

Міністерство освіти і науки України
Національний університет “Львівська політехніка”

Біщанюк Тетяна Миколаївна

УДК: 537.226.8+544.018.2

**ФОРМУВАННЯ НОВИХ ІНКАПСУЛЬОВАНИХ СТРУКТУР З
НАНООБМЕЖЕНОЮ ГЕОМЕТРІЄЮ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ ЕЛЕКТРОНІКИ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету “Львівська політехніка” Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Григорчак Іван Іванович
Національний університет “Львівська політехніка”,
завідувач кафедри прикладної фізики і
наноматеріалознавства

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Осадчук Володимир Степанович
Вінницький національний технічний університет
професор кафедри електроніки

доктор технічних наук, професор
Яцишин Богдан Петрович
Львівська комерційна академія
професор кафедри хімії і фізики

Захист відбудеться “16” квітня 2015 р. о ____ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. Професорська, 1.

Автореферат розісланий “__” березня 2015 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.052.13
д.ф.-м.н., професор



Д.М. Заячук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. З недавнього часу формування гетероструктурованих неорганічно/неорганічних, неорганічно/органічних і біо/неорганічних нанокompозитних матеріалів привертає пильну увагу як спосіб отримання структур з широким спектром нових, невідомих досі властивостей. Однак традиційні методи їх отримання, такі як вакуумне нанесення, фотолітографія, синтетична техніка Ленгмюра-Блоджетт мають певні застереження, пов'язані з обмеженою варіабельністю у виборі різноманітних гетероінгредієнтів та проблематичністю синтезу конфігурацій “господар–гість”. Проте саме в останніх системах можна досягати не тільки цілеспрямованої зміни вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів матеріалів–“господарів”, але і формувати у кристалічному полі на атомно-молекулярному рівні певні структури, а в майбутньому і цілі функціональні блоки, що, безсумнівно, забезпечить суттєвий прогрес в нанoeлектроніці. Здійснити це можна інтеркаляцією. В цьому ракурсі сьогодні до найперспективніших напрямів досліджень відноситься, зокрема, технологія інтеркаляційного формування періодично нано/мезо масштабованих структур, а також формування магнетoeлектретного стану та магнето-ємнісного зв'язку в інтеркалатах з магнітоактивними гостьовими компонентами. Крім цього, саме інтеркаляційні технології покликані суттєво підвищити енергетичну спроможність дешевих екологічно безпечних матеріалів при фарадеєвських струмоутворюючих процесах, тобто спричинитися до подолання проблеми, віднесеної до однієї з десяти найважливіших задач, що стоять перед людством.

Виходячи з принципових суперечностей між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур на їх основі та бурхливим розвитком наноінженерії (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка), а також сучасними задачами автономної наноенергетики (які нещодавно лише почали формулювати), викликаними необхідністю інтегрування нановимірних енергетичних блоків у архітектуру наноструктур (створення надвисокоємких наногенераторів та іоністорів), на чільні позиції виходить підвищена увага до супрамолекулярних структур як об'єктів, з якими часто пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, які часто є парадоксальними. Видається, що тут практично немає альтернативи переходу на новий – квантовий рівень накопичення і зберігання енергії. Це дозволить виявити і зрозуміти нові явища і їх механізми, пов'язані з акумулюванням не тільки електронів, але і з їх спіновим вкладом власне в ці процеси, що спонукає пошук і синтез нових нанооб'єктів для їх ефективної реалізації. Отримані знання започаткують нову галузь – створення квантових акумуляторів, механізми роботи яких забезпечать принципову можливість досягнення таких питомих значень енергії і потужності, які не досягаються електрохімічними процесами.

Власне вирішенню цих проблем і присвячена дисертаційна робота.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи відповідає науковим напрямкам кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету “Львівська політехніка” - “Дослідження фізичних процесів в гетерогенних системах з нановимірною обмеженою геометрією” (№ державної реєстрації 0107U009438) та “Нанотехнології

і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії” (№ державної реєстрації 0114U001695). Наукові положення та висновки дисертації пов’язані з виконанням робіт за держбюджетними науково-дослідними темами Міністерства освіти і науки України: “Фізико-технологічні засади формування ієрархічних та супрамолекулярних структур молекулярної енергетики і наноелектроніки” (№ державної реєстрації 0110U001103) та “Інтеркаляційна кристалоложенія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоємного генерування і накопичення електричної енергії” (№ державної реєстрації 0112U001203).

Метою дисертаційної роботи є розроблення наукових основ формування інкапсульованих структур з різною нанообмеженою геометрією, складом і рівнем ієрархічності архітектури, скероване на підвищення ефективності Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення та максималізацію можливостей сенсорики електромагнітного поля, дослідження їх фізичних властивостей та поведінки у зовнішніх полях щодо вирішення проблеми створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів.

Для досягнення цієї мети потрібно **розв’язати такі завдання:**

- з поміж екологічно безпечних широко розповсюджених мінералів віднайти нові, придатні до ефективного Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення. Розробити інкапсуляційний метод синтезу їхніх наноструктурованих гомологів та встановити термодинамічні і кінетичні закономірності перебігу їх інтеркаляції;
- розробити способи синтезу інкапсулатів ієрархічної архітектури і вивчити особливості термодинаміки і кінетики інтеркалювання їх літієм. Виготовити і провести випробування зразків літієвих джерел струму з катодами на основі синтезованих інкапсулатів;
- вибрати матеріали-“господарі” з групи молекулярно-граткових структур та фоточутливих напівпровідників і підібрати органічні контенти з потрібною комплементарністю. Розробити режими формування нових інкапсуляційних N-бар’єрних структур з почерговими неорганічними і органічними нанопрошарками. Дослідити фізичні властивості отриманих наногібридів та вплив на них рівня ієрархічності архітектури;
- встановити закономірності фотовідгуку синтезованих інкапсулатів у видимій області спектру і дослідити їх оптичні сенсорні властивості у резистивному і ємнісному режимах;
- вивчити поведінку синтезованих інкапсулатів у слабких (< 3 кОе) постійних магнітних полях за кімнатних температур і дослідити їх магнеточутливість у резистивному і ємнісному режимах;
- розвинути фізико-технологічні засади створення на базі отриманих інкапсуляційних наногібридів квантових акумуляторів і спінових конденсаторів. Виготовити та дослідити функціональні можливості і експлуатаційні параметри лабораторних зразків.

