля з β -ЦД і меламіну. Синтез включав стадії гідротермальної обробки та карбонізації/активації. Отриманий вуглецевий матеріал характеризувався великою питомою поверхнею у 1427 м²/г. Питома ємність сильно залежала від густини струму розряду – при струмі розряду 0,5 А/г вона становила 240 Ф/г, а при 0,3 А/г зменшувалася до 120 Ф/г.

Більш складні композити на основі поліакрилонітрилу і різних видів циклодекстринів досліджено у роботі [205]. Допуючим елементом у цьому дослідженні слугував MnCl_2 . Показано, що серед трьох досліджених видів циклодекстринів β -ЦД стабілізує та інкапсулює MnCl_2 завдяки доброму узгодженню розмірів β -ЦД і MnCl_2 . При синтезі формується ієрархічний пористий композит з MnO_2 , який має перспективи застосування у суперконденсаторах завдяки високій питомій ємності (228 Ф/г при густині струму 1 мА·см⁻²) і відмінній стабільності при циклюванні (понад 94% після 10000 циклів у водному електроліті).

Супрамолекулярний композит складу поліанілін– β -ЦД–графен синтезовано у роботі [206] методом полімеризації аніліну in-situ у присутності β -ЦД і графену. Показано, що матеріал характеризується підвищеною катіон-радикальною стабільністю і завдяки цьому володіє високою псевдоємністю (1071 Ф/г). Також

катіон-радикальна стабільність сприяє збереженню ємності на рівні 91,8% після 5000 циклів з густиною струму 5 А/г.

3.3. Супрамолекулярний підхід до створення біовуглецю легованого хромом

Синтез вуглецевого матеріалу проводився у три етапи. На рис. 3.2 показано процес синтезу зразків вуглецевих матеріалів.

Спочатку у β -ЦД вводили CrCl_3 у розрахунку 4 мас.%, 7 мас.% та 10 мас.% хрому на 1 г вихідного матеріалу із водного розчину солі. Розчин разом із β -ЦД перемішували у магнітній мішалці впродовж 3 год, а потім витримували за кімнатної температури впродовж 8 год. Після цього отриману суміш висушували

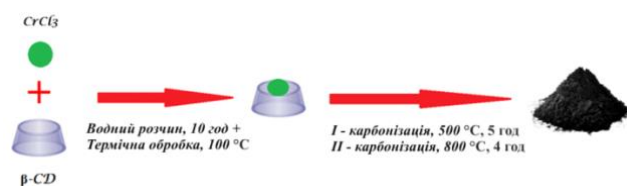


Рис. 3.2. Процес виготовлення зразків вуглецевих матеріалів (β -ЦД+Cr) для дослідження.

до постійної маси у сушильній шафі за температури 100 °С. Наступним кроком відбувалася її карбонізація, яка складалася з двох етапів. Синтез відбувався в реакторі з проточною інертною атмосферою. На першому етапі β -ЦД витримували при 500 °С протягом 5 годин. На другому етапі витримували при 800 °С протягом 4 годин. Отриманий таким способом карбонізований вуглецевий матеріал із β -ЦД промивали гарячою дистильованою водою. Відмитий карбонізат сушили при 100 °С до постійної маси.

На третьому етапі висушений вуглецевий матеріал перемішували із насиченим водним розчином КОН у масовому співвідношенні карбонізат: КОН = 1:4. Після перемішування отриману суміш знову висушували до постійної маси у сушильній шафі за температури 100 °С. Потім була карбонізація матеріалу при 800 °С протягом 2 год у протічній інертній атмосфері. Отримане активоване вугілля відмивали в розчині 0,1М HCl, а потім у дистильованій воді до нейтрального зливу та висушували до постійної маси у сушильній шафі за температури 100 °С. Після завершення висушування вуглецевий матеріал подрібнювали механічним способом.

На рис. 3.3 наведено зображення синтезованого вуглецевого матеріалу отриманого за допомогою сканувального електронного мікроскопа. Як видно з цих зображень, завдяки спіненню під час карбонізації отримується макропориста структура вуглецю. За формою частинок усе синтезоване активоване вугілля є подібним незалежно від вмісту допуючого компоненту.

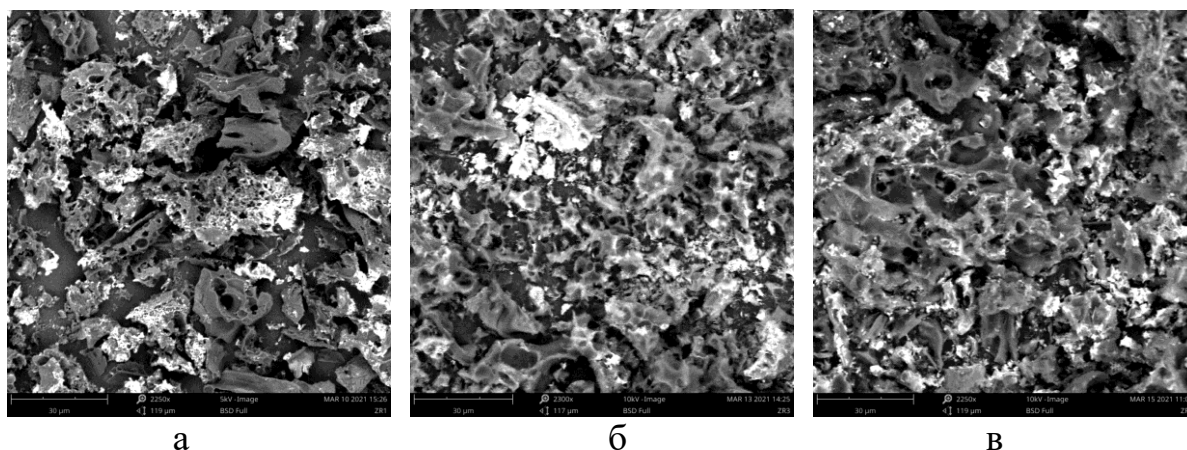


Рис. 3.3. СЕМ-зображення синтезованого біовуглецю β -ЦД<Cr> $_x$:
 $x=4\%$ (а); $x=7\%$ (б); $x=10\%$ (в)

За допомогою аналізу енергодисперсної рентгенівської спектроскопії встановлено, що під час карбонізації та активації атоми хрому увійшли в структуру синтезованого вугілля і не вимилися при промиванні зразків (рис. 3.4). Зі збільшенням вмісту хрому також зростає і вміст кисню у вугіллі. Цей факт можна пояснити окисленням атомів хрому у порожнинах карбонізованого β -ЦД за механізмом, подібним до описаного у [205] для атомів марганцю. Оскільки зовнішнє кільце β -ЦД є гідрофільним, а внутрішнє кільце гідрофобним, то гідрофобні властивості всередині кільця дозволяють гідрофобному CrCl_3 утворювати комплекс включення господар-гість. Далі у процесі карбонізації відбувається перетворення гідролізованого хрому в аморфний Cr_2O_3 . Оскільки загальний вихід вуглецю становить приблизно 30-35%, то видалення органічних частин і виділення H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 у процесі термічної обробки і взаємодії з активатором [207, 208] призводять до розвитку пористої структури і зростання вмісту хрому відносно початково доданого до β -ЦД.

Рентгенівські дифракційні спектри досліджуваних зразків подано на рис. 3.5. Як видно з нього, зразки характеризуються аморфною (непорядкованою) структурою, на яку вказують широкі дифузні максимуми, локалізовані в околі кутів

дифракції $2\theta \approx 19^\circ$, $2\theta \approx 43^\circ$ та $2\theta \approx 78^\circ$. Поряд з дифрактограмами зразків штриховими лініями вказані положення дифракційних максимумів (002), (100) та (110) фази полікристалічного гексагонального графіту.

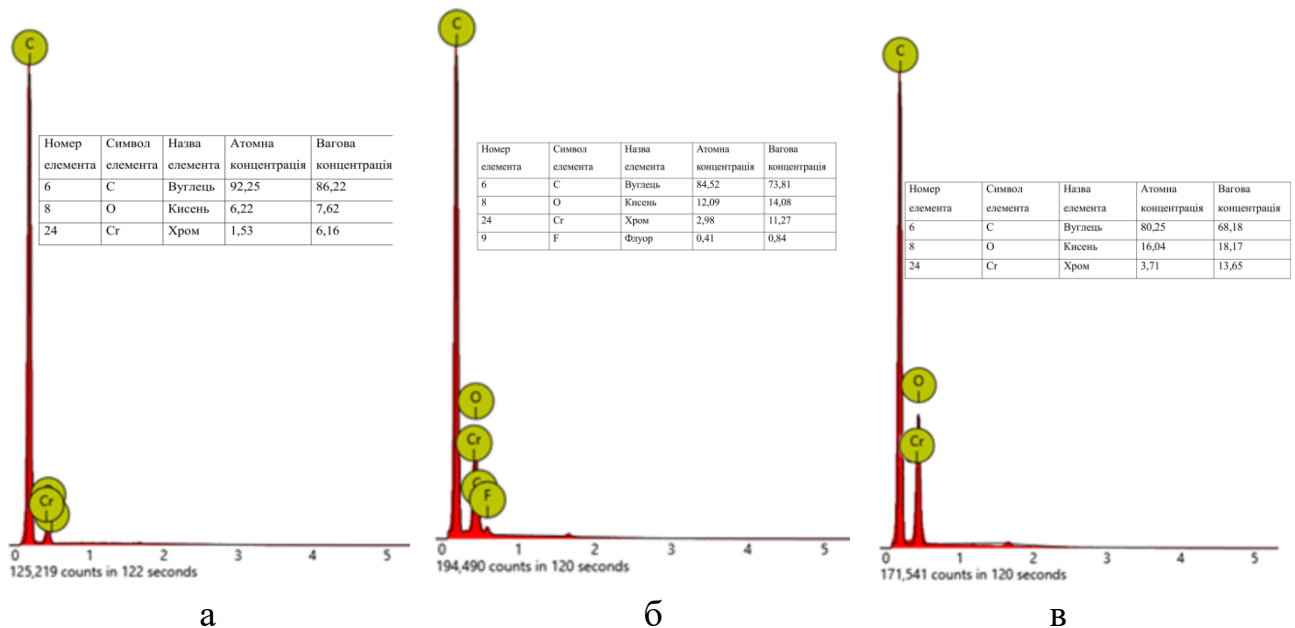


Рис. 3.4. Аналіз енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії синтезованого біовуглецю β -CD<Cr>_x: $x=4\%$ (а); $x=7\%$ (б) та $x=10\%$ (в)

Основний дифузний максимум аморфної вуглецевої фази суттєво зміщений в область менших кутів розсіяння відносно положення максимуму (002) полікристалічного графіту. Присутність інтенсивного максимуму при $2\theta \approx 19^\circ$ вказує на наявність тривимірного упорядкування графенових шарів в аморфній вуглецевій фазі. Кутове положення максимуму відповідає відстані між графеновими шарами $d_1 \approx 4.7 \text{ \AA}$, що значно перевищує міжплощинну відстань $d_{(002)} = 3.35 \text{ \AA}$ графітової фази. Це вказує на суттєве структурне розупорядкування [209].

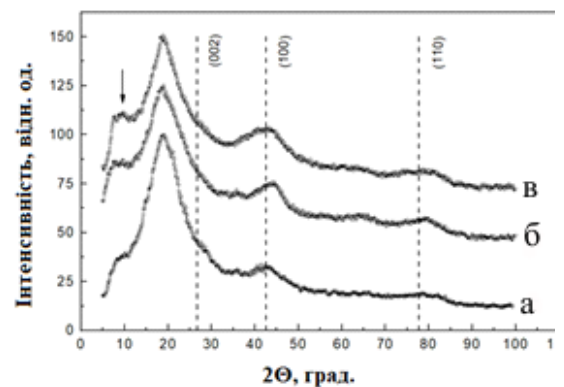


Рис. 3.5. Рентгенограми синтезованого біовуглецю β -CD<Cr>_x: $x=4\%$ (а); $x=7\%$ (б) та $x=10\%$ (в).

Дифузні максимуми аморфної фази, локалізовані поблизу кутів дифракції $2\theta \approx 43^\circ$ та $2\theta \approx 78^\circ$, навпаки є дуже близькі за положенням до максимумів (100) та (110) графіту, які відповідають розсіянню окремими графеновими шарами. Можна навіть відзначити тенденцію до незначного зміщення положення вказаних дифузних максимумів у бік більших кутів розсіяння. Такий результат вказує на внесок

двовимірної дифракції окремими графеновими шарами аморфної фази у дифракційний спектр зразка [210].

Характерною особливістю дифракційних спектрів зразків, незалежно від вмісту Cr, є присутність в області малих кутів розсіювання ($2\theta \approx 9^\circ$) напливу на основному дифузному максимумі аморфної фази (на рис. 3.5 він показаний стрілкою). Необхідно відзначити, що зі збільшення вмісту Cr від 4 до 10% наплив трансформується у пік на основному максимумі і стає більш рельєфно вираженим. Даний максимум є досить широким і його положення відповідає характерним міжатомним відстаням в інтервалі $d_2 \approx 9\text{--}10 \text{ \AA}$, що відповідає співвідношенню $d_2 \approx 2d_1$. Отриманий результат може вказувати на формування в аморфній вуглецевій фазі так званого «проміжного ближнього порядку» [211]. Даний тип упорядкування обумовлений інтерференцією в розсіянні рентгенівських променів окремими структурними одиницями (кластерами). Таким чином, можна припустити, що структура досліджуваних зразків є сформованою з вуглецевих кластерів з характерним атомним масштабом упорядкування в межах $9\text{--}10 \text{ \AA}$. Як видно з рис. 3.5, зі збільшенням вмісту хрому спостерігається збільшення внеску додаткового максимуму в загальну інтенсивність розсіювання, що вказує на збільшення частки кластерних структурних одиниць.

Дифракційні спектри зразків (рис. 3.5) вказують, що кутове положення основного максимуму вуглецевої фази не залежить від масової частки Cr. Даний результат можна трактувати, як відсутність атомів Cr в міжшаровому просторі вуглецевої фази. Найбільш ймовірним є присутність атомів хрому у збагачених киснем приповерхневих шарах, що добре узгоджується з результатами аналізу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Важливим доповненням до рентгенівських ширококутових дифракційних досліджень вуглецевих матеріалів є дослідження спектрів малокутового рентгенівського розсіювання (рис. 3.6). У зразку, легovanому 7% Cr спостерігається зниження інтенсивності в ділянці найменших кутів розсіювання ($s < 0,02 \text{ \AA}^{-1}$), що вказує на зменшення частки неоднорідностей більших розмірів. Натомість, у кутовій області $0,02 < s < 0,17 \text{ \AA}^{-1}$ інтенсивність розсіювання суттєво збільшується, що

зумовлено збільшенням частки мікроскопічних пор. У той же час, у зразку, легovanому 10% Cr спостерігається збільшення інтенсивності розсіяння у всьому кутовому інтервалі порівняно зі зразком, легovanим 4% Cr. Отриманий результат свідчить про збільшення загального об'єму поруваного простору. Можна відзначити співпадіння інтенсивностей розсіяння зразків, легovaných 7% та 10% Cr в ділянці найбільших кутів розсіяння ($s > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$), що вказує на майже однаковий об'ємний вміст мікроскопічних пор в обох зразках.

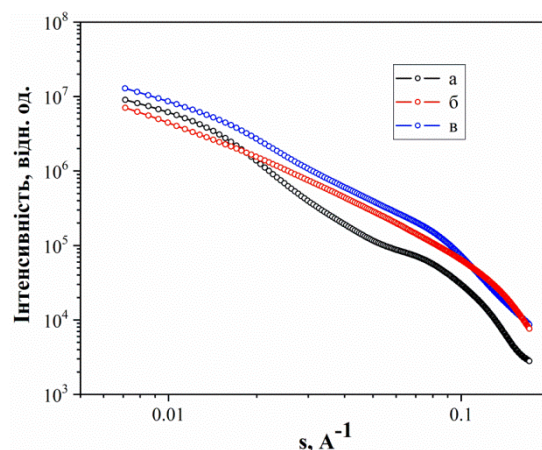


Рис. 3.6. Спектри малокутового рентгенівського розсіювання синтезованого біовуглецю β -ЦД<Cr>_x: $x=4\%$ (а); $x=7\%$ (б) та $x=10\%$ (в).

Об'ємні функції розподілу пор за радіусами, подані на рис. 3.7, розраховані у наближенні полідисперсних сферичних частинок [212]:

$$I(s) = \int_0^{R_{\max}} i_0(sR) \cdot m(r) \cdot D_v(R) dR \quad (3.1)$$

де $I(s)$ – інтенсивність розсіяння, $i_0(sR)$ – формфактор розсіяння системою полідисперсних сфер, $D_v(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot N(R)$ – об'ємна функція розподілу пор, $N(R)$ – число пор з ефективним радіусом R .

Для розрахунків функцій $D_v(R)$ використовували пакет програм GNOM. Середній радіус пор визначали за формулою:

$$Rg_s = \left[\frac{\sum_{k=1}^N D_k}{\sum_{k=1}^N (D_k / R_k^3)} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (3.2)$$

де N – число експериментальних точок кривої $D_v(R)$.

Як видно з рис 3.7, у зразку легovanому 4% Cr, основний внесок у поруваний об'єм спостерігається від мікропор з ефективним радіусом $24 \text{ \AA}$, при цьому спостерігаються значно слабші максимуми, що вказують на наявність пор більших розмірів (50 та $75 \text{ \AA}$). У той же час, у зразку, легovanому 7% Cr, спостерігається

зменшення ефективного радіуса мікропор до 20 Å і при цьому, висота піку суттєво збільшується, що вказує на збільшення вмісту мікропор приблизно у 2,5 рази. Також на функції розподілу пор можна помітити чіткі максимуми, що відповідають мезопорам з ефективними радіусами 45 та 65 Å. У зразку, легovanому 10% Cr, ефективний радіус мікропор збільшується до 28 Å, однак, слід відзначити суттєве розширення максимуму, викликане збільшенням частки радіусами від 25 до 50 Å. Крім того, в зразку наявна певна частка мезопор з ефективним радіусом, близьким до 70 Å.

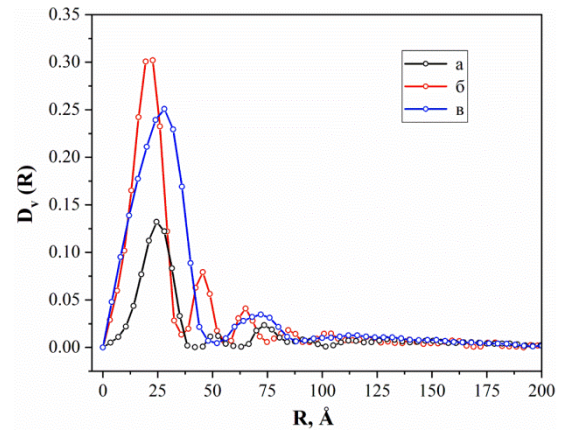


Рис. 3.7. Об'ємні функції розподілу пор у зразках синтезованого біовуглецю β -ЦД<Cr>_x: $x=4\%$ (а); $x=7\%$ (б) та $x=10\%$ (в).

Важливими характеристиками малокутового розсіювання є інтегральний інваріант та константа Порода, пропорційні відповідно до об'єму та площі поверхні розсіювальних неоднорідностей [213]. Для їх розрахунків використовували інтегральний інваріант Порода:

$$Q_p = \int_0^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}} \quad (3.3)$$

Константа Порода:

$$K_p \approx \frac{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^4 I(s) ds}{(s_{\max} - s_{\min})} \quad (3.4)$$

Значення інтегральних характеристик розсіювання дозволяє визначити питому площу поверхні пор (3.5) та їх усереднений ефективний радіус (радіус Порода) (3.6):

$$S_p = \frac{\pi K_p}{Q_p}, \quad (3.5)$$

$$R_p = \frac{4Q_p}{\pi K_p} \quad (3.6)$$

Результати розрахунків інтегральних характеристик розсіювання наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Структурні характеристики розподілу пор.

№	Зразок	$R_{mikro}, \text{\AA}$	$R_p, \text{\AA}$	$Q_p, \text{\AA}^{-3}$	$K_p, \text{\AA}^{-4}$	$S_p, \text{м}^2/\text{см}^3$
1	4% Cr	24,0	41,5	58,7	1,80	963
2	7% Cr	21,0	41,0	147,4	4,55	970
3	10% Cr	28,0	39,5	148,8	4,80	1012

Як видно з даних, наведених у таблиці 3.1, збільшення вмісту Cr до 7% викликає суттєве (майже у 3 рази) збільшення інтегральної інтенсивності розсіяння, що вказує на суттєве збільшення поруватого об'єму. Проте, в цілому, питома площа поверхні пор не зазнає суттєвих змін, як і радіус Порода. В зразку, легovanому 10% Cr спостерігається незначне збільшення питомої площі поверхні пор, як результат збільшення частки пор радіусами від 25 до 50 Å. Крім того, спостерігається чітко виражена кореляція між характеристиками пористої структури зразків та відносною інтенсивністю додаткового максимуму на ширококутових дифракційних спектрах (рис. 3.5).

Циклювання суперкондасаторів у гальваностатичному режимі «заряд-розряд», виготовлених на основі синтезованих біовуглеців і водного електроліту (30% КОН), показало зростання питомої ємності відносно чистого активованого вугілля з β -ЦД у матеріалі, допованому 4% Cr. Результати визначення питомої ємності подані в таблиці 3.2. Необхідно відзначити високу кулонівську ефективність, яка була близькою до 100 %, що свідчить про переважно ємнісний характер накопичення заряду.

Таблиця 3.2.

Питома ємність досліджуваного активованого вугілля

Активоване вугілля	C, Ф/г			
	30% КОН			
	0% Cr	4% Cr	7% Cr	10% Cr
β -ЦД<Cr>	126	180	151	140

Порівняння питомої площі пор S_p (таблиця 3.1) та величини питомої ємності (таблиця 3.2) свідчать, що зростання S_p не відповідає зростанню ємності, а навіть навпаки призводить до її зменшення. Причиною може бути сформована структура домішкових рівнів біля рівня Фермі, на яких відбувається локалізація електронів, що

призводить до зменшення кількості вільних електронів і, як наслідок, зменшення ємності ОПЗ, яка блокує ємність Гельмгольца у ПЕШ. Подібну ситуацію описано у роботі [214], де пориста і енергетична структура активованого вугілля була змінена за допомогою ультразвукового впливу, і у [193], де пориста і енергетична структура активованого вугілля була змінена за допомогою допування атомами Fe.

Побудовані експериментальні діаграми Найквіста (рис. 3.8) для різних значень напруги зміщення мають типовий вигляд для домінуючого ємнісного процесу на межі розділу електрод/електроліт. Для залежностей такого типу значення псевдоємності може досягати 5-10% від загальної ємності [168]. Крім того, збільшення напруги зміщення у від'ємну область покращує параметри ємнісного накопичення для усіх видів синтезованого активованого вугілля завдяки зменшенню тангенса кута електричних втрат. Це може свідчити про несиметричність зарядонакопичувальних характеристик цих біовуглеців і більшу питому ємність у від'ємній області потенціалів. Наприклад, дослідження проведені із активованим вугіллям, синтезованим з β -ЦД за подібною технологією [216], показали, що у додатній області потенціалів отримано питому ємність у 101 Ф/г, а у від'ємній – 203 Ф/г.

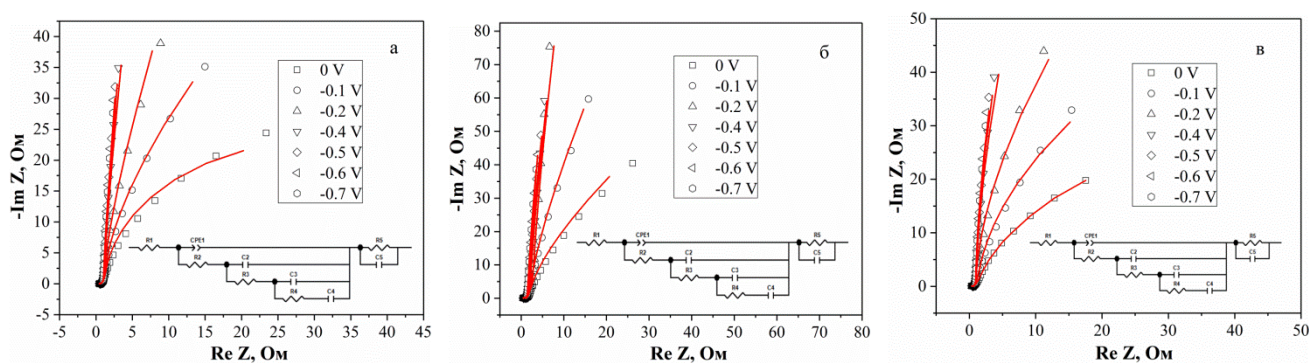


Рис. 3.8. Діаграми Найквіста для зразків синтезованого біовуглецю β -ЦД<Cr> $_x$: $x=4$ % (а); $x=7$ % (б) та $x=10$ % (в). Точками представлені експериментальні залежності, а суцільні лінії – промодельовані за еквівалентними електричними схемами, які наведено на вставках.

Більш детальний зв'язок між структурою та ємнісними параметрами досліджуваного вугілля можна встановити, якщо змоделювати імпедансні дані за допомогою еквівалентних електричних схем. Аналіз подібних діаграм Найквіста, який проведено у [194, 214], показав, що такі дані не можуть бути змодельовані класичною схемою де Леві [215], а з використанням схеми із приєднаною

паралельно додатковою RC -ланкою, яка відображає процеси в ОПЗ у твердому тілі. Розраховані параметри еквівалентних електричних схем, які наведено на вставках рис. 3.8, подано у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

Параметри еквівалентної електричної схеми для досліджуваних супрамолекулярних циклодекстринових вуглеців, напруга зміщення 0 В

Активоване вугілля	R1, Ом	CPE1		R2, Ом	C2, Ф	R3, Ом	C3, Ф	R4, Ом	C4, Ф	R5, Ом	C5, Ф/Г
		T	P								
β -ЦД<Cr> _{4%}	1.774	0.036	0.910	0.234	0.042	1.138	0.042	9.49	0.022	0.046	390
β -ЦД<Cr> _{7%}	1.145	0.018	0.835	0.144	0.036	0.504	0.057	4.89	0.033	0.302	340
β -ЦД<Cr> _{10%}	1.195	0.028	0.781	1.040	0.017	8.265	0.017	78.51	0.014	0.224	320

Отже, зміна параметрів ланки R_5C_5 змінюватиме час релаксації $\tau_{sc}=(R_5C_5)^{-1}$ для носіїв заряду в ОПЗ внаслідок зміни густини станів на рівні Фермі або/і зміни перколяційної рухливості. Зміна ємності C_5 відповідає зміні густини станів на рівні Фермі, її можна розрахувати з формули :

$$C_5 = e_0 \{ \epsilon_{sc} \epsilon_0 D(E_F) \}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.7)$$

де ϵ_{sc} – відносна діелектрична проникність ОПЗ, ϵ_0 – діелектрична стала, $D(E_F)$ – густина станів на рівні Фермі.

Тому, знаючи параметр C_5 для досліджуваних матеріалів, можна визначити, чи змінюється густина станів на рівні Фермі після відповідного модифікування. Порівнявши таблиці 3.2 та 3.3, бачимо кореляцію між зміною питомої ємності та ємністю ОПЗ у твердому тілі в залежності від вмісту хрому.

Накладання постійної напруги зміщення при вимірюванні годографів імпедансу спричинює зміну значення C_5 .

На рис. 3.9 зображені відповідні вольт-фарадні залежності. З поведінки вольт-фарадних залежностей бачимо, що величина

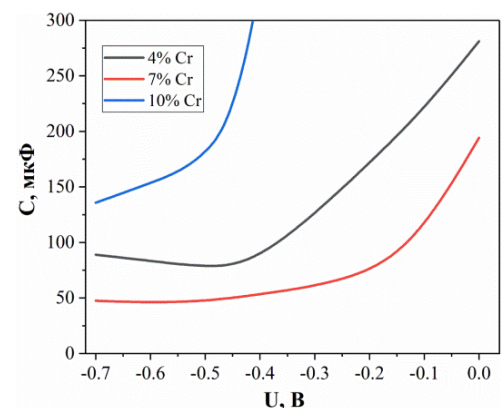


Рис. 3.9. Вольт-фарадні залежності зразках синтезованого біовуглецю β -ЦД<Cr>_x: $x=4\%$, $x=7\%$ та $x=10\%$

ємності ОПЗ змінюється, а також бачимо, що із збільшенням вмісту хрому мінімум залежності зміщується у сторону вищих від'ємних потенціалів і у випадку 10% взагалі виходить за діапазон вимірювань. Мінімум на вольт-фарадній залежності визначає хімічний потенціал кожного з матеріалів у електроліті μ_E [217]:

$$\mu_E = F - e\varphi_S, \quad (3.8)$$

де F – відповідне положення рівня Фермі, φ_S – значення потенціалу, яке відповідає мінімуму на $C(U)$ залежності.

Оскільки електроліт залишається незмінним, то

$$\mu_{Ei} = \mu_{Ej}, \quad (3.9)$$

$$F_i - e\varphi_{Si} = F_j - e\varphi_{Sj}. \quad (3.10)$$

Звідси можна розрахувати зміщення рівня Фермі:

$$F_i - F_j = e(\varphi_{Si} - \varphi_{Sj}), \quad (3.11)$$

де індекси i та j вказують на порядковий номер біовуглецю з відповідним вмістом допуючого елементу.

Згідно із теоретичними розрахунками мінімум вольт-фарадної залежності відповідає положенню рівня Фермі. Зміщення цього мінімуму у сторону від'ємних потенціалів показує зменшення концентрації домішкових рівнів навколо рівня Фермі, що і відображається у зменшенні концентрації вільних носіїв заряду і зменшенні ємності ОПЗ.

3.4. Азотовмісний біовуглець отриманий на основі глюкози.

Азотовмісне активоване вугілля отримували методом прямого піролізу. Як джерело вуглецю використовували глюкозу, бікарбонат натрію в якості активатора (порогена) і сечовину в якості джерела азоту для допуювання (легування) вуглецю. Вказані прекурсори і рівних співвідношеннях розчиняли у воді з утворенням прозорого розчину, який поміщали в сушильну шафу і висушували в атмосфері повітря за температури 100°C до постійної маси. Отриманий продукт піддавали піролізу при температурі 800 ° C (оптимальна температура була експериментально встановлена шляхом виготовлення серії зразків синтезованих за різних температур

та вимірювання їх питомої ємності) протягом 2 год. у трубчастому реакторі в атмосфері аргону. Швидкість нагрівання складала $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{хв.}^{-1}$. Матеріал промивали у дистильованій воді кімнатної температури для видалення залишків неорганічних солей, потім етанолом і висушували при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Структура отриманого біовуглецю, як видно із зображень сканувального електронного мікроскопа (рис. 3.10 а, б), однорідна, не проявляються включення інших фаз. Великі макропори не спостерігаються, що може свідчити про наявність, головним чином, мезо-, мікро- та нанопористої структури. Пориста структура губчаста, пори являють собою порожнини, канали у суцільній твердій матриці (рис. 3.10, в). Пори, очевидно, формувались у процесі синтезу в результаті розпаду бікарбонату натрію з утворенням вуглекислого газу і води. Блокована структура пор у звичайних активованих вугіллях в значній мірі обмежує доступність пор для іонів електроліту. Тому, бажаними для суперконденсаторів є вуглецеві матеріали з відкритими порами. На рис. 3.10, г можна спостерігати щілини у матеріалі, які з'єднують пори між собою.

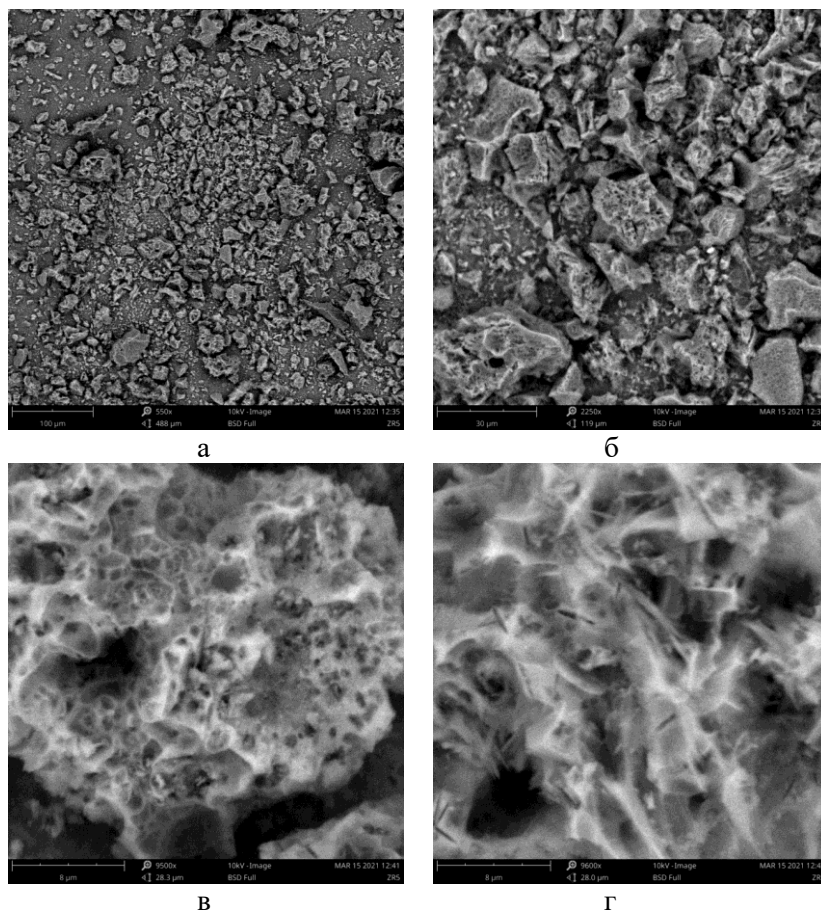


Рис. 3.10. СЕМ-зображення біовуглецю з глюкози з різним збільшенням.

Визначення елементного складу синтезованого біовуглецю показали наявність трьох елементів – С, N, О (рис. 3.11). На різних ділянках поверхні зразка вміст азоту та кисню змінюється. Із 10 вимірювань у різних точках отримано найменше значення азоту 2.88 % та найбільше значення 25.17 % мас., відповідно кисню – 3.26% мас. до 11.11 % мас.

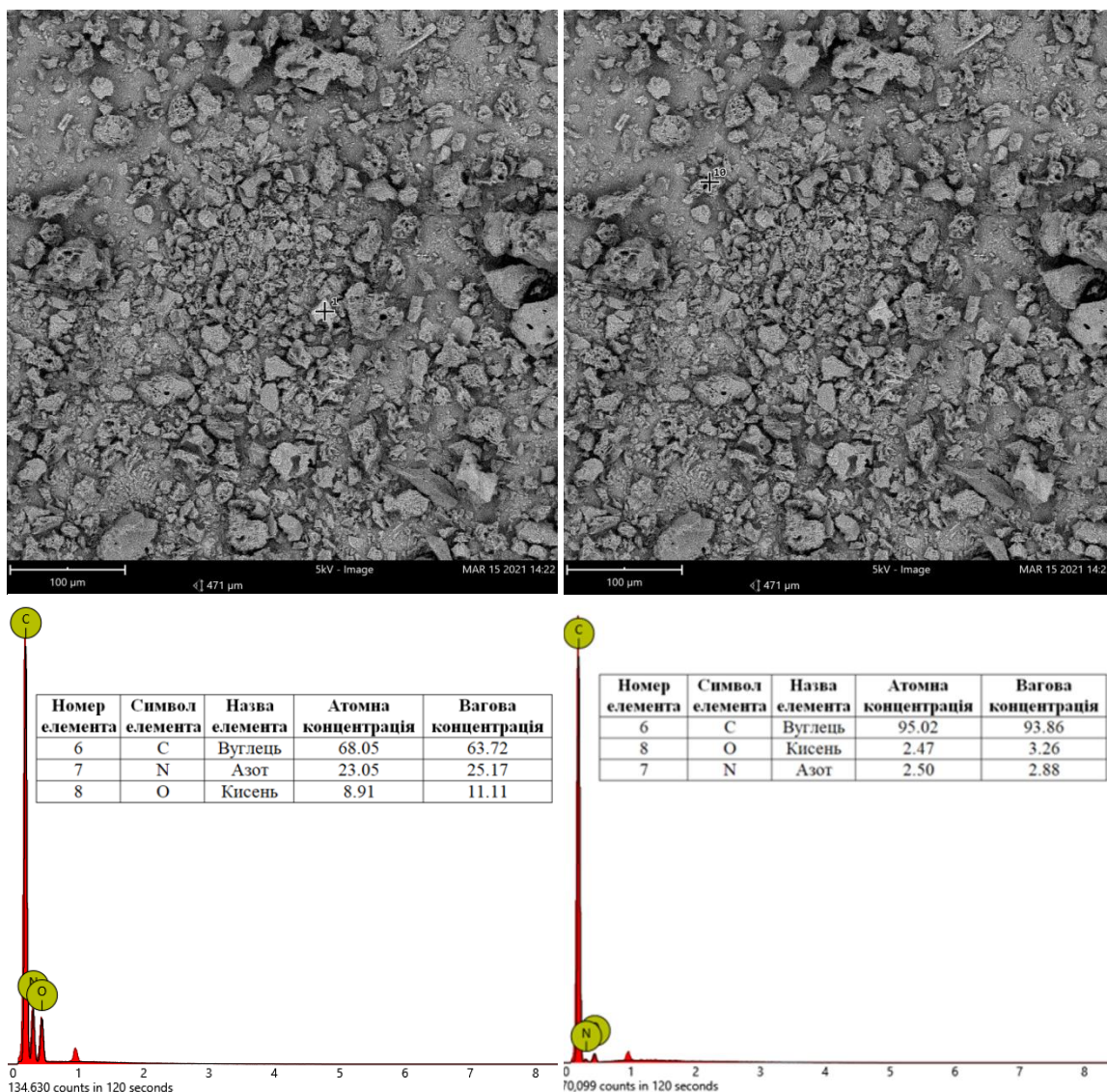


Рис. 3.11. SEM-зображення та аналіз енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії біовуглецю з глюкози.

Дослідження порометрії отриманого біовуглецю методом адсорбції/десорбції азоту показали, що за формою ізотерма адсорбції (рис. 3.12) може бути у певному наближенні описана, як поєднання ізотерм I і II типу [218], що є характерними для поруватих твердих тіл, у яких переважають мікропори, а об'єм інших пор є суттєво меншим. Наявність на таких ізотермах петлі гістерезису вказує на додаткове поглинання пари в результаті капілярної конденсації адсорбованого газу, а також на необоротне утримування молекул адсорбату у порах, розмір яких близький до розміру молекул азоту. Проте, у даному випадку гістерезис практично відсутній, що говорить про добру оборотність процесу адсорбції/десорбції у пористій структурі досліджуваного зразка активованого вугілля, синтезованого із глюкози.

За формою ізотерми можна зробити оцінку переважаючих форм пор у досліджуваному адсорбенті. За даними, які проаналізовано у [219], у досліджуваному зразку активованого вугілля переважають пори конусного типу.

Для розрахунку параметрів синтезованого біовуглецю отриману ізотерму проаналізовано з використанням програми Quantachrome TouchWin. Зокрема, для визначення питомої площі поверхні використано багатоточковий метод БЕТ [218], у якому апроксимують експериментальні дані прямою лінією у діапазоні відносних тисків $P/P_0 = 0,05 \div 0,35$. У результаті розрахунків отримуємо значення питомої площі поверхні у $1247 \text{ м}^2/\text{г}$ і об'єм пор $0,88 \text{ см}^3/\text{г}$.

Врахувавши дані рис. 3.10, можна зробити висновок, що синтезований зразок має переважний вміст мікропор і мезопори малого радіусу. Для таких матеріалів можна використати метод БДХ, який базується на рівнянні Кельвіна [220]:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma V_L}{RT r_m}, \quad (3.12)$$

де γ – поверхневий натяг азоту у точці кипіння, V_L – молярний об'єм рідкого азоту, R – універсальна газова стала, r_m – радіус пор.

Розрахунок розподілу пор проведено цим методом з використанням ізотерми десорбції, яка є ближчою до істинної термодинамічної рівноваги (рис. 3.13).

З рис. 3.13 видно, що у пористу структуру зразка певний внесок мають мезопори радіусом у 2 нм, проте є додатково значний вміст мікропор. Наявність мікропор дозволяє використати для моделювання метод на основі теорії

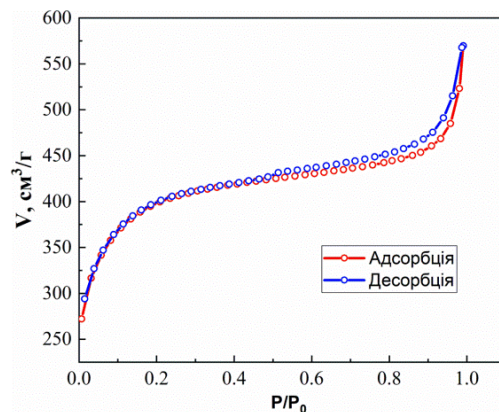


Рис. 3.12. Ізотерма адсорбції/десорбції азоту біовуглецю з глюкози.

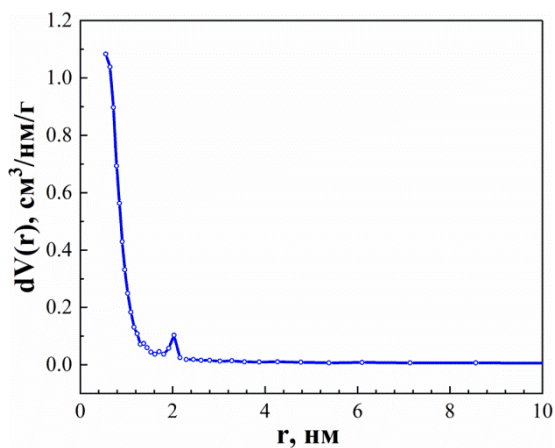


Рис. 3.13. Розподіл пор за розміром для синтезованого активованого вугілля з глюкози за методом БДХ.

функціоналу густини, який базується на квантово-механічних розрахунках з використанням фундаментальних молекулярних параметрів, що характеризують взаємодію газ-газ і газ-тверде тіло у адсорбційній системі. Результати розрахунку наведено на рис. 3.14. З даного рисунку можна зробити висновок, що пориста структура в основному є мікропористою, розподіл пор має декілька максимумів для мікропори з розміром порядку 1 нм та менше.