Об’єктом дослідження є неорганічні структури з гостьовими позиціями одно- і двовимірної наноггеометрії: пірофіліт, шаруваті монокристали $InSe$, $GaSe$, халькопірит, SiO_2 -молекулярно-граткова матриця та їх інкапсулати з неорганічним (Li , $FeSO_4$) і органічним (рідкі сегнетоелектричні кристали, барвники родамін 6Ж

(РБЖ) та родамін С (РС), кавітанди тіосечовина і β-циклодекстрин) гостьовим контентом, а також пристрої та системи на їх основі макро- та наноструктурування.

Предметом дослідження є структура, механізми формування та фізичні властивості інкапсулатів з одно- і двовимірною гостьовою наногеоμεтрією, а також їх сенсорні властивості і процеси, які протікають в супрамолекулярних ансамблях на їх основі під час генерування, накопичення та перетворення в них енергії за участі як електрохімічних процесів, так і без них – на квантовому рівні.

Методи дослідження: рентгенівська дифрактометрія та малокутове рентгенівське розсіювання, термодинамічний аналіз за методом ЕРС, імпедансна спектроскопія, термостимульована деполяризація, вібраційна магнітометрія. Комп'ютерне моделювання здійснювали за допомогою прикладних математичних програм.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше доведена можливість безпосереднього застосування природного мінералу пірофіліту для ефективного Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення. При цьому в неорганічно/неорганічних інкапсулатах $Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$ при $x=0,3$ спостерігається фазовий перехід від нестехіометричних фаз впровадження до дальтонітної двофазної системи з одночасним ростом коефіцієнта дифузії літію на 4 порядки, аномально високе значення якого не має аналогів серед класичних механізмів дифузії і може бути з визначеною долею ймовірності обумовлене пришвидшуючим дифузію термодинамічним фактором Вагнера, яка, водночас, за характером концентраційно – температурної поведінки подібна до квантової дифузії.

2. Вперше показано, що, на відміну від відомих катодних матеріалів літєвих джерел струму, природний халькопірит володіє унікальними властивостями – з ростом ступеня літєвого гостьового навантаження опір стадії перенесення заряду з електроліту в катод спадає, а коефіцієнт дифузії в ньому росте, що забезпечує високу потужність при глибоких ступенях розряду. Спосіб переходу до нанорозмірності часток халькопіриту (вільний, інкапсуляційний синтез) суттєво впливає на термодинамічні закономірності процесу його інтеркаляції літєм.

3. Вперше синтезовано неорганічно/кавітандний інкапсулат з ієрархічною гостьовою архітектурою $MCM-41<CS(NH_2)_2>$, в якому субгосподарем є молекулярно-граткова структура $MCM-41$, а проміжним господарем виступає органічний кавітанд – тіосечовина. Інтеркаляція його літєм супроводжується появою фазових переходів I роду по концентраційній осі гостьового навантаження на відміну від однофазності сполук літєвого впровадження у вихідну матрицю $MCM-41$.

4. У вперше сформованих напівпровідникових ($GaSe$) клатратах з N -періодично модульованою топологією гостьового сегнетоелектричного рідкого кристалу (PK) деформує середньочастотну вітку реальної складової комплексного імпедансу дія температури залежить від стадії ешелонування і її поява є немонотонною температурною функцією. У синтезованих клатратах температура Кюрі для сегнетоелектричного рідкого кристалу в умовах нанообмеженої геометрії знизилася від 350 К (для макроструктурування) до 313 К. Водночас, у слабкому

магнітному полі за кімнатної температури спостерігається колосальний магнітоопір fotocутливої структури *GaSe<PK>*.

5. Вперше встановлено, що відмінність в електронній будові гостьового контенту у синтезованих інкапсулатах *MCM-41<P6Ж>* і *MCM-41<PC>* спричиняє суттєві зміни електронного енергетичного спектру інкапсулату. Так, родамін С і родамін 6Ж у матриці *MCM-41* хоч і представляють собою координаційні дефекти з від'ємною кореляційною енергією, проте утворюваний ними квазінеперервний спектр локалізованих станів в забороненій має різну енергетичну топологію в околі рівня Фермі. У *MCM-41<PC>*, на відміну від *MCM-41<P6Ж>*, виявлено гігантську від'ємну фотоємність, зумовлену нижчими значеннями опору рекомбінації нерівноважних носіїв та квантової ємності. Проте освітлення лише інкапсулату *MCM-41<P6Ж>* викликає зменшення тангенса кута електричних втрат до значень <1 в інфранизькому частотному діапазоні ($0,001 \div 0,004$ Гц) та одночасне колосальне зростання діелектричної проникності до $\epsilon = 1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$.

6. У вперше синтезованих інкапсулатах з різним рівнем ієрархічності архітектури *MCM-41< β -CD>*, *MCM-41<FeSO₄>* і *MCM-41< β -CD<FeSO₄>>* виявлено новий механізм магнітоємності, який пов'язаний із зеєманівською модифікацією спектру дефектів з від'ємною кореляційною енергією, що забезпечує його колосальне значення з найвищим значенням для останньої (фракталізованої) структури. У них вперше знайдено гігантський (більш як десятикратний) від'ємний зміннострумовий високочастотний магнітоопір при кімнатній температурі і слабкому (2,75 кОе) магнітному полі. У *MCM-41<FeSO₄>* виявлено поєднання низького (<1) значення тангенса кута електричних втрат у низькочастотній області ($0,001 \div 0,1$ Гц) з гігантськими значеннями діелектричної проникності ($\sim 10^6$). У фракталізованому інкапсулаті *InSe< β -CD<Fe>>* з 5,4 % масовим вмістом *β -CD<Fe>* при накладанні постійного магнітного поля напруженості 2,75 кОе перпендикулярно до нанопрошарків структури було зафіксовано виникнення ЕРС величиною 18 мВ при кімнатній температурі, що відкриває шлях до створення спінових конденсаторів.

Практичне значення одержаних результатів. Експериментально досліджені та теоретично обґрунтовані явища, процеси і виявлені унікальні ефекти, спричинені інкапсуляцією контенту на різні рівні гостьової ієрархії, однозначно засвідчують перспективність цього напрямку в технології автономних генераторів електричного струму та сенсорів електромагнітного поля нового покоління. На їхній основі:

- готовий до впровадження у виробництво новий катодний матеріал для літєвих джерел струму на основі неорганічно/неорганічного інкапсулату *Li_{0,3}Al₂(OH)₂[Si₂O₅]₂*, який за питомою ємністю (510 мАгод/г при розряді до напруги 2,7В) майже в 3 рази, а за швидкістю дифузії літію – в 100 разів перевищує відповідні значення для катодних матеріалів, що є на ринку;

- доведена можливість безпосереднього застосування природного халькопіриту для ефективного *Li⁺* - інтеркаляційного струмоутворення з питомою ємністю ~ 300 мА·год/г, який разом пірофілітом формує нову ресурсну базу дешевих, екологічно чистих катодних матеріалів з високою питомою енергією. Розробка готова до впровадження у виробництво;

- розроблений спосіб формування катодно-активних речовин у вигляді

клатрато/кавітандних ієрархічних структур відкриває новий підхід до „конструювання” активних систем пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії надвисокої ємності із залученням практично безмежної кількості органічних речовин;

- доведена можливість керування в широких межах температурою Кюрі у сформованих інкапсулатах *GaSe<PK>* різної стадії ешелонування з притаманними їм колосальним від’ємним магнітоопором забезпечує їх використання як активного матеріалу ємнісно-резистивних сенсорів магнітного поля з чутливістю більшою від відомих у 18 раз. Водночас, поєднання колосального значення діелектричної проникності ($\sim 10^8$) з низьким значенням тангенса кута електричних втрат (<1) при $10^5 \div 10^6$ Гц дає змогу для застосування в якості високодобротного конденсатора для зазначеного частотного інтервалу. Розробка готова до проведення на її основі ДКР з наступним впровадженням у виробництво;

- виявлені явище гігантської від’ємної фотоємності у *MCM-41<PC>* та колосального фотодіелектричного ефекту у *MCM-41<P6Ж>*, для якого притаманним є поєднання колосального значення діелектричної проникності та низького значення тангенса кута втрат, відкриває відповідно можливість вирішення проблеми створення нановимірних ліній затримки, керованих оптично та створення ємнісних надчутливих сенсорів електромагнітного поля і надвисокоємних фотоварікапів з параметрами, що перевищують існуючі у 1,5-3 рази;

- виявлений ефект середньочастотної від’ємної магнітоємності у *MCM-41< β -CD>* відкриває можливість створення нановимірних ліній затримки, керованих магнітним полем, а знайдена колосальна магнітоємність у *MCM-41< β -CD<FeSO₄>>*, яка, сягаючи значень від 430 до 540 % за кімнатних температур, приблизно у 50 разів перевищує відому на сьогодні, відкриває перспективи заміни традиційно використовуваних індуктивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на ємнісні магнітоелектричні елементи, що дозволяє зменшити розміри і втрати в них, а також забезпечує створення надчутливих нерезистивних сенсорів магнітного поля;

- реалізація у *MCM-41<FeSO₄>* поєднання низького (<1) значення тангенса кута електричних втрат у найнижкочастотнішій дослідженій області ($0,001 \div 0,1$ Гц) з гігантськими значеннями діелектричної проникності ($10^6 \div 2 \cdot 10^6$) може привести до успіху у створенні квантових акумуляторів - новітньої альтернативи електрохімічним системам. Водночас, виявлений ефект зменшення тангенса кута електричних втрат до величин менших від одиниці в інфранизькому частотному діапазоні ($0,001 \div 0,004$ Гц) при освітленні інкапсулату *MCM-41<P6Ж>*, в якому діелектрична проникність приймає значення $1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$ засвідчує можливість нового підходу до створення квантових фотоакумуляторів.

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, [1-12]; підготував, синтезував та дослідив процеси Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення у катодних матеріалах [2, 5, 8, 10, 13, 16, 19]; здійснив інтеркаляційне модифікування шаруватих напівпровідникових кристалів [1, 3, 6, 11, 14-15, 20-21] та синтез ієрархічних дублетно-матричних структур [2, 4, 7, 9, 12-13,

17-18, 21]; дослідив вплив магнітного та світлової хвилі полів на термодинамічні та кінетичні параметри структур [1, 3-4, 6-7, 9, 11-12, 14-15, 17-18, 20-21]; у сформованих структурах виявив ефекти квантової ємності, “від’ємної” ємності, колосального магнітоопору, фотодіелектричний та магнітоємнісний ефекти [1, 3-4, 6-7, 9, 11-12, 14-15, 17-18, 20-21]. Вклад дисертанта у роботах [1, 3, 14-15] стосується матеріалу *GaSe*<PK>, у роботах [2, 8] – матеріалів *MCM-41*<тіосечовина> та всіх модифікацій халькопіриту, відповідно, а [12, 17] – матеріалу *MCM-41*<PC> та *MCM-41*<P6Ж>.