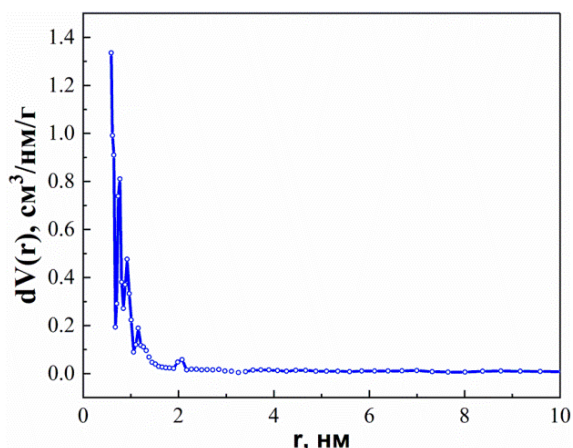


Рис. 3.14. Розподіл пор за розміром для синтезованого біовуглецю з глюкози за методом теорії функціоналу густини.

Моделювання за допомогою моделі БЕТ кривої адсорбції для відносних тисків до $0,35 P/P_0$ показало досить добрий коефіцієнт кореляції моделі з експериментальними даними (табл. 3.4). Також у табл. 3.4 наведено значення питомої площі поверхні, питомого об'єму пор і середній радіус пор.

Таблиця 3.4

Структурні параметри досліджуваного зразка за моделлю БЕТ

Зразок	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$V, \text{см}^3/\text{г}$	$\bar{r}, \text{нм}$	Коефіцієнт кореляції
Біовуглець з глюкози	1247	0,88	1,42	0,996

На дифрактограмах отриманого активованого вугілля (рис. 3.15) спостерігаються особливості, виражені в області малих кутів дифракції ($2\theta \approx 1-15^\circ$). У матеріалі відзначається малокутовий максимум, кутове положення котрого становить $2\theta \approx 5,5^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані $d \approx 16 \text{ Å}$, яка значно перевищує міжшарову відстань в полікристалічному графіті ($d = 3,35 \text{ Å}$).

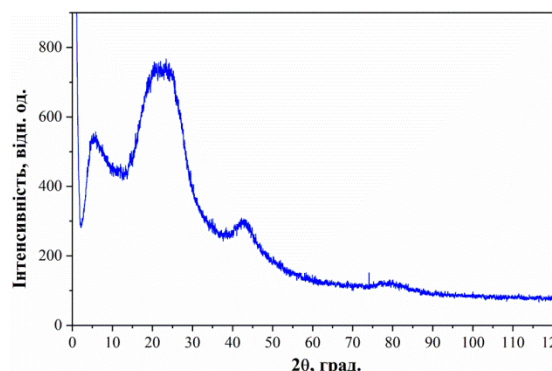


Рис. 3.15. Дифрактограма біовуглецю з глюкози.

В широкому кутовому інтервалі основний максимум локалізований поблизу кутів дифракції $2\theta \approx 22,5^\circ$, що відповідає міжплощинній відстані $d \approx 3,95 \text{ Å}$ є зміщений вліво відносно дифракційного

максимуму графіту ($2\theta \approx 26,5^\circ$, $d = 3,35 \text{ \AA}$). Можна вважати, що поява даного максимуму зумовлена розсіянням від тривимірних графітоподібних кластерів, сформованих з паралельних графенових шарів. Значення $d \approx 3,95 \text{ \AA}$ відповідає характерним відстаням між графеновими шарами. Поряд з основним максимумом, на дифрактограмі помітні розмиті дифузні максимуми, локалізовані при $2\theta \approx 42,5^\circ$ та $2\theta \approx 78,5^\circ$, поява яких, ймовірно, зумовлена розсіянням від окремих ізольованих графенових шарів.

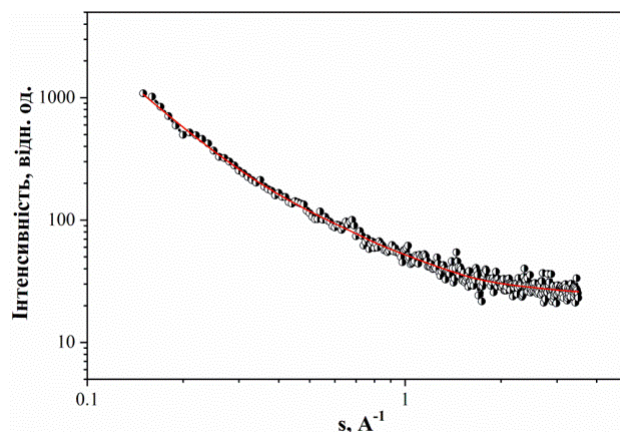


Рис. 3.16. Криві інтенсивності малокутового розсіяння біовуглецю з глюкози (точки – експериментальні дані, виправлені на фонове розсіяння, суцільні криві – згладжування методом сплайн-апроксимації).

Дослідження поруватої структури було проведено методом малокутового рентгенівського розсіювання (рис. 3.16). Даний метод дозволяє побачити не тільки відкриті, але і закриті пори, а їхні параметри наведено в таблиці 3.5. На рис. 3.17 подано графік розподілу пор за радіусом інерції.

Таблиця. 3.5.

Параметри поруватої структури зразків.

Зразок	$Rg_k, \text{ \AA}$	m_k	$K_p, \text{ \AA}^{-4}$	$Q_p, \text{ \AA}^{-3}$	$Rg_s, \text{ \AA}$	$S/V, \text{ м}^2/\text{см}^3$
Глюкоза	14,0	0,088	0,883	49,5	29,5	560
	34,0	0,298				
	71,0	0,189				
	144,0	0,230				
	290,0	0,195				

Отриманий прямим піролізом суміші глюкози, бікарбонату натрію і сечовини азотовмісний нанопористий вуглецевий матеріал проявляє властивості феромагнетика. Магнітні вимірювання виконували за допомогою магнітометра з вібруючим зразком. Питома намагніченість насичення біовуглецю, виміряна в магнітному полі напруженістю 800 кА/м ,

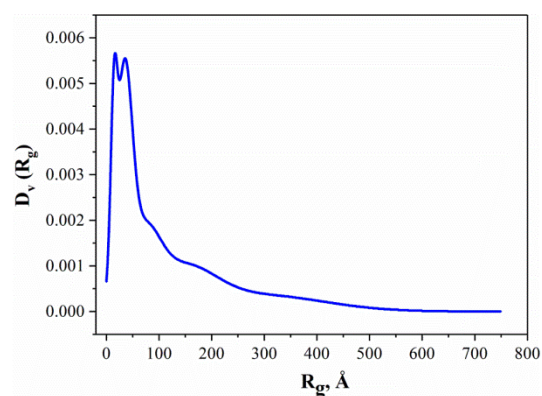


Рис. 3.17. Об'ємні функції розподілу пор біовуглецю з глюкози за радіусами інерції.

$\sigma_s = 1,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, коерцитивна сила $H_c = 10 \text{ kA/m}$ (рис. 3.18).

На відміну від раніше досліджених магнітних вуглецевих структур [221, 222], біовуглець не містить атомів металів, і, очевидно, механізм формування магнетизму отриманих структур інший. В оглядових аналізах експериментальних даних про синтез високотемпературних феромагнетиків, що не містять атомів металів [223, 224] виділені п'ять основних типів вуглецевих магнітних структур: 1) ланцюжки взаємодіючих радикалів; 2) вуглецеві структури, що містять тривалентні елементи, наприклад P, N, B; 3) структури, що являють собою сукупність sp^2 - і sp^3 - координованих атомів вуглецю; 4) графіт і нанографіт; 5) фулерени. В даному випадку, очевидно, піроліз азотовмісного прекурсору за відносно невисоких температур (800°C), дає графітоподібний матеріал, що містить велику кількість неспарених спінів, між якими можлива обмінна взаємодія [224]. Матеріал являє собою тримірну структуру, котра складається з sp^2 - і sp^3 - атомів вуглецю.

Дослідження феромагнітних матеріалів, отриманих з різноманітних азотовмісних речовин, показали, що їх структура зазвичай аморфна і розупорядкована. Виявлена однозначна відповідність— чим більший вміст аморфного вуглецю, тим вища спонтанна намагніченість [225]. Виявлена ще одна закономірність таких матеріалів— магнітні властивості тісно пов'язані з наявністю різних радикалів, головним чином нітроксидів на краях графітоподібних структур. Зроблено припущення, що феромагнітний вуглецевий матеріал у чистому вигляді ніколи не був виділений, а феромагнітна фаза була присутня у вигляді острівців в немагнітній матриці [226].

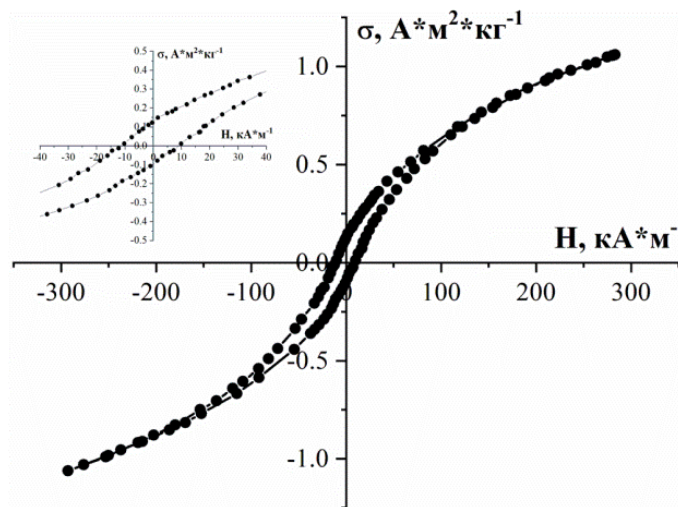


Рис. 3.18. Залежність питомої намагніченості насичення від магнітного поля біовуглецю з глюкози.

Властивий вуглецевим матеріалам магнетизм теоретично пояснюється присутністю змішаних вуглецевих орбіталей, що формуються на межах домішок та дефектів [227, 228]. Ці дефекти є причиною появи квазілокалізованих станів поблизу рівня Фермі та зумовлюють магнітний момент сітки атомів вуглецю. В роботі [229] вказують на можливість регулювання намагніченості у вугіллі шляхом контрольованої генерації дефектів і легування.

Для зрозумілішого зв'язку між структурою та ємнісними параметрами досліджуваного вугілля були побудовані діаграми Найквіста та змодельовані на їх основі еквівалентні електричні схеми (рис. 3.19). Розраховані параметри еквівалентної електричної схеми, які наведено на вставці рис. 3.19, подано у таблиці 3.6.

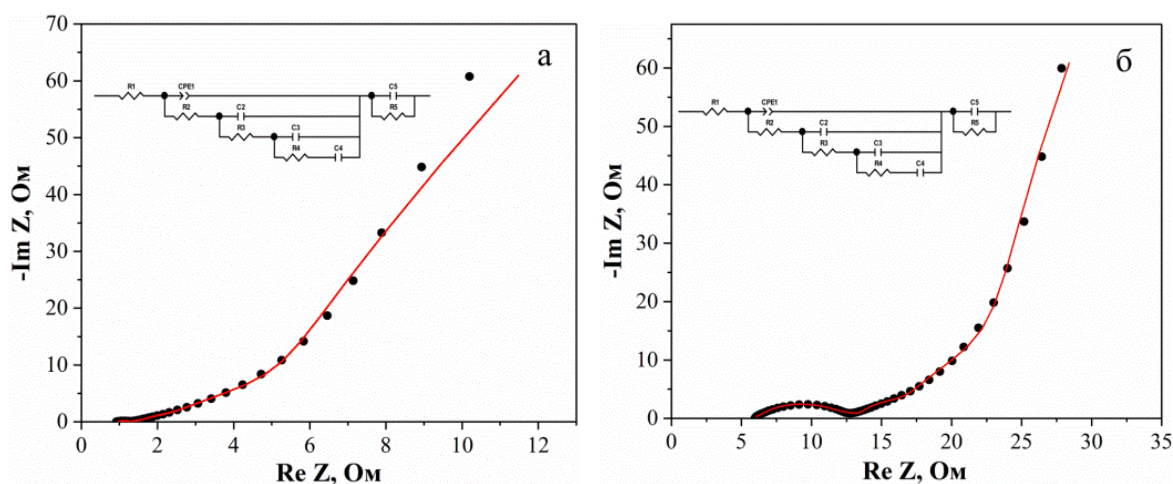


Рис. 3.19. Діаграми Найквіста синтезованого біовуглецю з глюкози в електроліті KOH (а) та в Na_2SO_4 (б). Точками представлені експериментальні залежності, а суцільні лінії – промодельовані за еквівалентними електричними схемами, які наведено на вставці.

Таблиця 3.6.

Параметри еквівалентної електричної схеми для досліджуваного біовуглецю з ГЛЮКОЗИ

Електроліт	R1, Ом	CPE1		R2, Ом	C2, Ф	R3, Ом	C3, Ф	R4, Ом	C4, Ф	R5, Ом	C5, мФ/г
		T	P								
KOH	0.958	0.052	0.785	0.84	0.037	3.839	0.066	23.7	0.063	0.315	0.131
Na_2SO_4	5.639	0.007	0.429	5.608	0.032	6.376	0.099	32	0.098	3.114	0.045

Визначення питомої ємності отриманого синтезованого біовуглецю відбувалося циклюванням у гальваностатичному режимі «заряд-розряд» виготовлених на його основі суперконденсаторів (рис. 3.20). В суперконденсаторах використали водні

електроліти 2 типів: 30% KOH та 0,5M Na₂SO₄. Останній дозволяє підвищити енергоемність за рахунок розширення діапазону робочої напруги. Результати визначення питомої ємності подані в таблиці 3.7.

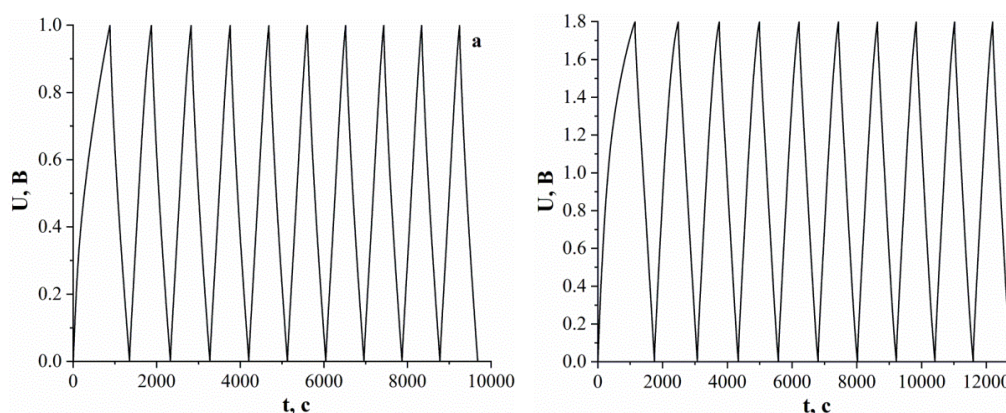


Рис. 3.20. Гальваностатичні цикли «заряду-розряду» для синтезованого біовуглецевого матеріалу з глюкози в електроліті KOH (а) та в Na₂SO₄ (б).

Таблиця 3.7.

Питома ємність досліджуваного біовуглецю з глюкози

	C, Ф/г	
Електроліт	KOH	Na ₂ SO ₄
	181	119

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

На основі підходів наноархітектоніки у роботі запропоновано методику синтезу вуглецевих функціональних матеріалів для суперконденсаторів з використанням комплексів господар-гість β -ЦД-Cr. Синтез проведено шляхом допування β -ЦД хлоридом хрому з різною концентрацією і подальшою карбонізаційною активацією з використанням KOH.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що усі матеріали характеризуються аморфно-кристалічною структурою, а зміна вмісту домішки хрому практично не змінює характеру дифракційних кривих. Встановлено, що атоми Cr практично не входять у міжшаровий простір вуглецевої фази. Найбільш ймовірним є присутність атомів хрому у збагачених киснем приповерхневих шарах. Цей висновок узгоджується з результатами аналізу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Імпедансні дослідження показали переважно ємнісний механізм накопичення заряду усіма видами біовуглецю із β -ЦД–Cr. Результати гальваностатичних досліджень синтезованого вугілля продемонстрували ефективність комбінованого синтезу методом КОН модифікування та допування хромом концентрацією 4%. Після такого впливу відбулося максимальне зростання питомої ємності до 180 Ф/г у водному електроліті. З отриманих результатів видно, що при подальшому зростанні концентрації домішки до 7% та 10%, відбувається зміщення положення рівня Фермі у синтезованому активованому вугіллі у напрямку зменшення концентрації домішкових рівнів навколо нього. Це відображається у зменшенні концентрації вільних носіїв заряду та зменшенні ємності до 150 Ф/г і 140 Ф/г відповідно, що показує важливість впливу на покращення питомих характеристик суперконденсатора змін енергетичної структури активованого вугілля при зміні умов синтезу. Результати аналізу вольт-фарадних залежностей добре узгоджуються з гальваностатичними вимірюваннями.

У роботі розроблено технологію отримання азотовмісного біовуглецю. Джерелом вуглецю виступала глюкоза, активатором – бікарбонат натрію та джерелом азоту – сечовина.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що азотовмісний вуглець на основі глюкози характеризується аморфно-кристалічною структурою із включеннями тривимірних графітових кластерів та графенових нанорозмірних структур. Доведена присутність азоту у структурі вуглецю. Отримано значення питомої площі поверхні, яка становить 1247 м²/г, об'єму пор 0,88 см³/г і їх розміру $\bar{r} = 1,42$ нм. Виміряна питома ємність у водних розчинах електроліту 30% КОН та 0,5M Na₂SO₄ становить відповідно 181 Ф/г та 119 Ф/г.

Азотовмісний вуглець володіє магнітними властивостями, що непритаманно вихідним прекурсорам. Це може бути зумовлено утворенням високоорієнтованого графітоподібного матеріалу з високою концентрацією неспарених спінів, між якими можлива обмінна взаємодія. Для азотовмісного вуглецю на основі глюкози коерцитивна сила досягала 10 кА/м. Вимірювання проводили за кімнатної температури у магнітному полі напруженістю 800 кА/м, становила 0,13 А·м²·кг⁻¹.

РОЗДІЛ 4

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЕ ФОРМУВАННЯ КЛАТРАТИВ ІЗ ІЄРАРХІЧНОЮ АРХІТЕКТУРОЮ «ГОСТЬОВОГО» КОМПОНЕНТУ

На сьогоднішній час значного зацікавлення науковців набули наногібридизовані композитні структури, що обумовлено пошуком нових функціонально-гібридних матеріалів та їх практичним застосуванням. Ці матеріали за рахунок нанорозмірності структурних компонентів та квантової природи явищ у них дозволяють створювати принципово нові пристрої мікро- та нанoeлектроніки і, що більш важливо, пристрої перетворення, накопичення та зберігання електричної енергії нового покоління. Перехід в даному випадку на квантові аналоги автономних джерел живлення забезпечить не лише значне зростання енергоємнісних характеристик останніх, але також дозволить значно підвищити їх швидкодію та безпосередню інкорпорацію у мікро- та нанoeлектроніку.

Перспективним напрямком формування заданих наногібридизованих композитів є, зокрема, поєднання у них неорганічних та органічних речовин. Найефективніше таке поєднання компонент можна здійснити за допомогою побудови відповідних супрамолекулярних комплексів [247, 248]. Їх формування легко реалізовується інтеркаляційною технологією, яка дозволяє поміщати гостьові компоненти у порожнини матеріалів-господарів.

Найбільш наближеними до практичного використання на сьогоднішній день є результати досліджень напівпровідникових клатратів— фононних стікол, які є одними з найбільш перспективних термоелектричних матеріалів [249, 250]. У цьому випадку практично знайдено вирішення гіпотези Слека [251, 252] про формування структур, у яких слабо зв'язані атоми, або молекули-гості можуть коливатися в обмеженому об'ємі з частотою, яка відповідає резонансному розсіюванню фононів, забезпечуючи низьку теплопровідність при високій електропровідності по зв'язках господаря [253]. Що ж стосується інших фізичних аспектів супрамолекулярних ансамблів господар-гість, то, насамперед, необхідно відзначити роботи присвячені розрахункам електронної структури (див., наприклад, [254, 255]), або ж системам з

передачею енергії активації [256].

У дисертаційній роботі матеріалами-субгосподарями використані напівпровідникові кристали групи A_3B_6 InSe та GaSe, а також кремнеземна нанопориста матриця MCM-41. Селенід індію та селенід галію характеризуються шаруватою структурою та анізотропією властивостей залежно від кристалографічного напрямку [257, 258], а також різним типом провідності (n та p відповідно), що дозволяє вивчати вплив провідності неорганічної матриці на властивості сформованих неорганічно/органічних клатратів. У сформованих на основі таких монокристалів структурах досягається велика електронна рухливість, реалізується квантовий ефект Холла, спостерігається аномальний оптичний відгук чи індуковані стани нульового опору [259, 260]. Мезопористий кремнезем був обраний завдяки своїм цікавим властивостям, включаючи однорідну мезоструктуру, велику площу поверхні та регульований розмір пор, а унікальна структура каналів залишила величезний простір для їх подальшої функціоналізації, оскільки вона може виступати як ідеальний носій для інших матеріалів [261-263].

Побудова клатратів із ієрархічною будовою супрамолекулярних ансамблів субгосподар<господар<гість>> дозволяє формувати неорганічно/органічні структури, які би володіли потрібною функціональною гібридністю. Так, у недавно синтезованих клатратах за кімнатних температур і слабких магнітних полів виявлено колосальний магніторезистивний та магнітоємнісний ефекти [264-266], явище від'ємної ємності та можливість накопичення електричної енергії на квантовому рівні [267, 268]. Квантові механізми дозволять накопичувати електричну енергію значно вищої густини, що прогнозовано [269, 270] дасть поштовх до значного розвитку систем відновлювальної енергетики. Такі неординарні властивості ієрархічних клатратів безперечно актуалізують подальше розвинення досліджень, насамперед – вивчення залежності перебігу фізичних процесів від виду матриці субгосподаря та гостя, а також з'ясування впливу на них власне ієрархічності архітектури. Саме вивченню вщонаведених явищ і присвячений даний розділ дисертації.

Розв'язуючи завдання подальшого розвинення інтеркаляційних технологій формування наногібридів заданої ієрархічності гостьових компонентів було сформовано коінтеркалатні, біінтеркалатні комплекси та клатрати ієрархічної будови типу субгосподар<господар<гість>>. Методом рентгеноструктурного аналізу досліджено структуру та будову отриманих клатратів. Методом імпедансної спектроскопії встановлено основні механізми електропровідності та поляризації в даних гетерофазних структурах, а також вивчено вплив на них постійного магнітного поля та освітлення. На основі встановлених закономірностей показано ефективність модифікації властивостей досліджуваних клатратів за рахунок їх синтезу в постійному електричному полі із одночасним освітленням. Методом термостимульованого розряду встановлено вигляд домішкового енергетичного спектру, а за допомогою теоретичного аналізу імпедансних спектрів розраховано його параметри. Відповідні дослідження було опубліковано в наступних роботах: [6, 9, 10, 11, 18, 21, 22, 24].

4.1. Властивості неорганічно-органічного інкапсулату із ієрархічним гостьовим компонентом

Як неорганічна матриця-субгосподар, була використана молекулярно-ґраткова мезопориста регулярна структура на основі SiO_2 матриці – MCM-41.

Органічним господарем було обрано β -циклодекстрин ($\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{35}$). Детальніше про цю сполуку описано у підрозділі 3.2.

Гостьовим компонентом обрано металорганічну сполуку фероцен ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), яка здатна формувати з β -циклодекстрином супрамолекулярний комплекс господар-гість (рис. 4.1) [271]. Для нього характерні три типи хімічних перетворень: заміщення водню у C_5H_5 -кільцях без розриву зв'язку Fe-C, окислення по атому Fe і розрив зв'язку Fe-C.

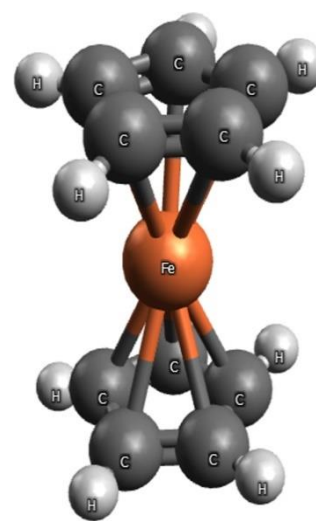


Рис. 4.1. Молекулярна структура фероцену.

Окислення протікає без помітних змін в геометрії молекули фєроцену. Молекула фєроцену не полярна.

Так як фєроцен не розчинний у воді, то для формування супрамолекулярного комплексу β -ЦД<ФЦ> була застосована методика, яка описана в роботі [272]. У водний розчин β -ЦД при температурі 60 °С та постійному перемішуванні подавався дрібнодисперсний порошок фєроцену. Концентрацію β -ЦД та фєроцену добирали таким чином, щоб їх молярне співвідношення становило 1:1.

Наступним кроком було проведено термовакuumне просочування порошкоподібного матеріалу МСМ-41 отриманим водним розчином β -ЦД<ФЦ>. Процес термовакuumного просочування полягав у наступному: 1) порошок МСМ-41 нагрівали до температури 140°C (413 K) та витримували при пониженому тиску 2 години з метою повної дегазації пор; 2) наступним кроком при витримуванні пониженого тиску було пониження температури до 45-55°C (318-328 K) та впроваджено в об'єм, де знаходився порошок МСМ-41 розчин β -ЦД<ФЦ>. Після цього порошок відмивався дистильованою водою та висушувався до досягнення сталої маси. Таким чином, в результаті термовакuumної інтеркаляційної технології було сформовано клатрат МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>> із ієрархічним гостьовим контентом.

Методом адсорбції/десорбції азоту за допомогою автоматизованого аналізатора Quantachrome Nova Touch LX2 було проведено дослідження розміру пор МСМ-41. Відповідна ізотерма подана на рис. 4.2. За формою вона може бути у певному наближенні описана, як ізотерма IV типу, які є характерними для поруватих твердих тіл. Для них адсорбція обмежена об'ємом мезопор (2-50 нм), а гранична адсорбція досягається за значень тиску $P/P_0 \ll 1$. Відсутність гістерезису на рис. 4.2 свідчить про добру оборотність процесу адсорбції/десорбції у пористій структурі досліджуваної матриці МСМ-41.

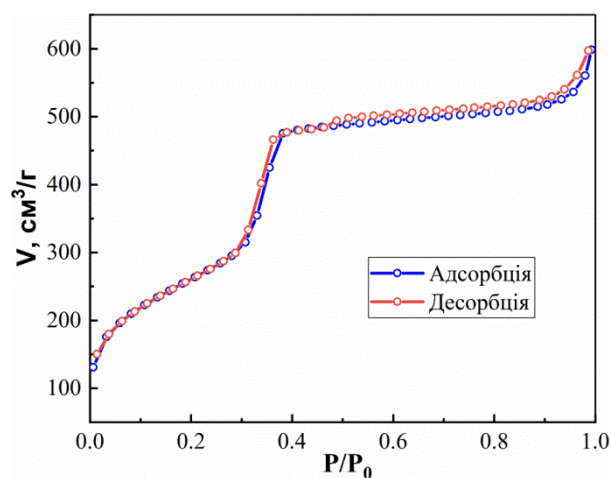


Рис. 4.2. Ізотерма адсорбції/десорбції азоту матриці МСМ-41.

Встановлення розподілу пор за розміром було проведено з використанням адсорбційної гілки ізотерми на основі моделі БДХ, яка є придатною для розрахунку пористості у циліндричних порах. Результати розрахунку наведено на рис. 4.3. Гострий максимум свідчить про наявність достатньо високої монопористості структури досліджуваного матеріалу із діаметром 2,84 нм. Відповідно, питома поверхня каналів склала $1049 \text{ м}^2/\text{г}$, а об'ємна густина— $0,93 \text{ см}^3/\text{г}$.

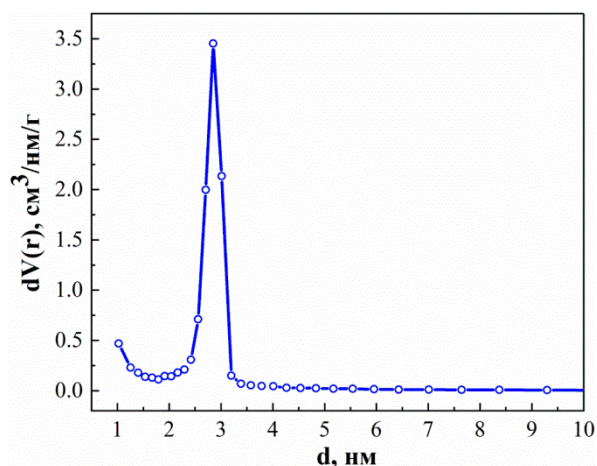


Рис. 4.3. Розподіл пор MCM-41 за адсорбційною гілкою ізотерми згідно з методом БДХ.

На рентгенівській дифрактограмі виміряній для MCM-41 отримуємо звичку картину— широкий дифузний максимум, характерний для аморфного матеріалу. У випадку клатрату $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$ зберігається широкий дифузний максимум та проявляються додаткові вузькі максимуми. Наклавши виміряні дифракційні спектри використаних при синтезі $\beta\text{-ЦД}$ та фероцену, з високою ймовірністю можна стверджувати, що додаткові максимуми на 2-й дифрактограмі на рис. 4.4 відповідають саме їм.

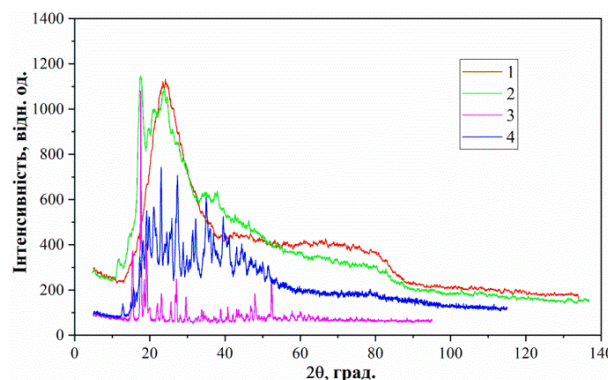


Рис. 4.4. Рентгенівські дифрактограми для: 1) матриці MCM-41, 2) клатрату $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$, 3) β -циклодекстрину, 4) фероцену.

Отримані результати свідчать про формування відповідно ієрархічної архітектури клатрату субгосподар<господар<гість>>, в якому супрамолекулярний комплекс зберігає ідентичність кожного компонента (відповідно до статті [272]).

Прекурсори для композиту $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$ є парамагнетиками, а отриманий в результаті клатрат має високу магнітну сприйнятливість, яка характеризується залежністю від напруженості магнітного поля і є характерною для феромагнітних речовин (рис. 4.5). Питома намагніченість насичення клатрату $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$, виміряна у магнітному полі напруженістю $800 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$,

склала $\sigma_s = 0.6 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. При цьому, спостерігається гістерезис магнітного моменту при перемагнічуванні (рис. 4.5), коерцитивна сила композиту $H_c = 2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$.

Феромагнетизм синтезованого клатрату $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$ обумовлений, очевидно, процесами окислення заліза в структурі фeroцену з утворенням феромагнітних сполук заліза, найімовірніше магнетиту Fe_3O_4 і магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Рентгенівським аналізом вказаних фаз не виявлено, що пояснюється низьким їх вмістом та високою дисперсністю. Отримане значення намагніченості насичення відповідає присутності в композиті 0,7 % мас. Fe_3O_4 .

Фазовий магнітний аналіз проводився реєстрацією температурної залежності питомої намагніченості насичення композитів у магнітному полі напруженістю $800 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Наявність перегину в області температур від 300°C до 350°C при нагріванні зразків (рис. 4.6) обумовлена окисленням Fe(II) до Fe(III) і фазовим переходом $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [30], що наочно підтверджує присутність магнітної фази Fe_3O_4 у композиті.

Наступним кроком дисертаційного дослідження було з'ясування електропровідних та поляризаційних властивостей клатрату $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$ методом імпедансної спектроскопії. На рис. 4.7 наведені частотні залежності реальної складової питомого комплексного імпедансу зразків досліджуваної структури MCM-41 та інтеркальованої її супрамолекулярним комплексом

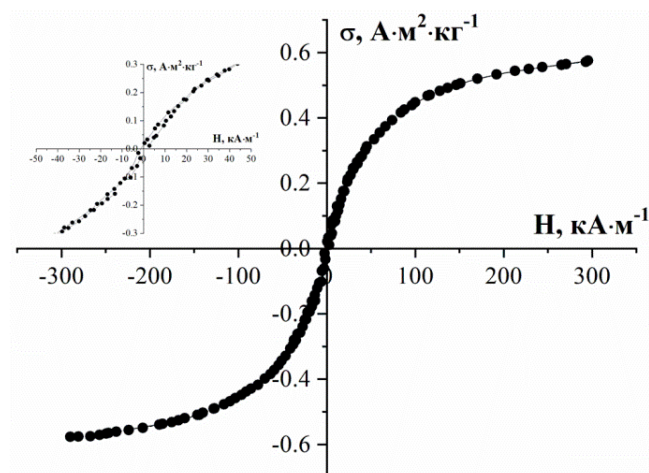


Рис. 4.5. Залежність питомої намагніченості насичення від магнітного поля клатрату $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$. На вставці область малих значень напруженості магнітного поля.

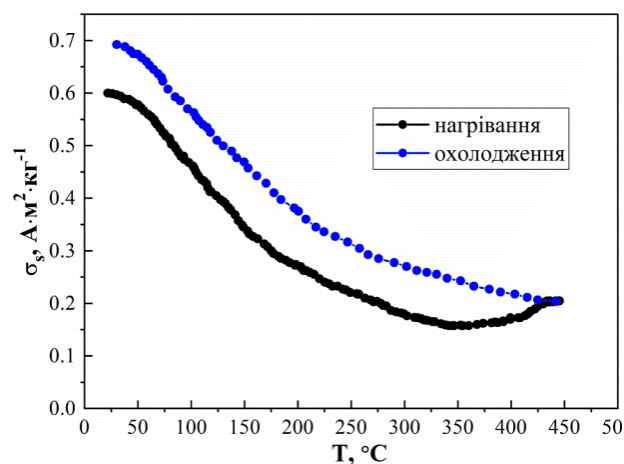


Рис. 4.6 Температурна залежність питомої намагніченості насичення композиту $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$.

β -ЦД<ФЦ>. Видно, що вихідна досліджувана матриця є добрим діелектриком (крива 1 на рис. 4.7). У частотному діапазоні $10^{-3} \div 0.3$ Гц в струмопроходження вносять вклад, в основному, вільні носії власного дефектного чи інжектованого походження. Накладання постійного магнітного поля та освітлення при вимірюванні не призвело до помітних змін $\text{Re}Z(\omega)$ вихідної МСМ-41.

Впровадження β -ЦД<ФЦ> у пори десорбованої МСМ-41 призводить до 6,5 кратного зростання питомого опору (крива 2 на рис. 4.7). Однак, більш цікавою є немонотонність характеру поведінки $\text{Re}Z(\omega)$

в низькочастотній області спектру. На відміну від вихідної матриці, для клатрату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>> візуалізується мінімум та максимум $\text{Re}Z(\omega)$ в низькочастотному інтервалі. Якщо зменшення питомого опору на низьких частотах пов'язане із дефектністю МСМ-41, що і залишається у випадку клатрату, то наступне зростання пов'язане із внесенням додаткового потенціального бар'єру супрамолекулярним компонентом та скінченністю часу тунелювання крізь нього. В даному випадку спостережуваний ефект називають квантовою ємністю [273]. Значних змін зазнає середньочастотна ділянка, яка набуває осциляційного характеру. Даний ефект, найімовірніше, викликаний розщепленням енергетичного спектру спричиненого впровадженням супрамолекулярного комплексу β -ЦД<ФЦ> та виникненням при цьому пасткових центрів. Останні, при вимірюванні частотних спектрів здатні захоплювати та утримувати носії струму протягом часу співмірного із півперіодом синусоїдального сигналу.

Накладання постійного магнітного поля під час вимірювання ще більше деформує спектр $\text{Re}Z(\omega)$ практично у всьому частотному інтервалі (крива 3 на рис. 4.7), що може бути спричинено активацією додаткових пасткових центрів та захоплення ними вільних носіїв заряду. Така ситуація можлива, враховуючи ефект

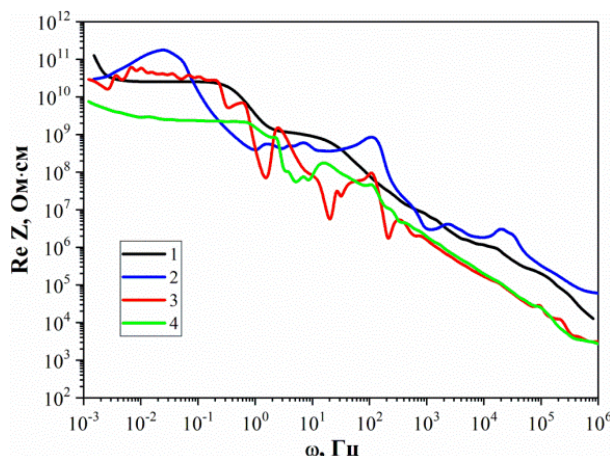


Рис. 4.7 Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу матриці МСМ-41 (1) і клатрату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>>, виміряні за нормальних умов (2), в магнітному полі (3) та за освітлення (4).

Зеємана, який призводить до асиметрії густини домішкових станів над і під рівнем Фермі. Як було встановлено вище, така поведінка клатрату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>> пов'язана із присутністю нанодисперсних фаз Fe_3O_4 та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ отриманих в результаті окислення Fe(II) до Fe(III) у структурі фероцену.

Освітлення інкапсулату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>> призводить до практично повного випрямлення низькочастотної вітки $\text{ReZ}(\omega)$ та значного зменшення середньочастотних осциляцій (крива 4 на рис. 4.7). Даний результат вказує на правильність припущень наведених вище. Оскільки освітленням реалізується вивільнення локалізованих носіїв із глибоких пасткових центрів. Величина фоторезистивного ефекту набуває максимального значення в околі частоти 0.02 Гц, а його величина розрахована за формулою:

$$\delta_L = \frac{\rho_d - \rho_L}{\rho_L} \quad (4.1)$$

досягає 7000 %. Фоторезистивний та магнеторезистивний ефект яскраво видно у середньо- та високочастотному діапазоні. Якщо у середньочастотному діапазоні через осциляції $\text{ReZ}(\omega)$ важко встановити величину δ_L та δ_H , то у високочастотному, де $\text{ReZ}(\omega)$ набуває монотонно спадного характеру, їх величина становить приблизно однакове значення $\delta_L \approx \delta_H \approx 2000\%$. Отриманий результат свідчить про перспективність даного клатрату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>> для виготовлення на його основі високочутливих сенсорів постійного магнітного поля та освітлення.

Прямим підтвердженням наведених вище припущень щодо енергетичної будови домішкової підсистеми є вигляд спектрів термостимульованого розряду, поданий на рис. 4.8. Для вихідної структури МСМ-41 струми термостимульованого розряду не були зафіксовані, натомість після впровадження β -ЦД<ФЦ> спектр набуває ось такого мінізонного характеру із глибокими квантовими ямами.

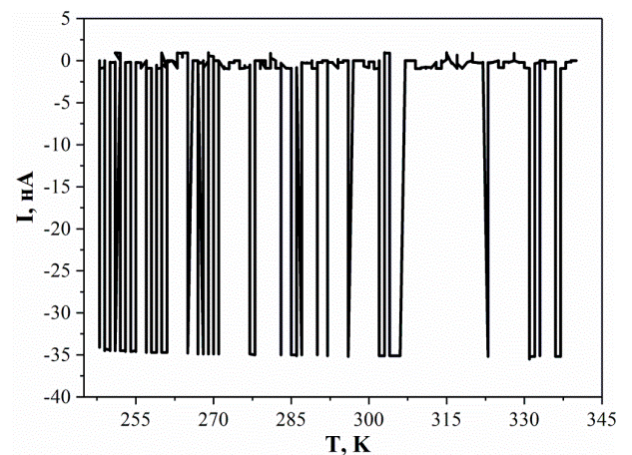


Рис. 4.8. Струми термостимульованого розряду клатрату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>>.

Підтвердження вище наведеним припущенням також знаходимо і на діаграмах Найквіста (рис. 4.9), гілки яких після інтеркаляції МСМ-41 супрамолекулярним комплексом β -ЦД<ФЦ> переходять у IV–індуктивний квадрант комплексної площини імпедансу, що представляє собою ефект «від’ємної ємності», механізм якого полягає у захопленні та утримуванні носіїв заряду центрами прилипання протягом часу, співмірного із півперіодом вимірювального синусоїдального сигналу [274]. Якщо для МСМ-41 ми спостерігаємо дводуговий вигляд діаграм Найквіста, що є очікуваним, виходячи з текстури керамічного зразка [265, 267], то у випадку інтеркаляції супрамолекулярним комплексом β -ЦД<ФЦ> візуалізується індуктивна поведінка, яка характеризує перенесення електричного заряду через міжфазну межу розділу. Відповідні еквівалентні схеми подані на рис. 4.9.