Вибір об’єктів дослідження, постановка завдань, обговорення та аналіз одержаних результатів здійснено спільно з науковим керівником д.т.н. Григорчаком І.І. [1-21]. Синтез матеріалів [11, 20] здійснено спільно з Іващишиним Ф.О., а [1, 3, 6] – з Фечаном А.В. Рентгеноструктурний аналіз матеріалів проведений за участі інженера Балуга В.І.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на: VI та VII міжнародних конференціях “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали” (Луцьк, 2012 та 2014), всеукраїнській науковій конференції “Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики” (Тернопіль, 2012), IX міжнародній конференції “Electronic processes in organic materials” (Львів, 2013), XIV міжнародній конференції “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Івано-Франківськ, 2013), симпозіумі наноструктурованих матеріалів “Nano 2013” (Rzeszow, 2013), VI українській науковій конференції з фізики напівпровідників (Чернівці, 2013), IV міжнародній конференції “Nanomaterials: Applications & Properties” (Львів, 2014) та IV міжнародній науково-практичній конференції “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки” (Чернівці, 2014).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 22 праці, зокрема 12 статей у фахових журналах і збірниках наукових праць, 10 тез доповідей на конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів і списку використаних джерел. Зміст роботи викладено на 148 сторінках тексту, з них 125 сторінок основного. Робота містить 92 рисунки, 6 таблиць і 210 бібліографічних найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі роботи, визначено об’єкт і предмет дослідження, наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення, викладено особистий внесок дисертанта, наведено відомості про апробацію результатів роботи і публікації.

У **першому розділі “Фізичні процеси в супрамолекулярних ансамблях та їх практичне застосування”** представлено огляд літературних даних щодо структур, які використовуються в сучасних енергогенеруючих пристроях і сенсорах фізичних величин, та фізичних процесів, що протікають в них. Охарактеризовано явище інтеркаляції і методи інтеркалювання та узагальнено результати, що стосуються змін властивостей речовин в умовах нанообмеженої гостьової геометрії. Відзначено відсутність відомостей про неорганічно/органічні<3d> кавітатні

інкапсулати ієрархічної архітектури та інтеркаляцію шаруватих мінералів з високою окислювальною здатністю. Акцентується також відсутність даних про їх практичного застосування в пристроях генерування, перетворення і накопичення енергії та сенсорах електромагнітного поля і про можливість реалізації колосального магнітоємнісного, фотодіелектричного ефектів за кімнатних температур. Недостатньо висвітлено і конкретні приклади створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів, придатних до експлуатації за нормальних умов.

Другий розділ “Методи досліджень” присвячений опису методичних особливостей вирішення поставлених у дисертаційній роботі задач щодо вибраних об’єктів досліджень.

Рентгеноструктурний аналіз проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-3М. Для розшифрування рентгенодифрактограм використовувався програмний пакет Crystallographica Search Match (CSM). Він є сучасною пошуковою програмою, що використовує міжнародну базу дифракційних даних. Вона містить потужний алгоритм пошуку для ідентифікації багатофазної системи. Метод малокутового рентгенівського розсіювання в даному разі забезпечував ідентифікацію фрактальної будови досліджуваних об’єктів шляхом аналізу рівня і характеру кутового розподілу інтенсивності дифузного розсіяння під малими кутами рентгенівського пучка, що проходить крізь експериментальний зразок.

Застосований електрохімічний спосіб інтеркалювання дозволив безпосередньо пов'язати параметри досліджуваних комірок з фазово-термодинамічними закономірностями утворення інтеркалатів. Для літєвих систем їх електрорушійна сила $E(x)$ пов'язана зі зміною енергії Гіббса $\Delta G(x)$ процесу та хімічними потенціалами впровадженого літію в катоді $\mu_i(x)$ і металевому аноді μ_0 співвідношенням: $eE(x) = \Delta G(x) = \mu_i(x) - \mu_0$, де e – заряд електрона, x – кількість впроваджених атомів літію, що припадає на одну формульну одиницю матеріалу катода.

Імпедансні вимірювання проводилися на спектрометрі Autolab PGSTAT/FRA 2 (Нідерланди) в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6$ Гц при температурах від 100 до 400 К. Основна задача досліджень зводилася до побудови імпедансної моделі і відповідної їй еквівалентної схеми. Комп'ютерна параметрична ідентифікація в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дає значення параметрів цієї моделі, яка відображає основні властивості досліджуваного об'єкта і служить для передбачення його поведінки в різних умовах.

Для визначення магнітних характеристик використовувався вібраційний магнітометр, пристосований для дослідження феро- і парамагнетиків в сильних і слабких магнітних полях, при різних температурах.

Класичний метод термостимульованої деполяризації в даному разі був адаптований до досліджуваних об'єктів, які є фото- і магніточутливими напівпровідниковими фазами.

У третьому розділі “Модифіковані природні мінерали як матриці-господарі для вискоєфективного фарадєєвського генерування енергії” насамперед вперше доведена можливість безпосереднього застосування природного мінералу пірофіліту для ефективного Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення. Його

питома ємність складає 510мА·год/г при розряді до напруги 2,7 В, що майже в 3 рази перевищує відповідні значення для катодних матеріалів, що є на ринку. Процес інтеркаляції катіонів літію супроводжується утворенням нестехіометричних фаз впровадження $Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$ для $0 < x < 0,3$ з подальшим послідовним формуванням двохфазних станів для $0,3 < x < 0,6$ та $0,6 < x < 5,6$. В літій - інтеркальованому пірофіліті проявляється ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз, який забезпечує горизонтальність хронопотенціограм при відповідних значеннях x навіть при позитивній ентальпії розчинення літію в $Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$. Кінетика процесу інтеркаляції пірофіліту характеризується кінетично-дифузійним контролем. Імпедансна модель відображається заступною електричною схемою, яка складається з двох послідовно під'єднаних паралельних RC – ланок до модифікованої ланки Рендлса – Ершлера.

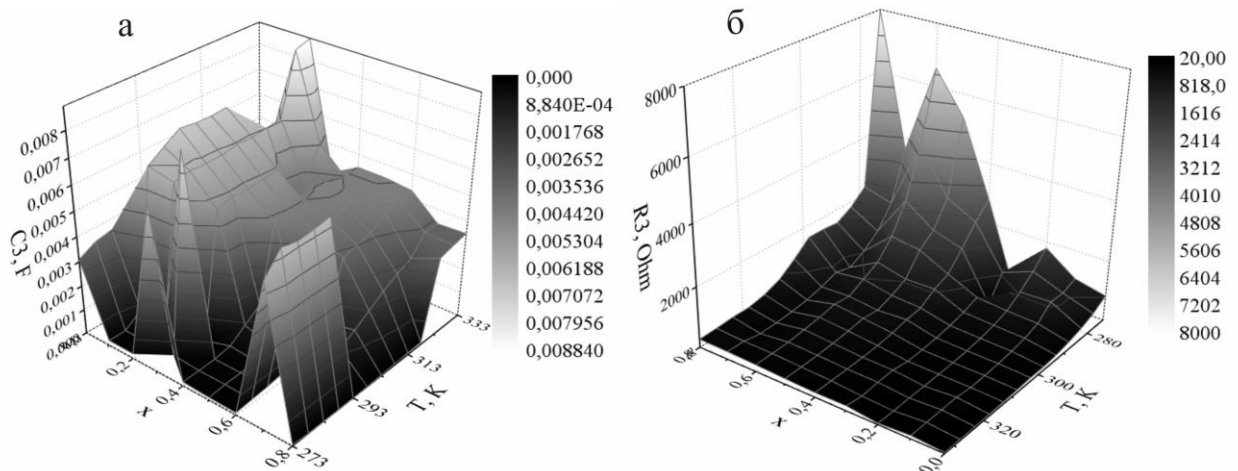


Рис. 1. Концентраційно – температурні залежності ємності Гельмгольца (а) та опору стадії перенесення заряду (б) для $Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$.

Комп'ютерна параметрична ідентифікація дала змогу знайти параметри запропонованої імпедансної моделі, з яких найважливіші для потужнісної спроможності наведені на рис. 1. Аномально високі значення коефіцієнта дифузії літію в фазах впровадження $Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$ для $x > 0,3$ не мають аналогів серед відомих класичних механізмів дифузії і можуть бути з достатньою долею ймовірності обумовлені “пришвидшуючим” дифузію термодинамічним фактором Вагнера. В той же час, характер концентраційно – температурної поведінки $D(x, T)$ дуже подібний на концентраційно – температурні залежності коефіцієнта квантової дифузії (рис. 2).

Також була доведена можливість безпосереднього застосування макроструктурованого мінералу халькопіриту для Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення, ефективність якого суттєво залежить від структурної

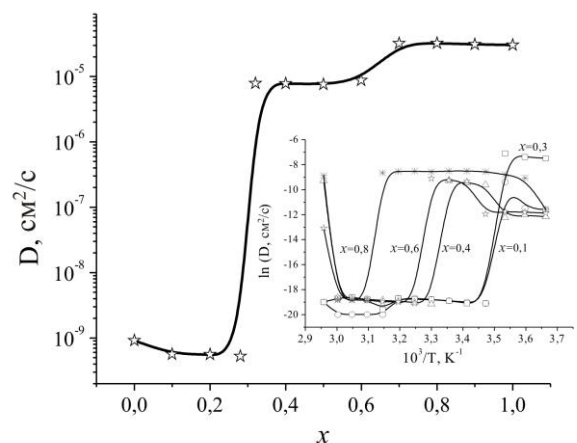


Рис.2. Залежність коефіцієнта дифузії в $Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$ від ступеня гостьового навантаження x . На вставці температурні залежності коефіцієнта дифузії при різних значеннях x в арреніусівських координатах

модифікації. На рис. 3 наведені залежності зміни енергії Гіббса Li^+ -інтеркаляційної струмоутворюючої реакції природного халькопіриту (крива 1), його наноструктурованого гомолога, синтезованого в автоклаві (крива 2), інкапсульованого в молекулярно-гратковій матриці (крива 3) та видаленого з неї шляхом розчинення матриці (крива 4) від ступеня гостьового навантаження.

Бачимо, що на концентраційній x – осі гостьового навантаження природного $\text{Li}_x\text{CuFeS}_2$ наявні інтервали двофазних областей ($0,3 < x < 1$; $1,1 < x < 1,4$), що перемежуються з нестехіометричними фазами. При цьому до $x=2,0$ ($\sim 300 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$) напруга відкритого кола не знижується нижче 3 В. Це означає, що

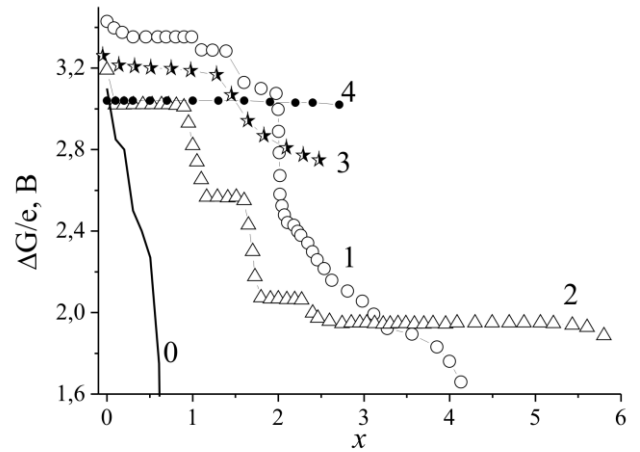


Рис.3. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції у природному макро-халькопіриті (1), автоклавному нанохалькопіриті (2), інкапсулаті MCM-41<халькопірит> (3) та темплатному нанохалькопірит(4). (0)- для вихідної матриці MCM-41