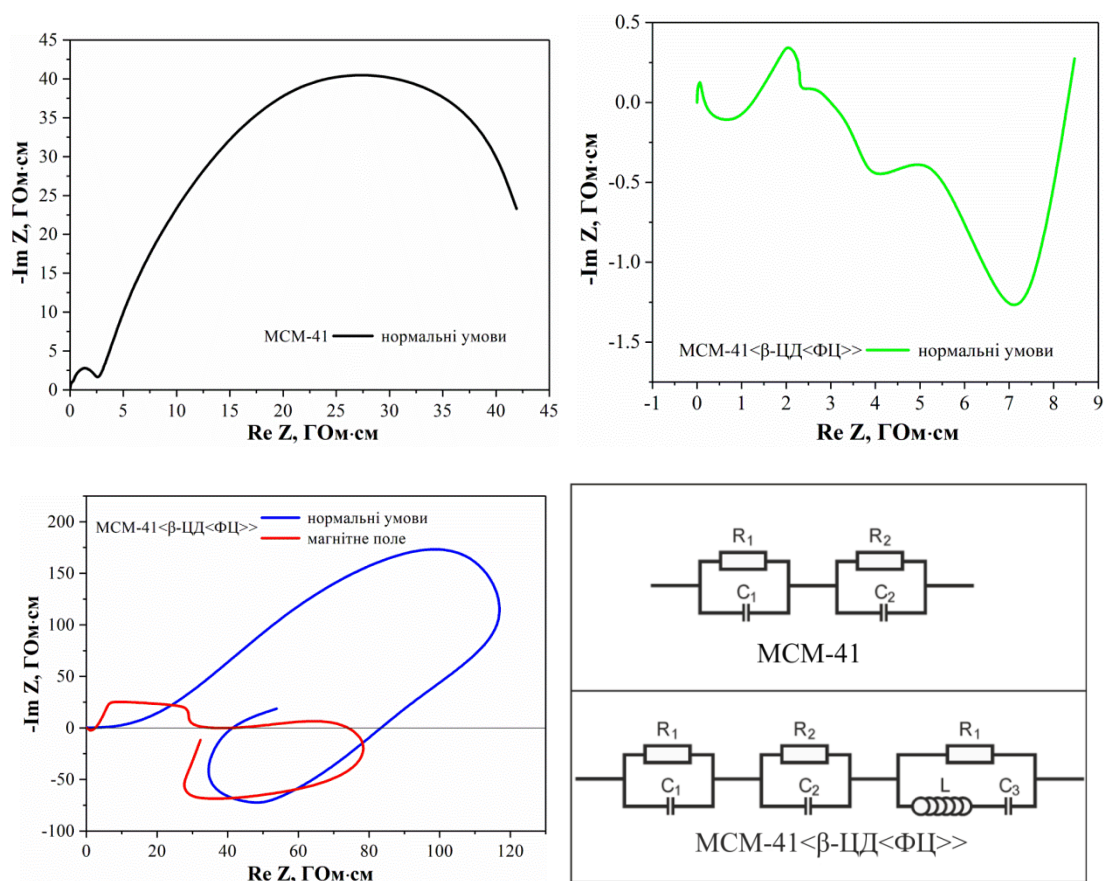


Рис. 4.9. Діаграми Найквіста та еквівалентні електричні схеми матриці МСМ-41 і клатрату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Як можемо бачити, у випадку вихідної МСМ-41 перше від початку координат півколо моделюватиме паралельна ланка $R_1 \parallel C_1$, що відповідає високочастотній частині спектру і описує процеси струмопроходження через об’єм частинок

матеріалу, а друге півколо моделюватиме паралельна ланка $R_2 \parallel C_2$, що відповідає низькочастотній частині спектру і описує процеси струмопроходження між частинками. У випадку клатрату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>> окрім цих двох паралельних ланок додається третя паралельна ланка $R_3 \parallel C_3$, яка міститиме відповідно підключену котушку індуктивності L . Отримана індуктивна поведінка має важливе практичне значення для виготовлення безгіраторних нанорозмірних ліній затримки, а можливість керування її величиною за допомогою постійного магнітного поля та освітлення відкриває абсолютно нові сфери її практичного застосування.

Наступним кроком були проаналізовані поляризаційні властивості клатрату МСМ-41< β -ЦД<ФЦ>>. З точки зору практичного значення отриманих результатів цікавими є високі значення ϵ в частотних інтервалах, де тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta < 1$ (рис. 4.10). Як можемо бачити, впровадження гостьового компонента призводить до зростання $\epsilon(\omega)$ порівняно із вихідною МСМ-41 у частотному діапазоні $0.1 \div 10$ Гц, в якому виконується умова $\text{tg}\delta < 1$, а $\epsilon(\omega)$ досягає значення $\sim 4.3 \cdot 10^3$.

Більш цікава ситуація складається за накладання постійного магнітного поля, в результаті чого з'являється вузька низькочастотна ділянка $10^{-3} \div 3.5 \cdot 10^{-3}$ Гц, де виконується умова $\text{tg}\delta < 1$, а ϵ зростає досягаючи значення $7 \cdot 10^4$. Даний результат може бути використаний на практиці для реалізації квантового накопичення електричної енергії індукованого постійним магнітним полем. Принципово новий підхід до накопичення енергії на квантовому рівні запропонували фахівці з Іллінойського університету США [275]. Для цього вони використали систему з вакуумних нанотрубок і назвали її «цифровою квантовою батареєю». Однак, сьогодні вона знаходиться тільки у вигляді теоретичних викладок. Дослідники запропонували використати тонкий діелектричний шар при великій площі контакту, яку реалізували у нанокомпозитах з кераміки і скла [276].

Додатково необхідно відзначити від'ємний магнітоємнісний ефект ($0.1 \div 3$ Гц), величина якого, згідно з розрахунків за формулою:

$$\xi_H = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_H}{\epsilon_H} \quad (4.2)$$

досягає значення 2000 %. Із зростанням частоти від'ємний магнітоємнісний ефект переходить у додатній— величина якого, згідно з розрахунків за формулою

$$\xi_H = \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \quad (4.3)$$

досягає значення 1200 %. Спостережуваний магнітоємнісний ефект може послужити основою для створення альтернативи резистивним запам'ятовуючим пристроям аналогічними пристроями ємнісного типу. Такий підхід дозволив би перейти в роботі такого пристрою із активного опору до реактивного, що дозволило би уникнути розсіяння енергії у вигляді тепла, яке виділяється при його роботі.

При освітленні умова $\operatorname{tg} \delta < 1$ виконується тільки у високочастотному діапазоні, а величина додатного фотоефекту співмірна із аналогічним магнітоємнісним ефектом і досягає значень 1200 %. Даний результат відкриває можливість створювати високочастотні фотодатчики ємнісного типу як аналога використовуваним резистивним.

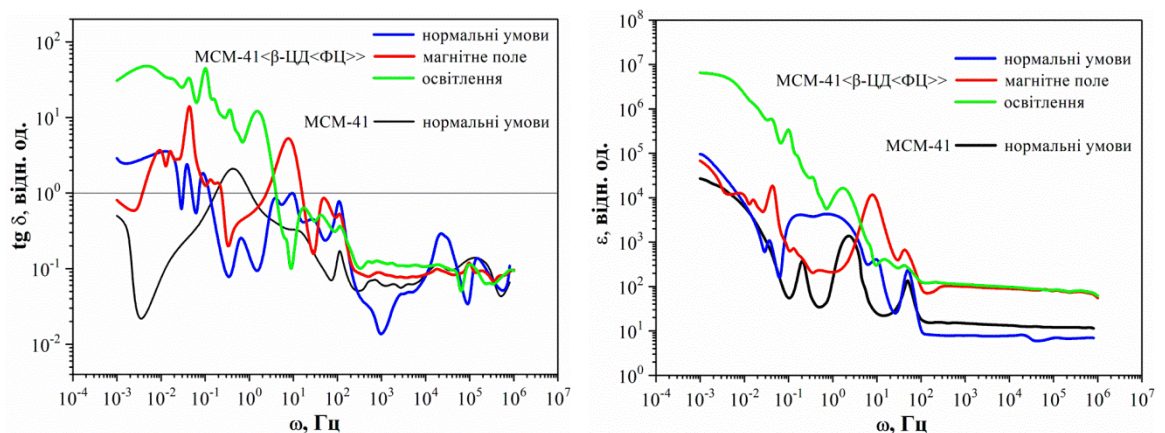


Рис. 4.10. Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат і діелектричної проникності матриці MCM-41 та клатрату MCM-41<β-ЦД<ФЦ>>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Проте, неочікуваного вигляду набуває ВАХ для клатрату MCM-41<β-ЦД<ФЦ>> (рис. 4.11). Якщо для вихідної матриці MCM-41 ВАХ спостерігали лінійний характер поведінки, то для клатрату MCM-41<β-ЦД<ФЦ>> ВАХ має дещо неординарний вигляд. ВАХ виміряна за нормальних умов приймає осциляційний характер із зміною напрямку протікання струму. Така її поведінка може бути пов'язана з наступним. Виходячи з архітектури синтезованого клатрату MCM-41<β-ЦД<ФЦ>> та вищенаведених результатів досліджень найімовірніше

допустити, що сформовані нанодисперсні частинки Fe_3O_4 та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ являють собою ансамбль квантових точок, локалізованих у відповідній ієрархічній структурі. Це означає, що визначальними процесами при перенесенні заряду будуть тунелювання носіїв струму та його обмеження локалізованим зарядом, подібне до кулонівської блокади. Неосновні носії струму будуть локалізуватися у квантових ямах створюючи енергетичний бар'єр для основних. Саме для таких випадків властива неординарна поведінка динамічної вольт-амперної характеристики [277, 278]. Причина полягає у тому, що «зарядження» і «розрядження» наноконденсатора 1D-бар'єр-0D відбувається з різною швидкістю: зарядження завдяки безінерційному процесу руху делокалізованих носіїв, а розрядження – емісії їх у прошарок пасткових станів з часом життя τ . Конкуренція процесів зарядження і розрядження зазначених наноконденсаторів у поєднанні з ефектом накопичення значного нерівноважного заряду і визначає характер поведінки вольт-амперної характеристики. Зрозуміло, що такі ефекти будуть тим істотнішими, чим більшим буде τ . Поряд з цим необхідно зазначити, що крива ВАХ не проходить через початок координат а перетинає вісь ординат при значенні напруги 285 мВ. Це свідчить про існування за кімнатної температури відповідної за величиною ЕРС.

Накладання постійного магнітного поля призводить до зменшення осциляцій приймаючи більш гармонічну поведінку із вищими струмами. Тобто дія магнітного поля призводить до зростання τ , зумовленого утримуванням носіїв струму на рівнях зєєманівської взаємодії. ВАХ теж не проходить через початок координат, а точка перетину із віссю абсцис зсувається в сторону зростання різниці потенціалів і становить 462 мВ. Це свідчить про включення додаткової ЕРС спінового походження. Величина спінової ЕРС сягає 177 мВ, що на порядок є вищою від виявленої у роботі [279] при температурі 3К у магнітному полі, напруженістю $800 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$.

Якісно немонотонний характер вольт-амперної характеристики можна зрозуміти на основі простої квантово-механічної моделі. Нехай розглядається одномірний кристал, який характеризується зонним спектром. Впровадження у нього молекули (атома чи у нашому випадку нанокластера) супроводжується

додатковим потенціалом молекули. В залежності від конкретного змісту молекули потенціал може бути як бар'єром на фоні кристалічного потенціалу, так і ямою.

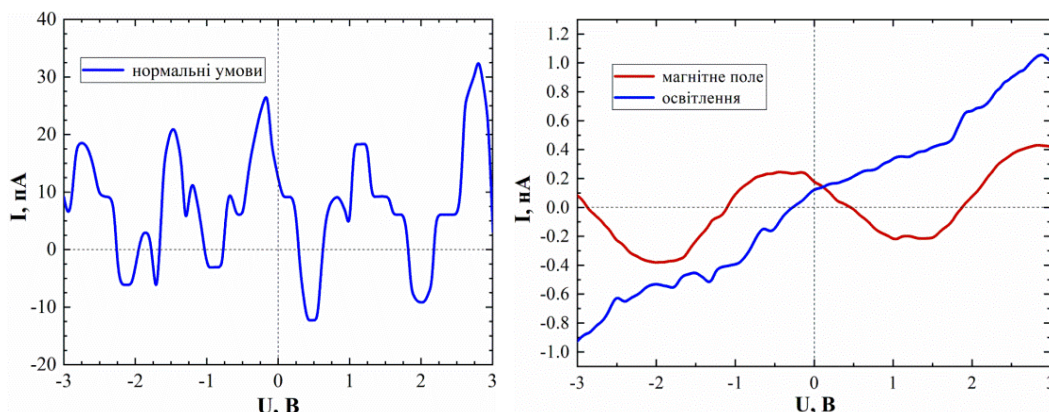


Рис. 4.11. ВАХ інкапсулату $MCM-41<\beta\text{-ЦД}<\Phi\text{Ц}>>$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Розглянемо випадок, коли інтеркальований супрамолекулярний комплекс породжує у ньому додаткові локалізовані потенціали (нехай прямокутного типу) у вигляді ям. У випадку ідеальної структури зі строго витриманими геометричними і енергетичними характеристиками таких ям, розташованими на строго фіксованих між собою відстанях, вони розділені потенціалом ланцюжка, які виступають для таких ям бар'єрами. Електронні стани в ямах мають дискретний характер. Прикладена до такої структури напруга може приводити до появи струму за механізмами стрибкової провідності або/і резонансного тунелювання. Прикладене магнітне поле міняє положення дискретних рівнів. Кожного разу, коли такі рівні перетинаються з фіксованим рівнем відбувається стрибкоподібна зміна концентрації носіїв, яка повторюється з кожним наступним перетином. Періодичність стрибків визначається ступенем дискретності електронних станів. З використанням висновків задачі нескінченної глибокої ями, а саме:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \Rightarrow \frac{0.37}{a^2} \quad (4.4)$$

(тут ширина ями a виражена в нм), спостережувану періодичність стрибків $I(U)$ можна очікувати для вузьких ям або/і високих збуджених станів.

Розмитий характер максимумів, що на рис. 4.11, може бути результатом неідеальності описаної вище структури, відмінностей у величинах геометричної і енергетичної характеристик системи, а також температурного фактора. У випадку

присутності магнітного поля має місце ефект Зеемана, що своєю чергою нетривіально міняє електронні стани системи, а тому і залежності $I(U)$.

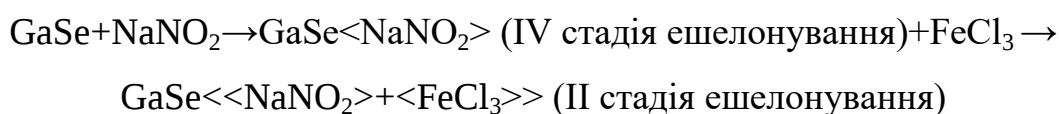
Як підтвердження наведеного вище механізму отримуємо при вимірюванні ВАХ при освітленні: залежність $I(U)$ приймає вигляд характерний для кулонівської блокади, однак нівелюється осциляційна поведінка із зміною напрямку струму. В даному випадку освітлення призводить до спустошення квантових ям та вивільнення електронів, що приводить до зростання струму та випрямлення кривої ВАХ. При цьому, крива перетинає вісь абсцис у точці від'ємних потенціалів -275 мВ, що свідчить про генерування фото-ЕРС, величина якого сягає 560 мВ, яка включена у зворотному напрямку.

4.2. Біінтеркалат сформований на основі 2D напівпровідникової матриці, сегнетоелектричної та феромагнітної фаз

Напівпровідниковою матрицею-господарем використано монокристал GaSe геометричних розмірів $4,5 \times 3,6 \times 0,28$ мм та масою 20,2 мг. Сегнетоелектриком було обрано NaNO_2 завдяки здатності у розплавленому стані безпосередньо інтеркалювати монокристал GaSe за рахунок неспарених електронів на атомах азоту. Феромагнетиком було обрано хлорид заліза трьохвалентного (FeCl_3) також завдяки здатності у розплавленому стані безпосередньо інтеркалювати в монокристал GaSe [280].

Формування біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ проводилося методом прямого експонування вихідної матриці GaSe спочатку в розплаві NaNO_2 , а потім у розплаві FeCl_3 . В результаті інтеркаляції гостьових компонент товщина зразка зросла більше як у 4 рази і становила 1,24 мм, а маса зразка зросла майже на 20 % і становила 25,2 мг.

Цей процес можна зобразити наступною послідовністю:



Біінтеркалатне формування клатрату протікало за механізму ешелонування, а не одночасного зайняття всіх доступних гостьових позицій [281]. Схематично

процес формування біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ поданий на рис. 4.12.

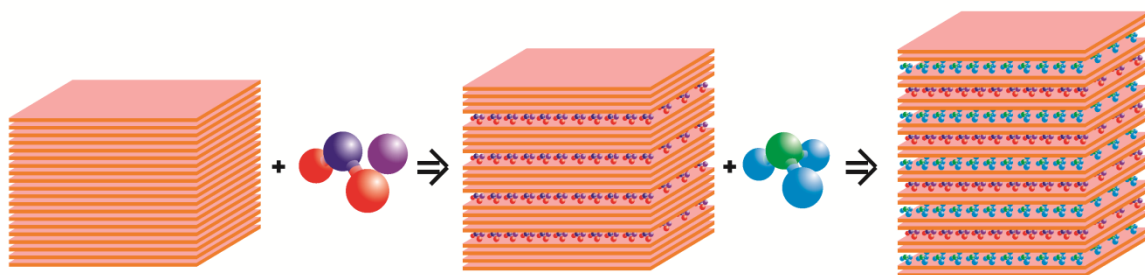


Рис. 4.12. Схема поетапного формування біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$.

Як свідчать рентгеноструктурні дослідження, ешелонування у процесі біінтеркаляції монокристалу GaSe сполукою NaNO_2 та FeCl_3 призводить до виникнення просторово-масштабної гібридності, зумовленої чергуванням нанорозмірних областей однієї фази з мезо- чи мікророзмірними іншою. Підтвердженням служать результати рентгенівської дифрактометрії, спектри якої подані на рис. 4.13. На підставі аналізу профілю дифракційного максимуму (004) бачимо, що:

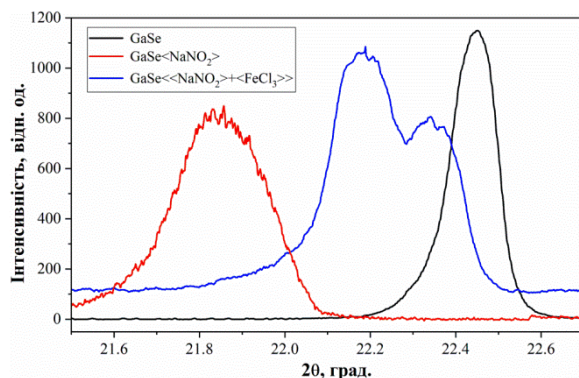


Рис. 4.13. Спектри рентгенівської дифракції для GaSe ($c = 15.917 \text{ \AA}$), $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg$ ($c = 16.2651 \text{ \AA}$) та $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ ($c_1 = 16.072 \text{ \AA}$, $c_2 = 15.977 \text{ \AA}$).

- у результаті інтеркаляційної модифікації спостерігається зміщення кутового максимуму кривих у бік менших кутів розсіювання. Цікавим також є виділення додаткового максимуму для біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, що засвідчує існування двох яскраво виражених структур із двома різними відстанями між шарами. У відповідності до формули Вульфа-Брегга $d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ – довжина хвилі CuK_α - випромінювання), даний результат обумовлений збільшенням міжплощинної відстані $d_{(004)}$ і, відповідно, відстані між шарами в нерозширених пакетах монокристалів GaSe. Значення брегівського кута дозволяє визначити параметр c елементарної комірки GaSe:

$$c = l \cdot d_{(hkl)} = 4 \cdot d_{(004)}. \quad (4.6)$$

Параметр c дослідних зразків поданий на рис. 4.13. Помітно, що спостерігається яскраво виражена тенденція до збільшення параметра комірки c у напрямку, перпендикулярному до шарів монокристалу, особливо для зразка після 4-кратного розширення із впровадженням NaNO_2 . Натомість, для біінтеркалату спостерігається не таке велике зростання параметра комірки c однак проявляється додатковий максимум, що свідчить про існування двох структур із відповідними міжплощинними відстанями;

- окрім зміщення кутового положення брегівського максимуму, також спостерігається збільшення півширини кривих дифракційного відбивання порівняно з вихідним зразком. З формули Вульфа-Брегга випливає:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\text{ctg}(\vartheta) \cdot \Delta \vartheta. \quad (4.7)$$

Таким чином, розширення кривих відбивання є пропорційним до відносної зміни міжплощинної відстані, тобто вказує на присутність флуктуацій відстані між шарами у монокристалах.

Отримані результати для зразків із різним ступенем ієрархії добре корелюють між собою. Встановлено, що при інтеркаляції NaNO_2 утворюється інтеркалантна фаза четвертої стадії ешелонування, а при наступній біінтеркаляції FeCl_3 – другої стадії.

Очевидно, що спостережувані зміни привнесені у структуру напівпровідникової матриці та присутність у ній іншорідних фаз призведе до змін електропровідних та поляризаційних властивостей досліджуваного біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$. Впровадження

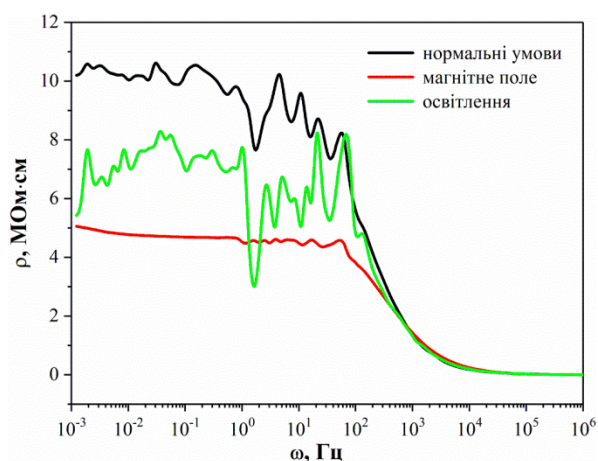


Рис. 4.14. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

біінтеркалатного гостьового компонента між шари 4-кратно розширеної матриці

GaSe призводить до зменшення в $\sim 10^3$ рази дійсної частини комплексного опору $\text{Re}Z$ (рис. 4.14). Поряд із цим, за величиною змінюється і сама частотна поведінка $\text{Re}Z(\omega)$, яка стає частотозалежною у всьому частотному діапазоні та носить різко немонотонний – осциляційний характер. В такому випадку не буде справджуватися відоме співвідношення для дійсної частини електропровідності [282]:

$$\sigma' = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (4.8)$$

де σ_{dc} – питома електропровідність виміряна на постійному струмі, зумовлена при даній температурі наявними зонними носіями струму, A і n – параметри які залежать від температури та складу. Перший член у (4.8) за традиційного підходу визначається:

$$\sigma_{dc} = en\mu, \quad (4.9)$$

де n – їх концентрація, μ – рухливість. Другий член у (4.8) є поляризаційна компонента повної провідності, яку зокрема формують стрибки носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процеси збудження – захоплення їх у хвости зон чи у зони нелокалізованих станів.

Відхилення експериментальної залежності полягає у тому, що перенесення заряду у даній структурі формується не тільки зонними носіями та стрибками локалізованими станами, а і процесами захоплення–утримування–вивільнення носіїв з квантових ям.

Відповідно, спостережуване тисячократне зменшення $\text{Re}Z$ в низькочастотному діапазоні за кімнатної температури зумовлене делокалізованими носіями струму та вказує на суттєву трансформацію домішкового енергетичного спектру, що превалює над зміною рухливості основних носіїв у процесах струмопроходження. Однак, у даному випадку формується також і певна структура пасткових центрів, які здатні захоплювати та утримувати носії струму протягом часу співмірного із півперіодом синусоїдального вимірювального сигналу, свідченням чого є осциляційна поведінка $\text{Re}Z(\omega)$.

Наступним кроком було проведено дослідження впливу на електропровідність біінтеркалантного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ постійного магнітного поля. У випадку вихідної 4-кратно розширеної матриці GaSe постійне магнітне поле

призводить до появи додатного магніторезистивного ефекту [283], що як відомо, пов'язане із ускладненням міжзонного тунелювання і тим самим до зменшення провідності матеріалу. Крім того, магнітне поле зменшує рухливість основних носіїв. Однак, ситуація міняється на протилежну у випадку поміщення біінтеркалатного гостя у розширені міжшарові прошарки GaSe. У даному випадку зареєстрований від'ємний магніторезистивний ефект, який, найімовірніше, пов'язаний із зєсманівським перерозподілом густини станів над і під рівнем Фермі, в результаті чого відбувається делокалізація носіїв та досягаються умови для резонансного тунелювання. Свідченням цього є монотонність залежності $\text{Re}Z(\omega)$, нівелювання осциляцій в низькочастотному діапазоні та зменшення їх амплітуди в середньочастотному діапазоні. Величина від'ємного магніторезистивного ефекту становить $\delta_H = \frac{\rho_0 - \rho_H}{\rho_0} \cdot 100\% = 50\%$.

З огляду на фоточутливість монокристалу GaSe, освітлення вихідного 4-кратно розширеної матриці призводить до значного зменшення дійсної частини комплексного опору. Однак, у випадку поміщення біінтеркалатного гостя у розширені міжшарові прошарки GaSe фотопровідність значно зменшується та набуває частотної дисперсії. Також, за освітлення відбувається підсилення осциляційної поведінки $\text{Re}Z(\omega)$, що свідчить про активацію світлом додаткових пасткових центрів та локалізацію у них носіїв струму.

Описані вище механізми перенесення заряду в досліджуваній структурі яскраво проявлятимуться на поведінці уявної складової комплексного імпедансу. Тому, було проведено аналіз уявної частини комплексного імпедансу $-\text{Im}Z(\omega)$ (рис. 4.15). У даному випадку для усіх вимірів незалежно від умов відображається основний релаксаційний максимум в

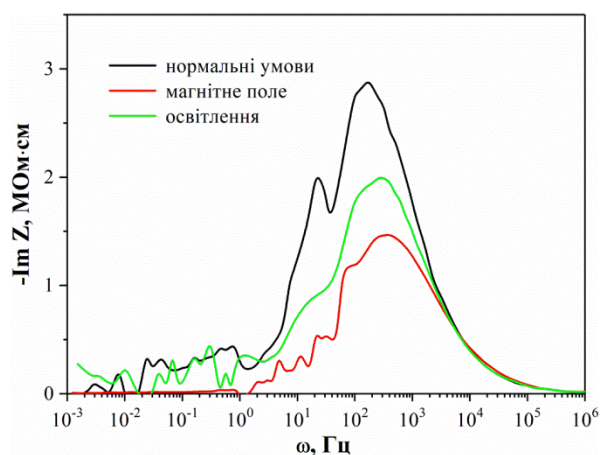


Рис. 4.15. Частотні залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} < \text{NaNO}_2 > + < \text{FeCl}_3 >$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

середньочастотному діапазоні. За нормальних умов ми спостерігаємо поряд з основним максимумом додатковий максимум при нижчих частотах, інтенсивність якого сильно спадає під дією освітлення та постійного магнітного поля. Як і зазначалося вище, світло, як бачимо на рис. 4.15, призводить до підсилення осциляційної поведінки у низькочастотній ділянці спектру, що свідчить про індуктивну поведінку даного біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$. Натомість дія магнітного поля повністю нівелює осциляції при низьких частотах та сильно зменшує їх амплітуду в середньочастотному діапазоні. У даному випадку можна зробити припущення, що за індуктивну поведінку відповідає потенціальний бар'єр сформований на межі напівпровідника та феромагнетика, а дія магнітного поля забезпечує необхідні умови для резонансного тунелювання через нестационарний бар'єр.

На діаграмах Найквіста, рис. 4.16 бачимо підтвердження присутності в електропровідності біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ індуктивної складової, що для вимірів за нормальних умов і за освітлення виражається в переході вітки годографу у 4 квадрант площини комплексного опору. Загалом, цей ефект достатньо добре відомий для структур досліджуваного класу і достатньо повно описаний в роботах [274, 284]. Також, яскраво видно підсилення даного ефекту під дією освітлення, що може бути надзвичайно цікаво для технології створення безгіраторних наноліній затримки,

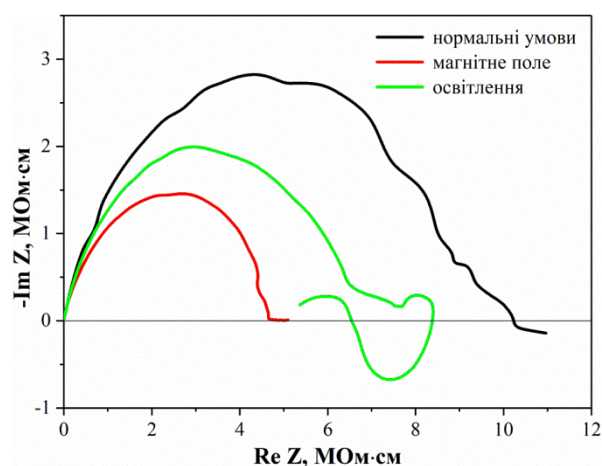


Рис. 4.16. Діаграми Найквіста для біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

величиною індуктивності яких можна керувати за допомогою світла. У випадку накладання постійного магнітного поля діаграма Найквіста у низькочастотній частині спектру представляє собою пряму лінію паралельну осі абсцис напрямлену в сторону зростання $\text{Re}Z(\omega)$. Така поведінка годографу імпедансу викликана комплексною електропровідністю у просторово-обмеженій області.

З огляду на отримані результати цікаво було подивитися на частотну поведінку діелектричної проникності даного біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ та її залежність від прикладеного постійного магнітного поля та освітлення. Відповідні залежності $\epsilon(\omega)$, з точки зору практичного застосування, аналізувалися у частотному інтервалі, у якому тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta(\omega)$) приймає значення менші за 1 (рис. 4.17). Як бачимо, дана умова виконується в достатньо широкому частотному діапазоні від 10^3 до 10^6 Гц. Однак, діелектрична проникність викликає практичний інтерес саме в мегагерцовому діапазоні, у якому набуває аномальної частотної поведінки— різке зростання із збільшенням частоти (рис. 4.18). Особливим зацікавленням є додатній магнітоємнісний ефект $\epsilon_H = \frac{\epsilon_H - \epsilon_0}{\epsilon_0} \cdot 100\% = 90\%$ та максимальне значення $\epsilon = 5 \cdot 10^4$, яке досягається при накладанні постійного магнітного поля. Спостережуваний магнітоємнісний ефект може бути зумовлений зєсманівським перерозподілом стану електронної підсистеми, а саме— перерозподілом носіїв заряду між господарем і гостем 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. Відповідно, у даному випадку буде відбуватися накопичення електричного заряду на межі напівпровідник сегнетоелектрик. Даний

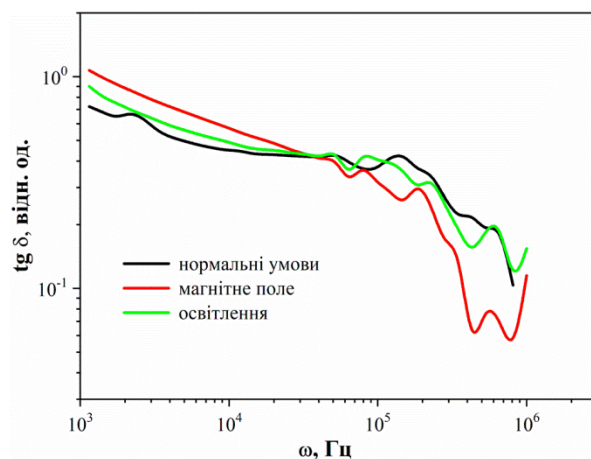


Рис. 4.17. Частотні залежності тангенса діелектричних втрат біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

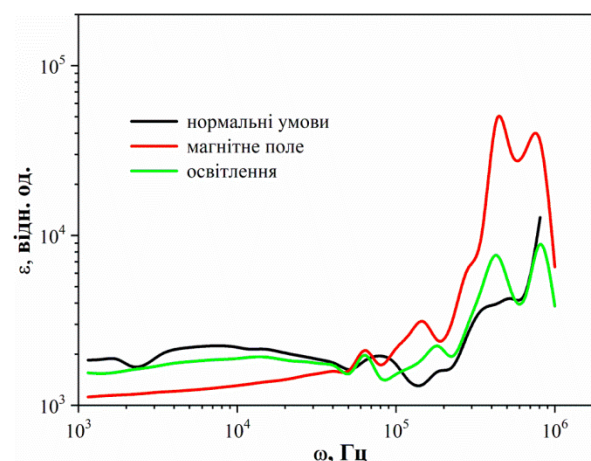


Рис. 4.18. Частотні залежності діелектричної проникності біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

біінтеркалатний клатрат $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ може бути використаний для виготовлення високочутливих фотодетекторів із високою добротністю. Слід підкреслити, що максимальним значенням ϵ відповідають значенню $\text{tg} \delta < 0.1$.

Цікавого вигляду набули і ВАХ виміряні за нормальних умов, за накладання постійного магнітного поля та освітлення для біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ (рис. 4.19). Усі ВАХ незалежно від умов вимірювання проявляють яскраво виражений гістерезисний характер, що свідчить про накопичення електричного заряду на міжфазних межах. Даний результат засвідчує можливість квантового накопичення електричної енергії не застосовуючи електрохімічних реакцій, а також створення нового виду енергонезалежної пам'яті— використовуючи спостережуваний мемристорний ефект. Квантові механізми дозволяють накопичувати електричну енергію значно вищої густини, що прогнозовано [269, 270] дасть поштовх до значного розвитку систем відновлювальної енергетики.

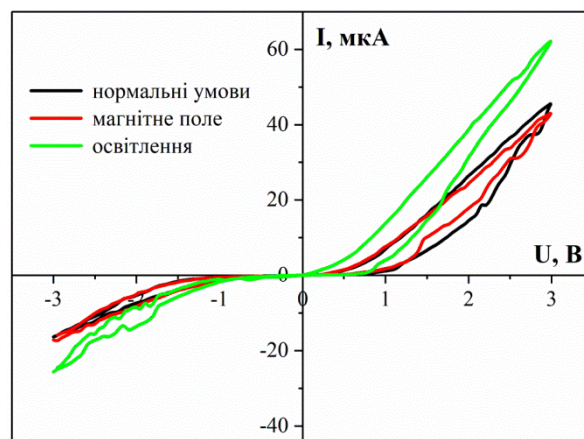


Рис. 4.19. ВАХ біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Незалежним підтвердженням описаного вище електронного домішкового спектру були виміряні струми термостимульованого розряду (рис. 4.20). У випадку вихідної 4-кратно розширеної матриці GaSe характерним є мінізонний характер енергетичного спектру із глибокими пастковими центрами [285]. Тоді відбувається релаксація гомозаряду, що теж очікувано. Релаксація гомозаряду зумовлена інжекцією носіїв заряду та їх локалізацією на центрах прилипання. Після формування біінтеркалатного гостьового компонента між

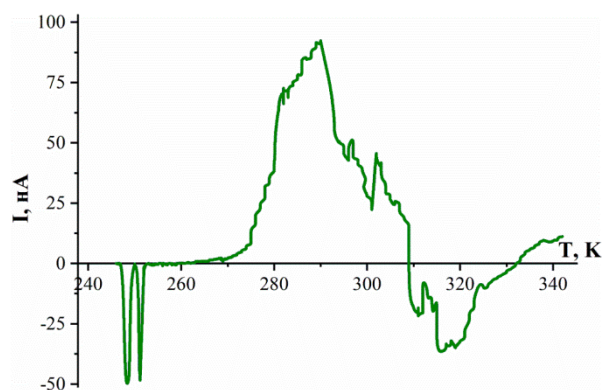


Рис. 4.20. Струми термостимульованого розряду біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$.

шарами GaSe спектр набуває квазінеперервного характеру у широкому температурному діапазоні 250÷340 К і відбувається релаксація гетерозаряду. Мінізонний характер залежності залишається у вузькому діапазоні температур 240÷250 К. Релаксація гетерозаряду зумовлена перерозподілом носіїв заряду між напівпровідниковою матрицею та гостьовим компонентом таким способом, що сусідні пари різних фаз будуть заряджатися зарядом протилежного знаку і їх можна тоді розглядати як диполі. Отриманий результат підтверджує висунені вище припущення про природу струмопроходження та поляризації в досліджуваному клатраті.

У дисертації було проведено теоретичний аналіз імпедансних спектрів на предмет виявлення впливу постійного магнітного поля та освітлення на параметри домішкового енергетичного спектру. Відповідні результати подані в таблиці 4.1. Результати проводили на основі теорії Джеболла-Поллака [157]. Розраховано такі параметри: N_F – густина станів на рівні Фермі, R – радіус стрибка, J – розсіяння пасткових центрів в околі рівня Фермі, N_t – реальна концентрація пасткових центрів. Із проведених розрахунків бачимо, що незмінними параметрами залишається R та N_t незалежно від умов вимірювання. Помітних змін набуває N_F (зменшується на ~10 %) та J (зростає на 15 %) під дією постійного магнітного поля. Зменшення параметру N_F при накладанні постійного магнітного поля може бути викликано злиттям невзаємодіючих квантових ям шляхом тунелювання, що у свою чергу може призводити до спостережуваного зростання ϵ . Також у даному випадку зростатиме і розкид пасткових центрів. Отримані результати розрахунків добре корелюють із даними експериментальних досліджень приведених вище.

Таблиця 4.1.

**Параметри зонного спектру біінтеркалатного клатрату
GaSe<<NaNO₂>>+<FeCl₃>>**

Структура GaSe<<NaNO ₂ >>+<FeCl ₃ >>	$N_F \cdot 10^{44}, J^{-1}m^{-1}$	$R \cdot 10^{-8}, m$	$J \cdot 10^{-22}, J$	$N_t \cdot 10^{22}, m^{-3}$
Нормальні умови	2.52	2.64	1.03	2.59
Світло	2.46	2.64	1.05	2.59
Постійне магнітне поле	2.25	2.64	1.15	2.59

4.3. 2D біінтеркалатний клатрат $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$

В даному підрозділі дисертації дослідження проводилося аналогічно проведеному, яке описано у розділі 4.2. Проте, у даному випадку, матрицю-господар замінили на n-провідний InSe.

Відповідні спектри рентгенівської дифракції сформованого клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ подані на рис. 4.21.

Проаналізувавши профіль дифракційного максимуму (004) можна стверджувати, що:

- впровадження прекурсорів призводить до структурних змін про, що свідчить зміщення основного кутового максимуму у бік менших кутів розсіювання. Для біінтеркалатного клатрату

$\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ проявляється додатковий максимум, що свідчить про

існування додаткової структури, яка є відмінною від основної. Використавши

формулу Вульфа-Брегга $d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ – довжина хвилі $\text{CuK}\alpha$ -

випромінювання), можемо констатувати, що зміщення основних максимумів зумовлено збільшенням міжплощинної відстані $d_{(004)}$ монокристалів InSe. Знаючи

брегівський кут можемо визначити параметр c елементарної комірки InSe за формулою (4.6). Розраховані відповідним способом значення параметра c

досліджуваних структур наведені у підписі до рис.4.21. Як можна бачити,

впровадження NaNO_2 призводить до значного зростання міжплощинної відстані у

напрямку перпендикулярно до шарів монокристалу. Наступне впровадження FeCl_3

призводить до ущільнення попередньо сформованої структури та появи додаткової

із іншим значенням параметра c , яка, найімовірніше, відповідає впровадженню

даного прекурсора;

- структурні зміни проявляються не тільки у зміні положення дифракційних максимумів, а й у збільшенні півширини кривих дифракційного відбивання,

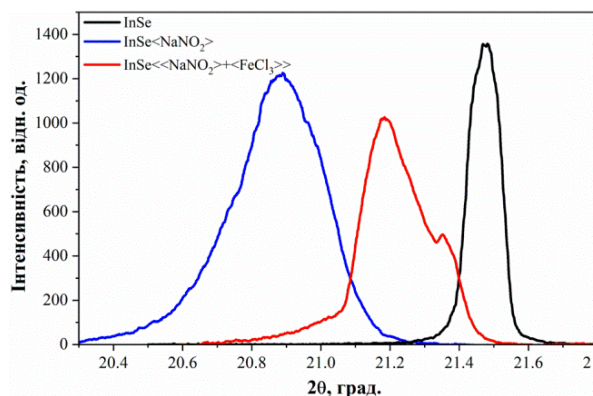


Рис. 4.21. Спектри рентгенівської дифракції для InSe ($c = 16.549 \text{ \AA}$), $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg$ ($c = 17.000 \text{ \AA}$) та $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ ($c_1 = 16.767 \text{ \AA}$, $c_2 = 16.900 \text{ \AA}$).

порівняно з вихідним зразком. Відповідно до формули Вульфа-Брегга (4.7) можна стверджувати, що збільшення півширини кривих дифракційного відбивання є пропорційним до відносної зміни міжплощинної відстані, тобто вказує на присутність флуктуацій відстані між шарами у монокристалах.

В результаті проведених рентгеноструктурних досліджень можна констатувати, що на 1 етапі формування утворюється інтеркалантна фаза четвертої стадії ешелонування, а на 2 етапі – другої стадії.

Спостережувані структурні зміни, що відбулися в результаті біінтеркаляції прекурсорів, а також присутність їх між шарами матиме суттєвий вплив на електропровідні та поляризаційні властивості клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$. Тому було проведено порівняльний аналіз відповідних змін аналізуючи виміряні імпедансні спектри. Присутність між шарами 4-кратно розширеного монокристалу InSe фаз NaNO_2 та FeCl_3 , на відміну від результату описаного у підрозділі 4.2, призводить до зростання у $\sim 10^3$ рази дійсної частини комплексного опору $\text{Re}Z$ (рис. 4.22). Поряд із цим змінюється і сама частотна поведінка $\text{Re}Z(\omega)$, яка стає частотозалежною на відміну від вихідної 4-кратно розширеної матриці [215]. Однак, немонотонний (осциляційний) характер $\text{Re}Z(\omega)$ спостережуваний для клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ у цьому випадку не проявляється.

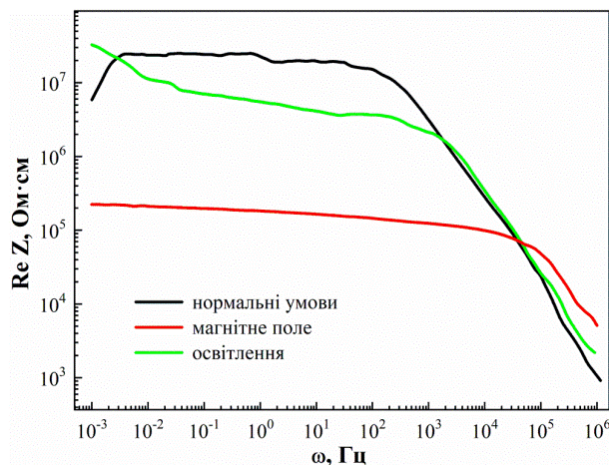


Рис. 4.22. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Спостережуване тисячократне зростання $\text{Re}Z$ за кімнатної температури зумовлене локалізацією носіїв струму та вказує на суттєву модифікацію домішкового енергетичного спектру, що домінує над провідністю основних носіїв струму. Беручи до уваги, що напівпровідникова матриця характеризується n-типом провідності за зростання $\text{Re}Z$ відповідатиме гостьова підсистема, яка виступає акцептором електронів. Поряд з цим, у клатрата $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$

формується також і певна структура пасткових центрів, які здатні захоплювати та утримувати носії струму протягом часу співмірного із півперіодом синусоїдального вимірювального сигналу свідченням чого є частотозалежна немонотонна поведінка $\text{Re}Z(\omega)$. Необхідно підкреслити неординарну поведінку $\text{Re}Z(\omega)$ при низьких частотах – монотонний ріст із збільшенням частоти. Дану поведінку пов'язують із проявом квантової ємності, яка описується рівнянням $C_Q = e^2 \delta n / \delta E_{Fn}$, де n – концентрація електронів, E_{Fn} – енергетичне положення електронного квазірівня Фермі [148]. Її виникнення спричинене як дискретизацією енергетичного спектру інтеркальованих нанопрошарків InSe, так і скінченістю часів тунелювання крізь сформований потенціальний бар'єр.

З огляду на фоточутливість монокристалу InSe, освітлення вихідного 4-кратно розширеної матриці призводить до зменшення (у межах $2 \div 2,5$ рази) дійсної частини комплексного опору [285]. Це значення є практично частотонезалежним. Однак, у випадку поміщення біінтеркалатного гостя у розширені міжшарові прошарки InSe фотопровідність стає частотозалежною і зростає зі збільшенням частоти в середньочастотному діапазоні, досягаючи максимального значення 5,5 рази (рис. 4.22). Цікавим є низькочастотна поведінка залежності $\text{Re}Z(\omega)$, яка при освітленні приймає протилежний частотний генезис. Спостерігається перехід при частоті 0,0025 Гц від додатнього фоторезистивного ефекту до від'ємного. Даний результат свідчить про конкуруючі два протилежні процеси, які активуються світлом. Так низькочастотне зростання $\text{Re}Z(\omega)$, найімовірніше, спричинено активацією глибоких фотоіндукованих центрів прилипання на гетеромежах [286] та його домінування над процесами електропровідності. При цьому, порушується умова тунелювання носіїв через потенціальний бар'єр, що призводить до нівелювання впливу квантової ємності. При зростанні частоти даний ефект втрачає силу та домінуючим стає процес вивільнення світлом носіїв струму із мілких пасткових центрів тим самим збільшуючи провідність. Беручи до уваги отримані раніше результати для клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg$ [2] можна припустити, що дискретизація енергетичного спектру відбувається саме за рахунок інтеркальованих

нанопрошарків FeCl_3 , які формують відповідний потенціальний бар'єр, через який стає можливе тунелювання електронів. Тобто, всередині «сендвіча» сформовано магнітний тунельний перехід, який утримує «армію» квантових наноманітів визначеного складу. Така комбінація призводить до появи у мініатюрному приладі ЕРС в статичному магнітному полі [279].

Наступним кроком було проведено дослідження впливу на електропровідність біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ постійного магнітного поля. У випадку вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe постійне магнітне поле призводить до незначного (у межах $10 \div 15\%$) зменшення дійсної частини комплексного опору $\text{Re}Z$ [285] за рахунок зєєманівської модифікації домішкового спектру, залишаючи при цьому незмінний сам характер поведінки. Поміщення біінтеркалатного гостя у розширені міжшарові прошарки InSe призводить до значного зростання від'ємного магніторезистивного ефекту. Його величина $\delta_H = \rho_0 / \rho_H$ досягає ≈ 125 разів. У даному випадку зареєстрований від'ємний магніторезистивний ефект, найімовірніше, пов'язаний із зєєманівською модифікацією домішкового енергетичного спектру в результаті чого відбувається вивільнення рівня Фермі смугою локалізованих станів та делокалізація значної частини електронів. Свідченням цього є монотонно спадний характер поведінки $\text{Re}Z(\omega)$ в широкому частотному інтервалі від 10^{-3} до 10^4 Гц та нівелювання аномального частотного генезису в низькочастотному діапазоні.

Для підтвердження зроблених припущень у дисертації були проведені теоретичні розрахунки параметрів домішкового енергетичного спектра з використанням теорії стрибкоподібної провідності, запропонованої Джеболлом-Поллаком [157], яка враховує стрибки носіїв заряду між локалізованими у просторі станами за рахунок їх взаємодії з фононами. Результати наведено в таблиці 4.2. Як бачимо, освітлення не призводить до суттєвого зменшення густини станів на рівні Фермі (на 7%), що може бути спричинене ефектом кластеризації рівнів під дією світлової хвилі. При цьому, реальна концентрація пасткових центрів дещо зростає (на 4%). Найбільша зміна спостерігається у розсіянні пасткових центрів в околі рівня Фермі, яке суттєво зростає (на 12 %). Постійне магнітне поле не призводить до

суттєвих змін густини станів на рівні Фермі (збільшується на 2 %), але значно зменшується радіус стрибка (на 16 %), збільшується розсіювання захоплених центрів (на 65 %), а реальна концентрація захоплених центрів зростає (на 68 %). Теоретичні розрахунки добре корелюють з даними імпедансної спектроскопії, наведеними вище.

Таблиця 4.2.

**Параметри зонного спектру біінтеркалатного клатрату
InSe<<NaNO₂>+<FeCl₃>>**

Структура InSe<<NaNO ₂ >+<FeCl ₃ >>	$N_F \cdot 10^{44}, J^{-1}m^{-1}$	$R \cdot 10^{-8}, m$	$J \cdot 10^{-22}, J$	$N_t \cdot 10^{22}, m^{-3}$
Нормальні умови	1.93	2.80	1.12	2.17
Світло	1.79	2.77	1.25	2.25
Постійне магнітне поле	1.97	2.36	1.85	3.64

Очевидно, що впровадження біінтеркалатного гостя матиме відчутний вплив і на уявну складову комплексного імпедансу $-\text{Im}Z(\omega)$. Відповідні залежності $-\text{Im}Z(\omega)$ наведені на рис. 4.23.

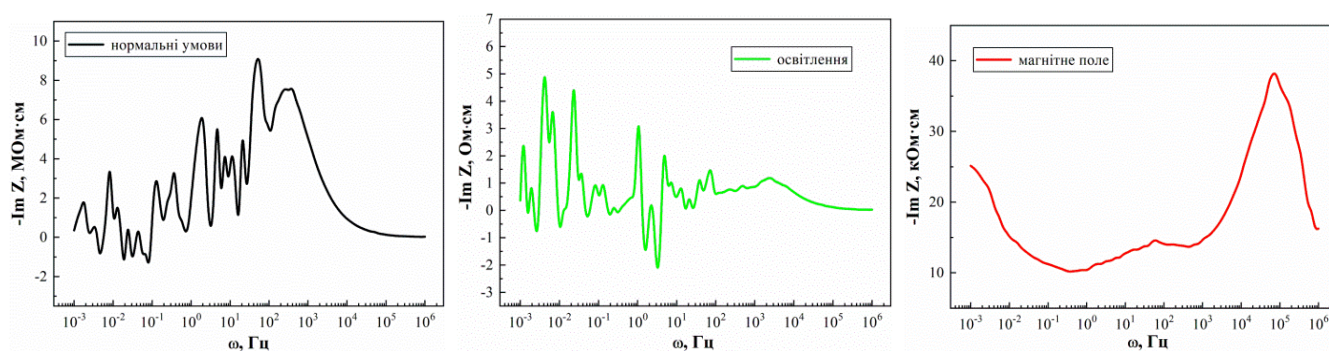


Рис. 4.23. Частотні залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу біінтеркалатного клатрату InSe<<NaNO₂>+<FeCl₃>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Аналізуючи залежність $-\text{Im}Z(\omega)$ для біінтеркалатного клатрату InSe<<NaNO₂>+<FeCl₃> виміряну за нормальних умов, потрібно виділити дві ділянки частотного спектру: високочастотну, на якій візуалізується основний релаксацийний максимум (в околі частоти 350 Гц) та низькочастотну, на якій візуалізується осциляційна поведінка. Осциляційна поведінка $-\text{Im}Z(\omega)$ свідчить про прояв ефекту від'ємної ємності [284], який виникає в результаті захоплення носіїв струму пастковими центрами і утримування їх протягом часу співмірного із періодом синусоїдального вимірювального сигналу. Освітлення призводить до зростання амплітуди осциляцій у низькочастотнішому діапазоні $-\text{Im}Z(\omega)$, що є

очікуваним, так як під його впливом відбувається спустошення більш глибоких квантових ям, які є пастковими центрами для нерівноважних носіїв струму. Основний релаксаційний максимум зміщується у високочастотнішу область спектру та розширюється. Прикладання постійного магнітного поля призводить до нівелювання ефекту від'ємної ємності про, що свідчить зникнення низькочастотних осциляцій залежності $-\text{Im}Z(\omega)$. А також підтверджує твердження про зееманівську модифікацію домішкового енергетичного спектру. Іншим не менш цікавим результатом є поява на залежності $-\text{Im}Z(\omega)$ двох релаксаційних максимумів (в околі частот 55 та $7 \cdot 10^4$ Гц) частоти, жодний з яких не співпадає із частотами релаксаційного максимуму виміряного за нормальних умов. Це свідчить про суттєву відмінність релаксаційних процесів під дією постійного магнітного поля від релаксаційних процесів за нормальних умов. Такі відмінності можуть бути спричинені зміною положення рівня Фермі.

На діаграмі Найквіста, рис. 4.24 бачимо підтвердження присутності в електропровідності біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ індуктивної складової, що у переході гілки годографу у 4 квадрант площини комплексного опору. Поряд з цим, низькочастотна гілка годографу скеровується у сторону зменшення дійсної частини комплексного опору, що свідчить про присутність у електропровідності також квантової ємності. Загалом діаграма Найквіста може бути подана наступною

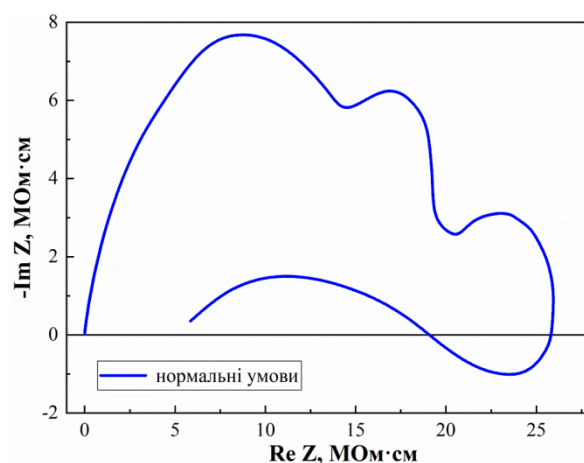


Рис. 4.24. Дїаграма Найквіста біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряна за нормальних умов.



Рис. 4.25. Еквівалентна електрична схема.

еквівалентною електричною схемою рис. 4.25. У ній, найвисокочастотніша паралельна ланка $R_1 \parallel CPE_1$ (де CPE_1 – елемент постійної фази ємнісного типу [215] моделює розподілену ємність, зумовлену наявністю вакансій або домішкових дефектів, які забезпечують електронну провідність при кімнатній температурі), дві

середньочастотні ланки $R_2||CPE_2$ та $R_3||CPE_3$ відображають струмопроходження через енергетичні бар'єри двох видів у гостьових позиціях. Найнизкочастотніша ланка $C_Q||R_{rec}L$ моделює струмопроходження через межу поділу біінтеркалантний гостьовий компонент/напівпровідникова матриця. У ній R_{rec} – опір рекомбінації, який моделює заваду для заряджання C_Q , L – індуктивність, C_Q – квантова ємність.

Для останньої гілки у низкочастотній границі адмітанс може бути записаний як:

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{rec} + i\omega L} + i\omega C_Q \quad (4.12)$$

За низьких частот рівняння (4.12) приймає наступний вигляд

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{rec}} - i\omega C, \quad (4.13)$$

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

Очевидно, що за умови, коли $C_L > C_Q$, низкочастотна гілка заходить у IV-індуктивний квадрант, демонструючи індуктивний відгук. Навпаки, коли $C_L < C_Q$, годограф імпедансу залишається у першому квадранті.

Розрахунок квантової ємності для потенціальної ями дає вираз:

$$C_q = -\frac{e^2}{4kT} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ ch^{-2} \left(\frac{E_n + E_g/2 + eV}{2kT} \right) + ch^{-2} \left(\frac{E_n + E_g/2 - eV}{2kT} \right) \right\}, \quad (4.14)$$

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

($n=1, 2, 3 \dots$ – номер дискретного стану,

$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$ – енергія основного стану, a –

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

За накладання світла спостерігаємо значну деформацію діаграми Найквіста (рис. 4.26) та перехід додаткових її ділянок у

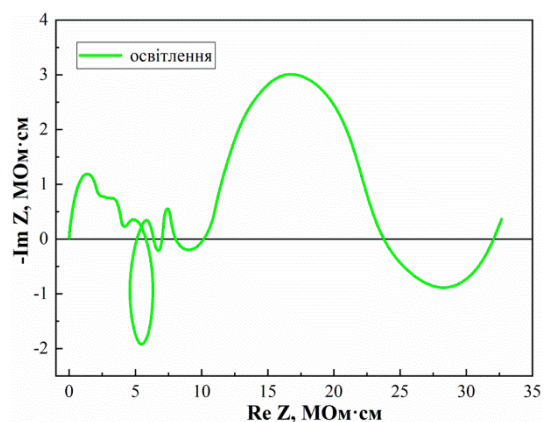


Рис. 4.26. Діаграма Найквіста, біінтеркалатного клатрату $InSe <<NaNO_2> + <FeCl_3>$, виміряна за освітлення.

четвертий індуктивний квадрант комплексної площини.

Натомість, виміряна діаграма Найквіста при накладанні постійного магнітного поля теж міняє свій вигляд, проте знаходиться повністю у першому квадранті (рис. 4.27).

Для кращого розуміння процесів були проведені теоретичні розрахунки квантової ємності. Графічне зображення залежності (4.14) для різних температурних областей наведене на рис. 4.28. Бачимо, що абсолютне значення квантової ємності сильно залежить від температури та положення рівня (квазірівня) Фермі, які змінювалися за допомогою члена eV . Звідси можна зробити висновок, що причину різниці величин квантової ємності для вимірювань за нормальних умов та освітлення, на відміну вимірюванню у постійному магнітному полі, насамперед, слід віднести до різного положення у них рівня Фермі, так як температура не змінювалася в процесі вимірювань. Таким чином, квантова ємність, визначаючись «швидкістю» зміни положення рівня (або квазірівня при освітленні) Фермі при інжекції електронів, залежить від енергетичної топології електронних станів (зокрема і пасткових).

З метою дослідження структури

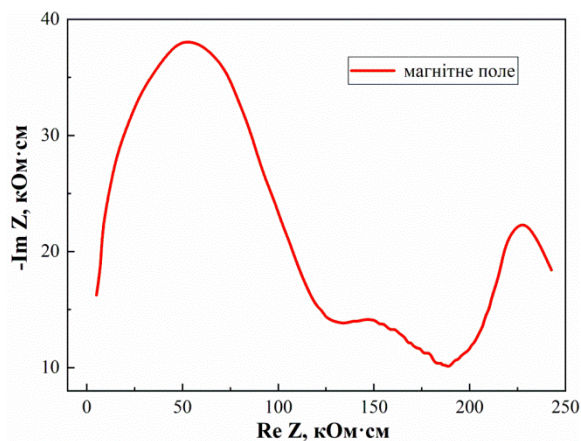


Рис. 4.27 Діаграма Найквіста, біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle$, виміряна у магнітному полі.

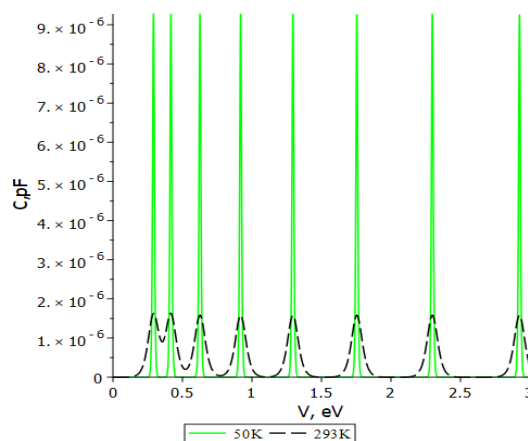


Рис. 4.28. Залежність квантової ємності від положення рівня Фермі, розрахована для потенційної ями шириною 3 нм і шириною забороненої зони 0,5 eV.

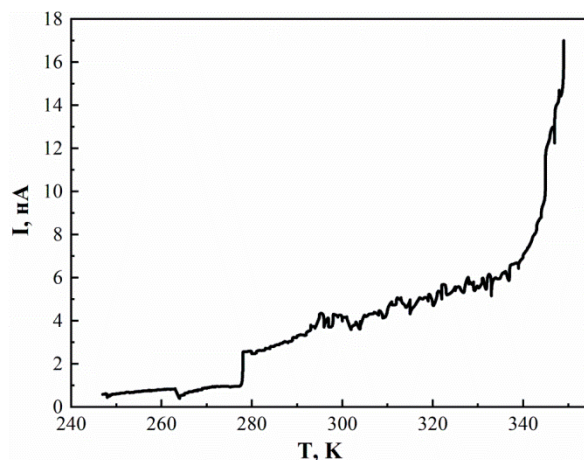


Рис. 4.29. Струми термостимульованого розряду біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle$.

домішкових енергетичних рівнів були виміряні спектри струмів термостимульованого розряду наведені на рис. 4.29. Відповідний спектр є квазінеперервний розподіл, величина струму зростає із ростом температури і спостерігається релаксація гомозаряду.

Наступним кроком було цікаво проаналізувати зміни поляризаційних властивостей, які відбудуться у біінтеркалатному клатраті $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$. Важливим

параметром у даному випадку є відносна діелектрична стала ϵ та характер її зміни з частотою. Відповідні залежності $\epsilon(\omega)$ наведені на рис. 4.30. З точки зору практичної цінності значень $\epsilon(\omega)$ було також побудовані залежності $\text{tg}\delta(\omega)$ наведені на рис. 4.31. Зацікавлення викликають в першу чергу значення діелектричної проникності, які відповідають умові $\text{tg}\delta < 1$. Цей параметр є важливим з точки зору ємнісного накопичення електричного заряду цією біінтеркалатною структурою. На практиці така біінтеркалатна структура може бути використана для виготовлення високоємнісних конденсаторів певного частотного діапазону. Як бачимо, дана умова виконується у достатньо широкому частотному діапазоні від 400 до 10^6 Гц (рис. 4.31). У цьому діапазоні діелектрична проникність приймає аномальну частотну

поведінку – зростає із ростом частоти досягаючи максимального значення $\sim 5,5 \cdot 10^4$ в мегагерцовому діапазоні. Даний максимум діелектричної проникності відповідає

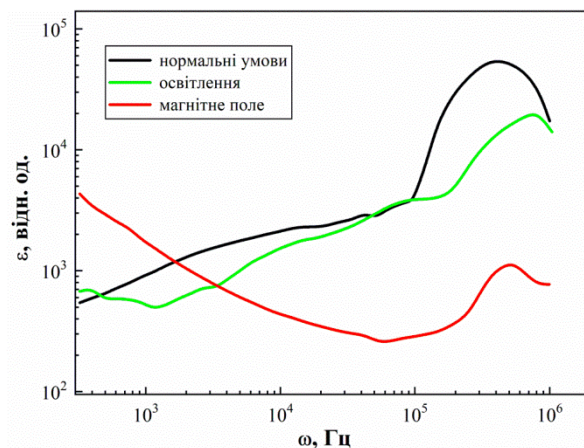


Рис. 4.30. Частотні залежності діелектричної проникності біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

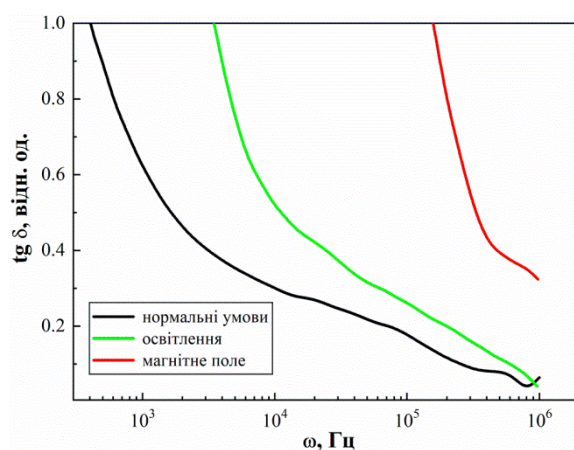


Рис. 4.31. Частотні залежності тангенса діелектричних втрат біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

значенню тангенса кута діелектричних втрат значно менше 1 (0,08). Отриманий результат свідчить про перспективність даного клатрату для виготовлення високочастотного радіочастотного конденсатора.

Освітлення призводить до звуження частотного інтервалу від нижчих частот, де виконується умова $\text{tg}\delta < 1$, а максимальне значення ϵ зменшується більше як у двічі. Також положення максимуму зміщується в сторону вищих частот.

Постійне магнітне поле призводить до сильного звуження частотного діапазону, де виконується умова $\text{tg}\delta < 1$, а максимальне значення ϵ зменшується майже у 50 разів. Цікавим у даному випадку є саме величина магнітоємнісного ефекту, який може бути використаний для побудови високочутливих магнітоварікапів.

Вихідний розширений монокристал InSe характеризувався лінійною вольтамперною характеристикою, яка проходить через початок координат. Цікавого вигляду набули ВАХ біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$ виміряні за нормальних умов та при накладанні постійного магнітного поля та освітлення (рис. 4.32). Усі ВАХ незалежно від умов вимірювання проявляють яскраво виражений гістерезисний характер, що свідчить про накопичення електричного заряду на міжфазних межах. Також, ВАХ не проходять через початок координат. Так, наприклад, за нормальних умов ВАХ перетинає вісь абсцис при значенні напруги ~ 57 мВ, при накладанні освітлення ~ 59 мВ та при накладанні постійного магнітного поля ~ 69 мВ. У даному випадку спостерігаємо термовольтаїчний ефект величиною 57 мВ, фотовольтаїчний ефект величиною 2 мВ, який включений послідовно та магнітовольтаїчний ефект величиною 12 мВ, який теж включається послідовно. Гістерезисність поведінки ВАХ також свідчить про візуалізацію мемристорного ефекту, який пов'язаний із накопиченням електричного заряду на міжфазних межах.

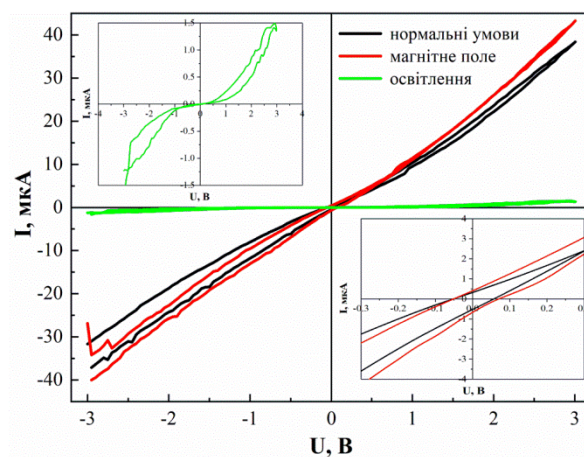


Рис. 4.32. ВАХ біінтеркалатного клатрату $\text{InSe} \ll \text{NaNO}_2 \gg + \ll \text{FeCl}_3 \gg$, виміряні за нормальних умов, у магнітному полі та за освітлення.

4.4. Електропровідні та поляризаційні властивості клатрату InSe<TC<АНТ>>

Матрицею субгосподарем було використано напівпровідниковий монокристал InSe. Господарем виступала тіосечовина ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) (рис. 4.33), яка є супрамолекулярним кавітандом. Це можливо завдяки сильним міжмолекулярним водневим зв'язкам між кислотними протонами NH_2 -груп і атомами кисню, або сірки сусідніх молекул [287, 288]. Дипольний момент тіосечовини становить $18.86 \cdot 10^{-30}$ Кл·м відносна діелектрична проникність тіосечовини 2.224 [289]. Завдяки нелінійним оптичним властивостям тіосечовина у даний час широко використовується в електронній промисловості, наприклад, як поляризаційні фільтри, електронні оптичні затвори, електронні модулятор, а також в якості компонент у електрооптичних і електроакустичних пристроїв. Крім того, тіосечовина, широко використовується у різних електрохімічних процесах [290, 291].

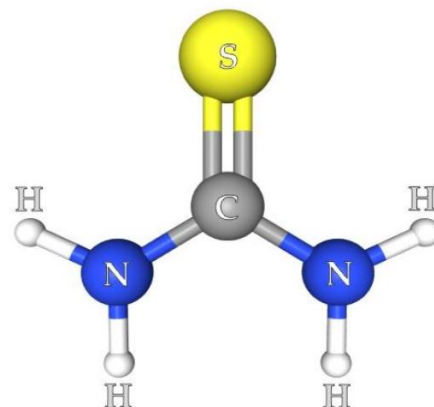


Рис. 4.33. Молекулярна структура тіосечовини.

Гостем було обрано антрацен ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) (рис. 4.34) [291, 292], який є добре відомим органічним фотоелектретом, властивості якого в макроструктурованому стані досить повно вивчені. Натомість, зміни механізмів фотоелектретної поляризації при переході до наноструктурованого стану, як і гостьового контенту у клатратах, сьогодні практично не вивчені.

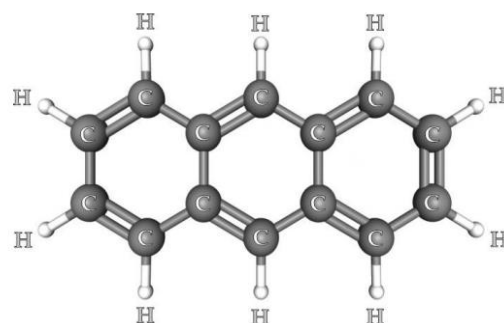


Рис. 4.34. Молекулярна структура антрацену.

Формування супрамолекулярної сполуки TC<АНТ> відбувалося при змішуванні насичених розчинів відповідних компонент у молярному співвідношенні 1:1. Розчинником для обох сполук виступав спирт етиловий 96%.

Адаптація кристалічної матриці InSe до впровадження між шари супрамолекулярного комплексу TC<АНТ> реалізувалася застосуванням достатньо

відомої інтеркаляційно-деінтеркаляційної тристадійної технології кристалоінженерії [293]. Після завершення другого етапу розширення кристалічної матриці монокристалу InSe становило 4-кратне значення. На протилежні грані кристалу наносилися омічні контакти та проводилися дослідження вихідної розширеної матриці.

Наступним кроком, на третьому технологічному етапі, відбувалося впровадження супрамолекулярного комплексу шляхом занурення матриці у сформований розчин тіосичовини та антрацену і витримування його у ньому протягом 24 год для забезпечення процесу інтеркаляції. Після цього, зразок виймався з розчину та промивалися зовнішні грані. Далі зразок піддавався освітленню та висушуванню одночасно. Освітлення під час осушування зразка застосовувалося для забезпечення фотоелектретування супрамолекулярного компоненту. Для цього використовувалася лампа-імітатор стандартного сонячного спектру AM 1,5G із загальною доступною потужністю 982 Вт/м^2 . Процес випаровування із одночасним освітленням тривав протягом 6 год. Освітлювався зразок у напрямку перпендикулярному до площини шарів монокристалу InSe.

Розпочнемо аналіз електропровідних властивостей вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe та клатрату InSe<TC<АНТ>> сформованого на її основі. Для цього на рис. 4.35 наведені частотні залежності дійсної частини комплексного опору $\text{Re}Z(\omega)$ виміряні для вихідної та інтеркальованої матриць. Так, вихідна 4-кратно розширена матриця InSe за нормальних умов вимірювання характеризується характерною для такого типу об'єктів поведінкою опору стадії перенесення заряду. $\text{Re}Z(\omega)$ приймає частотонезалежну поведінку у широкому частотному діапазоні, що свідчить про основний вклад у провідність термозбуджених носіїв. Починаючи з частоти 10^4 Гц $\text{Re}Z(\omega)$ переходить до

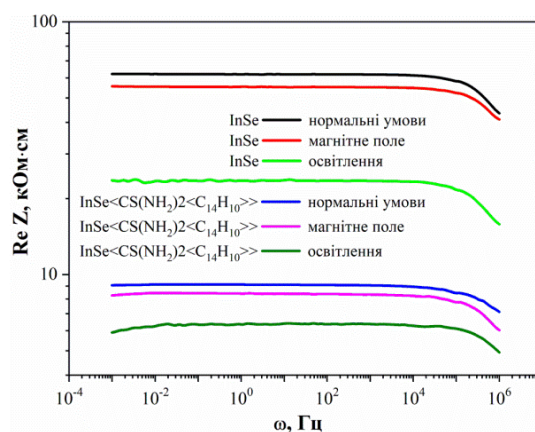


Рис. 4.35. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу вихідної матриці InSe і клатрату InSe<TC<АНТ>>. Вимірювання проводили за нормальних умов, у постійному магнітному полі та за освітлення.

частотозалежної поведінки, що свідчить про включення стрибкової провідності носіїв з енергіями близькими рівня Фермі E_F . У даному випадку частотозалежна провідність може бути записати таким чином:

$$\sigma(\omega) \equiv \text{Re}\hat{\sigma}(\omega) \sim \omega^n, \quad (4.15)$$

де показник n може приймати значення у межах $0.64 \leq n \leq 1.0$. У даному випадку починаючи з частоти 10^4 Гц провідність підпорядковується функціональній залежності $\sigma(\omega) \sim \omega^{0.8}$. Прикладене під час вимірювання постійне магнітне поле призводить до незначного (у межах 12%) зменшення дійсної частини комплексного опору $\text{Re}Z$ за рахунок зееманівської делокалізації носіїв, залишаючи при цьому незмінний характер поведінки. Освітлення призводить до зменшення $\text{Re}Z$ більше як 2,5 рази, що очікувано з огляду на фоточутливість монокристалу InSe. Однак, у характері поведінки низькочастотної ділянки спектру $\text{Re}Z(\omega)$ pojawiaються осциляції, які викликані проявом явища від'ємної ємності [284], яке спричинено процесами захоплювання та утримування носіїв пастковими центрами протягом часу співмірного із періодом синусоїдального вимірювального сигналу. Беручи до уваги, що при розширенні монокристалу відбувається розширення не кожного шару, а згідно стадійного впорядкування кожного n -того шару [281], то вихідна 4-кратно розширена матриця є чергування нерозширених пачок шарів монокристалу розділених розширеним шаром. У розширених шарах, очевидно, формуватимуться пасткові центри. Під дією освітлення відбувається «закидання» нерівноважних носіїв у смугу резонансних рівнів, що формуються у розширених областях, та подальше їх вивільнення під дією змінного вимірювального сигналу.

Впровадження супрамолекулярного комплексу TC<АНТ> між шари 4-кратно розширеної матриці InSe призводить до зменшення $\text{Re}Z$ у 6,85 рази. Необхідно зазначити, що у попередніх дослідженнях з впровадження за аналогічних умов поокремо компонентів тіосечовини та антрацену між шари монокристалу InSe в обох випадках призводить до зростання опору [294, 295]. У даному випадку, інтеркаляція супрамолекулярного комплексу TC<АНТ> спричиняє зростання концентрації вільних носіїв заряду за рахунок гостьової підсистеми, яка виступає донором електронів. Загалом, характер поведінки $\text{Re}Z(\omega)$ для клатрату

InSe<TC<АНТ>> повторює характер поведінки вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe. Постійне магнітне поле прикладене до клатрату InSe<TC<АНТ>> призводить до 10 % зменшення $\text{Re}Z(\omega)$ за рахунок зеєманівської делокалізації носіїв. При освітленні клатрату InSe<TC<АНТ>> отримуємо значне зменшення фоторезистивного ефекту, так як зменшення опору становить тільки 1,5 рази. Проте, більш цікавою є зміна частотного генезису низькочастотної ділянки $\text{Re}Z(\omega)$, який приймає монотонно зростаючий характер. Така низькочастотна поведінка $\text{Re}Z(\omega)$ може бути пов'язана із проявом квантової фотоємності [157], виникнення якої може бути зумовлено як дискретизацією енергетичного спектру, так і скінченністю часів тунелювання.

Використавши теорію стрибкової провідності запропоновану Джеболлом-Поллаком [157], були розраховані параметри зонного спектру вихідної матриці InSe та сформованого клатрату на її основі.

Отримані значення відповідних величин згідно з проведеними розрахунками наведені у таблиці 4.3. Як можемо бачити, впровадження гостьового компоненту призводить до зростання густини станів на рівні Фермі, зменшення середньої відстані стрибка, зменшення розкиду пасткових рівнів біля рівня Фермі та зростання густини глибоких пасткових центрів. Загалом, отримуємо достатньо добрі кореляції вище приведених механізмів струмопроходження із теоретично розрахованим результатами.

Таблиця 4.3.

Параметри зонного спектру біінтеркалатного клатрату до та після інтеркаляції TC<АНТ> в InSe

Структура	$N_F \cdot 10^{44}, \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$	$R \cdot 10^{-8}, \text{m}$	$J \cdot 10^{-23}, \text{J}$	$N_t \cdot 10^{22}, \text{m}^{-3}$
4-кратно розширена матриця InSe	3.50	2.64	7.40	2.58
Клатрат InSe<TC<АНТ>>	5.17	2.45	6.25	3.23

Для експериментального підтвердження отриманих результатів було проведено вимірювання струмів термостимульованого розряду для вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe та клатрату InSe<TC<АНТ>> сформованого на її основі (рис. 4.36). Для обох спектрів характерним є релаксація гомозаряду, що корелює з

результатами імпедансних досліджень, адже, як матриця, так і супрамолекулярний гостьовий компонент характеризуються n-типом провідності. Обидва спектри характеризуються широкими смугами із квазінеперервним спектром локалізованих станів дефектів у даній системі. Яскраво видно зміну енергетичної структури дефектів після впровадження в 4-кратно розширену матрицю InSe супрамолекулярного гостя TC<АНТ>.

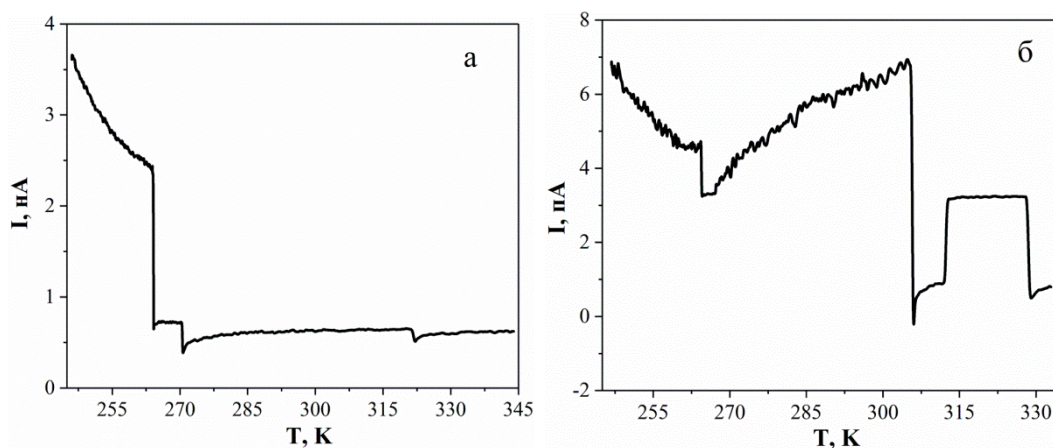


Рис. 4.36. Спектри струмів термостимульованого розряду виміряні для 4-кратно розширеної матриці InSe (а) та клатрату InSe<TC<АНТ>> (б).

Очевидно, що змін набуде поведінка уявної складової комплексного імпедансу $-\text{Im}Z(\omega)$ після впровадження супрамолекулярного гостя TC<АНТ> у 4-кратно розширену матрицю InSe. Відповідні годографи наведені на рис. 4.37. Для вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe основний релаксацийний максимум незалежно від умов вимірювань знаходиться поза діапазоном вимірювальних частот.

Впровадження гостьового компоненту та формування клатрату InSe<TC<АНТ>> призводить до зміщення основного релаксацийного максимуму у сторону нижчих частот, що дозволяє його зафіксувати в околі частоти $8 \cdot 10^5$ Гц вимірювального діапазону. Це ілюструє вклад носіїв супрамолекулярного гостьового компоненту із значно нижчою

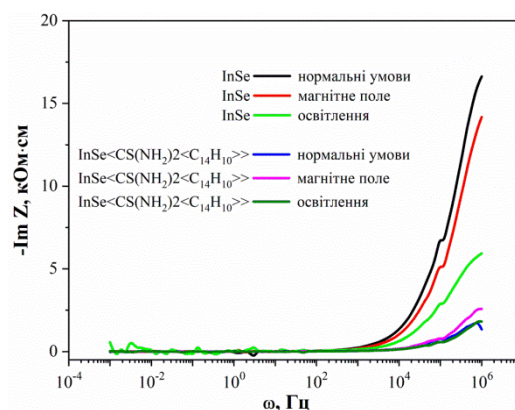


Рис.4.37. Частотні залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу 4-кратно розширеної матриці InSe і клатрату InSe<TC<АНТ>>. Вимірювання проводили за нормальних умов, в постійному магнітному полі та за освітлення.

рухливістю. Накладання постійного магнітного поля та освітлення не призводять до додаткового зміщення основного релаксаційного максимуму, а, отже, не впливають на рухливість носіїв. Однак, при накладанні постійного магнітного поля зростає інтенсивність основного релаксаційного максимуму, що є протилежною поведінкою порівнюючи з вихідною 4-кратно розширеною матрицею InSe і свідчить про особливості впливу ефекту Зеємана саме для гостьової підсистеми. Як підтвердження цього, освітлення не призводить до помітних змін інтенсивності основного релаксаційного максимуму.

Підтвердження вище наведених тверджень отримуємо при відображенні діаграм Найквіста для вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe та клатрату InSe<TC<АНТ>> наведених на рис. 4.38. Годографи мають вигляд незавершених півкіл, що викликано частотною обмеженістю вимірювальної установки. Еквівалентна електрична схема може бути подана вигляді, наведеному на рис. 4.39.

У ній, перша, високочастотна паралельна ланка $R \parallel CPE$ (де CPE – елемент постійної фази ємнісного типу [296]) моделює струмопроходження через нерозширені пакети монокристалу InSe. Друга низькочастотна ланка $C_Q \parallel R_{rec}L$ моделює струмопроходження через розширені шари напівпровідникової матриці. У ній R_{rec} – опір рекомбінації, який моделює бар'єр для заряджання C_Q , L – індуктивність, C_Q – квантова ємність [157], яка описується рівнянням $C_Q = e^2 dn / dE_{Fn}$, де n – концентрація електронів, E_{Fn} – енергетичне положення електронного квазірівня Фермі. Для останньої гілки у низькочастотній ділянці адмітанс може бути записаний як:

$$Y(\omega) = \frac{1}{R_{rec}} - i\omega C \quad (4.16)$$

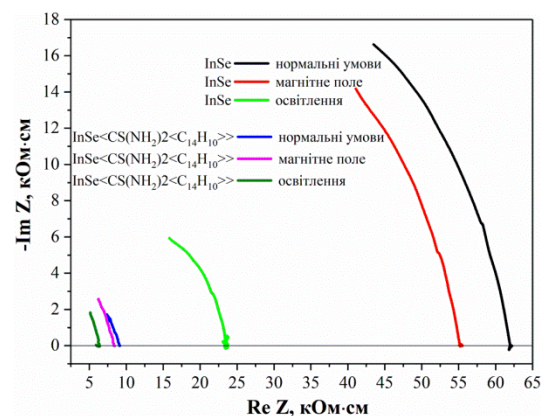


Рис. 4.38. Діаграми Найквіста 4-кратно розширеної матриці InSe і клатрату InSe<TC<АНТ>>.

Вимірювання проводили за нормальних умов, в постійному магнітному полі та за освітлення.

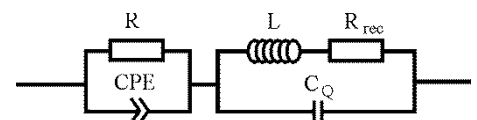


Рис. 4.39. Еквівалентна електрична схема до рис.4.38.

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

Відповідно до рівняння (4.16), 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 гілка заходить у IV-індуктивний квадрант, демонструючи індуктивний відгук. Натомість коли ситуація протилежна $C_Q > C_L$ низькочастотна гілка лягає паралельно осі абсцис і напрямлена в сторону зменшення величини.

ВАХ як для вихідної матриці InSe, так і для клатрату InSe<TC<АНТ>> мають лінійний характер, однак не всі проходять через початок координат (рис. 4.40). Так, для вимірювань за освітлення для вихідної 4-кратно розширеної матриці InSe ВАХ перетинає вісь напруг у точці -16,5 мВ, а для клатрату InSe<CS(NH₂)₂<C₁₄H₁₀>> – у точці +7 мВ. У випадку фотоефекту для вихідної кристалічної матриці немає нічого незвичного, так як обраний напівпровідник є фоточутливим. Однак, цікавим є той факт, що для клатрату фотоефект міняє знак на протилежний, з чого можемо припустити, що гостьовий компонент генерує фото-ЕРС протилежного знаку величиною +23,5 мВ.

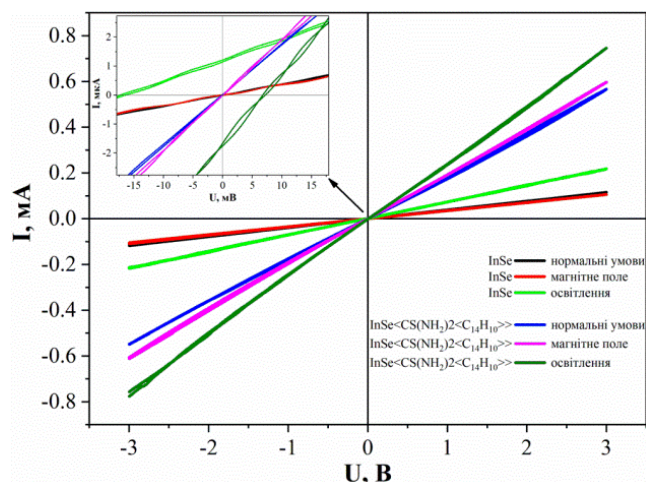


Рис. 4.40. ВАХ виміряна для вихідної матриці InSe і клатрату InSe<TC<АНТ>>.