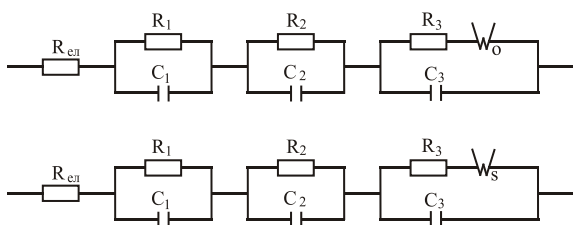
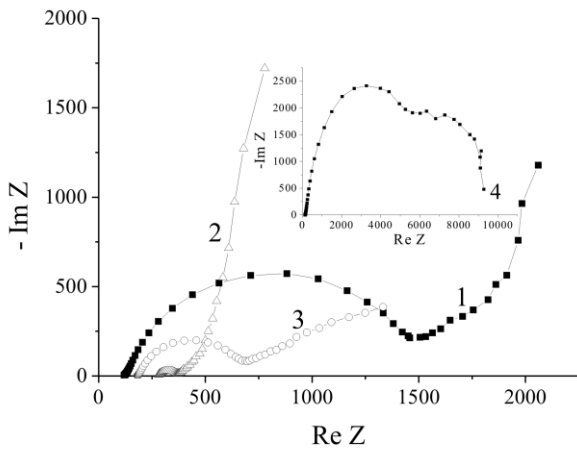


Рис.4. Діаграми Найквіста процесу літєвої інтеркаляції у природний халькопірит (1), автоклавний нанохалькопірит (2), інкапсулат MCM-41<халькопірит> (3) та темплатний нанохалькопірит (4). На вставці – еквівалентні електричні схеми для матеріалів 1, 2, 3 (5) та 4 (6).

при таких значеннях питомих ємності та енергії халькопірит навіть без додаткових обробок може замінити на ринку інші катодні матеріали. Для синтетичного нанорозмірного халькопіриту $\Delta G(x)$ суттєво відрізняється від природного в концентраційному інтервалі $2,5 < x < 6$. Тут ми бачимо перехід від однофазних станів до двофазних з набуттям функціональної властивості катодного матеріалу 1,5-вольтового класу з питомою ємністю не меншою, як $525 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ (ця величина більш як вдвічі є вищою від аналогічного параметра відомих катодних матеріалів 1,5-вольтового класу). Для $0 < x < 2,5$ $\Delta G(x)$ практично повторює функціональну залежність природного халькопіриту, лише з нижчим значенням за величиною. Інкапсулат MCM-41<CuFeS₂> виявляє вище значення $\Delta G(x)$ від автоклавного і покращену структуру розрядної кривої порівняно з попередніми в концентраційному інтервалі гостьового навантаження $0 < x < 1,5$. З точки зору цієї характеристики катодних матеріалів найкращим виявився темплатний

нанохалькопірит (крива 4), який в досліджених інтервалах значень $0 < x < 2,7$ формує дальтонітну фазу Li_xCuFeS_2 .

На рис. 4 наведені діаграми Найквіста для синтезованих структур. Вони свідчать про кінетично-дифузійний контроль, за виключенням темплатного. Зроблено висновок про те, що перехід до нанорозмірності частинок халькопіриту суттєвим чином підвищує потужнісну спроможність літєвих джерел струму з катодами на їх основі.

В цьому ж розділі наводяться запропоновані способи формування неорганічно/кавітандних інкапсулатів ієрархічної архітектури $MCM-41 < CS(NH_2)_2 >$, в якій субгосподарем є молекулярно-граткова структура $MCM-41$, а проміжним господарем органічний кавітанд – тіосечовина. Впровадження катіонів літію в ієрархічну архітектуру $MCM-41 < CS(NH_2)_2 >$ супроводжується появою фазових переходів I роду в концентраційних інтервалах гостьового навантаження $0,01 < x < 0,3$ та $0,4 < x < 0,7$ на відміну від однофазності сполук впровадження для вихідної матриці $MCM-41$. Серед усіх кінетичних параметрів Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення неординарно ведуть себе ті, що відображають межу розділу між господарем і субгосподарем, та коефіцієнт дифузії ($D(x)$). Останній різко (на порядок) зростає при досягненні ступеня гостьового навантаження $x = 0,7$. Причиною цього може бути зміна фазового складу в околі $x = 0,7$, що супроводжується розупорядкуванням та ростом кулонівського відштовхування між катіонами літію.

Порівняльні дані отриманих параметрів з відповідними значеннями для матеріалів, що є на ринку, зведені у табл. 1.

У четвертому розділі “Структура та фізичні властивості супрамолекулярних ансамблів планарної і сотової конфігурацій” насамперед подані способи формування неорганічно/неорганічних і неорганічно/органічних супрамолекулярних ансамблів з першим і другим рівнем гостьової ієрахії та загальні закономірності структурних змін, які супроводжують дані процеси. Планарна конфігурація зазначених ансамблів забезпечувалася тристадійною інтеркаляційною “кристаліноінженерією”, схема якої наведена на рис. 5. Інкапсулати сотової конфігурації синтезувались за допомогою SiO_2 - молекулярно-граткових матриць з упорядкованою системою каліброваних гостьових позицій (рис. 6а). Перший і другий рівень ієрархічності ілюструється рис. 6б.