Вимірювання проводили за нормальних умов, в постійному магнітному полі та за освітлення.

4.5. Електропровідні та поляризаційні властивості клатрату GaSe<TC<АНТ>>

Формування клатрату GaSe<TC<АНТ>> відбувалося аналогічно до формування клатрату InSe<TC<АНТ>>. У даному випадку досліджувалися властивості сформованої структури на основі р-провідного матеріалу-субгосподаря GaSe.

Розпочнемо аналіз електропровідних властивостей вихідної 4-кратно розширеної матриці GaSe та клатрату GaSe<TC<АНТ>> сформованого на її основі. Для цього на рис. 4.41 наведені частотні залежності дійсної частини комплексного опору $\text{Re}Z(\omega)$ виміряні для вихідної та інтеркальованої матриць. Так, вихідна 4-кратно розширена матриця GaSe за нормальних умов вимірювання характеризується характерною для такого типу об'єктів поведінкою опору стадії перенесення заряду. $\text{Re}Z(\omega)$ приймає частотонезалежну поведінку у широкому частотному діапазоні, що свідчить про основний вклад у провідність термозбуджених носіїв. Починаючи з частоти 10^3 Гц $\text{Re}Z(\omega)$ переходить до частотозалежної поведінки, що свідчить про включення стрибкової провідності носіїв з енергіями близькими рівня Фермі E_F . Частотозалежну провідність можна записати відповідно до формули (4.15).

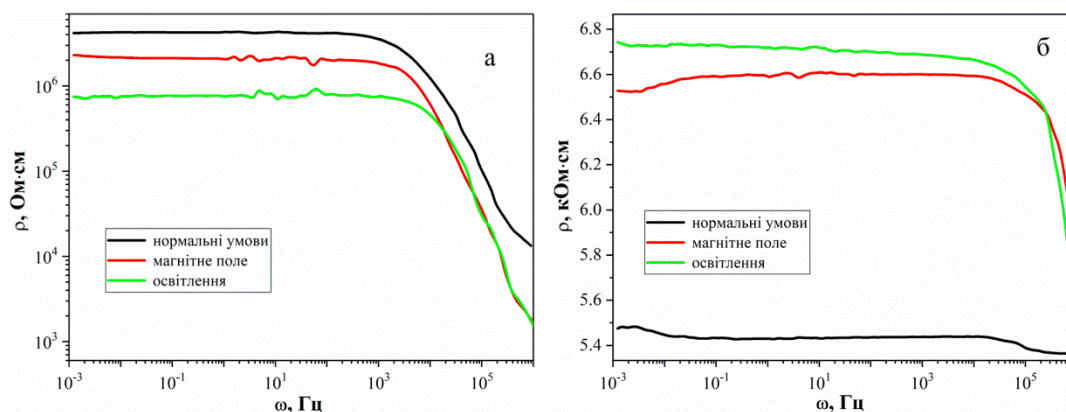


Рис.4.41. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу 4-кратно розширеної матриці GaSe (а) та клатрату GaSe<TC<АНТ>> (б). Вимірювання проводили за нормальних умов, в постійному магнітному полі та за освітлення.

Прикладене під час вимірювання постійне магнітне поле призводить до 2-кратного зменшення дійсної частини комплексного опору $\text{Re}Z$ за рахунок зєсманівської делокалізації носіїв. Відмінною від вихідної поведінкою $\text{Re}Z(\omega)$ у даному випадку є поява середньочастотних осциляцій, які проявляються внаслідок активації мілких пасткових центрів, які здатні утримувати носії струму протягом часу співмірного із півперіодом вимірювального сигналу. Освітлення призводить до більш як 5-кратного зменшення $\text{Re}Z$, так як монокристал GaSe є фоточутливим. Як і у випадку постійного магнітного поля візуалізується середночастотна осциляційна поведінка $\text{Re}Z(\omega)$, яка викликана фотоактивацією пасткових центрів, що здатні

утримувати носії струму протягом часу співмірного із півперіодом вимірювального сигналу.

Впровадження супрамолекулярного комплексу TC<АНТ> між шари 4-кратно розширеної матриці GaSe призводить до 1000-кратного зменшення ReZ спричиненого зростанням концентрації вільних носіїв заряду за рахунок гостьової підсистеми (рис. 4.41б). Можна припустити, що за умов формування клатрату GaSe<TC<АНТ>> під дією освітлення, сформувалися фотоелектретні стани, які відповідним чином розміщуються у забороненій зоні [297]. Загалом, це спричиняє підняття рівня Фермі [298], а, отже, і збільшення провідності матеріалу. У цьому випадку залежність $\text{Re}Z(\omega)$ втрачає частотну незалежність в низькочастотному діапазоні ($10^{-3} \div 10^{-2}$) приймаючи монотонно спадаючий характер. Також необхідно зазначити, що високочастотна гранична частота зміни механізму провідності змістилася більш як на порядок величини у високочастотну область. На відміну від вихідної 4-кратно розширеної матриці GaSe постійне магнітне поле призводить до 20 % зростання $\text{Re}Z(\omega)$ за рахунок зеєманівської локалізації носіїв. Поряд з цим, що більш важливо, змінюється частотний генезис низькочастотної ділянки $\text{Re}Z(\omega)$ на протилежний – монотонно зростаючий. Така низькочастотна поведінка $\text{Re}Z(\omega)$ може бути пов'язана із квантовою ємністю (C_Q), зумовленою дискретизацією енергетичного спектру, так і скінченністю часів тунелювання [273].

Як відомо, в загальному випадку ємність C визначається як:

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (4.17)$$

Для малорозмірних структур зміна заряду Q викликані прикладеним електростатичним полем V є

$$Q = e \sum_n f(E_n) \quad (4.18)$$

де

$$f(E_n) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_n - \mu + eV}{kT}\right) + 1} \quad (4.19)$$

– розподіл Фермі-Дірака, μ – хімічний потенціал або рівень Фермі, k – постійна Больцмана і T – температура, V – локальний електростатичний потенціал, E_n – квантовий стан системи.

Рівняння (4.17) також можна подати у вигляді

$$C = \frac{dQ}{dV} \Rightarrow -e \frac{dQ}{d\mu}. \quad (4.20)$$

Таким чином, V і μ з точністю до множника тотожно визначають ємність. Ефект його зміни може реалізуватися зсувом потенціалу, оскільки збільшення в V зміщує зону вгору і таким чином піднімає E_F .

Закон дисперсії носіїв струму у напівпровідниках біля дна зони провідності, або біля вершини валентної зони добре описується параболічною залежністю у випадку деякого кристала ортогональної симетрії. Ми розглянули пластину товщиною l , вирізану вздовж осі кристала OZ .

Постійне магнітне поле, прикладене до пластини, забезпечує додаткову до розмірного квантування дискретність станів:

$$E_{\nu, k_z} = \hbar \omega_B (\nu + 1/2) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_l^* l^2} n^2, \quad (4.21)$$

$$\nu = 0, 1, 2, \dots, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

де ω_B – циклічна частота; m_l^* – ефективна маса вздовж осі OZ кристала; $\hbar$ –постійна Планка/ 2π , ν і n – квантові числа. Рівень Фермі E_F локалізується у середині забороненої смуги E_g напівпровідникової нанопластини з симетричною зоною провідності та валентною зоною. Ми вибираємо його положення як базову точку. Заряд, викликаний прикладеним полем, визначали за формулою [299]:

$$Q = e \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ f \left(E_s + \frac{E_g}{2} + eV \right) - f \left(E_s + \frac{E_g}{2} - eV \right) \right\}, \quad (4.22)$$

а квантова ємність визначалась за допомогою:

$$C_q = -\frac{e^2}{4kT} \sum_{s=1}^{\infty} \left\{ \cosh^{-2} \left(\frac{E_s + E_g / 2 + eV}{2kT} \right) + \cosh^{-2} \left(\frac{E_s + E_g / 2 - eV}{2kT} \right) \right\} \quad (4.23)$$

Як було сказано вище, тут підсумовування відбувається за всіма квантовими станами напівпровідникової нанопластини. Рівень Фермі фіксується в середині

забороненої зони, заповнення станів в обох зонах відбувається за рахунок «хвостів» розподілу Фермі-Дірака.

Магнітне поле, яке зазвичай прикладено до пластини, призводить до додаткового квантування зонних станів і у її площині [273]. Цікаво відзначити важливий практичний аспект генерації квантової ємності постійним магнітним полем. За освітлення клатрату GaSe<TC<АНТ>> спостерігається аномальна фоторезистивна поведінка, а ReZ збільшується на 24%. Механізм цього явища, найімовірніше, пов'язаний з фотоіндукованими центрами адгезії на неорганічних/органічних гетеромежах.

За теорією Джеболла-Поллака [157] були розраховані параметри зонного спектру матриці GaSe та клатрату GaSe<TC<АНТ>>, які наведені у таблиці 4.4. Як можемо бачити, впровадження гостьового компонента призводить до майже 8-кратного зростання густини станів на рівні Фермі, зменшення середньої відстані стрибка, більше як 2-кратне зростання розкиду пасткових рівнів біля рівня Фермі та більше як 1,5-кратне зростання густини глибоких пасткових центрів. Загалом отримуємо достатньо добрі кореляції вище приведених механізмів струмопроходження із теоретично розрахованими результатами.

Таблиця 4.4.

Параметри зонного спектру біінтеркалатного клатрату до та після інтеркаляції TC<АНТ> в GaSe

Структура		$N_F \cdot 10^{44}, J^{-1}m^{-1}$	$R \cdot 10^{-8}, m$	$J \cdot 10^{-22}, J$	$N_t \cdot 10^{22}, m^{-3}$
4-кратно розширена матриця GaSe	нормальні умови	1.13	3.00	1.58	1.78
	магнітне поле	1.35	2.77	1.67	2.25
	світлення	1.63	2.58	1.71	2.78
Клатрат GaSe<TC<АНТ>>	нормальні умови	8.26	2.55	3.50	2.89
	магнітне поле	8.13	2.58	3.42	2.78
	освітлення	9.52	2.64	2.72	2.59

Для експериментального підтвердження отриманих результатів було проведено вимірювання струмів термостимульованого розряду для вихідної 4-кратно розширеної матриці GaSe та клатрату GaSe<TC<АНТ>> сформованого на її основі (рис. 4.42). Основною відмінністю спектрів є те, що для вихідної 4-кратно

розширеної матриці GaSe спостерігається релаксація гетерозаряду на відміну від клатрату GaSe<TC<АНТ>>, для якого характерна релаксація тільки гомозаряду. Наступною не менш важливою відмінністю є трансформація вузькосмугового характеру спектру при температурах з 270 К до 300 К у квазінеперервний спектр. Отримані результати вимірювань струмів термостимульованого розряду підтверджують раніше отримані результати та їх інтерпретування.

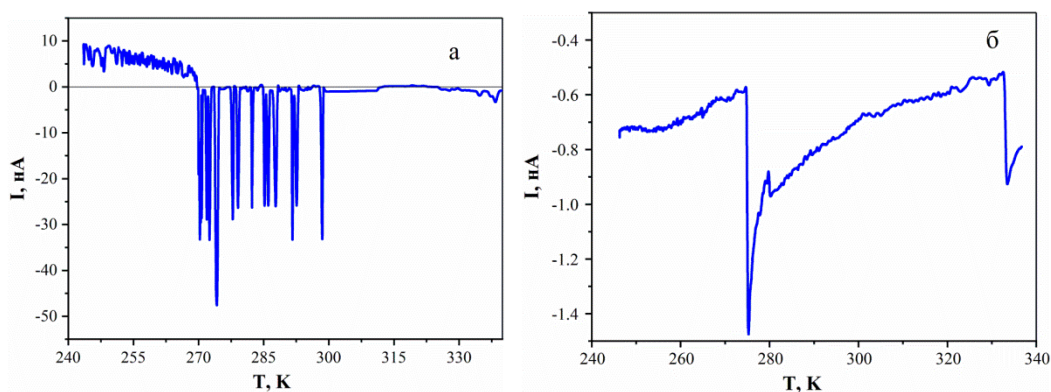


Рис. 4.42. Спектри струмів термостимульованого розряду виміряні для 4-кратно розширеної матриці GaSe (а) та клатрату GaSe<TC<АНТ>> (б).

Відповідні зміни в енергетичній будові клатрату GaSe<TC<АНТ>> призведуть до значних змін його поляризаційних властивостей. Для цього було проведено аналіз уявної складової комплексного імпедансу $-\text{Im}Z$ з частотою (рис. 4.43).

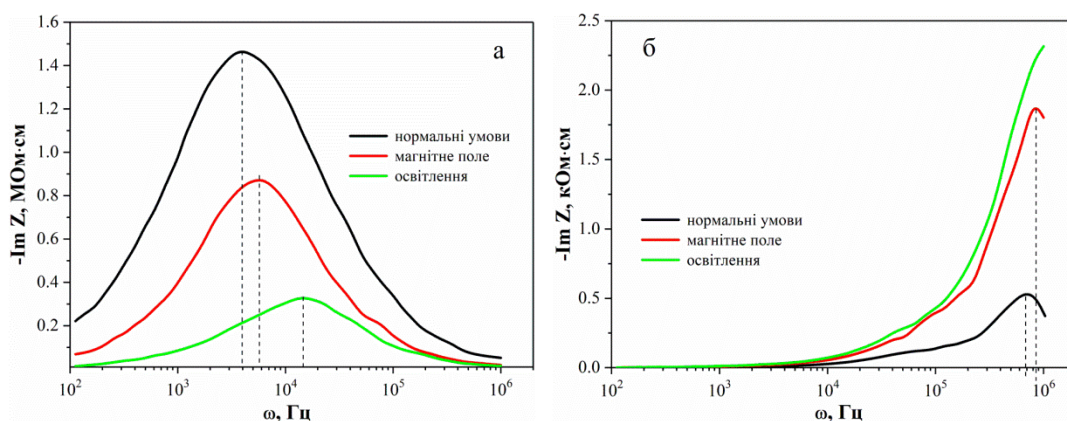


Рис. 4.43. Частотні залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу 4-кратно розширеної матриці GaSe (а) і клатрату GaSe<TC<АНТ>> (б). Вимірювання проводили за нормальних умов, в постійному магнітному полі та за освітлення.

Для вихідної 4-кратно розширеної матриці GaSe (рис. 4.43а) спостерігається характерний яскраво виражений основний релаксаційний максимум в околі частоти $4 \cdot 10^3$ Гц, що відповідає рухливості носіїв заряду за даної температури. Постійне

магнітне поле призводить до значного зменшення за висотою основного релаксаційного максимуму та його зміщення в сторону вищих частот. Це свідчить про невелике зростання в цьому випадку рухливості носіїв струму, через вплив магнітного поля на спінову підсистему. Під впливом освітлення спостерігається значно більше зменшення інтенсивності основного релаксаційного максимуму та його зміщення у сторону вищих частот. Такий результат викликаний впливом фотоелектричного ефекту та зростанням при цьому рухливості носіїв.

Впровадження гостьового компоненту та формування клатрату $\text{GaSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ призводить до більш як 1000-кратного зменшення $-\text{Im}Z(\omega)$ (рис. 4.43б). При цьому, основний релаксаційний максимум зміщується у сторону значно вищих частот в околу $6.5 \cdot 10^5$ Гц. Це свідчить про домінуючий вклад носіїв гостьового компоненту із значно вищою рухливістю. Накладання постійного магнітного поля у цьому випадку призводить до 3,5-кратного зростання інтенсивності основного релаксаційного максимуму та незначного його зміщення в сторону вищих частот. Скоріше за все, це може бути пов'язано з особливостями електронного спектру при фотоелектретуванні. Підтвердження цьому отримуємо при освітленні даного клатрату, яке спричиняє зростання $-\text{Im}Z(\omega)$ із ростом частоти, а релаксаційний максимум зміщується за межі височастотного діапазону вимірювань.

Підтвердження вище наведених тверджень отримуємо при відображенні діаграм Найквіста для вихідної 4-кратно розширеної матриці GaSe та клатрату $\text{GaSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ поданих на рис. 4.44. Аналізуючи результати вимірювань для вихідної 4-кратно розширеної матриці GaSe бачимо звичну картину (рис. 4.44а). Діаграма Найквіста має вигляд півкола, яке при моделюванні є паралельним підключенням опору R та ємності C , що характеризують відповідно опір стадії перенесення електричного заряду та його накопичення. Аналогічну поведінку годографу імпедансу отримуємо за накладання постійного магнітного поля, що призводить до більш як 2-кратного зменшення як дійсної так і уявної частини комплексного опору. Теж саме бачимо і для діаграм Найквіста виміряних за

освітлення, яке призводить до більш як 5-кратного зменшення як дійсної так і уявної частини комплексного опору.

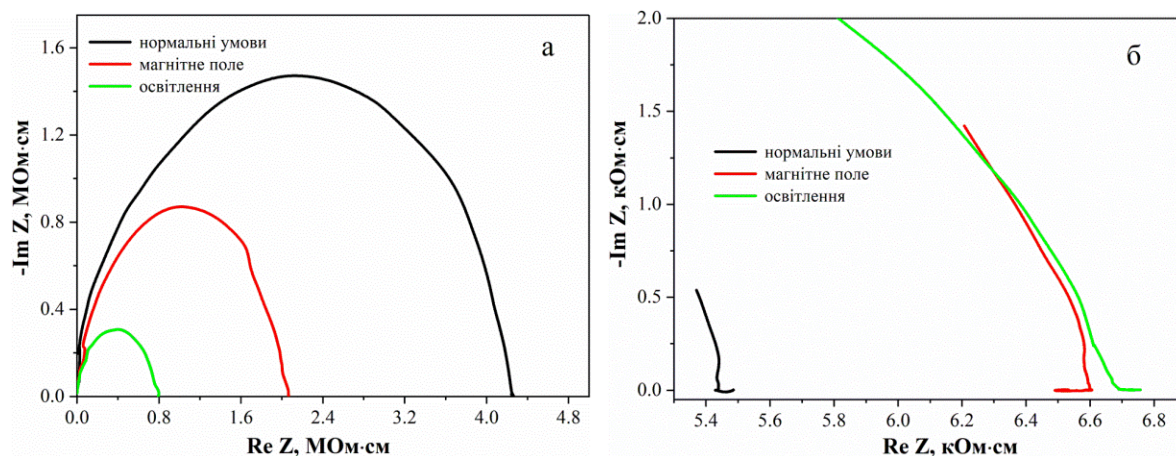


Рис. 4.44. Діаграми Найквіста 4-кратно розширеної матриці GaSe (а) і клатрату GaSe<CS(NH₂)₂<C₁₄H₁₀>> (б). Вимірювання проводили за нормальних умов (1), в постійному магнітному полі (2) та за освітлення (3).

Іншого вигляду набувають діаграми Найквіста виміряні для клатрату GaSe<TC<АНТ>> (рис. 4.44б), які зображають форму незавершеного півкола, що спричинено обмеженням частотного діапазону вимірювального комплексу. На діаграмах Найквіста виміряних за нормальних умов візуалізується низькочастотна ділянка паралельна осі дійсної частини комплексного опору, напрямлена у сторону його зростання. Така поведінка годографу імпедансу при моделюванні є скінченним елементом постійної фази (BCPE), який відображає струмопроходження у просторово-обмеженій області з комплексною електропровідністю. Накладання постійного магнітного поля призводить до значних змін поведінки комплексного опору лише у низькочастотному діапазоні, у якому візуалізується ділянка із протилежним частотним генезисом відповідній ділянці для вимірювань за нормальних умов. Таку поведінку годографу імпедансу при моделюванні має квантова ємність C_Q , яка включена паралельно до послідовно підключених опору R та ємності C . Освітлення нівелює прояв квантової ємності та повертає низькочастотну поведінку годографу імпедансу характерну вимірюванням за нормальних умов.

Неординарного вигляду набуває ВАХ, виміряна для клатрату $\text{GaSe}<\text{TC}<\text{АНТ}>>$ (рис. 4.45б), яка відображає гістерезу, на відміну від лінійної поведінки, притаманної вихідній 4-кратно розширеній матриці GaSe (рис. 4.45а).

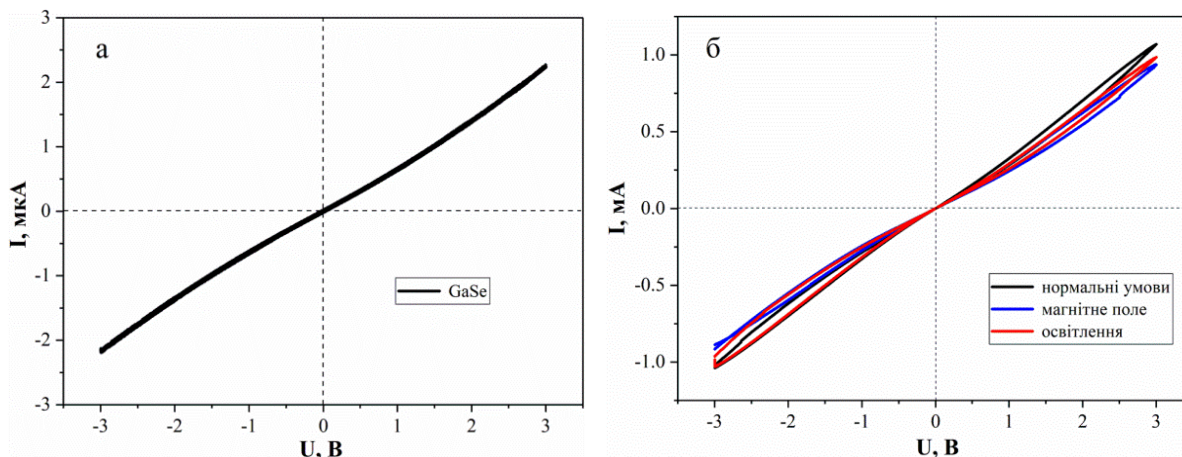


Рис. 4.45. ВАХ 4-кратно розширеної матриці GaSe (а) та клатрату $\text{GaSe}<\text{TC}<\text{АНТ}>>$ (б). Вимірювання проводили за нормальних умов, в постійному магнітному полі та за освітлення.

Така поведінка ВАХ може бути результатом формування внутрішньої електретної поляризації. У результаті цього відбувається перерозподіл носіїв струму і система може заряджатися. Відповідна гістерезисна поведінка залишається і при накладанні постійного магнітного поля так і при освітленні. Даний ефект може мати важливе практичне значення для реалізації нового виду елемента пам'яті — мемристорів [300]. У літературі дане явище відоме як мемристорний ефект.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Сформовано клатрат ієрархічної архітектури типу субгосподар<господар<гість>> $\text{MCM-41}<\beta\text{-ЦД}<\text{ФЦ}>>$, у якому супрамолекулярний комплекс зберігає ідентичність кожного компонента. Поведінка електропровідності свідчить про помітний вплив ієрархічного модулюючого потенціалу на електронний домішковий спектр, який забезпечує струмопроходження за кімнатних температур. Домішковий енергетичний спектр набуває мінізонного характеру із глибокими квантовими ямами.

2. У клатраті $\text{MCM-41}<\beta\text{-ЦД}<\text{ФЦ}>>$, незважаючи на парамагнітні властивості компонент (MCM-41 , $\beta\text{-ЦД}$, ФЦ), зафіксовано високу магнітну сприйнятливості характерну для феромагнітних речовин. Питома намагніченість

насичення, виміряна у магнітному полі напруженістю $800 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$, склала $\sigma_s = 0,6 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, коерцитивна сила композиту $H_c = 2 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-1}$. Феромагнетизм обумовлений процесами окислення заліза у структурі фероцену з утворенням феромагнітних сполук заліза, найімовірніше магнетиту Fe_3O_4 і магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

3. Під дією постійного магнітного поля прикладеного до клатрату $\text{MCM-41} \langle \beta\text{-ЦД} \langle \text{ФЦ} \rangle \rangle$ у низькочастотній ділянці $10^{-3} \div 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Гц}$ реалізується поєднання значень $\text{tg} \delta < 1$ з ϵ , яка досягає $7 \cdot 10^4$. Даний результат свідчить про магнітоіндуковане квантове накопичення електричної енергії у даній структурі.

4. Виміряні ВАХ мають осциляційний знакозмінний характер, що викликано ефектом тунелювання носіїв струму та одночасного його обмеження локалізованим зарядом, подібне до кулонівської блокади. У даному випадку, зафіксовано за кімнатної температури термо ЕРС величиною 285 мВ, спінову ЕРС – 177 мВ та фото ЕРС – 560 мВ. Отримані величини ЕРС значно перевищують значення наведені в літературі.

5. Вперше сформовані біінтеркалатні клатрати $\text{GaSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ та $\text{InSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$. В результаті рентгеноструктурних досліджень показано, що обидва біінтеркальовані клатрати мають два найбільш вірогідних збільшення міжплощинної відстані: у першому випадку $c_1 = 16,072 \text{ Å}$, $c_2 = 15,977 \text{ Å}$, а у другому $c_1 = 16,767 \text{ Å}$, $c_2 = 16,900 \text{ Å}$.

6. Для біінтеркалатних клатратів $\text{GaSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ та $\text{InSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ зареєстровано додатній магнітоємнісний ефект ($4 \cdot 10^5$) $\epsilon_H = 90\%$ та від'ємний магніторезистивний ефект ($7 \cdot 10^5$) $\epsilon_H = 50\%$ відповідно.

7. Біінтеркалатні клатрати $\text{GaSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ та $\text{InSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ характеризуються індуктивною поведінкою, яка посилюється за освітлення. Це важливо з практичної точки зору для побудови безгіраторних ліній затримки, параметрами яких можна керувати оптично.

8. Вольт-амперна характеристика, незалежно від умов вимірювання, для біінтеркалатних клатратів $\text{GaSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ та $\text{InSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ має яскраво виражений гістерезис, що свідчить про накопичення електричного

заряду на границях поділу фаз. Отриманий результат має велике практичне значення для створення енергонезалежних елементів пам'яті– мемристорів.

9. Домішковий спектр енергетичних рівнів для біінтеркалатного клатрату $\text{GaSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ набуває квазінеперервного характеру в широкому інтервалі температур $250 \div 340$ К, де відбувається релаксація гетерозаряду, і мінісмугового характеру у вузькому інтервалі температур $240 \div 250$ К. Натомість домішковий спектр енергетичних рівнів біінтеркалату $\text{InSe} \langle \langle \text{NaNO}_2 \rangle + \langle \text{FeCl}_3 \rangle \rangle$ стає квазінеперервним у всьому дослідженому інтервалі температур $240 \div 350$ К і характеризується релаксацією гомозаряду.

10. Вперше синтезовано клатрати $\text{GaSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ та $\text{InSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ ієрархічної архітектури з накладанням освітлення під час синтезу. Синтез клатрату $\text{GaSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ з накладанням освітлення генерує фотоелектричні стани, які відповідним чином розміщуються в забороненій зоні і спричиняють підйом рівня Фермі, тим самим збільшуючи провідність. У цьому разі в клатраті спостерігається релаксація гомозаряду та спектр набуває квазінеперервного вигляду. У свою чергу клатрат $\text{InSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ характеризується релаксацією гомозаряду та широкими смугами з локалізованими дефектними станами біля рівня Фермі. Дискретизація енергетичного спектру клатрату $\text{InSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ і тунелювання носіїв через потенціальний бар'єр, сформований на гетеромежі, призводить до появи фотоіндукованої квантової ємності.

11. Для синтезованого клатрату $\text{GaSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ спостерігається аномальна фоторезистивна поведінка, а саме збільшення $\text{Re}Z$ на 24% за освітлення. Спостерігається також нівелювання фоточутливості кристалічної матриці GaSe , що, найімовірніше, пов'язано зі специфічною енергетичною структурою клатрату, освітлення якого призводить до фотоактивації акцепторних центрів на неорганічних/органічних гетерограницях. Накладання постійного магнітного поля при вимірюванні $\text{Re}Z(\omega)$ клатрату $\text{GaSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$ призводить до появи квантової ємності (C_q). Поява останньої зумовлена дискретністю енергетичного спектру клатрату та скінченністю часів тунелювання. Цей результат має важливий практичний аспект: генерування C_q постійним магнітним полем.

12. Вольт-амперна характеристика, виміряна для клатрату $\text{GaSe} \langle \text{TC} \langle \text{АНТ} \rangle \rangle$, має гістерезисний тип, що є наслідком формування внутрішньої електретної поляризації. Цей ефект є важливим для виготовлення нового типу елементів пам'яті– мемристорів.

РОЗДІЛ 5

ФОРМУВАННЯ БАГАТОФАЗНИХ КВАНТОВОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ІЗ ВИСОКИМ ЗНАЧЕННЯМ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ

Розв'язуючи завдання формування наноструктурованих неорганічно/органічних композитних матеріалів із високим значенням діелектричної проникності з метою їх застосування у новітніх автономних джерелах живлення із квантовими механізмами накопичення електричної енергії було сформовано клатрати на основі 1D нанопористої діелектричної матриці та 2D напівпровідникової кристалічної матриці із впровадженими органічними гостьовими компонентами. Методом імпедансної спектроскопії з'ясовано основні механізми електропровідності та поляризації в даних гетерофазних структурах. Досліджено частотну поведінку діелектричної проникності та встановлені умови, що дозволяють використати дані клатрати як матеріали для квантових акумуляторів. Проведено дослідження методом циклічної вольтамперометрії, результати якої свідчать про накопичення електричного заряду на міжфазних межах. Методом термостимульованого розряду встановлено вигляд домішкового енергетичного спектру, а за допомогою теоретичного аналізу імпедансних спектрів розраховано його параметри. Відповідні дослідження були опубліковані у роботах [1, 14, 20, 26]

5.1. Електропровідні та поляризаційні властивості гетерофазного композиту ієрархічної архітектури діоксид кремнію<тіосечовина<дихлорид кобальту>>>

У експериментах [14] як матеріал субгосподар була використана кремнеземна порожниста матриця MCM-41. Гостьовим контентом, як проміжний господар, був вибраний органічний кавітанд тіосечовина ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). Гостем був неорганічний компонент дихлорид кобальту (CoCl_2) [15, 16] (рис. 5.1).

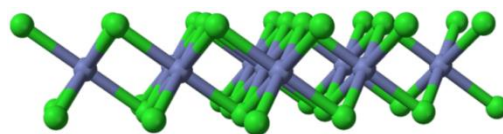


Рис. 5.1. Молекулярна структура дихлориду кобальту.

Впровадження гостьового контенту відбувалося відповідно до методики інкапсуляції, описаної, наприклад, у роботі

[301]. При цьому, кавітат $\text{TC} < \text{CoCl}_2 >$ формувався попередньо при змішуванні насичених розчинів відповідних компонент у молярному співвідношенні 1:1.

Для вихідної десорбованої матриці MCM-41 отримуємо спадну поведінку $\text{Re}Z(\omega)$, яка характеризується частотозалежністю у всьому досліджуваному частотному діапазоні (рис. 5.2). Після інкапсуляції тіосечовини та дихлориду кобальту незвичним чином міняється електропровідність. В інтервалі частот $0,001 \div 0,002$ Гц зафіксоване невелике зростання реальної складової комплексного імпедансу, після якого відбувається її зменшення у 5 раз; в діапазоні $0,003 \div 1$ Гц крива $\text{Re}Z(\omega)$ паралельна до аналогічної ділянки вихідної матриці MCM-41. В середньочастотному діапазоні $1 \div 200$ Гц реальна частина комплексного імпедансу набуває осциляційної поведінки, що, як свідчать роботи [302, 303] є властиве даному типу клатратів. У діапазоні $200 \div 10^4$ Гц $\text{Re}Z(\omega)$ зростає більш як в 4 рази. Це може бути зумовлено тим, що супрамолекулярний гість $\text{TC} < \text{CoCl}_2 >$ призводить до перебудови домішкового енергетичного спектру, який, окрім широких смуг енергетичних рівнів, формує також глибокі квантові ями та більш дрібні рівні прилипання у забороненій зоні. Останні спричиняють середньочастотні осциляції $\text{Re}Z(\omega)$ за рахунок захоплення та утримування носіїв заряду протягом часу співмірного з півперіодом синусоїдального вимірювального сигналу [284].

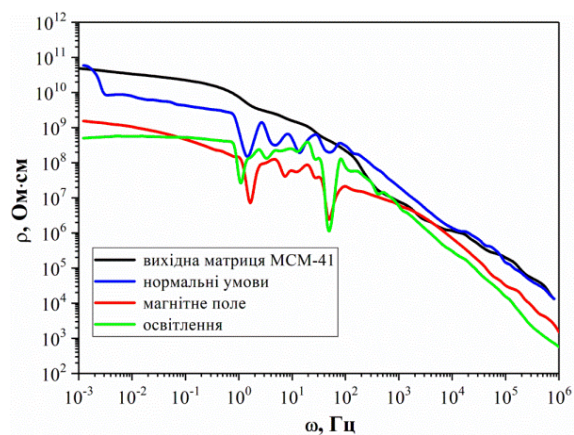


Рис. 5.2. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу вихідної десорбованої матриці MCM-41 і клатрату $\text{MCM-41} < \text{TC} < \text{CoCl}_2 >$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

У постійному магнітному полі реальна частина комплексного імпедансу зменшується у 40 раз. Також, зникає незвична поведінка $\text{Re}Z(\omega)$ у низькочастотному діапазоні, що може бути зумовлено зсувом енергетичного спектру відносно рівня Фермі постійним магнітним полем, в результаті якого відбувається делокалізація значної частини носіїв, а також їхнє вивільнення з глибоких квантових ям. Швидше за все, асиметрія густини станів зумовлена супрамолекулярним гостем, який містить

магнітоактивний компонент, оскільки вихідна десорбована матриця нечутлива до магнітного поля. Важливим у даному випадку є отриманий магніторезистивний ефект, який на практиці може бути використаний для виготовлення надчутливих головок зчитування в магнітних запам'ятовуючих пристроях. Це дозволить записувати інформацію із набагато більшою густиною. Під час освітлення реальна частина комплексного опору зменшується на 2 порядки, яке спричинене фоточутливістю впроваджених тіосечовини та дихлориду кобальту. При цьому, також згладжується низькочастотна ділянка $\text{Re}Z(\omega)$ та зростає амплітуда середньочастотних осциляцій за рахунок активації додаткових пасткових центрів. Фоторезистивний ефект теж представляє великий інтерес з точки зору практичного застосування.

З метою більш детального дослідження енергетичної будови домішкових рівнів було виміряно струми термостимульованого розряду (рис. 5.3). Як бачимо, за низьких температур спектр представляє собою вузькі смуги з суттєво вищою густиною станів і добре вираженим мінізонним характером.

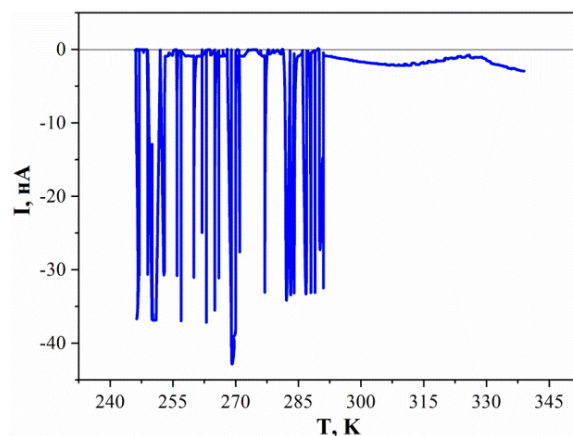


Рис. 5.3. Струми термостимульованого розряду, виміряні для клатрату $\text{MCM-41}<\text{TC}<\text{CoCl}_2>>$.

Однак, за кімнатної температури спектр переходить до квазінеперервного вигляду. У даному випадку спостерігається релаксація гомозаряду.

Беручи до уваги вищенаведені результати можна очікувати неординарних поляризаційних властивостей сформованого клатрату $\text{MCM-41}<\text{TC}<\text{CoCl}_2>>$. Розглянемо поведінку годографу імпедансу на діаграмах Найквіста, які подані на рис. 5.4. Діаграма Найквіста як для вихідної матриці MCM-41, так і для інкапсуляту $\text{MCM-41}<\text{TC}<\text{CoCl}_2>>$ є у вигляді яскраво виражених двох півкіл, які відображають перенесення електричного заряду через саму матрицю MCM-41 та між частинками матриці. При моделюванні такої імпедансної картини можна подати послідовним підключенням двох паралельних $R||C$ ланок (вставка до рис. 5.4). Для наногібриду

MCM-41<TC<CoCl₂>> діаграма Найквіста теж зберігає дводуговий характер, проте менш яскраво виражений.

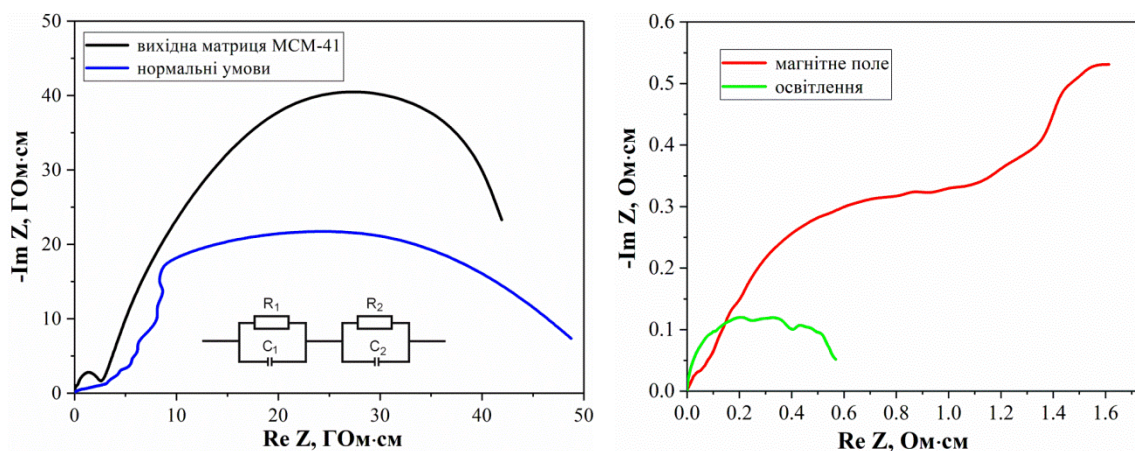


Рис. 5.4. Діаграми Найквіста виміряні для вихідної десорбованої матриці MCM-41 і клатрату MCM-41<TC<CoCl₂>> за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

Перше від початку координат півколо ($R_1 || C_1$), що відповідає високочастотній частині спектру, описує процеси струмопроходження через об'єм частинок матеріалу, а друге півколо ($R_2 || C_2$), що відповідає низькочастотній частині спектру, описує процеси струмопроходження у просторі між частинками. Провівши моделювання відповідних діаграм Найквіста відповідними еквівалентними електричними схемами були отримані наступні значення відповідних величин (таблиця 5.1). Як можемо бачити, інтеркаляція тіосечовини та дихлориду кобальту призводить до зростання опору R_1 та зменшення R_2 . Невеликий ріст спостерігається для величини C_1 . Однак, великої зміни набуває ємність C_2 , величина якої зростає на два порядки. Це свідчить про зростання поляризації частинок та накопичення електричного заряду на їх межах.

Таблиця 5.1.

Параметри еквівалентної електричної схеми отримані при моделюванні імпедансних спектрів.

	R_1 , Ом	C_1 , Ф	R_2 , Ом	C_2 , Ф
MCM-41	$2.978 \cdot 10^9$	$1.379 \cdot 10^{-12}$	$6.650 \cdot 10^{10}$	$1.024 \cdot 10^{-11}$
MCM-41<TC<CoCl ₂ >>	$3.816 \cdot 10^9$	$1.586 \cdot 10^{-12}$	$3.968 \cdot 10^{10}$	$1.080 \cdot 10^{-9}$

Більш детально дослідити поляризаційні властивості інкапсуляту MCM-41<TC<CoCl₂>> можна при розгляді частотних залежностей діелектричної проникності ϵ (рис. 5.5). З точки зору практичного значення отриманих результатів цікавість викликають високі значення ϵ в частотних інтервалах, у яких тангенс кута

діелектричних втрат менший за 1 (рис. 5.6). Такій умові відповідає низькочастотна ділянка частотного спектру. Як можемо бачити, впровадження гостьового компонента призводить до зростання $\varepsilon(\omega)$ у частотному діапазоні $10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ Гц, приймаючи максимальні значення більші за $2.8 \cdot 10^5$. Така поведінка $\varepsilon(\omega)$, найімовірніше, виникає за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при стрибках носіїв заряду локалізованими станами поблизу рівня Фермі. Підтвердження цього отримуємо за накладання постійного магнітного поля, в результаті чого сильно зростає значення ε , проте, перестає виконуватися умова $\text{tg}\delta < 1$. Те ж саме спостерігаємо і за освітлення. Отриманий результат свідчить про перспективність використання даного інкапсулята MCM-41<TC<CoCl₂>> як матеріалу для виготовлення квантового акумулятора електричної енергії.

Підтвердження здатності інкапсулята MCM-41<TC<CoCl₂>> накопичувати електричну енергію отримуємо при вимірюванні ВАХ (рис. 5.7).