Таблиця 1

Порівняльні параметри літєвих джерел струму з катодами, що є на ринку та синтезованими

Матеріал	Значення
Питома ємність, мА*год/г	
CF_x (ринковий)	150
MnO_2 (ринковий)	160
Пірофіліт	510
Природний халькопірит	365
Автоклавний халькопірит	525
$MCM-41 < \text{халькопірит} >$	315
$MCM-41 < \text{тіосечовина} >$	317
Коефіцієнт дифузії, см²/с	
Відомі катодні матеріали	10^{-14} - 10^{-7}
Пірофіліт	$5,6 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-5}$
$MCM-41 < \text{тіосечовина} >$	$2 \cdot 10^{-10}$ - $6,6 \cdot 10^{-9}$

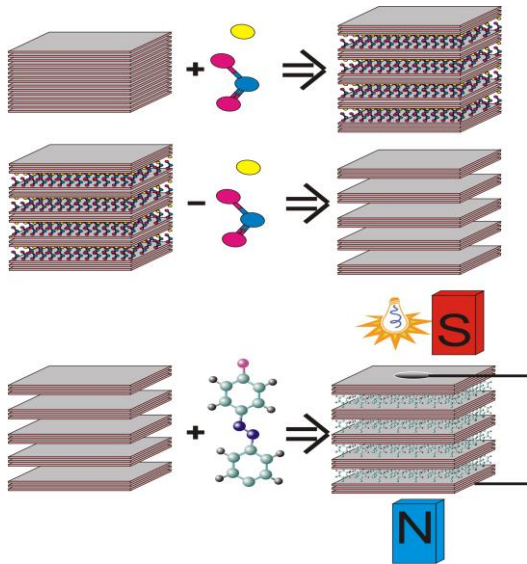


Рис. 5. Стадії формування планарних мультитишарових інкапсулатів

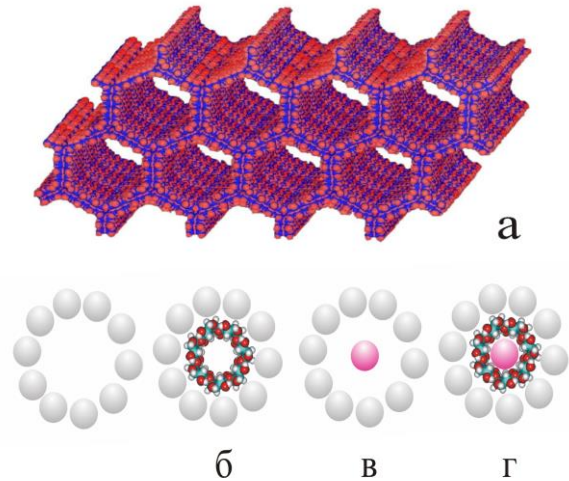


Рис. 6. Зображення структури молекулярно-граткової матриці MCM-41 (а) та інкапсулатів першого (б,в) і другого(г) рівня гостьової ієрархії

На підставі аналізу кутових положень рентгенодифракційних максимумів розраховувалися відповідні міжплощинні відстані, що в поєднанні з даними малокутового рентгенівського розсіювання давало змогу знаходити номери стадій синтезованих планарних інкапсулатів, що являли собою “ешелоновані” конфігурації.

Загалом, трансформація рентгенівського спектру залежить від виду впровадженого органічного гостя та його кількості і зводиться до появи чи зникнення певних додаткових рефлексів, зміни їх кутового розташування, перерозподілу інтенсивності – переважно зменшення у малокутовій області і збільшення у великокутовій. Для інкапсулатів сотової конфігурації загальні закономірності структурних змін репрезентувалися подавленням аморфним гало дифракційних максимумів вихідної матриці ($MCM-41 < CS(NH_2)_2 >$). Підтвердження наявності “гостьового” компонента дублювалося гравіметричним методом та мас-спектроскопією.

Інкапсуляція сегнетоелектричного рідкого кристалу (PK) у $GaSe$ викликає тільки при певних температурах деформацію низькочастотної вітки реальної складової питомого комплексного імпедансу $Re Z(\omega)$ (рис. 7а) і спряжене з нею явище «від’ємної» ємності, яке на діаграмі Найквіста відображається переходом низькочастотної вітки годографа імпедансу в IV–індуктивний квадрант комплексної площини (рис. 7б), що пов’язується з захопленням і утримуванням носіїв у квантових ямах впродовж часу, співмірного з півперіодом вимірювального синусоїдального сигналу. Освітлення зразка видимим світлом чи прикладання постійного магнітного поля гасить такі осциляції. Показано, що температура Кюрі для сегнетоелектричного рідкого кристалу в умовах нанообмеженої геометрії знизилася від 350 К (для макроструктурування) до 313 К. При цьому поєднання надвисокого значення ϵ ($\sim 2 \cdot 10^8$ на частоті 800 кГц) з низьким значенням $\text{tg} \delta$ (0,001) засвідчує можливість створення надвисокоємних конденсаторів радіочастотного діапазону, ємність яких перевищує відповідну величину застосовуваних нині

конденсаторів не менше, як в 5 разів.