В даному випадку ВАХ приймає відмінний від лінійного, що характерно для вихідної десорбованої матриці MCM-41, вигляд гістирези, яка характерна для нефарадеїських накопичувачів електричної енергії (рис. 5.7). Такі пристрої, як наприклад, суперконденсатори, що працюють на ефекті подвійного електричного шару, де розділення зарядів проходить на межі тверде тіло–електроліт. У даному ж

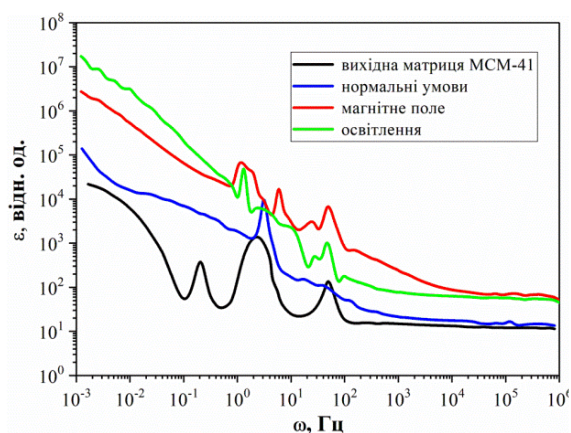


Рис. 5.5. Частотні залежності діелектричної проникності вихідної десорбованої матриці MCM-41 і клатрату MCM-41<TC<CoCl₂>>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

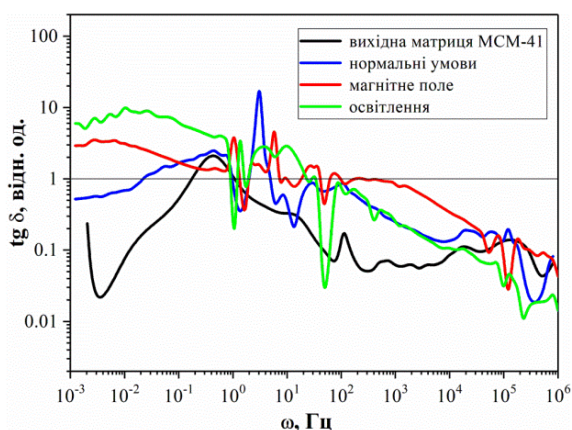


Рис. 5.6. Частотні залежності діелектричної проникності вихідної десорбованої матриці MCM-41 і клатрату MCM-41<TC<CoCl₂>>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

випадку накопичення електричного заряду відбувається на міжзеренних межах за рахунок поляризації. Даний результат досліджень відкриває перспективу створення неелектрохімічних джерел накопичення енергії, із значно вищими питомими енергоємнісними показниками, які можна безпосередньо інкорпорувати у структуру пристроїв мікро- та наноелектроніки.

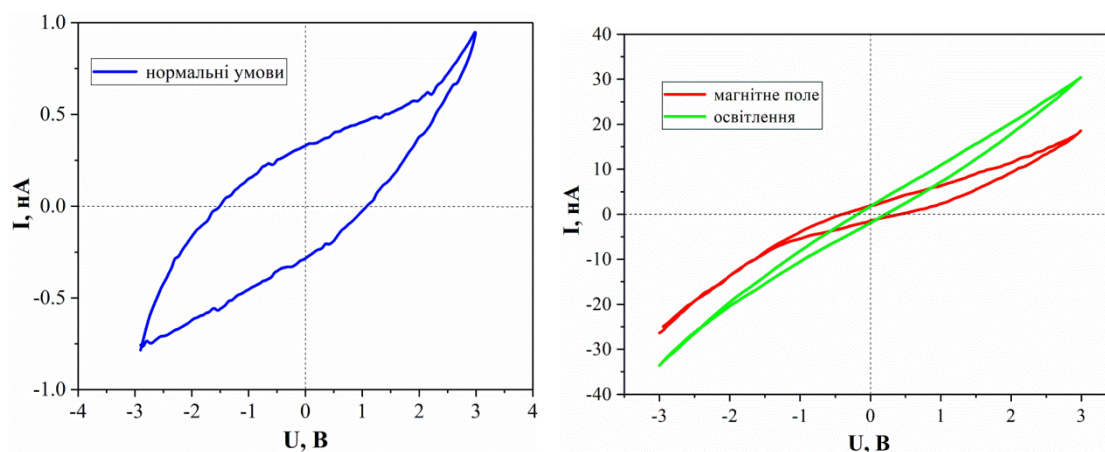


Рис. 5.7. ВАХ клатрату $MCM-41<TC<CoCl_2>>$, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

5.2. Накопичення електричного заряду за рахунок квантово-розмірних ефектів у нанопористій SiO_2 матриці заповненої синтетичною фульвокислотою

Як неорганічна діелектрична матриця була використана мезопориста регулярна структура на основі SiO_2 матриці— MCM-41. Гостьовим компонентом було обрано синтетичну фульвокислоту, яка була отримана шляхом окиснення пірокатехіну молекулярним киснем у лужному середовищі. Від надлишку лугу і солей продукт очищали іонообмінним способом. Речовиною є чорний порошок, добре розчинний у воді. Водний розчин має кислу реакцію ($pH \approx 3$). З точки зору молекулярної структури— це складна суміш олігомерів, які містять $-OH$ та $-COOH$ групи. Середня молекулярна маса дорівнює 860 г/моль. Речовина дає сигнал ЕПР, що свідчить про наявність вільнорадикальних центрів у її структурі. Технологія синтезу фульвокислоти запатентована патентами України [304].

Інкапсуляцію фульвокислоти у пори матриці MCM-41 проводили методом термовакуумного просочування порошкоподібного матеріалу матриці отриманим

розчином фульвокислоти. Дана методика була ефективно використана для формування інкапсулатів у дослідженнях [265, 267]. Процес термовакuumного просочування полягав у наступному: 1) порошок нагрівали до температури 140°C (413 K) та витримували при пониженому тиску 2 години з метою повної дегазації пор; 2) наступним кроком при витримуванні пониженого тиску було пониження температури до 45-55°C (318-328 K) та впроваджено в об'єм де знаходився порошок розчин фульвокислоти. Після цього порошок відмивався дистильованою водою та висушувався до досягнення сталої маси. Таким способом в результаті термовакuumної інтеркаляційної технології було сформовано інкапсулат МСМ-41<ФК>.

На рентгенівській дифрактограмі виміряній для матриці МСМ-41 отримана звичка картина— широкий дифузний максимум, характерний для аморфного матеріалу (рис. 5.8). У випадку інкапсулату МСМ-41<ФК> практично зберігається та сама картина. Відсутність піків від фульвокислоти можна пояснити її нанодисперсністю, в результаті чого вони не помітні на фоні високої інтенсивності основного дифузного максимуму матриці МСМ-41.

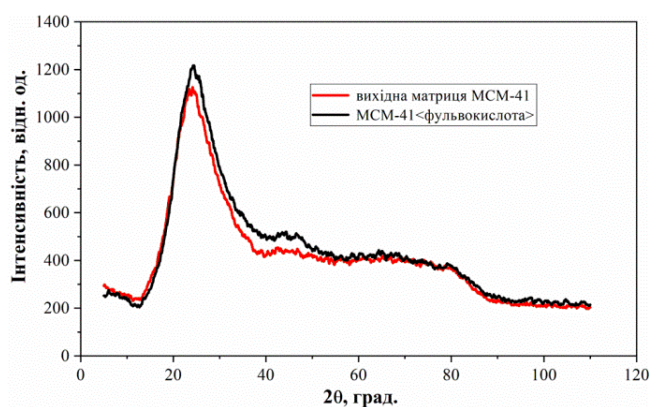


Рис. 5.8. Спектри рентгенівської дифракції матриці МСМ-41 та інкапсулату МСМ-41<ФК>.

Наступним кроком були досліджені електропровідні та поляризаційні властивості синтезованого інкапсулату МСМ-41<ФК>. В результаті проведених досліджень експериментально були виміряні імпедансні спектри для вихідної матриці МСМ-41 та для інкапсулату МСМ-41<ФК>. Тобто, частотні залежності повного комплексного опору $\hat{Z}$, який можна подати співвідношенням:

$$\hat{Z}(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (5.1)$$

де Z' і Z'' відповідно дійсна і уявна частина комплексного опору.

З метою з'ясування електропровідних властивостей проаналізуємо частотну поведінку $Re Z(\omega)$ для вихідної матриці МСМ-41 та інкапсулату МСМ-41<ФК>.

Відповідні залежності наведені на рис. 5.9. Аналізуючи їх поведінку, бачимо, що вихідна досліджувана матриця МСМ-41 характеризується монотонно спадним характером $Re Z(\omega)$ і залежністю опору від частоти у всьому досліджуваному діапазоні. У даному випадку провідність матриці МСМ-41 можна записати відповідно до відомого співвідношення (4.8).

Відповідно із залежності $Z'(\omega)$ для матриці МСМ-41 бачимо переважаючий вплив стрибкової провідності над зонною провідністю.

Впровадження фульвокислоти у пори матриці МСМ-41 призводить до майже 5-кратного зменшення $Re Z$ в низькочастотному діапазоні ($0.004 \div 70$ Гц) та до наступного його більше як 4-кратного зростання при вищих частотах ($70 \div 5,5 \cdot 10^4$ Гц). Міняється також характер поведінки $Re Z(\omega)$, який для інкапсулату МСМ-41<ФК> втрачає монотонність в середньочастотному діапазоні ($0,8 \div 70$ Гц) і демонструє осциляційну поведінку. У такому випадку співвідношення (4.8) не буде справджуватися. Відхилення експериментальної залежності полягає в тому, що провідність даного інкапсулату формується не тільки зонними носіями та стрибками локалізованими станами, а і процесами захоплення – утримування – вивільнення носіїв з квантових ям.

Загалом, поведінка $Re Z(\omega)$ для інкапсулату МСМ-41<ФК> свідчить про внесення значних змін гостьовим компонентом у концентрацію домішкових станів біля рівня Фермі. У цьому випадку формуються також мілкі пасткові центри, які захоплюючи та утримуючи носії протягом часу співмірного із періодом синусоїдального вимірювального сигналу призводять тим самим до осциляцій $Re Z(\omega)$ [265, 267].

Накладання постійного магнітного поля призводить до значного зменшення $Re Z$ та зростання амплітуди середньочастотних осциляцій. Зменшення

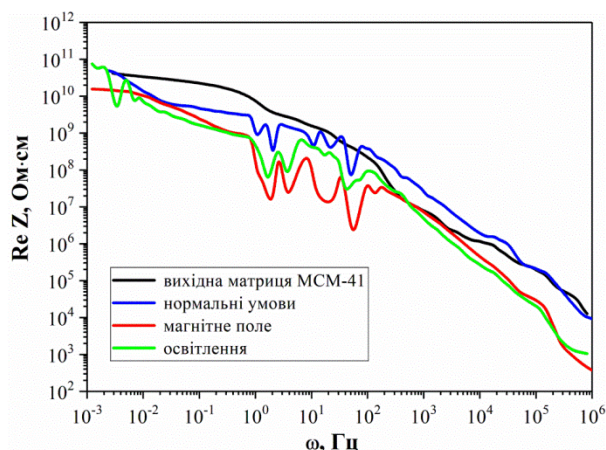


Рис. 5.9. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу матриці МСМ-41 та інкапсулату МСМ-41<ФК>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі і за освітлення.

$Re Z$ свідчить, що зміна опору не пов'язана із зменшенням рухливості носіїв струму у постійному магнітному полі, а спричинена виключно зростанням концентрації вільних носіїв заряду за рахунок ефекту Зеємана, в результаті якого відбувається делокалізація значної їх частини. Очевидним стає той факт, що відповідальною за зростання концентрації вільних носіїв у постійному магнітному полі є саме гостьова підсистема. Поряд з цим, постійне магнітне поле також активує додаткові квантові ями, що призводить до зростання амплітуди середньочастотних осциляцій. Цікавим фактом є те, що магніторезистивний ефект спостерігається не тільки при низьких частотах, а і в високочастотній області. Максимальні його значення отримані при частоті 0,001 Гц приймають значення $\rho_0/\rho_H \approx 3$ рази, при частоті 0,8 Гц ≈ 4 рази, при частоті 1 кГц ≈ 4 рази та при частоті 1 МГц ≈ 25 раз. Отриманий результат має важливе практичне значення для виготовлення надчутливих сенсорів магнітного поля.

Дія освітлення також призводить до зменшення $Re Z(\omega)$, що у даному випадку є результатом фотозбудження носіїв із домішкових енергетичних рівнів. При цьому, активуються більш глибокі пасткові центри, які призводять до додаткової осциляцій $Re Z(\omega)$ в найнижкочастотнішому діапазоні. Фоточутливість у даному випадку теж, найімовірніше, викликана певним чином сформованою гостьовою енергетичною підсистемою. Фотоефект проявляється із зростанням частоти, при частоті 0,8 Гц приймає значення $\rho_D/\rho_L \approx 4$ рази, при частоті 1 кГц ≈ 4 рази та при частоті 1 МГц ≈ 9 раз. Отриманий результат свідчить про перспективність використання даного інкапсулату МСМ-41<ФК> для виготовлення високочутливих сенсорів світла та для виготовлення елементів перетворення світлового сигналу в електричний.

З метою більш детального дослідження будови енергетичного спектру гостьової домішкової підсистеми було проведено вимірювання струмів термостимульованого

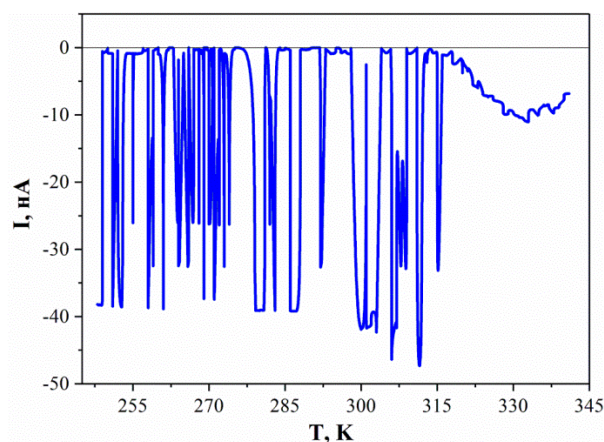


Рис. 5.10. Струми термостимульованого розряду для інкапсулату МСМ-41<ФК>.

будови енергетичного спектру гостьової домішкової підсистеми було проведено вимірювання струмів термостимульованого

розряду (рис. 5.10). Як бачимо, у температурному інтервалі 247÷315 К спектром є вузькі смуги з суттєво вищою густиною станів і добре вираженим мінізонним характером. Квазінеперервності спектр набуває при температурах вищих кімнатної починаючи з 315 К. У всьому досліджуваному діапазоні температур спостерігається релаксація гомозаряду.

Наступним етапом розглянемо поведінку годографа імпедансу у вигляді діаграм Найквіста, які подані на рис. 5.11. Діаграма Найквіста як для вихідної матриці МСМ-41, так і для інкапсулату МСМ-41<ФК> являє собою яскраво виражені два півкола, які відображають перенесення електричного заряду через саму матрицю МСМ-41 та між частинками матриці. При моделюванні такої імпедансу залежності можна подати послідовним підключенням двох паралельних $R||C$ ланок (вставка до рис. 5.11).

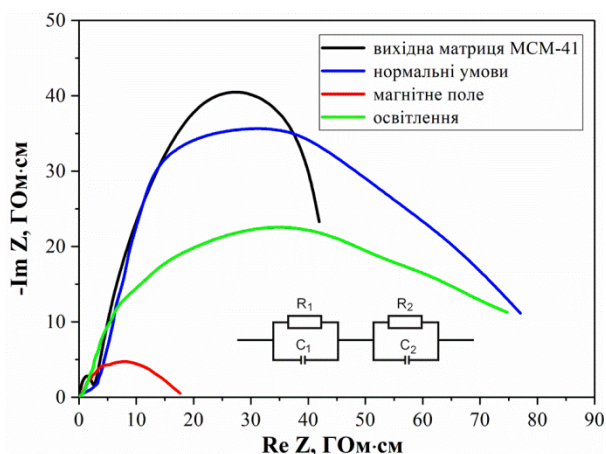


Рис. 5.11. Діаграми Найквіста для матриці МСМ-41 та інкапсулату МСМ-41<ФК>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі і за освітлення.

Перше від початку координат півколо (ланка $R_1||C_1$), що відповідає високочастотній частині спектру, описує процеси струмопроходження через об'єм частинок матеріалу, а друге півколо ($R_2||C_2$), що відповідає низькочастотній частині спектру, описує процеси струмопроходження у просторі між частинками. Провівши моделювання в програмному середовищі ZView2 діаграм Найквіста, відповідній еквівалентній електричній схемі відповідають наступні значення величин елементів (таблиця 5.2). Як можемо бачити, інтеркаляція фульвокислоти призводить до зменшення опору R_1 та R_2 . Практично не міняється ємність C_1 . Однак, великої зміни набуває ємність C_2 , величина якої зростає на порядок. Це свідчить про зростання поляризації частинок інкапсулату МСМ-41<ФК> та накопичення електричного заряду на їх межах. Дія постійного магнітного поля та освітлення призводить до зростання провідності та ємності обох ділянок струмопроходження.

Отримані результати свідчать, що значних змін набуватиме і уявна частинка комплексного опору. Її можна записати наступним співвідношенням:

$$Z''(\omega) = -\frac{1}{\omega C} \quad (5.2)$$

Використаємо формулу для визначення ємності плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} \quad (5.3)$$

Отже, на основі експериментально визначених значень Z'' використавши рівняння (5.2) та (5.3) можна визначити значення ε .

Таблиця 5.2.

Параметри еквівалентної електричної схеми для матриці МСМ-41 та інкапсулату МСМ-41<ФК>.

	$R_1, \text{Ом}$	$C_1, \text{Ф}$	$R_2, \text{Ом}$	$C_2, \text{Ф}$
МСМ-41	$2.978 \cdot 10^9$	$1.379 \cdot 10^{-12}$	$6.650 \cdot 10^{10}$	$1.024 \cdot 10^{-11}$
МСМ-41<ФК> _{ну}	$2.057 \cdot 10^9$	$1.348 \cdot 10^{-12}$	$6.002 \cdot 10^{10}$	$1.0346 \cdot 10^{-10}$
МСМ-41<ФК> _{мп}	$4.644 \cdot 10^8$	$7.981 \cdot 10^{-12}$	$1.001 \cdot 10^{10}$	$4.090 \cdot 10^{-10}$
МСМ-41<ФК> _{осв.}	$6.822 \cdot 10^8$	$6.464 \cdot 10^{-12}$	$5.485 \cdot 10^{10}$	$7.233 \cdot 10^{-10}$

Проаналізуємо поведінку $\varepsilon(\omega)$ для більш детального розуміння поляризаційних властивостей інкапсулату МСМ-41<ФК> (рис. 5.12). Необхідно відзначити аномальну поведінку діелектричної проникності для усіх проведених вимірювань. З точки зору практичного значення отриманих результатів цікавими є високі значення ε в частотних інтервалах де тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta < 1$ (рис. 5.13). Такій умові відповідає низькочастотна ділянка частотного спектру. Як

можемо бачити, впровадження гостьового компоненту призводить до зростання $\varepsilon(\omega)$ частотному діапазоні $2 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-1}$ Гц приймаючи максимальні значення більші за 10^4 . Така поведінка $\varepsilon(\omega)$, найімовірніше, виникає за рахунок максвелл-вагнерівської

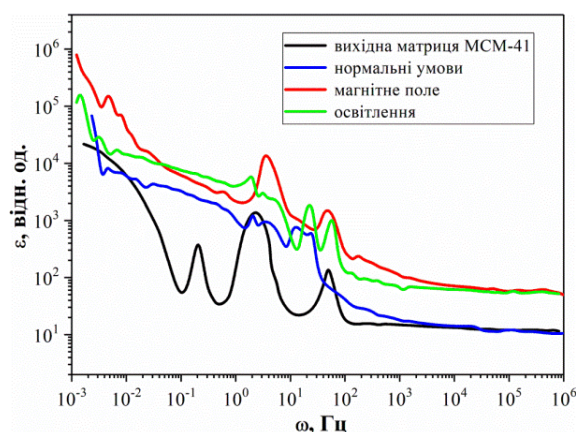


Рис. 5.12. Частотні залежності діелектричної проникності матриці МСМ-41 та інкапсулату МСМ-41<ФК>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі і за освітлення.

сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при стрибках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. Поляризація Максвелла-Вагнера виникає при наявності макродиполів, що виникають в околі заряджених дефектів, а також на гетеромежах структури. У даному випадку, замість однієї групи здатної до релаксаційної поляризації частинок з одним визначеним часом релаксації τ існує велика кількість релаксаторів із різним значенням часу τ . Підтвердження цьому бачимо на залежності $tg\delta(\omega)$. Для вихідної матриці МСМ-41 спостерігається яскраво виражений головний пік, що відповідає основному часу релаксації для даного матеріалу. Натомість, у випадку інкапсулату МСМ-41<ФК> отримуємо осциляцію $tg\delta(\omega)$, що яскраво свідчить про існування широкого набору часів релаксації, які викликані релаксаційними центрами привнесеними гостьовим компонентом.

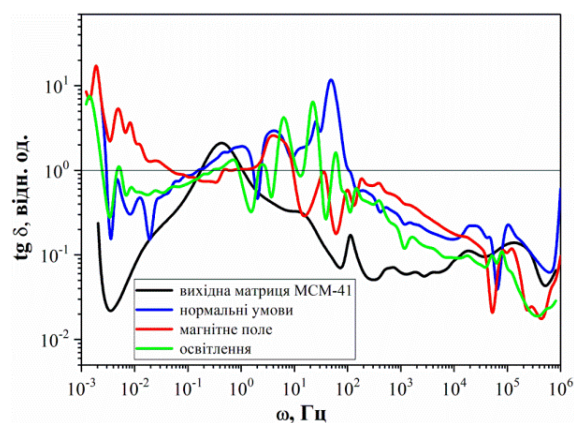


Рис. 5.13. Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат матриці МСМ-41 та інкапсулату МСМ-41<ФК>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі і за освітлення.

Підтвердження цього отримується при накладанні постійного магнітного поля, в результаті чого, сильно зростає значення ϵ , проте перестає виконуватися умова $tg\delta < 1$. Натомість, освітлення теж призводить до зростання ϵ , однак виконується умова $tg\delta < 1$. Фотоємнісний ефект ϵ_d/ϵ_l в даному разі досягає 3-кратної величини. Отриманий результат свідчить про перспективність даного інкапсулату МСМ-41<ФК> як матеріалу для виготовлення квантового акумулятора електричної енергії, а керування його параметрами за допомогою світла дозволяє реалізувати його функціональну гібридність.

Підтвердження здатності інкапсулату МСМ-41<ФК> накопичувати електричний заряд отримуємо при вимірюванні ВАХ (рис. 5.14). У даному випадку для інкапсулату МСМ-41<ФК> ВАХ приймає вигляд відмінний від лінійного, характерний для вихідної десорбованої матриці МСМ-41, відображаючи гістерезу, яка характерна для нефаradeїських накопичувачів електричної енергії. Такі пристрої як, наприклад, суперконденсатори, що працюють на ефекті подвійного електричного

шару, де розділення зарядів проходить на межі тверде тіло-електроліт. В даному ж випадку, накопичення електричного заряду відбувається на міжзеренних межах за рахунок поляризації. Даний результат досліджень відкриває перспективу створення неелектрохімічних джерел накопичення енергії, що дозволить підвищити їх питомі енергоємнісні показники та забезпечить їх інкорпорування безпосередньо в структуру мікро- та наноелектроніки.

Освітлення ж в свою чергу призводить до зростання на порядок струму ВАХ, а постійне магнітне поле приводить до 30-кратного зростання струму ВАХ (крива 2 на рис. 5.14). При цьому, в обидвох випадках значно звужується петля гістерезису.

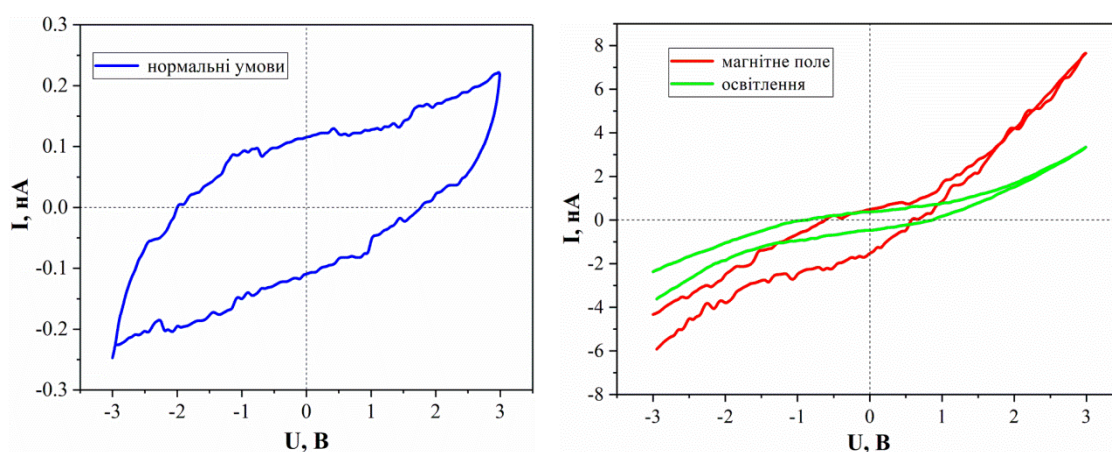


Рис. 5.14. ВАХ інкапсулату MCM-41<ΦK>, виміряні за нормальних умов, в магнітному полі та за освітлення.

5.3. Клатрати з 2D-катионо-аніонною «плазмою» між квантовими листами напівпровідника

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом-субгосподарем) служили шаруваті напівпровідники селенід галію та селенід індію. Як гостьова аніоно-катионна плазма використана іонна рідина 1-бутил-3-метилімідазолій тетрафторборат. Для формування клатратів на їх основі була застосована тристадійна схема інтеркаляційного дизайну, описана у роботах [305, 306], в результаті якої досягалася 6-кратна ступінь розширення вихідної матриці. Це дало можливість реалізувати 2D- катионно-аніонну «плазму» між квантовими листами напівпровідника за кімнатної температури.

На рис. 5.15 наведені частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу ($\text{Re}Z(\omega)$), перпендикулярного до площин нанопрошарків 6-кратно розширеного GaSe до і після впровадження іонної рідини, виміряні в темряві, за освітлення та в магнітному полі.

Видно, що при кімнатній температурі (293 K) $\text{Re} Z(\omega)$ для вихідної розширеної матриці GaSe веде себе звиклим чином: квазігоризонтальна інфранизькочастотна гілка переходить у низпадаючу при вищих частотах за рахунок вкладу стрибків носіїв заряду локалізованими станами поблизу рівня Фермі, або процесів збудження-захоплення їх у хвости зон чи в зони делокалізованих станів [157, 282, 284, 307]. Після інкапсуляції 1-бутил-3-метилімідазолій

тетрафторборату $\text{Re}Z(\omega)$ зменшується більш як на 4 порядки у широкій частотній області $10^{-3} \div 10^2$ Гц, демонструючи одночасну кардинальну зміну її частотного генезису від квазігоризонтального до спадаючого у інфранизькочастотному ($10^{-3} \div 10^{-2}$ Гц) діапазоні, у якому $\text{Re} Z(\omega)$ вихідної матриці зумовлена головним чином делокалізованими (зонними) носіями. При цьому, спектр струмів термостимульованого розряду вказує на квазінеперервний розподіл пасткових центрів в околі рівня Фермі.

Характер відгуку синтезованих клатратів на зовнішнє магнітне поле та поле світлової хвилі, як можна бачити з рис. 5.15, є різний. Якщо у магнітному полі напруженістю зміни $\text{Re} Z(\omega)$ в напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків не візуалізуються по всій дослідженій частотній осі, то у полі світлової хвилі вона суттєво зменшується (більш як в 5 разів) для частот більших від 10^{-2} Гц, засвідчуючи, тим самим, фоточутливість GaSe<IP>.

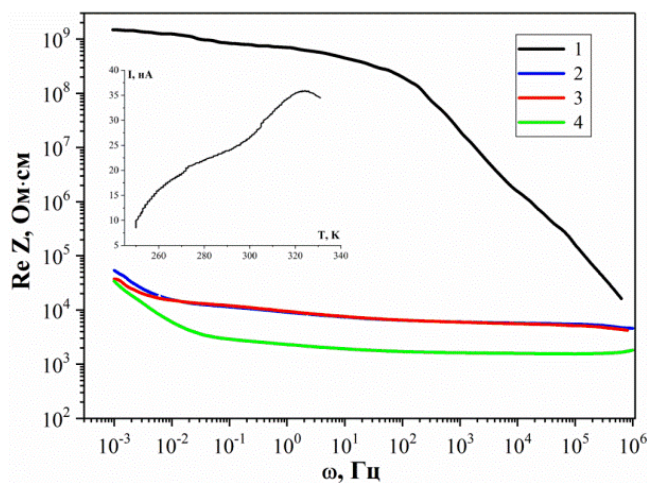


Рис. 5.15. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу клатрату GaSe<IP>, виміряні в темряві (2), в магнітному полі (3) та за освітлення (4). (1) – 6-кратно розширена кристалічна матриця. На вставці – спектр струмів TSP для клатрату GaSe<IP>.

Та видається, що найнеординарнішим чином міняється власне характер частотної залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу (рис. 5.16)– зникають властиві вихідній 6-кратно розширеній матриці релаксаційні максимуми в околах $2 \cdot 10^{-3}$ та $3,8 \cdot 10^1$ Гц. Це означає, що можна очікувати нетривіальних змін і у відповідних годографах імпедансу. І дійсно, як видно з наведених на рис. 5.17 діаграм Найквіста, формування катіон-аніонної плазми між нанолістами селеніду галію трансформує годограф імпедансу вихідного розширеного кристалу від двобар'єрного відображення струмопроходження через напівпровідникові нанолісти (високочастотна дуга) та міжпрошаркові стрибки (низькочастотна) до вигляду, характерного для структур з накопиченням заряду. Варто зазначити, що останнє супроводжується меншою дисипацією енергії при накладанні зовнішнього постійного магнітного поля.

Як і можна було очікувати, неординарна зміна частотної залежності уявної складової питомого комплексного імпедансу спряжена з такою ж трансформацією і частотної залежності тангенса кута діелектричних втрат (рис. 5.18a). Видно, що частотні генезиси $\text{tg}\delta$ для вихідної розширеної матриці і супрамолекулярного клатрату, взагалі, є протилежними. Але найважливішим є факт меншого від 1 його значення в інфранизькочастотному діапазоні (вставка до рис. 5.18a) у поєднанні з гіперколосальним значенням діелектричної проникності при цих же частотах (рис.

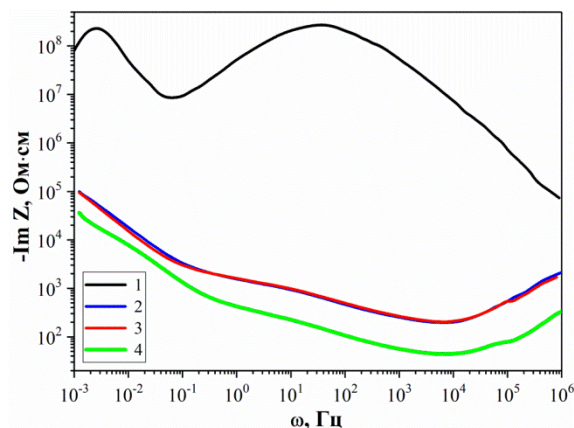


Рис. 5.16. Частотні залежності уявної складової питомого імпедансу клатрату $\text{GaSe}\langle\text{IP}\rangle$, виміряні в темряві (2), в магнітному полі (3) та за освітлення (4). (1) – 6-кратно розширена кристалічна матриця.

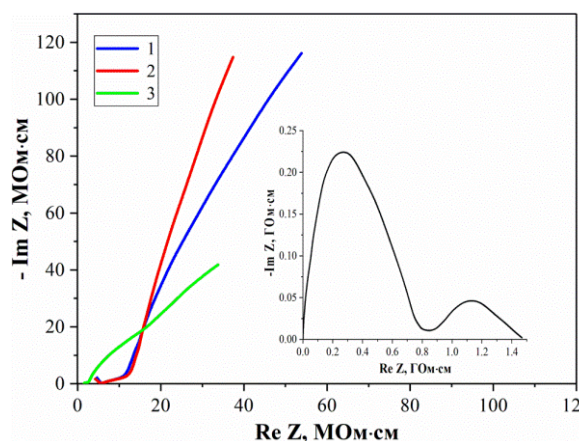


Рис. 5.17. Діаграми Найквіста 6-розширеної матриці GaSe (вставка) і клатрату $\text{GaSe}\langle\text{IP}\rangle$, виміряні при температурі 293 К в темряві (1), в магнітному полі (2) та за освітлення (3)

5.186). Це дає підстави вважати, що синтезований клатрат $\text{GaSe}<\text{IP}>$ є найбільш вдалою спробою (порівняно з усіма відомими – таблиця 5.3) створення наноструктур квантових акумуляторів [275, 276], які в принципі можуть забезпечити густину накопиченої енергії, зрівняну з енергією, яка виділяється при спалюванні бензину, що принципово не під силу усім без винятку електрохімічним акумуляторам. Варто відзначити і функціональну гібридність даної наноструктури, оскільки спостережуваний додатний фотодіелектричний ефект (який в залежності від частоти сягає десятикратного значення) може служити реактансним активним елементом

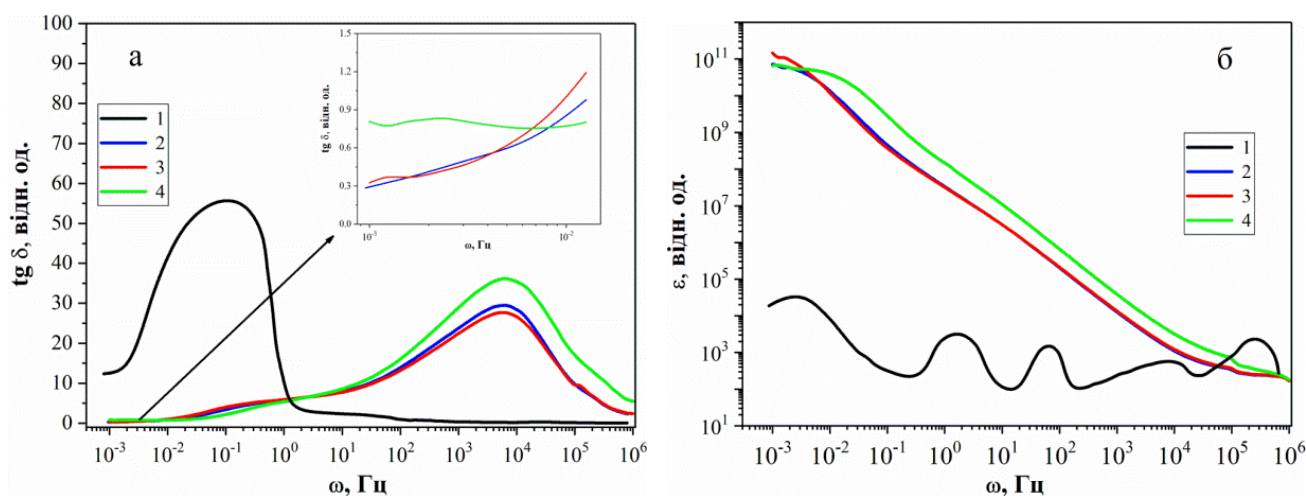


Рис. 5.18. Частотні залежності тангенса кута діелектричних втрат (а), та діелектричної проникності (б), 6-кратно розширеної матриці GaSe (1) і клатрату $\text{GaSe}<\text{IP}>$, виміряні за температури 293 К в темряві (2), в магнітному полі (3) та за освітлення (4).

сенсорів електромагнітного поля. Власне нерезистивність є важливою з точки зору енергоощадних технологій у нанoeлектроніці.

Таблиця 5.3.

Структури для квантових акумуляторів

Структура	Значення ϵ	Значення $\text{tg}\delta$	Частотний діапазон, Гц	Температурний діапазон, К
$\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ [308]	$300 \div 10^6$	$0,05 \div 1$	$1 \div 10^6$	$45 \div 300$
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [309]	10^5	—	$1 \div 10^6$	$100 \div 600$
$\text{MCM-41}<\text{P6Ж}>$ [310]	$1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$	$0,7 \div 0,9$	$0,001 \div 0,004$	$230 \div 330$
$\text{GaSe}<\text{IP}>$	$1,4 \cdot 10^{10} \div 1,1 \cdot 10^{11}$	$0,3 \div 0,9$	$0,001 \div 0,01$	$230 \div 330$

Механізми релаксації в синтезованому клатраті $\text{GaSe}<\text{IP}>$, найімовірніше, носять джоншерівський характер, про що свідчать діаграми Коул – Коула, зображені на рис. 5.19. У даному разі криві $\text{Im } \epsilon$ - $\text{Re } \epsilon$ мають вигляд лемніскати, яка і сигналізує про кооперативність механізмів релаксації.

Формування аніоно-катіонної плазми між шарами еквідистантно розширеної напівпровідникової матриці n -типу InSe викликає аналогічну за характером зміну $\text{Re}Z(\omega)$, хоч за величиною суттєво меншою і зовсім іншою трансформацією домішкового енергетичного спектру (рис. 5.20) – наявність вузької смуги пасткових центрів під рівнем Фермі. Крім цього, у $\text{InSe}<\text{IP}>$ спостерігається релаксація гетерозаряду в температурному інтервалі $329 \div 339$ К.

Уявна складова питомого комплексного імпедансу для розширеної матриці InSe після впровадження 1-бутил-3-метилімідазолій тетрафторборату між квантові листи n -типу провідності набуває вигляду дзеркального відображення відносно прямої, перпендикулярної до частотної осі

(рис. 5.21а). Відповідні трансформації діаграм Найквіста показані на рис. 5.21б. Видно, що годограф імпедансу (1) вихідної (розширеної) матриці має дводуговий характер з характерним «хвостом» у низькочастотній області. Високочастотніша дуга відображає струмопроходження у нерозширених пакетах матриці (перпендикулярно до площини квантових листів), а низькочастотна – між пакетами. 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 у тому, що означені нанообмежені прошарки характеризуються комплексними провідностями,

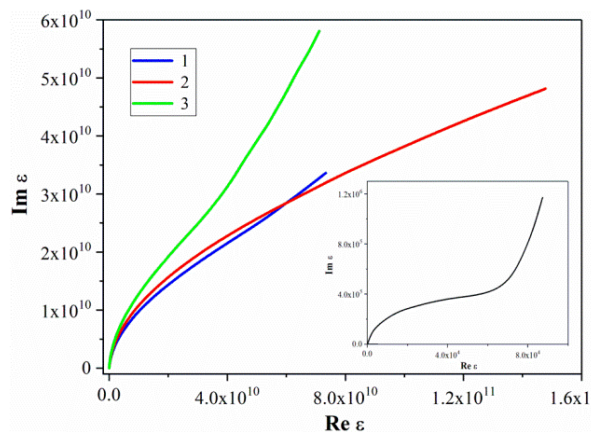


Рис. 5.19. Залежність реальної від уявної складової діелектричної проникності, 6-кратно розширеної матриці GaSe (вставка) і клатрату $\text{GaSe}<\text{IP}>$ в темряві (1), в магнітному полі (2) та за освітлення (3).

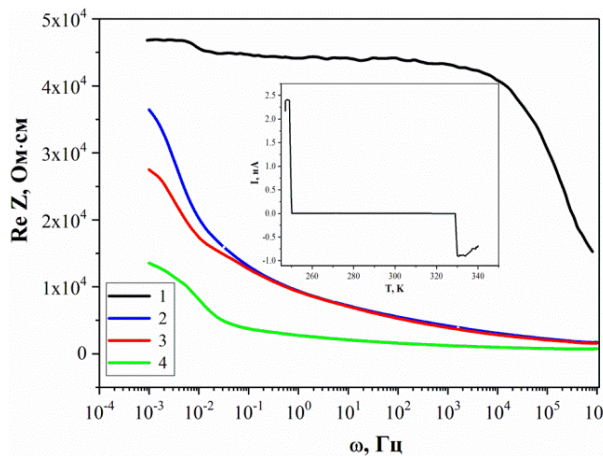


Рис. 5.20. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу клатрату $\text{InSe}<\text{IP}>$, виміряні в темряві (2), в магнітному полі (3) та за освітлення (4). (1) – 6-кратно розширена кристалічна матриця. На вставці – спектр струмів TCP для $\text{InSe}<\text{IP}>$.

нижче осі дійсної складової питомого імпедансу, що вказує на існування певного розподілу часів релаксації. Його фізична природа полягає у тому, що означені нанообмежені прошарки характеризуються комплексними провідностями,

зумовленими у першому випадку наявністю локалізованих станів в околі рівня Фермі, а у другому – енергетичним бар’єром (незавершеність першої дуги у високочастотній (фононній) області зумовлена обмеженням технічних можливостей застосованого вимірювального комплексу сканувати частоти, більші від 10^6 Гц). За таких умов, враховуючи, що $\text{Re}Z(\omega) \rightarrow R_0$ при $\omega \rightarrow 0$, структура імпедансної моделі буде мати вигляд, поданий наступною електричною схемою на вставці (а) до рис. 5.21б. У ній ВСРЕ – елемент сталої фази об’єкта з скінченною товщиною, імпедансний образ якого у площині комплексного імпедансу дається виразом:

$$Z_{\text{ВСР}}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n} \text{th}[R_0 A(j\omega)^n], \quad (5.4)$$

де A – фактор пропорційності, R_0 – скінченне значення опору на «нульовій» частоті, n – показник фазового відхилення. Комп’ютерна параметрична ідентифікація наведеної еквівалентної електричної схеми дає значення для $n_1 = 0,42$ та $n_2 = 0,29$. Для «хвоста» $n_3 = 0,06$, що відображає «деформованість» резистивного елементу.

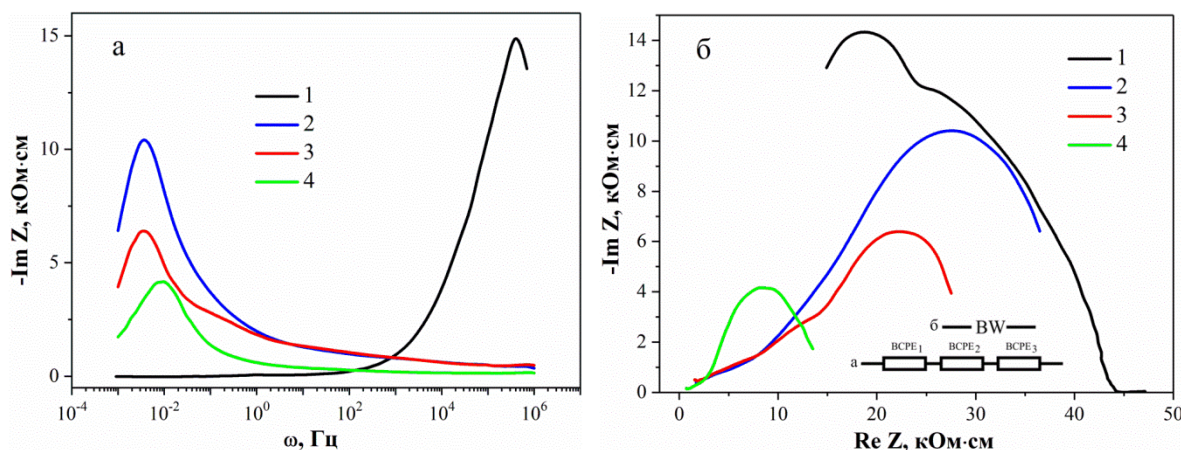


Рис. 5.21. Частотні залежності уявної складової питомого імпедансу (а) і діаграми Найквіста (б) клатрату $\text{InSe} < \text{IP} >$, виміряні в темряві (2), в магнітному полі (3) та за освітлення (4). (1) – 6-кратно розширена кристалічна матриця. На вставці – заступні електричні схеми.

Після формування аніон-катіонної плазми годограф імпедансу трансформується до вигляду, який добре моделюється обмеженим елементом Варбурга (BW). Він моделює імпеданс лінійного дифузного процесу, який протікає в однорідному шарі із скінченною товщиною. При цьому означенні заздалегідь приймається, що дійсний профіль дифузії замінений лінійним профілем з еквівалентною товщиною (гіпотеза Нернста). Наявність такого спрощеного наближення пояснює присутність “горба” на імпедансній діаграмі. Його імпедансний образ у частотній області має вигляд

$$Z_{BW}(j\omega) = \lambda(j\omega)^{-1/2} \operatorname{th}(j\omega R_0^2/\lambda)^{1/2}, \quad (5.5)$$

де λ – стала Варбурга, R_0 – скінчене значення опору на «нульовій» частоті.

Як було визначено у ході експериментів, значення діелектричної проникності в інфрачастотному діапазоні ($10^{-3} \div 10^{-2}$ Гц) досягає рівня $\sim 8 \cdot 10^9$, що значно менше аналогічного параметра для GaSe<IP>. При цьому, значення тангенса кута діелектричних втрат в зазначеному частотному інтервалі є значно вищими від 1 (3-5), тому клатрат InSe<IP> не зовсім

ефективний для квантових акумуляторів.

Водночас, вигляд його вольт-амперної характеристики (рис. 5.22) однозначно підтверджує здатність ним накопичувати електричну енергію від зовнішнього джерела струму. Беручи до уваги

відмінність характеру діаграм Найквіста GaSe<IP> і InSe<IP> можна зробити висновок про різний механізм накопичення енергії у них. Якщо для першого клатрату

можна вважати ємнісне накопичення заряду (як у конденсаторах), то для другого – псевдофарадеєвське, тобто у вигляді хімічної енергії. Різкий спад дійсної складової діелектричної проникності вказує на резонансний характер поляризації. Очевидно, що вона пов'язана з іонною плазмою, оскільки дійсна складова діелектричної проникності для розширеної матриці без інтеркальованої плазми в низькочастотному діапазоні практично постійна. Це свідчить про домінуючу роль міграційної провідності у цьому діапазоні частот.

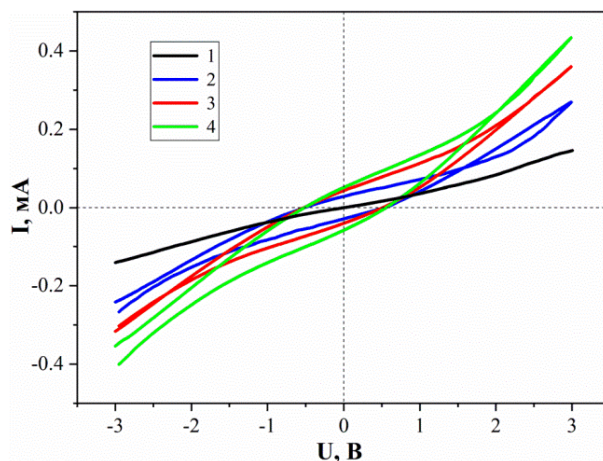


Рис. 5.22. ВАХ клатрату InSe<IP>, виміряні в темряві (2), в магнітному полі (3) та за освітлення (4). (1) – 6-кратно розширена кристалічна матриця.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Вперше синтезовано клатрат $\text{MCM-41} \langle \text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \langle \text{CoCl}_2 \rangle \rangle$. В ньому у всій досліджуваній температурній області відбувається релаксація гомозаряду. При цьому, спектр термостимульованого розряду за низьких температур набуває вузькосмугового мінізонного вигляду з високою густиною станів, який за

кімнатних температур переходить до практично неперервних наборів часів релаксації.

2. Вимірювання поляризаційних властивостей інкапсуляту МСМ-41<ТС<CoCl₂>> зафіксували високе значення діелектричної проникності ($2,8 \cdot 10^5$) в поєднанні із тангенсом кута діелектричних втрат меншим за 1 у низькочастотному діапазоні, що свідчить про перспективність використання даної структури як матеріалу для виготовлення квантового акумулятора.

3. Вперше сформовано інкапсулянт МСМ-41<ФК>. Введення фульвокислоти в пори матриці МСМ-41 призвело до майже 5-кратного зменшення реальної складової комплексного опору в низькочастотному діапазоні ($0,004 \div 70$ Гц) і до його подальшого більш ніж 4-кратного збільшення на більш високих частотах ($70 \div 5,5 \cdot 10^4$ Гц). Провідність цього інкапсулянту формується не тільки зонними носіями і стрибками в локалізованих станах, але й процесами захоплення-утримання-вивільнення носіїв з квантових ям.

4. Домішковий енергетичний спектр інкапсуляту МСМ-41<ФК> в інтервалі температур $247 \div 315$ К представляє собою вузькі смуги зі значно більшою густиною станів і чітко вираженим мінізонним характером, а вище 315 К він стає квазінеперервним. При цьому, спостерігається гомозарядна релаксація.

5. Для інкапсулянта МСМ-41<ФК> спостерігався магніторезистивний ефект, максимальні значення якого досягають: на частоті 0,001 Гц $\rho_0/\rho_H \approx 3$, на частоті 0,8 Гц ≈ 4 рази, на частоті 1 кГц ≈ 4 рази і на частоті 1 МГц ≈ 25 разів. Спостерігався також фоторезистивний ефект: на частоті 0,8 Гц він набуває значення $\rho_D/\rho_L \approx 4$ рази, на частоті 1 кГц ≈ 4 рази, а на частоті 1 МГц ≈ 9 разів. Фоторезистивний ефект досягає величини $\rho_d/\rho_l \approx 3$ рази. Отриманий результат має важливе практичне значення для виготовлення надчутливих датчиків магнітного поля та освітлення резистивного і ємнісного типу.

6. Показано, що для інкапсулянта МСМ-41<ФК> в інтервалі частот $2 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-1}$ Гц досягаються такі значення: $\text{tg} \delta < 1$, $\epsilon \approx 10^4$, що відкриває можливість реалізації квантового накопичення електричної енергії. При цьому, значення ϵ помітно зростає

під впливом освітлення, що може забезпечити функціональну гібридність такої квантової батареї.

7. ВАХ крива клатрату MCM-41<ФК> та клатрату MCM-41<ТС<CoCl₂>> приймає вигляд гістерези, характерної для пристроїв з ємнісним накопиченням електричного заряду. У даному випадку відбувається розділення електричних зарядів та їх накопичення на міжфазних межах.

8. Методом тристадійної реінтеркаляційної наноінженерії вперше були сформовані напівпровідникові клатрати з шестикратним розширенням, в яких напівпровідникові квантові листи GaSe чи InSe з почерговими двовірними нанопрошарками аніон-катіонної плазми (1-бутил-3-метилімідазолій тетрафторборату) формують N – бар’єрну наноструктуру.

9. Після інкапсуляції 1-бутил-3-метилімідазолій тетрафторборату в розширену матрицю GaSe її реальна складова питомого комплексного імпедансу зменшується більш як на 4 порядки у широкій частотній області $10^{-3} \div 10^2$ Гц, демонструючи одночасну кардинальну зміну її частотного генезису від квазігоризонтального до спадаючого у інфранизькочастотному ($10^{-3} \div 10^{-2}$ Гц) діапазоні.

10. Годограф імпедансу вихідного розширеного кристалу GaSe трансформується від двобар’єрного відображення струмопроходження через напівпровідникові нанолісти (високочастотна дуга) та міжпрошаркові стрибки (низькочастотна) до вигляду у клатраті, характерного для структур з накопиченням заряду. Варто зазначити, що останнє супроводжується меншою дисипацією енергії при накладанні зовнішнього постійного магнітного поля.

11. Синтезований клатрат GaSe<IP> є найбільш вдалою спробою, порівняно з усіма відомими, щодо створення наноструктур квантових акумуляторів, оскільки у інфранизькочастотному діапазоні ($10^{-3} \div 10^{-2}$ Гц) поєднує колосальне значення діелектричної проникності ($\sim 10^{11}$) зі значенням тангенса кута діелектричних втрат, меншим від 1.

12. Формування аніон-катіонної плазми між шарами еквідистантно розширеної напівпровідникової матриці n– типу InSe викликає аналогічну до p-GaSe за характером зміну $\text{Re}Z(\omega)$, хоч за величиною суттєво меншою і зовсім іншою

трансформацією домішкового енергетичного спектру. В цьому разі годограф імпедансу трансформується до вигляду, який добре моделюється обмеженим елементом Варбурга (BW).

13. Значення діелектричної проникності в інфранизькочастотній області ($10^{-3} \div 10^{-2}$ Гц) більш як на порядок є меншим від аналогічного параметру GaSe<IP>. При цьому тангенс кута діелектричних втрат є значно вищими від 1, так що клатрат InSe<IP> не зовсім ефективний для квантових акумуляторів з ємнісним механізмом накопичення заряду. Натомість, виявлена його здатність до накопичення електричної енергії (найімовірніше у вигляді хімічної енергії) від зовнішнього джерела зумовлена фарадеевськими процесами.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

Розроблено технологічні основи інтеркаляційного 1D та 2D наноструктурування клатратних структур та встановлено загальні закономірності їх електрофізичних властивостей. На основі отриманих експериментальних даних запропоновано найбільш перспективні напрямки застосування отриманих матеріалів для виготовлення на їх основі нановимірних ліній затримки, високочутливих сенсорів фізичних полів резистивного та ємнісного типів, мемристорів, електрохімічних та квантових джерел електричної енергії. Отже,

1. Вперше отримано мікропористий допований хромом біовуглець для суперконденсатора із супрамолекулярного прекурсора β -циклодекстрин $\langle\text{Cr}\rangle_x$. Найвище значення питомої ємності 180 Ф/г у 30 % водному розчині КОН досягнуто при вмісті хрому $x=4$ %. На основі аналізу та моделювання імпедансних спектрів доведена ефективність супрамолекулярного модифікування прекурсора для отримання біовуглецю із оптимальною будовою енергетичного спектру для забезпечення розблокування ємності Гельмгольца ємністю просторового заряду в твердому тілі.

2. Вперше запропоновано як активний електродний матеріал для суперконденсаторів азотовмісний біовуглець отриманий із супрамолекулярного прекурсора сформованого на основі глюкози. Присутність зв'язаного на поверхні азоту покращує змочування водним розчином електроліту та підвищує питому ємність за рахунок зростання концентрації вільних носіїв заряду у твердому тілі. Питома ємність у 30 % водному розчині КОН становить відповідно 181 Ф/г. Додатковою особливістю отриманого азотовмісного біовуглецю є прояв магнітних властивостей – питома намагніченість виміряна у магнітному полі напруженістю 800 кА/м становила $1,4 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$.

3. Розвинуто концепцію інтеркаляційного формування складних неорганічного/органічних структур на прикладі 1D та 2D наноструктурованих клатратів із супрамолекулярним гостьовим компонентом. В результаті, вперше синтезовано клатрат $\text{MCM-41}\langle\beta\text{-циклодекстрин}\langle\text{фероцен}\rangle\rangle$, у якому, за результатами рентгеноструктурного аналізу, зберігається ідентичність кожного складового компоненту. Дана структура є ансамблем квантових точок локалізованих

у відповідній ієрархічній структурі, через які відбувається тунелювання носіїв струму та одночасного його обмеження локалізованим зарядом, подібне до кулонівської блокади, що призводить до осциляцій ВАХ із знакозмінним характером.

4. Проведено роботу із теоретичного аналізу структури та будови домішкового енергетичного спектру синтезованих клатратів та його впливу на електропровідні та поляризаційні властивості. Структури із вузькосмуговим домішковим спектром, які містять глибокі пасткові центри, що здатні захоплювати та утримувати носії струму, проявлятимуть індуктивну поведінку, а її величиною можна керувати за допомогою зовнішніх фізичних полів. Формування квазінеперервного домішкового спектру забезпечуватиме створення умов для резонансного тунелювання і появи тим самим квантової ємності. За рахунок впливу зовнішніх полів на домішковий енергетичний спектр реалізується керування її величиною.

5. Вперше синтезований клатрат GaSe<IP> є найбільш вдалою спробою, порівняно з усіма відомими, щодо створення наноструктур квантових акумуляторів, оскільки в інфранизькочастотному діапазоні ($10^{-3} \div 10^{-2}$ Гц) поєднує колосальне значення діелектричної проникності ($\sim 10^{11}$) зі значенням тангенса кута діелектричних втрат, меншим від 1.

6. Формування сегнетоелектричної чи фотоелектретної поляризації гостьового компонента між шарами напівпровідникової матриці, як свідчать результати вольтамперометрії, дозволяє реалізувати накопичення електричного заряду на міжфазних межах, що відкриває можливість практичного застосування таких клатратів у виробництві пристроїв із енергонезалежною пам'яттю — мемристорів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maksymych, V., Calus, D., Ivashchyshyn, F., Pidluzhna, A., Chabecki, P., & Shvets, R. (2022). Quantum energy accumulation in semiconductor <ionic liquid> layered clathrates. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01763-11>
2. Dupliak, I., Ivashchyshyn, F., Calus, D., Seredyuk, B., Chabecki, P., Maksymych, V., & Li, F. (2020). Influence of optical radiation and magnetic field on the properties of in-se<NaNO₂> clathrate. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. <https://doi.org/10.3116/16091833/21/3/115/2020>
3. Ivashchyshyn, F., Maksymych, V., Krushelnytska, T., Rybak, O., Seredyuk, B., & Tovstyuk, N. (2021). Biintercalate layered heterostructure: Synthesis conditions and physical properties. *Low Temperature Physics*. <https://doi.org/10.1063/10.0007082>
4. Maksymych, V., Calus, D., Shvets, R., Chabecki, P., Pokladok, N., & Ivashchyshyn, F. (2022). GaSe< β -CD<J₂>> Architecture Supramolecular Clathrate: Properties and Application. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01002](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01002)
5. Ivashchyshyn, F., Maksymych, V., Calus, D., Klapchuk, M., Baryshnikov, G., Galagan, R., Litvin, V., Chabecki, P., & Bordun, I. (2022). Mechanisms of electrical conductivity, quantum capacity and negative capacitance effects in InSe<PTHQ> nanohybrid. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*. <https://doi.org/10.24425/bpasts.2021.139958>
6. Maksymych, V., Calus, D., Klapchuk, M., Shvets, R., Chabecki, P., Kohut, Z., & Ivashchyshyn, F. (2022). Biintercalate formed on the basis of 2D semiconductor matrix, ferroelectric and ferromagnetic phases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2067667>
7. Ptashnyk, V., Bordun, I., Calus, D., Chabecki, P., Maksymych, V., Malovanyy, M., Kulyk, Y. (2022). Nanoarchitectonics and electrochemical properties of chromium-doped supramolecular carbon material. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05705-8>

8. Maksymych, V., Ivashchyshyn, F., Calus, D., Pidluzhna, A., Gała, M., & Chabecki, P. (2022). Electrical properties of clathrate formed on the basis of a p-type semiconductor with 2D guest positions filled with ferroelectric and propolis. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02695-0>
9. Maksymych, V., Calus, D., Matulka, D., Chabecki, P., Shvets, R., Pokladok, N., & Ivashchyshyn, F. (2022). Electrical conduction and polarization properties of $\text{InSe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{C}_{14}\text{H}_{10})$ clathrate. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(5\).05020](https://doi.org/10.21272/jnep.14(5).05020)
10. Ivashchyshyn, F., Maksymych, V., Calus, D., Matulka, D., Chabecki, P., & Kunynets, A. (2022). Effect of optical illumination and magnetic field on the electroconductive and polarization properties of clathrate $\text{GaSe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2\text{C}_{14}\text{H}_{10})$, synthesized under lighting. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*. <https://doi.org/10.24425/bpasts.2022.143104>
11. Maksymych, V., Ivashchyshyn, F., Calus, D., Matulka, D., Gała, M., Chabecki, P., Shvets, R., Pokladok, N. (2023). Impedance spectroscopy data for 2D biintercalate clathrate $\text{InSe}(\text{NaNO}_2)(\text{FeCl}_3)$. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02804-7>
12. Максимич, В., Цалус, Д., Швець, Р., Хабецькі, П., Бордун, І., Покладок, Н., Іващишин, Ф. (2021). Властивості і можливості практичного застосування кристалу GaSe інтеркальованого β -циклодекстрином допованого йодом. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія Фізика*. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2021-34-07>
13. Maksymych, V., Shvets, R., Ivashchyshyn, F. (2022). Quantum Accumulation of Electrical Energy at Interfacial Boundaries in Heterophase Inorganic/Organic Clathrates. *Computational Problems of electrical Engeeniring*. <https://doi.org/10.23939/jcpee2022.01.030>
14. Максимич, В. (2022). Електропровідні та поляризаційні властивості гетерофазного композиту ієрархічної архітектури діоксид кремнію<тіосечовина<дихлорид кобальту>>. *Міжвузівський збірник «Наукові нотатки»*. <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2021.72.28>

15. Максимич, В., Григорчак, І. (Жовтень 2018). Функціонально-гібридні клатрати. *76-та Студентська науково-технічна конференція: збірник тез доповідей. Секція прикладної математики та фундаментальних наук.*— Львів, с. 273–275;
16. Григорчак, І., Борисюк, А., Швець, Р., Максимич, В. (Листопад 2018). Супрамолекулярні карбони для суперконденсаторів з реактансно-сенсорною функціональною гібридністю. *15-та Відкрита наукова конференція Інституту прикладної математики та фундаментальних наук (ІМФН), Львів*, с. 68;
17. Maksymych, V., Ivashchyshyn, F., Chabecki, P. (1-5 June 2020). Electric Properties of GaSe<NaNO₂+Propolis> Nanohybrid Encapsulate. *XII International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials”.*— Kamianets-Podilskyi, p. 156;
18. Іващишин, Ф., Максимич, В. (25–29 червня 2020). Властивості неорганічно-органічного інкапсулату із ієрархічним гостьовим компонентом. *X міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали».*— Луцьк, с. 103-106;
19. Швець, Р., Борисюк, А., Максимич, В., Типіло, І., Кулик, Ю. (25–29 червня 2020). Допований хромом β-циклодекстриновий біовуглець. *X міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали».*— Луцьк, с. 108-111;
20. Іващишин, Ф., Максимич, В. (2020). Клатрати з 2D- катіоно-аніонною «плазмою» між квантовими листами напівпровідника. *PSC-IMFS-16.*—Львів, с. 104-105;
21. Maksymych, V., Calus, D., Shvets, R., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (21-24 September 2021). Cointercalant Clathrate of GaSe <NaNO₂+FeCl₃> Configuration and its Properties. *Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules And Crystals” (ISSSMC-2021).*— Kyiv, p. 136;
22. Maksymych, V., Calus, D., Pidluzhna, A., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (25-27 August 2021). Properties of inorganic-organic clathrate of complex hierarchical

architecture. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)*.– Lviv, p. 135;

23. Maksymych, V., Shvets, R., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (26-30 April 2021). Supramolecular clathrate $\text{GaSe} \langle \beta\text{-CD} \langle \text{J}_2 \rangle \rangle$ of hierarchical architecture: properties and applications. *International conference for young professionals in physics and technology*.– Kharkiv, p. 48-49;

24. Максимич, В., Іващишин, Ф., Швець, Р. (25-27 травня 2021). $\text{GaSe} \langle \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \langle \text{C}_{14}\text{H}_{10} \rangle \rangle$ клатрат ієрархічної архітектури, синтезований при освітленні: властивості та застосування. *VII міжнародна науково-практична конференція «Структурна релаксація у твердих тілах»*.– Вінниця, с. 69-72;

25. Ptashnyk, V., Bordun, I., Calus, D., Chabecki, P., Maksymych, V., Malovanyy, M., Borysiuk, A. (25-27 August 2021). Synthesis, structure, and electrochemical properties of chromium-doped supramolecular carbon material. *The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)*.– Lviv, p. 77;

26. Максимич, В. (12 May 2022). Клатрат ієрархічної архітектури $\text{MCM-41} \langle \text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \langle \text{CoCl}_2 \rangle \rangle$: синтез, властивості, застосування. *Proceedings of International Scientific Conference "Electrical and power engineering and electromechanics (EPEE 2022)"*.–Odesa, p.59-60;

27. Maksymych, V., Calus, D., Borysiuk, A., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (25–27 August 2022). Nitrogen-doped carbon for supercapacitors: synthesis, properties and applications. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2022)*.– Lviv, p. 171;

28. Ptashnyk, V., Bordun, I., Maksymych, V., Malovanyy, M., Calus, D., Chabecki, P., Szymczykiewicz, E. (25–27 August 2022). Influence of cavitation and non-cavitation ultrasonic treatment on the structure of nanoporous carbon materials. *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2022)*.– Lviv, p. 204;

29. Maksymych, V., Calus, D., Borysiuk, A., Bordun, I., Chabecki, P., Ivashchyshyn, F. (11-13 November 2022). Nitrogen-Doped Porous Carbon Material for Supercapacitors

Derived from Gelatin. *2nd International Conference on Innovative Materials and NanoEngineering (IMNE'2022)*.– Dovgoluka, p. 1-2;

30. Максимич, В., Швець, Р., Іващишин, Ф. (9–11 листопада 2022). Клатрат InSe< β -CD<math>J_2>> з ієрархічною конфігурацією компонентів: властивості та застосування. *Міжнародна науково-практична конференція «Молодіжна наука заради миру та розвитку»*.– Чернівці, с.329-333;

31. Plucinski, L., Johnson, L., Kowalski, J., Kopalko, K., Orłowski, A., Kovalyuk, D., & Lashkarev, V. (2003). Electronic band structure of GaSe(0001): Angle-resolved photoemission and ab initio theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.125304>

32. Abdullah, M. M., Bhagavannarayana, G., & Wahab, M. A. (2010). Growth and characterization of GaSe single crystal. *Journal of Crystal Growth*. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.01.022>

33. Kolesnikov, N. N., Borisenko, E. B., Borisenko, D. N., & Gartman, V. K. (2007). Influence of growth conditions on microstructure and properties of GaSe crystals. *Journal of Crystal Growth*. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.01.001>

34. Oyama, Y., Tanabe, T., Sato, F., Kenmochi, A., Nishizawa, J. ichi, Sasaki, T., & Suto, K. (2008). Liquid-phase epitaxy of GaSe and potential application for wide frequency-tunable coherent terahertz-wave generation. *Journal of Crystal Growth*. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.11.205>

35. Allakhverdiev, K. R., Yetis, M. Ö., Özbek, S., Baykara, T. K., & Salaev, E. Y. (2009). Effective nonlinear GaSe crystal. Optical properties and applications. *Laser Physics*. <https://doi.org/10.1134/s1054660x09050375>

36. Ueno, K., Takeda, N., Sasaki, K., & Koma, A. (1997). Investigation of the growth mechanism of layered semiconductor GaSe. *Applied Surface Science*. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00837-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00837-9)

37. Late, D. J., Liu, B., Luo, J., Yan, A., Matte, H. S. S. R., Grayson, M., Rao, C. N. R., & Dravid, V. P. (2012). GaS and GaSe ultrathin layer transistors. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201201361>

38. Untila, D., Cantser, V., Caraman, M., Evtodiev, I., Leontie, L., & Dmitroglou, L. (2015). Photoluminescence properties of lamellar nano-composites obtained by Cd intercalation of GaSe and GaSe: Eu single crystals. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. <https://doi.org/10.1002/pssc.201400127>
39. Hu, P., Wen, Z., Wang, L., Tan, P., & Xiao, K. (2012). Synthesis of few-layer GaSe nanosheets for high performance photodetectors. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/nn300889c>
40. Kokh, K. A., Molloy, J. F., Naftaly, M., Andreev, Y., Svetlichnyi, V. A., Lanskii, G. V., Lapin, I. N., Izaak, T. I., & Kokh, A. E. (2015). Growth and optical properties of solid solution crystals GaSe_{1-x}S_x. *Materials Chemistry and Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.058>
41. Ku, S. A., Chu, W.-C., Luo, C. W., Andreev, Y. M., Lanskii, G., Shaidukoi, A., Izaak, T., Svetlichnyi, V., Wu, K. H., & Kobayashi, T. (2012). Optimal Te-doping in GaSe for non-linear applications. *Optics Express*. <https://doi.org/10.1364/oe.20.005029>
42. Chu, W.-C., Ku, S. A., Wang, H. J., Luo, C. W., Andreev, Y. M., Lanskii, G., & Kobayashi, T. (2012). Widely linear and non-phase-matched optical-to-terahertz conversion on GaSe:Te crystals. *Optics Letters*. <https://doi.org/10.1364/ol.37.000945>
43. Guo, J., Xie, J. J., Zhang, L. M., Li, D. J., Yang, G. L., Andreev, Y. M., Kokh, K. A., Lanskii, G. V., Shabalina, A. V., Shaiduko, A. V., & Svetlichnyi, V. A. (2013). Characterization of Bridgman grown GaSe:Al crystals. *CrystEngComm*. <https://doi.org/10.1039/c3ce40116b>
44. Feng, Z. S., Guo, J., Xie, J. J., Zhang, L. M., Gao, J. Y., Andreev, Y. M., Izaak, T. I., Kokh, K. A., Lanskii, G. V., Shaiduko, A. V., Shabalina, A. V., & Svetlichnyi, V. A. (2014). GaSe:Er³⁺ crystals for SHG in the infrared spectral range. *Optics Communications*. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.12.050>
45. Zhang, Y. F., Wang, R., Kang, Z. H., Qu, L. L., Jiang, Y., Gao, J. Y., Andreev, Y. M., Lanskii, G. V., Kokh, K. A., Morozov, A. N., Shaiduko, A. V., & Zuev, V. V. (2011). AgGaS₂- and Al-doped GaSe Crystals for IR Applications. *Optics Communications*. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.11.067>

46. Zavrazhnov, A. Y., Semenov, V. N., Turchen, D. N., Zlomanov, V. P., & Pervov, V. S. (2000). Oxidizing intercalation of layered structures. *Materials Technology*. <https://doi.org/10.1080/10667857.2000.11752872>
47. Zhirko, Y., Grekhov, V., Skubenko, N., Kovalyuk, Z., & Feshak, T. (2015). Characterization and Optical Properties of Layered InSe and GaSe Crystals Intercalated with Hydrogen and Hydrogen-Containing Molecules. In *Advanced Materials for Renewable Hydrogen Production, Storage and Utilization*. <https://doi.org/10.5772/61051>
48. Boledzyuk, V. B., Kovalyuk, Z. D., Pyrlya, M. M., & Barbutsa, S. G. (2013). Optical and electrical properties of InSe and GaSe layered crystals intercalated with ethanol. *Ukrainian Journal of Physics*. <https://doi.org/10.15407/ujpe58.09.0857>
49. Jeong, J. H., Jung, D. W., & Oh, E. S. (2014). Lithium storage characteristics of a new promising gallium selenide anodic material. *Journal of Alloys and Compounds*. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.017>
50. Ho, C. H. (2016). Thickness-dependent carrier transport and optically enhanced transconductance gain in III-VI multilayer InSe. *2D Materials*. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/2/025019>
51. Sucharitakul, S., Goble, N. J., Kumar, U. R., Sankar, R., Bogorad, Z. A., Chou, F. C., Chen, Y. T., & Gao, X. P. A. (2015). Intrinsic Electron Mobility Exceeding 103 cm²/(V s) in Multilayer InSe FETs. *Nano Letters*. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00493>
52. Ho, C. H., & Chu, Y. J. (2015). Bending Photoluminescence and Surface Photovoltaic Effect on Multilayer InSe 2D Microplate Crystals. *Advanced Optical Materials*. <https://doi.org/10.1002/adom.201500390>
53. Ma, Y., Dai, Y., Yu, L., Niu, C., & Huang, B. (2013). Engineering a topological phase transition in β -InSe via strain. *New Journal of Physics*. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/7/073008>
54. Yüksek, M., Yaglioglu, H. G., Elmali, A., Aydin, E. M., Kürüm, U., & Ateş, A. (2014). Nonlinear and saturable absorption characteristics of Ho doped InSe crystals. *Optics Communications*. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.07.078>

55. Han, G., Chen, Z. G., Drennan, J., & Zou, J. (2014). Indium selenides: Structural characteristics, synthesis and their thermoelectric performances. In *Small*. <https://doi.org/10.1002/sml.201400104>
56. Lei, S., Ge, L., Najmaei, S., George, A., Kappera, R., Lou, J., Chhowalla, M., Yamaguchi, H., Gupta, G., Vajtai, R., Mohite, A. D., & Ajayan, P. M. (2014). Evolution of the electronic band structure and efficient photo-detection in atomic layers of InSe. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/nn405036u>
57. Julien, C. M., & Balkanski, M. (2003). Lithium reactivity with III-VI layered compounds. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(03\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00113-2)
58. El-Sayed, S. M. (2003). Optical investigations of the indium selenide glasses. *Vacuum*. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(03\)00139-8](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(03)00139-8)
59. Emery, J. Y., Brahim-Ostmane, L., Hirlimann, C., & Chevy, A. (1992). Reflection high-energy electron diffraction studies of InSe and GaSe layered compounds grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.350972>
60. Lauth, J., Gorris, F. E. S., Samadi Khoshkhoo, M., Chassé, T., Friedrich, W., Lebedeva, V., Meyer, A., Klinke, C., Kornowski, A., Scheele, M., & Weller, H. (2016). Solution-Processed Two-Dimensional Ultrathin InSe Nanosheets. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04646>
61. Julien, C., Samaras, I., Tsakiri, M., Dzwonkowski, P., & Balkanski, M. (1989). Lithium insertion in InSe films and applications in microbatteries. *Materials Science and Engineering B*. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(89\)90174-8](https://doi.org/10.1016/0921-5107(89)90174-8)
62. Park, J. H., Afzaal, M., Helliwell, M., Malik, M. A., O'Brien, P., & Raftery, J. (2003). Chemical Vapor Deposition of Indium Selenide and Gallium Selenide Thin Films from Mixed Alkyl/Dialkylselenophosphorylamides. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm0310420>
63. Lang, O., Klein, A., Schlaf, R., Löher, T., Pettenkofer, C., Jaegermann, W., & Chevy, A. (1995). InSe GaSe heterointerfaces prepared by Van der Waals epitaxy. *Journal of Crystal Growth*. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)00504-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)00504-4)

64. Shigetomi, S., & Ikari, T. (1991). Crystalline InSe films prepared by rf-sputtering technique. *Japanese Journal of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.L2127>
65. Chevy, A., Gousskov, A., & Besson, J. M. (1978). Growth of crystalline slabs of layered InSe by the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(78\)90157-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(78)90157-4)
66. Chevy, A. (1984). Improvement of growth parameters for Bridgman-grown InSe crystals. *Journal of Crystal Growth*. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90140-4)
67. Drapak, S. I., Bakhtinov, A. P., Gavrylyuk, S. V., Kovalyuk, Z. D., & Lytvyn, O. S. (2008). The formation of organic (propolis films)/inorganic (layered crystals) interfaces for optoelectronic applications. *Superlattices and Microstructures*. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.12.019>
68. Boledzyuk, V. B., Kovalyuk, Z. D., Pyrlyia, M. N., & Shevchenko, A. D. (2014). Electrochemical, optical, and magnetic properties of Ni_xInSe ($0 < x \leq 1$) intercalation compounds. *Inorganic Materials*. <https://doi.org/10.1134/S0020168514100069>
69. Julien, C., & Samaras, I. (1992). Electrical characterization of lithium intercalated InSe. *Materials Science and Engineering B*. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90083-L](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90083-L)
70. Zhirko, Y., Trachevsky, V., & Kovalyuk, Z. (2012). On the Possibility of Layered Crystals Application for Solid State Hydrogen Storages - InSe and GaSe Crystals. In *Hydrogen Storage*. <https://doi.org/10.5772/50307>
71. Wan, Y., & Zhao, D. (2007). On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. In *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/cr068020s>
72. Ciesla, U., & Schüth, F. (1999). Ordered mesoporous materials. In *Microporous and Mesoporous Materials*. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00249-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00249-2)
73. Ariga, K., Vinu, A., Yamauchi, Y., Ji, Q., & Hill, J. P. (2012). Nanoarchitectonics for mesoporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20110162>
74. Thomas, A. (2010). Functional materials: From hard to soft porous frameworks. In *Angewandte Chemie - International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.201000167>

75. Wang, W., Lofgreen, J. E., & Ozin, G. A. (2010). Why PMO? Towards functionality and utility of periodic mesoporous organosilicas. In *Small*. <https://doi.org/10.1002/sml.201000617>
76. Fried, D. I., Brieler, F. J., & Fröba, M. (2013). Designing Inorganic Porous Materials for Enzyme Adsorption and Applications in Biocatalysis. *ChemCatChem*. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200640>
77. Doadrio, A. L., Sánchez-Montero, J. M., Doadrio, J. C., Salinas, A. J., & Vallet-Regí, M. (2017). Mesoporous silica nanoparticles as a new carrier methodology in the controlled release of the active components in a polypill. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2016.11.002>
78. Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/cr960406n>
79. Hoffmann, F., & Fröba, M. (2011). Vitalising porous inorganic silica networks with organic functions—PMOs and related hybrid materials. *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/c0cs00076k>
80. Musso, G. E., Bottinelli, E., Celi, L., Magnacca, G., & Berlier, G. (2015). Influence of surface functionalization on the hydrophilic character of mesoporous silica nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/c5cp00552c>
81. Zucchetto, N., & Brühwiler, D. (2016). Functionalization of arrays of silica nanochannels by post-condensation. *Dalton Transactions*. <https://doi.org/10.1039/c6dt02033j>
82. Argyo, C., Weiss, V., Bräuchle, C., & Bein, T. (2014). Multifunctional mesoporous silica nanoparticles as a universal platform for drug delivery. In *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm402592t>
83. Nguyen, T. D., Tseng, H. R., Celestre, P. C., Flood, A. H., Liu, Y., Stoddart, J. F., & Zink, J. I. (2005). A reversible molecular valve. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. <https://doi.org/10.1073/pnas.0504109102>
84. Lehn, J. -M. (1988). Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*. <https://doi.org/10.1002/anie.198800891>

85. G. Whitesides, G. M., Mathias, J. P., & Seto, C. T. (1991). Molecular self-assembly and nanochemistry: A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1962191>
86. Kassem, S., Van Leeuwen, T., Lubbe, A. S., Wilson, M. R., Feringa, B. L., & Leigh, D. A. (2017). Artificial molecular motors. In *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/c7cs00245a>
87. Lehn, J. M. (2013). Perspectives in chemistry - Steps towards complex matter. In *Angewandte Chemie - International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.201208397>
88. Pezzato, C., Cheng, C., Stoddart, J. F., & Astumian, R. D. (2017). Mastering the non-equilibrium assembly and operation of molecular machines. In *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/c7cs00068e>
89. Balzani, V., Credi, A., & Venturi, M. (2008). Photochemical conversion of solar energy. In *ChemSusChem*. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700087>
90. Whitesides, G. M., & Grzybowski, B. (2002). Self-assembly at all scales. In *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1070821>
91. Ozin, G. A., Kuperman, A., & Stein, A. (1989). Advanced zeolite materials science. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.19890010303>
92. Interrante, L., Hampden-Smith, M. (1998). Chemistry of advanced materials: an overview. *Choice Reviews Online*. <https://doi.org/10.5860/choice.36-0327>
93. Davis, M. E. (2002). Ordered porous materials for emerging applications. In *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature00785>
94. Derouane, E. G., Védérine, J. C., Ramos Pinto, R., Borges, P. M., Costa, L., Lemos, M. A. N. D. A., Lemos, F., & Ramôa Ribeiro, F. (2013). The acidity of zeolites: Concepts, measurements and relation to catalysis: A review on experimental and theoretical methods for the study of zeolite acidity. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1080/01614940.2013.822266>
95. Weckhuysen, B. M., Kitagawa, S., & Tsapatsis, M. (2018). Reactions in Confined Spaces. In *ChemPhysChem*. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800058>
96. Hashimoto, S. (2003). Zeolite photochemistry: Impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. In *Journal of Photochemistry and*

Photobiology C: Photochemistry Reviews. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00003-0)

97. Ramamurthy, V., & Inoue, Y. (2011). Supramolecular photochemistry: Controlling Photochemical Processes. In *Supramolecular Photochemistry: Controlling Photochemical Processes*. <https://doi.org/10.1002/9781118095300>
98. Alarcos, N., Cohen, B., Ziólek, M., & Douhal, A. (2017). Photochemistry and Photophysics in Silica-Based Materials: Ultrafast and Single Molecule Spectroscopy Observation. In *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00422>
99. Turro, N. J. (2005). Molecular structure as a blueprint for supramolecular structure chemistry in confined spaces. In *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. <https://doi.org/10.1073/pnas.0501376102>
100. Turro, N. J. (1986). Geometric and Topological Thinking in Organic Chemistry. In *Angewandte Chemie International Edition in English*. <https://doi.org/10.1002/anie.198608821>
101. Hennig, G. (1959). Interstitial Compounds of Graphite. *Progress in Inorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470166024.ch2>
102. Barrer, R. M., & Walker, A. J. (1964). Imbibition of electrolytes by porous crystals. *Transactions of the Faraday Society*. <https://doi.org/10.1039/tf9646000171>
103. Atwood, J. L., Davies, J. E. D., & MacNicol, D. D. (Eds.). (1984). *Inclusion Compounds: Physical properties and applications* (Vol. 3). Academic Press
104. Gambleand, E., Geballe, T. (1976). Treatise on Solid State Chemistry. (1976). In *Treatise on Solid State Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8082-5>
105. Müller-Warmuth, W., & Schöllhorn, R. (Eds.). (1994). Progress in Intercalation Research. *Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0890-4>
106. Whittingham, M. S. (1978). Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Progress in Solid State Chemistry*. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(78\)90003-1](https://doi.org/10.1016/0079-6786(78)90003-1)
107. Chu, S., & Majumdar, A. (2012). Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature11475>

108. Liu, C., Li, F., Lai-Peng, M., & Cheng, H. M. (2010). Advanced materials for energy storage. In *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.200903328>
109. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. In *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>
110. Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S. H., Zu, C., & Su, Y. S. (2014). Rechargeable lithium-sulfur batteries. In *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/cr500062>
111. Grande, L., Paillard, E., Hassoun, J., Park, J. B., Lee, Y. J., Sun, Y. K., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The lithium/air battery: Still an emerging system or a practical reality? *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201403064>
112. Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., & Tarascon, J.-M. (2012). Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nature Materials*. <https://doi.org/10.1038/nmat3237>
113. Xu, W., Wang, J., Ding, F., Chen, X., Nasybulin, E., Zhang, Y., & Zhang, J. G. (2014). Lithium metal anodes for rechargeable batteries. In *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c3ee40795k>
114. Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. In *Nature Materials*. <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
115. Zhang, C., Lv, W., Tao, Y., & Yang, Q. H. (2015). Towards superior volumetric performance: Design and preparation of novel carbon materials for energy storage. In *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c5ee00389j>
116. Lou, F., & Chen, D. (2015). Aligned carbon nanostructures based 3D electrodes for energy storage. In *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.08.013>
117. Sun, Y., Liu, N., & Cui, Y. (2016). Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. In *Nature Energy*. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.71>
118. Christensen, J., Albertus, P., Sanchez-Carrera, R. S., Lohmann, T., Kozinsky, B., Liedtke, R., Ahmed, J., & Kojic, A. (2011). A Critical Review of Li/Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. <https://doi.org/10.1149/2.086202jes>

119. Gogotsi, Y., & Simon, P. (2011). True performance metrics in electrochemical energy storage. In *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1213003>
120. Béguin, F., Presser, V., Balducci, A., & Frackowiak, E. (2014). Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201304137>
121. Ran, F., Yang, Y., Zhao, L., Niu, X., Zhang, D., Kong, L., Luo, Y., & Kang, L. (2015). Preparation of nano-PANI@MnO₂ by surface initiated polymerization method using as a nano-tubular electrode material: The amount effect of aniline on the microstructure and electrochemical performance. *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.07.003>
122. Liu, J., Jin, X., Song, W., Wang, F., Wang, N., & Song, Y. (2014). Facile preparation of modified carbon black-LaMnO₃ hybrids and the effect of covalent coupling on the catalytic activity for oxygen reduction reaction. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(14\)60066-8](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(14)60066-8)
123. Zhang, C., Tang, D., Hu, X., Liu, X., Zhang, T., & Zhou, H. (2016). Scalable synthesis and excellent catalytic effect of hydrangea-like RuO₂ mesoporous materials for lithium-O₂ batteries. *Energy Storage Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.10.004>
124. Xiao, X., Zhang, C., Lin, S., Huang, L., Hu, Z., Cheng, Y., Li, T., Qiao, W., Long, D., Huang, Y., Mai, L., Gogotsi, Y., & Zhou, J. (2015). Intercalation of cations into partially reduced molybdenum oxide for high-rate pseudocapacitors. *Energy Storage Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.05.001>
125. Xu, Y., Ding, L., Zhong, T., Han, X., Jiao, L., Yuan, H., & Wang, Y. (2015). Novel application of LiCoO₂ as a high-performance candidate material for supercapacitor. *Journal of Energy Chemistry*. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(15\)60300-X](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(15)60300-X)
126. Wang, Q., Yan, J., Dong, Z., Qu, L., & Fan, Z. (2015). Densely stacked bubble-pillared graphene blocks for high volumetric performance supercapacitors. *Energy Storage Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.09.001>
127. Zhao, M. Q., Ren, C. E., Ling, Z., Lukatskaya, M. R., Zhang, C., Van Aken, K. L., Barsoum, M. W., & Gogotsi, Y. (2015). Flexible MXene/carbon nanotube composite

paper with high volumetric capacitance. *Advanced Materials*.
<https://doi.org/10.1002/adma.201404140>

128. Chandrasekaran, R., Palma, J., & Anderson, M. (2015). Carbide derived carbon electrode with natural graphite addition in magnesium electrolyte based cell for supercapacitor enhancements. *Journal of Energy Chemistry*.
[https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(15\)60310-2](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(15)60310-2)

129. Zhou, X., Li, H., & Yang, J. (2016). Biomass-derived activated carbon materials with plentiful heteroatoms for high-performance electrochemical capacitor electrodes. *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.008>

130. Nueangnoraj, K., Nishihara, H., Ishii, T., Yamamoto, N., Itoi, H., Berenguer, R., Ruiz-Rosas, R., Cazorla-Amorós, D., Morallón, E., Ito, M., & Kyotani, T. (2015). Pseudocapacitance of zeolite-templated carbon in organic electrolytes. *Energy Storage Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.08.003>

131. Khairy, M., & El-Safty, S. A. (2015). Promising supercapacitor electrodes based immobilization of proteins onto macroporous Ni foam materials. *Journal of Energy Chemistry*. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(15\)60281-9](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(15)60281-9)

132. Liu, C., Tan, Y., Liu, Y., Shen, K., Peng, B., Niu, X., & Ran, F. (2016). Microporous carbon nanofibers prepared by combining electrospinning and phase separation methods for supercapacitor. *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.03.017>

133. Gao, Y., Zhang, Y., Zhang, Y., Xie, L., Li, X., Su, F., Wei, X., Xu, Z., Chen, C., & Cai, R. (2016). Three-dimensional paper-like graphene framework with highly orientated laminar structure as binder-free supercapacitor electrode. *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.011>

134. Liang, Q., Su, H., Yan, J., Leung, C., Cao, S., & Yuan, D. (2014). N-doped mesoporous carbon as a bifunctional material for oxygen reduction reaction and supercapacitors. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*.
[https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(14\)60044-9](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(14)60044-9)

135. Yan, J., Wang, Q., Lin, C., Wei, T., & Fan, Z. (2014). Interconnected frameworks with a sandwiched porous carbon layer/graphene hybrids for supercapacitors with high

gravimetric and volumetric performances. *Advanced Energy Materials*. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400500>

136. Zheng, C., Qian, W., Cui, C., Zhang, Q., Jin, Y., Zhao, M., Tan, P., & Wei, F. (2012). Hierarchical carbon nanotube membrane with high packing density and tunable porous structure for high voltage supercapacitors. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.058>

137. Li, H., Tao, Y., Zheng, X., Luo, J., Kang, F., Cheng, H. M., & Yang, Q. H. (2016). Ultra-thick graphene bulk supercapacitor electrodes for compact energy storage. *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c6ee00941g>

138. Yu, D., Goh, K., Wang, H., Wei, L., Jiang, W., Zhang, Q., Dai, L., & Chen, Y. (2014). Scalable synthesis of hierarchically structured carbon nanotube-graphene fibres for capacitive energy storage. *Nature Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.93>

139. Acerce, M., Voiry, D., & Chhowalla, M. (2015). Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials. *Nature Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.40>

140. Chodankar, N. R., Dubal, D. P., Gund, G. S., & Lokhande, C. D. (2016). A symmetric MnO₂/MnO₂ flexible solid state supercapacitor operating at 1.6 v with aqueous gel electrolyte. *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.01.020>

141. Chaitra, K., Sivaraman, P., Vinny, R. T., Bhatta, U. M., Nagaraju, N., & Kathyayini, N. (2016). High energy density performance of hydrothermally produced hydrous ruthenium oxide/multiwalled carbon nanotubes composite: Design of an asymmetric supercapacitor with excellent cycle life. *Journal of Energy Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.04.012>

142. Liu, J., Jiang, J., Cheng, C., Li, H., Zhang, J., Gong, H., & Fan, H. J. (2011). Co₃O₄ nanowire@MnO₂ ultrathin nanosheet core/shell arrays: A new class of high-performance pseudocapacitive materials. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201100058>

143. Ghidui, M., Lukatskaya, M. R., Zhao, M. Q., Gogotsi, Y., & Barsoum, M. W. (2015). Conductive two-dimensional titanium carbide “clay” with high volumetric capacitance. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature13970>

144. Xu, Y., Tao, Y., Zheng, X., Ma, H., Luo, J., Kang, F., & Yang, Q. H. (2015). A Metal-Free Supercapacitor Electrode Material with a Record High Volumetric Capacitance over 800 F cm⁻³. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201504151>
145. Niu, Z., Luan, P., Shao, Q., Dong, H., Li, J., Chen, J., Zhao, D., Cai, L., Zhou, W., Chen, X., & Xie, S. (2012). A “skeleton/skin” strategy for preparing ultrathin free-standing single-walled carbon nanotube/polyaniline films for high performance supercapacitor electrodes. *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c2ee22042c>
146. Hu, H., Pei, Z., & Ye, C. (2015). Recent advances in designing and fabrication of planar micro-supercapacitors for on-chip energy storage. In *Energy Storage Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.08.005>
147. Wu, Z. S., Yang, S., Zhang, L., Wagner, J. B., Feng, X., & Müllen, K. (2015). Binder-free activated graphene compact films for all-solid-state micro-supercapacitors with high areal and volumetric capacitances. *Energy Storage Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.09.004>
148. Luryi, S. (1988). Quantum capacitance devices. *Applied Physics Letters*. <https://doi.org/10.1063/1.99649>
149. El-Kady, M. F., Shao, Y., & Kaner, R. B. (2016). Graphene for batteries, supercapacitors and beyond. In *Nature Reviews Materials*. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.33>
150. Vatamanu, J., Ni, X., Liu, F., & Bedrov, D. (2015). Tailoring graphene-based electrodes from semiconducting to metallic to increase the energy density in supercapacitors. *Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/46/464001>
151. Sruthi, T., & Tarafder, K. (2019). Enhancement of quantum capacitance by chemical modification of graphene supercapacitor electrodes: a study by first principles. *Bulletin of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1952-8>
152. Dröscher, S., Roulleau, P., Molitor, F., Studerus, P., Stampfer, C., Ensslin, K., & Ihn, T. (2010). Quantum capacitance and density of states of graphene. *Applied Physics Letters*. <https://doi.org/10.1063/1.3391670>

153. Bharti, Ahmed, G., Kumar, Y., & Sharma, S. (2021). DFT computation of quantum capacitance of pure and doped niobium nitrides for supercapacitor applications. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.237>
154. Rihm, J., Sim, E. S., Cho, S. B., & Chung, Y. C. (2020). Enhancement of the quantum capacitances of group-14 elemental two-dimensional materials by Ti-doping: A first principles study. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147301>
155. Xu, Q., Yang, G. M., & Zheng, W. T. (2020). DFT calculation for stability and quantum capacitance of MoS₂ monolayer-based electrode materials. *Materials Today Communications*. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100772>
156. Григорчак, І., Понеділок, Г. (2011). Імпедансна спектроскопія : навч. посіб. ISBN 978-617-607-116-7 : 55.00
157. Pollak, M., & Geballe, T. H. (1961). Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon. *Physical Review*. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.122.1742>
158. Duryagina, Z., Holyaka, R. and Borysyuk, A. (2013). The Automated Wide-Range Magnetometer for the Magnetic Phase Analysis of Alloys: Development and Application. *Usp. Fiz. Met.* <https://doi.org/10.15407/ufm.14.01.033>
159. Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2005). Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. In *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
160. W.J.O.T. (1972). Dielectric properties and molecular behaviour. *Journal of Molecular Structure*. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(72\)85103-2](https://doi.org/10.1016/0022-2860(72)85103-2)
161. Jiang, J., Liang, Y., Dong, F., Liu, H., Tu, Y., & Cui, L. (2012). Study of electret effect of rat skin by thermally stimulated discharge analysis. *Journal of Electrostatics*. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2012.03.007>
162. Burghate, D. K., Deogaonkar, V. S., Sawarkar, S. B., Yawale, S. P., & Pakade, S. V. (2003). Thermally stimulated discharge current (TSDC) and dielectric constant of semiconducting glasses. *Bulletin of Materials Science*. <https://doi.org/10.1007/BF02707802>

163. Кومان, Б. (2012). Особливості спектрів термостимульованої деполяризації рентгеноопромінених структур Si-SiO₂. *Фізика і хімія твердого тіла*. http://nbuv.gov.ua/UJRN/PhKhTT_2012_13_3_14
164. van Turnhout, J. (1980). *Thermally stimulated discharge of electrets*. https://doi.org/10.1007/3540173358_11
165. Duncan, J., Price, D. (2016). Thermomechanical, Dynamic Mechanical and Dielectric Methods. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry: Edition 2*. Published by the Royal Society of Chemistry
166. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1
167. Parry V, K. D. (2000). Scanning Electron Microscopy: An introduction. *III-Vs Review*
168. Conway, B. E. (1999). Electrochemical Supercapacitors. *Springer Science+Business Media New York*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3058-6>
169. Ratajczak, P., Suss, M. E., Kaasik, F., & Béguin, F. (2019). Carbon electrodes for capacitive technologies. In *Energy Storage Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.04.031>
170. Fic, K., Platek, A., Piwek, J., & Frackowiak, E. (2018). Sustainable materials for electrochemical capacitors. In *Materials Today*. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.005>
171. Seredych, M., & Bandosz, T. J. (2013). S-doped micro/mesoporous carbon-graphene composites as efficient supercapacitors in alkaline media. *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/c3ta12252b>
172. Yu, L., Hu, L., Anasori, B., Liu, Y. T., Zhu, Q., Zhang, P., Gogotsi, Y., & Xu, B. (2018). MXene-Bonded Activated Carbon as a Flexible Electrode for High-Performance Supercapacitors. *ACS Energy Letters*. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00718>
173. Zhang, Y., Ma, Q., Li, H., Yang, Y. W., & Luo, J. (2018). Robust Production of Ultrahigh Surface Area Carbon Sheets for Energy Storage. *Small*. <https://doi.org/10.1002/sml.201800133>

174. Gu, W., & Yushin, G. (2014). Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. In *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. <https://doi.org/10.1002/wene.102>
175. Liu, B., Liu, L., Yu, Y., Zhang, Y., & Chen, A. (2020). Synthesis of mesoporous carbon with tunable pore size for supercapacitors. *New Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c9nj05085j>
176. Zhang, D., Han, M., Wang, B., Li, Y., Lei, L., Wang, K., Wang, Y., Zhang, L., & Feng, H. (2017). Superior supercapacitors based on nitrogen and sulfur co-doped hierarchical porous carbon: Excellent rate capability and cycle stability. *Journal of Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.031>
177. Deng, Y., Xie, Y., Zou, K., & Ji, X. (2015). Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: Preparations and applications in supercapacitors. In *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/c5ta08620e>
178. Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y., & Morishita, T. (2018). Nitrogen-doped carbon materials. In *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.024>
179. Ornelas, O., Sieben, J. M., Ruiz-Rosas, R., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Geng, J., Soin, N., Siores, E., & Johnson, B. F. G. (2014). On the origin of the high capacitance of nitrogen-containing carbon nanotubes in acidic and alkaline electrolytes. *Chemical Communications*. <https://doi.org/10.1039/c4cc04876h>
180. Wei, X., Jiang, X., Wei, J., & Gao, S. (2016). Functional Groups and Pore Size Distribution Do Matter to Hierarchically Porous Carbons as High-Rate-Performance Supercapacitors. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02336>
181. Candelaria, S. L., Garcia, B. B., Liu, D., & Cao, G. (2012). Nitrogen modification of highly porous carbon for improved supercapacitor performance. *Journal of Materials Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c2jm30923h>
182. Salinas-Torres, D., Shiraishi, S., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2015). Improvement of carbon materials performance by nitrogen functional groups in

electrochemical capacitors in organic electrolyte at severe conditions. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.064>

183. Seredych, M., Hulicova-Jurcakova, D., Lu, G. Q., & Bandosz, T. J. (2008). Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.027>

184. Wang, X., Liu, C. G., Neff, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., Zhamu, A., Fang, Q., Chen, G., Meyer, H. M., Jang, B. Z., & Dai, S. (2013). Nitrogen-enriched ordered mesoporous carbons through direct pyrolysis in ammonia with enhanced capacitive performance. *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/c3ta11342f>

185. Raymundo-Piñero, E., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Find, J., Wild, U., & Schlögl, R. (2002). Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin. *Carbon*. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00155-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00155-5)

186. Xia, Y., & Mokaya, R. (2004). Synthesis of ordered mesoporous carbon and nitrogen-doped carbon materials with graphitic pore walls via a simple chemical vapor deposition method. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.200400391>

187. Inagaki, M., Konno, H., & Tanaike, O. (2010). Carbon materials for electrochemical capacitors. In *Journal of Power Sources*. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.036>

188. Quílez-Bermejo, J., González-Gaitán, C., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2017). Effect of carbonization conditions of polyaniline on its catalytic activity towards ORR. Some insights about the nature of the active sites. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.015>

189. Zhao, J., Lai, H., Lyu, Z., Jiang, Y., Xie, K., Wang, X., Wu, Q., Yang, L., Jin, Z., Ma, Y., Liu, J., & Hu, Z. (2015). Hydrophilic hierarchical nitrogen-doped carbon nanocages for ultrahigh supercapacitive performance. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201500945>

190. Ostafiychuk, B. K., Budzulyak, I. M., Kuzyshyn, M. M., Rachiy, B. I., Zatorskiy, R. A., Lisovskiy, R. P., & Mandzyuk, V. I. (2013). Nitrogen-containing nanoporous coal for electrodes of supercapacitors. *Journal of Nano- and Electronic Physics*

191. Tian, W., Zhang, H., Sun, H., Tadé, M. O., & Wang, S. (2017). Template-free synthesis of N-doped carbon with pillared-layered pores as bifunctional materials for supercapacitor and environmental applications. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.027>
192. Puthusseri, D., Aravindan, V., Madhavi, S., & Ogale, S. (2014). 3D micro-porous conducting carbon beehive by single step polymer carbonization for high performance supercapacitors: The magic of in situ porogen formation. *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c3ee42551g>
193. Shvets, R. Y., Grygorchak, I. I., Borysyuk, A. K., Shvachko, S. G., Kondyr, A. I., Baluk, V. I., Kurepa, A. S., & Rachiy, B. I. (2014). New nanoporous biocarbons with iron and silicon impurities: Synthesis, properties, and application to supercapacitors. *Physics of the Solid State*. <https://doi.org/10.1134/S1063783414100266>
194. Ptashnyk, V., Bordun, I., Pohrebennyk, V., Takosoglu, J., & Sadova, M. (2018). Impedance investigation of activated carbon material modified by ultrasound treatment. *Przegląd Elektrotechniczny*. <https://doi.org/10.15199/48.2018.05.33>
195. Ariga, K. (2021). Nanoarchitectonics: What's coming next after nanotechnology? In *Nanoscale Horizons*. <https://doi.org/10.1039/d0nh00680g>
196. Yoshida, K. I., Shimomura, T., Ito, K., & Hayakawa, R. (1999). Inclusion Complex Formation of Cyclodextrin and Polyaniline. *Langmuir*. <https://doi.org/10.1021/la9812471>
197. He, Y., Fu, P., Shen, X., & Gao, H. (2008). Cyclodextrin-based aggregates and characterization by microscopy. In *Micron*. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2007.06.017>
198. Del Valle, E. M. M. (2004). Cyclodextrins and their uses: A review. In *Process Biochemistry*. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00258-9)
199. Crini, G., Fourmentin, S., Fenyvesi, É., Torri, G., Fourmentin, M., & Morin-Crini, N. (2018). *Fundamentals and Applications of Cyclodextrins*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-76159-6_1
200. Chen, G., & Jiang, M. (2011). Cyclodextrin-based inclusion complexation bridging supramolecular chemistry and macromolecular self-assembly. *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/c0cs00153h>

201. Hu, Q. Da, Tang, G. P., & Chu, P. K. (2014). Cyclodextrin-based host-guest supramolecular nanoparticles for delivery: From design to applications. *Accounts of Chemical Research*. <https://doi.org/10.1021/ar500055s>
202. Bruns, C. J. (2019). Exploring and exploiting the symmetry-breaking effect of cyclodextrins in mechanomolecules. In *Symmetry*. <https://doi.org/10.3390/sym11101249>
203. 27. Grygorchak, I., Borysyuk, A., Shvets, R., Matulka, D., Hryhorchak, O. (2018). Supramolecular Design of Carbons for Energy Storage with the Reactanse-Sensor Functional Hybridity. *East European Journal of Physics*. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2018-4-06>
204. Zhong, Y., Chen, Z., Chen, G., Luo, Y., Zhang, L., Hua, B., Li, J., & Sun, Y. (2021). β -Cyclodextrin-assisted fabrication of hierarchically porous carbon sheet with O/N defects for electrical double-layer supercapacitor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06057-4>
205. Jeong, J. H., Kim, Y. A., & Kim, B. H. (2020). Electrospun polyacrylonitrile/cyclodextrin-derived hierarchical porous carbon nanofiber/MnO₂ composites for supercapacitor applications. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.03.052>
206. Gandla, D., Sarkar, S., Putta, C., & Ghosh, S. (2018). Polyaniline- β -Cyclodextrin-Graphene Nanocomposite for Energy Storage Application: Efficiency Enhancement through Radical Cation Stabilization. *Journal of The Electrochemical Society*. <https://doi.org/10.1149/2.0411811jes>
207. Lillo-Ródenas, M. A., Juan-Juan, J., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2004). About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.008>
208. S. Wang, J., & Kaskel, S. (2012). KOH activation of carbon-based materials for energy storage. In *Journal of Materials Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c2jm34066f>
209. Oliveira, M. H., Barbieri, P. F., Torriani, I. L., & Marques, F. C. (2007). SAXS analysis of graphitic amorphous carbon. *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.081>

210. Kercher, A. K., & Nagle, D. C. (2003). Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon*. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00261-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00261-0)
211. Popov, V. V., Orlova, T. S., Magarino, E. E., Bautista, M. A., & Martínez-Fernández, J. (2011). Specific features of electrical properties of porous biocarbons prepared from beech wood and wood artificial fiberboards. *Physics of the Solid State*. <https://doi.org/10.1134/S1063783411020260>
212. D. Svergun, D., Feigin, L. (1986). X-ray and neutron small-angle scattering. *Nauka, Moscow*. **(in Russian)**
213. Koberstein, J. T., Morra, B., & Stein, R. S. (1980). The determination of diffuse-boundary thicknesses of polymers by small-angle X-ray scattering. *Journal of Applied Crystallography*. <https://doi.org/10.1107/s0021889880011478>
214. Bordun, I., Chabecki, P., Malovanyy, M., Pieshkov, T., & Chwastek, K. (2020). Changes in the Electrical Charge Accumulation Ability of Nanoporous Activated Carbon under Ultrasonic Radiation Exposure. *Israel Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/ijch.201900157>
215. Stoynov, Z., Grafov, B., Savvova-Stoynova, B., Elkin, V. (1991). Electrochemical Impedans. *Nauka, Moscow*. **(in Russian)**
216. Grygorchak, I., Shvets, R., Kityk, I. V., Kityk, A. V., Wielgosz, R., Hryhorchak, O., & Shchur, I. (2019). Photosensitive carbon supercapacitor: cavitated nanoporous carbon from iodine doped β -cyclodextryn. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.12.009>
217. Gerischer, H., McIntyre, R., Scherson, D., & Storck, W. (1987). Density of the electronic states of graphite: Derivation from differential capacitance measurements. *Journal of Physical Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/j100291a049>
218. Gregg S. J. & Sing K. S. W. (1982). Adsorption surface area and porosity. (2nd ed.). *Academic Press*.
219. Карнаухов, А. (1999). Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. *Новосибирск : Наука. Сиб. предприятие РАН*. **(in Russian)**

220. Lozano-Castelló, D., Suárez-García, F., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, Á. (2009). *Porous Texture of Carbons*. <https://doi.org/10.1201/9781420055405-c4>
221. Soloviy, C., Malovanyy, M., Bordun, I., Ivashchyshyn, F., Borysiuk, A., & Kulyk, Y. (2020). Structural, magnetic and adsorption characteristics of magnetically susceptible carbon sorbents based on natural raw materials. *Journal of Water and Land Development*. <https://doi.org/10.24425/jwld.2020.135043>
222. Bordun, I., Pidluzhna, A., Ivashchyshyn, F., Borysiuk, A., Całus, D., & Chwastek, K. (2021). Structural and magnetic properties of ni/c composites synthesized from beet pulp and corn stems. *Magnetochemistry*. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry7030031>
223. Makarova, T. L. (2004). Magnetic properties of carbon structures. In *Semiconductors*. <https://doi.org/10.1134/1.1766362>
224. Murata, K., Ushijima, H., Ueda, H., & Kawaguchi, K. (1992). A stable carbon-based organic magnet. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. <https://doi.org/10.1039/C39920000567>
225. Ushijima, H., Murata, K., Ueda, H., & Kawaguchi, K. (1993). Preparation of amorphouslike carbons by pyrolysis of organic compounds and their magnetic properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1080/10587259308054977>
226. Setnescu, R., Jipa, S., Setnescu, T., Kappel, W., Kobayashi, S., & Osawa, Z. (1999). IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile. *Carbon*. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00168-7)
227. Yazyev, O. V., & Helm, L. (2007). Defect-induced magnetism in graphene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.125408>
228. Son, Y. W., Cohen, M. L., & Louie, S. G. (2006). Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature05180>
229. Zhang, Y., Talapatra, S., Kar, S., Vajtai, R., Nayak, S. K., & Ajayan, P. M. (2007). First-principles study of defect-induced magnetism in carbon. *Physical Review Letters*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.107201>

230. Lei, Z., Bai, D., & Zhao, X. S. (2012). Improving the electrocapacitive properties of mesoporous CMK-5 carbon with carbon nanotubes and nitrogen doping. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.002>
231. Hulicova, D., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., & Kodama, M. (2005). Supercapacitors prepared from melamine-based carbon. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm049337g>
232. Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wan, Y., Huang, J., Yang, J., Zhao, D., & Jiang, Z. (2007). Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor. *Electrochemistry Communications*. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.10.027>
233. Yang, M., Cheng, B., Song, H., & Chen, X. (2010). Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.06.077>
234. Su, F., Poh, C. K., Chen, J. S., Xu, G., Wang, D., Li, Q., Lin, J., & Lou, X. W. (2011). Nitrogen-containing microporous carbon nanospheres with improved capacitive properties. *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c0ee00277a>
235. Ra, E. J., Raymundo-Piñero, E., Lee, Y. H., & Béguin, F. (2009). High power supercapacitors using polyacrylonitrile-based carbon nanofiber paper. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.051>
236. Paraknowitsch, B. J. P., Zhang, J., Su, D., Thomas, A., & Antonietti, M. (2010). Ionic liquids as precursors for nitrogen-doped graphitic carbon. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.200900965>
237. Paraknowitsch, J. P., Thomas, A., & Antonietti, M. (2010). A detailed view on the polycondensation of ionic liquid monomers towards nitrogen doped carbon materials. *Journal of Materials Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c0jm00869a>
238. Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2011). Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture. *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c0ee00784f>

239. Titirici, M. M., White, R. J., Falco, C., & Sevilla, M. (2012). Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. In *Energy and Environmental Science*. <https://doi.org/10.1039/c2ee21166a>
240. Titirici, M. M., & Antonietti, M. (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/b819318p>
241. Zhao, L., Baccile, N., Gross, S., Zhang, Y., Wei, W., Sun, Y., Antonietti, M., & Titirici, M. M. (2010). Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.040>
242. Zhao, L., Fan, L. Z., Zhou, M. Q., Guan, H., Qiao, S., Antonietti, M., & Titirici, M. M. (2010). Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors. *Advanced Materials*. <https://doi.org/10.1002/adma.201002647>
243. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
244. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications. In *Elsevier Ltd*.
245. Rouquerol, J., Llewellyn, P., & Rouquerol, F. (2007). Is the BET equation applicable to microporous adsorbents? *Studies in Surface Science and Catalysis*. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80008-5)
246. Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. (2006). Activated Carbon. *Elsevier Science & Technology Books*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4>
247. Kan, W. Q., Yang, J., Liu, Y. Y., & Ma, J. F. (2012). Series of inorganic-organic hybrid materials constructed from octamolybdates and metal-organic frameworks: Syntheses, structures, and physical properties. *Inorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/ic300134z>
248. Dobrzycki, L., & Woźniak, K. (2009). 1D vs 2D crystal architecture of hybrid inorganic-organic structures with benzidine dication. *Journal of Molecular Structure*.

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2008.12.027>

249. Ishiwata, S., Shiomi, Y., Lee, J. S., Bahramy, M. S., Suzuki, T., Uchida, M., Arita, R., Taguchi, Y., & Tokura, Y. (2013). Extremely high electron mobility in a phonon-glass semimetal. *Nature Materials*. <https://doi.org/10.1038/nmat3621>

250. Takabatake, T., Suekuni, K., Nakayama, T., & Kaneshita, E. (2014). Erratum: Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory (Rev. Mod. Phys. (2014) 86 (669)). In *Reviews of Modern Physics*. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.841>

251. Slack, G. (1995). New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*. <https://doi.org/10.1201/9781420049718.ch34>

252. Slack, G. A. (1997). Design concepts for improved thermoelectric materials. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. <https://doi.org/10.1557/proc-478-47>

253. Shevelkov, A. V., Kelm, E. A., Olenov, A. V., Kulbachinskii, V. A., & Kytin, V. G. (2011). Anomalously low thermal conductivity and thermoelectric properties of new cationic clathrates in the Sn-In-As-I system. *Semiconductors*. <https://doi.org/10.1134/S106378261111025X>

254. Borshch, N. A., Pereslavl'tseva, N. S., & Kurganskii, S. I. (2009). Electronic structure of Zn-substituted germanium clathrates. *Semiconductors*. <https://doi.org/10.1134/S1063782609050030>

255. Uemura, T., Akai, K., Koga, K., Tanaka, T., Kurisu, H., Yamamoto, S., Kishimoto, K., Koyanagi, T., & Matsuura, M. (2008). Electronic structure and thermoelectric properties of clathrate compounds $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Ge}_{46-x}$. *Journal of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.2947593>

256. De Mauro, A. G. Del, Carotenuto, M., Venditto, T. V., Petraccone, V., Scoconi, M., & Guerra, G. (2007). Fluorescence of syndiotactic polystyrene/trimethylbenzene clathrate and intercalate co-crystals. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm071483+>

257. Kuhn, A., Chevy, A., & Chevalier, R. (1975). Crystal structure and interatomic distances in GaSe. *Physica Status Solidi (A)*. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310216>

258. Chevy, A., Kuhn, A., & Martin, M. S. (1977). Large InSe monocrystals grown from a non-stoichiometric melt. *Journal of Crystal Growth*. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(77\)90381-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90381-5)
259. Iñarrea, J. (2017). Microscopic theory for radiation-induced zero-resistance states in 2D electron systems: Franck-Condon blockade. *Applied Physics Letters*. <https://doi.org/10.1063/1.4979830>
260. Bandurin, D. A., Tyurnina, A. V., Yu, G. L., Mishchenko, A., Zólyomi, V., Morozov, S. V., Kumar, R. K., Gorbachev, R. V., Kudrynskyi, Z. R., Pezzini, S., Kovalyuk, Z. D., Zeitler, U., Novoselov, K. S., Patanè, A., Eaves, L., Grigorieva, I. V., Fal'Ko, V. I., Geim, A. K., & Cao, Y. (2017). High electron mobility, quantum Hall effect and anomalous optical response in atomically thin InSe. *Nature Nanotechnology*. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.242>
261. Ying, J. Y., Mehnert, C. P., & Wong, M. S. (1999). Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. In *Angewandte Chemie - International Edition*. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19990115\)38:1/2<56::aid-anie56>3.0.co;2-e](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19990115)38:1/2<56::aid-anie56>3.0.co;2-e)
262. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
263. Monnier, A., Schüth, F., Huo, Q., Kumar, D., Margolese, D., Maxwell, R. S., Stucky, G. D., Krishnamurty, M., Petroff, P., Firouzi, A., Janicke, M., & Chmelka, B. F. (1993). Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1299>
264. Chabecki, P., Calus, D., Ivashchyshyn, F., Pidluzhna, A., Hryhorchak, O., Bordun, I., Makarchuk, O., & Kityk, A. V. (2020). Functional energy accumulation, photo- And magnetosensitive hybridity in the GaSe-based hierarchical structures. *Energies*. <https://doi.org/10.3390/en13174321>
265. Grygorchak, I., Calus, D., Pidluzhna, A., Ivashchyshyn, F., Hryhorchak, O., Chabecki, P., & Shvets, R. (2020). Thermogalvanic and local field effects in SiO₂<SmCl₃> structure. *Applied Nanoscience (Switzerland)*. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01447-2>

266. Klapchuk, M. I., & Ivashchyshyn, F. O. (2020). Giant magnetoresistance effect in β - $\text{cd}(\text{FeSO}_4)$ clathrate. *Mathematical Modeling and Computing*. <https://doi.org/10.23939/mmc2020.02.322>
267. Popławski, T., Pidluzhna, A., Ivashchyshyn, F., Chabecki, P., & Shvets, R. (2019). Properties and application of nanoporous silica filled with polyaniline and iodine. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(6\).06023](https://doi.org/10.21272/jnep.11(6).06023)
268. Ivashchyshyn, F., Pidluzhna, A., Calus, D., Hryhorchak, O., Chabecki, P., & Makarchuk, O. (2021). Multivoltaic $\text{GaSe}(\text{SmCl}_3)$ clathrate as new hybrid functional nanostructure. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*. <https://doi.org/10.24425/bpasts.2021.136726>
269. Jasiński, J., Kozakiewicz, M., & Sołtysik, M. (2021). Determinants of energy cooperatives' development in rural areas—evidence from Poland. *Energies*. <https://doi.org/10.3390/en14020319>
270. Mysak, Y., Pona, O., Shapoval, S., Kuznetsova, M., & Kovalenko, T. (2017). Evaluation of energy efficiency of solar roofing using mathematical and experimental research. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.103853>
271. Kealy, T. J., & Pauson, P. L. (1951). A new type of organo-iron compound. In *Nature*. <https://doi.org/10.1038/1681039b0>
272. Harada, A., & Takahashi, S. (1984). Preparation and properties of cyclodextrin-ferrocene inclusion complexes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. <https://doi.org/10.1039/C39840000645>
273. Lukiyanets, B. A., & Matulka, D. V. (2016). Quantum capacitance of nanoplates in magnetic field. *International Journal of Nanoscience*. <https://doi.org/10.1142/S0219581X16500095>
274. Grygorchak, I. I., Ivashchyshyn, F. O., Tokarchuk, M. V., Pokladok, N. T., & Viznovych, O. V. (2017). Modification of properties of $\text{GaSe}(\beta\text{-cyclodextrin}(\text{FeSO}_4))$ Clathrat by synthesis in superposed electric and light-wave fields. *Journal of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.4983097>
275. Hübler, A. W., & Osuagwu, O. (2010). Digital quantum batteries: Energy and

- information storage in nanovacuum tube arrays. *Complexity*.
<https://doi.org/10.1002/cplx.20306>
276. Application PCT BY 99/00012 “Quantum-Size Electronic Devices and Operating Conditions Thereof” (International Publication Number: WO 00/41247, 13.07.2000)
277. Lee, S., Lee, Y., Song, E. B., & Hiramoto, T. (2013). The characteristic of elongated Coulomb-blockade regions in a Si quantum-dot device coupled via asymmetric tunnel barriers. *Journal of Applied Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.4827177>
278. Kano, S., Tada, T., & Majima, Y. (2015). Nanoparticle characterization based on STM and STS. In *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/c4cs00204k>
279. Hai, P. N., Ohya, S., Tanaka, M., Barnes, S. E., & Maekawa, S. (2009). Electromotive force and huge magnetoresistance in magnetic tunnel junctions. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature07879>
280. Pokladok, N. T., Grygorchak, I. I., Grygorchak, O. I., Ivashchyshyn, F. O., & Stakhira, P. Y. (2010). GaSe nanostructures with magnetoordered guest arrangement in temperature and electromagnetic field. *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2010.4.116325>
281. Safran, S. A. (1987). Stage Ordering in Intercalation Compounds. *Solid State Physics - Advances in Research and Applications*. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60692-X](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60692-X)
282. Olekhnovich, N. M., Moroz, I. I., Pushkarev, A. V., Radyush, Y. V., Salak, A. N., Vyshatko, N. P., & Ferreira, V. M. (2008). Temperature impedance spectroscopy of $(1 - X)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-xLaMg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ solid solutions. *Physics of the Solid State*. <https://doi.org/10.1134/s1063783408030165>
283. Grygorchak, I. I., Ivashchyshyn, F. O., Borysiuk, A. K., Shvets, R. Y., & Kulyk, Y. O. (2017). Clathrate semiconductor multiferroics, synthesized in system gase-nano2-feso4 and influence of cointercalation. *Radio Electronics, Computer Science, Control*. <https://doi.org/10.15588/1607-3274-2017-3-1>
284. Kostrobij, P., Grygorchak, I., Ivashchyshyn, F., Markovych, B., Viznovych, O., & Tokarchuk, M. (2018). Generalized Electrodiffusion Equation with Fractality of Space-

- Time: Experiment and Theory. *Journal of Physical Chemistry A*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00188>
285. Ivashchyshyn, F., Grygorchak, I., Gordiyuk, T., Shvets, R., & Kulyk, Y. (2015). Effect of lattice expansion degree on properties and electromagnetic field response of inorganic clathrates on their basis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.56576>
286. Bisquert, J., Randriamahazaka, H., & Garcia-Belmonte, G. (2005). Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry. *Electrochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.025>
287. Jambi, S. M. S. (2019). Characterization and Synthesis of Novel Thiourea Derivatives. *International Journal of ChemTech Research*. <https://doi.org/10.20902/ijctr.2019.120325>
288. Pluta, T., & Sadlej, A. J. (2001). Electric properties of urea and thiourea. *Journal of Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1063/1.1328398>
289. Puzzarini, C. (2012). Molecular structure of thiourea. *Journal of Physical Chemistry A*. <https://doi.org/10.1021/jp301493b>
290. Kausar, S., Ali Altaf, A., Hamayun, M., Badshah, A., & Razzaq, A. (2021). Supramolecular Chemistry and DNA Interaction Studies of Ferrocenyl Ureas and Thioureas. In *Photophysics, Photochemical and Substitution Reactions - Recent Advances*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84412>
291. Shang, X., Yang, Z., Fu, J., Zhao, P., & Xu, X. (2015). The synthesis and anion recognition property of symmetrical chemosensors involving thiourea groups: Theory and experiments. *Sensors (Switzerland)*. <https://doi.org/10.3390/s151128166>
292. Goshe, A. J., Steele, I. M., Ceccarelli, C., Rheingold, A. L., & Bosnich, B. (2002). Supramolecular recognition: On the kinetic lability of thermodynamically stable host-guest association complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. <https://doi.org/10.1073/pnas.052587499>
293. Grygorchak, I., Ivashchyshyn, F., Stakhira, P., Reghu, R. R., Cherpak, V., & Grazulevicius, J. V. (2013). Intercalated nanostructure consisting of inorganic receptor and

organic ambipolar semiconductor. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*.
<https://doi.org/10.1166/jno.2013.1464>

294. Hryhorchak, I., Ivashchyshyn, F., Kulyk, Yu. Hryhorchak, O. (2017). Anthracene between layers of inorganic semiconductor: response on electric field and illumination. *Journal of Surface Physics and Engineering*
<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/122611>

295. Ivashchyshyn, F. O., Grygorchak, I. I., & Klapchuk, M. I. (2015). Impedance anisotropy and quantum photocapacity of bio/inorganic clathrates InSe<histidine> and GaSe<histidine>. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*.
<https://doi.org/10.15407/spqeo18.03.362>

296. Hussain, S. A., Dey, B., Bhattacharjee, D., & Mehta, N. (2018). Unique supramolecular assembly through Langmuir – Blodgett (LB) technique. In *Heliyon*.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01038>

297. Andreichin, R. (1975). High-field polarization, photopolarization and photoelectret properties of high-resistance amorphous semiconductors. *Journal of Electrostatics*.
[https://doi.org/10.1016/0304-3886\(75\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0304-3886(75)90018-2)

298. Fowler, J. (1956). X-ray induced conductivity in insulating materials. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0149>

299. Parkash, V., & Goel, A. K. (2010). Quantum capacitance extraction for carbon nanotube interconnects. *Nanoscale Research Letters*. <https://doi.org/10.1007/s11671-010-9656-4>

300. Kamble, G. U., Shetake, N. P., Yadav, S. D., Teli, A. M., Patil, D. S., Pawar, S. A., Karanjkar, M. M., Patil, P. S., Shin, J. C., Orlowski, M. K., Kamat, R. K., & Dongale, T. D. (2018). Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching with memristive and meminductive memory effects in Al/MnO₂/SS thin film metal–insulator–metal device. *International Nano Letters*. <https://doi.org/10.1007/s40089-018-0249-z>

301. Bishchaniuk, T., Grygorchak, I. (2014). Formation and properties of MCM-41 with encapsulated in its pores β -cyclodextrin, FeSO₄ and their cavitat. *Journal of Surface Physics and Engineering*. <https://periodicals.karazin.ua/pse/article/view/8585>

302. Ivashchyshyn, F., Maksymych, V., Calus, D., Klapchuk, M., Baryshnikov, G., Galagan, R., Litvin, V., Chabecki, P., & Bordun, I. (2022). Mechanisms of electrical conductivity, quantum capacity and negative capacitance effects in InSe<PTHQ> nanohybrid. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*. <https://doi.org/10.24425/bpasts.2021.139958>
303. Ivashchyshyn, F., Calus, D., Pidluzhna, A., & Chabecki, P. (2020). Electric properties of MCM-41 <SmCl₃> nanohybrid encapsulate. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(3\).03014](https://doi.org/10.21272/jnep.12(3).03014)
304. Pat. 106435 (Ukraine), C07C 37/00. The method of obtaining sulfur- and nitrogen-containing synthetic analogs of natural ones fulvic acid / Filonenko S.M., Galagan R.L.; Institute of Physical Chemistry named after I.v. Psyrzhevsky National Academy of Sciences of Ukraine. Publ. 04/25/2016, Bul. No. 8.
305. Bishchaniuk, T. M., Balaban, O. V., Shvets, R. Y., Grygorchak, I. I., Fechan, A. V., Lukiyanets, B. A., & Ivashchyshyn, F. O. (2014). Electronic processes and energy storage in inorganic/organic nanohybrids. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. <https://doi.org/10.1080/15421406.2013.872404>
306. Ivashchyshyn, F., Grygorchak, I., Stakhira, P., Cherpak, V., & Micov, M. (2012). Nonorganic semiconductor - Conductive polymer intercalate nanohybrids: Fabrication, properties, application. *Current Applied Physics*. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.05.032>
307. Gopalakrishnan, S., Müller, M., Khemani, V., Knap, M., Demler, E., & Huse, D. A. (2015). Low-frequency conductivity in many-body localized systems. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.104202>
308. Krohns, S., Lunkenheimer, P., Kant, C., Pronin, A. V., Brom, H. B., Nugroho, A. A., Diantoro, M., & Loidl, A. (2009). Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature. *Applied Physics Letters*. <https://doi.org/10.1063/1.3105993>
309. Homes, C. C., Vogt, T., Shapiro, S. M., Wakimoto, S., & Ramirez, A. P. (2001). Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.1061655>
310. Bishchanyuk, T., Grygorchak, I., Ivashchyshyn, F., Matulka, D., Budzulyak, S., Yablon, L. (2014). Impedance response and photodielectric properties of nanoporous silica

matrices with encapsulated rhodamine-c and rhodamine-6G. *Physics and chemistry of solid state*. <http://hdl.handle.net/123456789/10453>

ДОДАТОК А

Акт про впровадження в навчальний процес



про впровадження результатів дисертаційної роботи
аспіранта кафедри ПФН Максимича Віталія Миколайовича
на тему **“Отримання та електрофізичні властивості низькорозмірних клатратних структур для пристроїв електроніки та автономної енергетики”** у навчальний процес

Комісія у складі голови науково-методичної ради Інституту прикладної математики та фундаментальних наук докт. фіз.-мат. наук, професора Мединського І.П., канд. фіз.-мат. наук, доцента Дрогомирецької Х.Т., канд. фіз.-мат. наук, доцента Гладуна В.Р., канд. техн. наук, доцента Лаби Г.П. склала цей акт у тому, що результати дисертаційної роботи Максимича М.В.: **“Отримання та електрофізичні властивості низькорозмірних клатратних структур для пристроїв електроніки та автономної енергетики”** використано у навчальному процесі для спеціальності 8.105 “Прикладна фізика та наноматеріали”, а саме:

1. “Встановлені закономірності струмопроходження в клатратних гетероструктурах за умов виникнення інтерференційної блокади електронного резонансного тунелювання, що призводить до виникнення ЕРС, а також за умов зєманівської локалізації носіїв струму у квантових ямах, як механізму магнітоелектретного генерування і зберігання електричної енергії”, які включені в програми лекційного і лабораторного курсів ВБ1.2 **“Пристрої молекулярної енергетики нового покоління”** для II (магістерського) рівня підготовки;

2. “Розроблені нові методи забезпечення квантового підсилення фото- та магнеточутливості клатратних гетероструктур, з’ясовані фізичні механізми та їхні теоретичні моделі накопичення заряду на міжфазних межах нанокмполітиів, а також механізми спін-поляризованого транспорту в даних структурах і ансамблях з ієрархічним бар’єрним потенціалом”, які включені в програму лекційного курсу СК2.6 **“Фізика і технологія наносистем”** для II (магістерського) рівня підготовки;

3. “Обґрунтовано концепцію супрамолекулярного дизайну клатратів ієрархічної архітектури субгосподар<господар<гість>> сформованих шляхом створення супрамолекулярних комплексів господар<гість> за принципом атомно-молекулярного розпізнавання за принципом «замок-ключ» та поміщення його в неорганічну матрицю субгосподаря, що дозволяє стабілізувати властивості та реалізувати накопичення надвисокої енергії відкриваючи можливість створення квантових акумуляторів”, які включені в програму лекційного і лабораторного курсів ОК2.3. **“Фізика супрамолекулярних структур та пристроїв”** для III (аспірантського) рівня підготовки.

Голова НМР ІМФН:

доктор фіз.-мат. наук, професор

Ігор МЕДИНСЬКИЙ

Члени комісії:

канд. фіз.-мат. наук, доцент

канд. фіз.-мат. наук, доцент

канд. техн. наук, доцент

Христина ДРОГОМИРЕЦЬКА

Володимир ГЛАДУН

Ганна ЛАБА