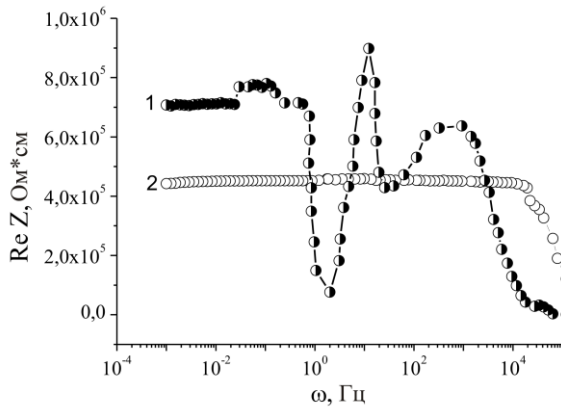


Рис.7а. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим РК, виміряного при температурі 293 К в темряві (1). (2) – розширена кристалічна матриця

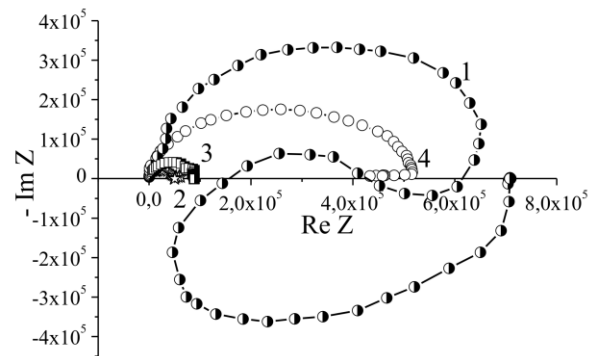


Рис.7б. Діаграми Найквіста для напрямку, перпендикулярного до шарів розширеної матриці GaSe з інкапсульованим РК, побудовані для температури 293 К в темряві (1) при освітленні (2) та при накладанні постійного магнітного поля вздовж кристалографічної осі С (3). (4) – розширена кристалічна матриця

Цікаво зазначити, що впровадження РК викликає інверсію осі анізотропії електропровідності $\sigma_{\parallel C}/\sigma_{\perp C}$ від 10^{-3} до 10^3 . При цьому анізотропія електропровідності зонними носіями є практично частотонезалежною в інтервалі $f < 0,5$ Гц і спадає з подальшим підвищенням частоти. Анізотропія діелектричної проникності $\varepsilon_{\parallel C}/\varepsilon_{\perp C}$ є суттєво частотозалежною.

В цьому розділі доведено, що відмінність в електронній будові гостьового родаміну-6Ж (Р6Ж) і родаміну-С відображається в температурному генезисі струмів термостимульованої деполіризації інкапсулатів на основі МСМ-41. Так, на відміну від інкапсулату з родаміном-С в МСМ-41<Р6Ж> візуалізується спектральна смуга,

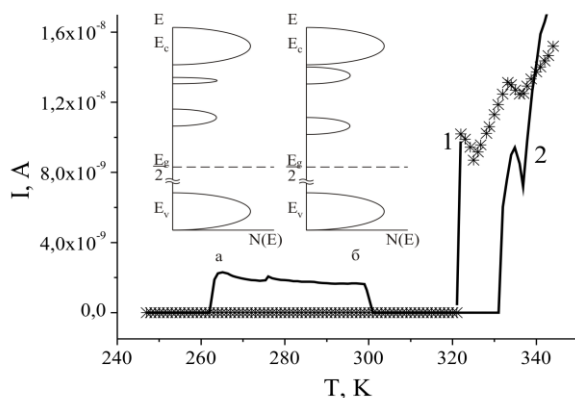


Рис.8. Струми термостимульованої деполіризації МСМ-41<RC> (1) та МСМ-41<Р6Ж>(2). На вставці – схематичне зображення густини станів для першого (а) і другого (б) інкапсулату

що відповідає практично неперервному набору часів релаксацій з температурного інтервалу $260 \div 300$ К (рис. 8), що “мовою густини станів” ілюструється вставкою до даного рисунка. При інкапсуляції Р6Ж ріст діелектричної проникності, перпендикулярної до нанопрошарків, складає більш як два порядки, порівняно з 10-кратним ростом після інкапсуляції РС. В даному разі колосальне значення діелектричної проникності може бути пов’язане з особливим станом електронної підсистеми, а саме – перерозподілом носіїв заряду між нанокластерами таким чином, що сусідні пари різних фаз

заряджені протилежним знаком і їх можна розглядати як диполі, які за рахунок зарядової поляризації вносять суттєвий вклад в діелектричну проникність. Механізм розподілу між фазами може бути зумовлений різним значенням хімпотенціалу фаз або ж тунелюванням, при якому час життя електронів на певних прошарках може бути досить великим і система буде заряджена. Водночас, захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і їх емісія в область зерна – процеси, еквівалентні перемикаючому квазідиполів у зовнішньому полі.

Далі, приводяться результати дослідження впливу рівня ієрархічності архітектури інкапсулатів на їх властивості на прикладі наногібридів I рівня гостьової ієрархії $MCM-41<\beta-CD>$, $MCM-41<FeSO_4>$ та II рівня $MCM-41<\beta-CD<FeSO_4>>$, в яких проміжним господарем є супрамолекулярний кавітанд β -циклодекстрин. Встановлено, що гостьовий сульфат заліза знімає індуктивний відгук в $MCM-41<\beta-CD<FeSO_4>>$, який присутній в інкапсулаті I рівня гостьової ієрархії $MCM-41<\beta-CD>$. Доведено, що рівень ієрархічності впливає і на енергетичну топологію дефектних станів. Хоч для усіх синтезованих структур проявляється спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксацій з температурного інтервалу $240 \div 340$ К, що свідчить в свою чергу про те, що гостьовий контент за своєю суттю представляє собою координаційні дефекти (структура яких відмінна від вихідної матриці) з від'ємною кореляційною енергією, які утворюють квазінеперервний спектр локалізованих станів в забороненій зоні, однак для $MCM-41$ з β -циклодекстрином властивий однотипний механізм релаксації, натомість для $MCM-41<FeSO_4>$ і $MCM-41<\beta-CD<FeSO_4>>$ притаманними є два типи релаксації: гомозаряду та гетерозаряду. Діелектрична проникність $MCM-41<\beta-CD<FeSO_4>>$ в 25 і 10 разів є вищою порівняно з $MCM-41<\beta-CD>$ та $MCM-41<FeSO_4>$ відповідно. Цікаво відзначити, що саме для II рівня ієрархічності питома намагніченість насичення є найвищою (рис. 9).

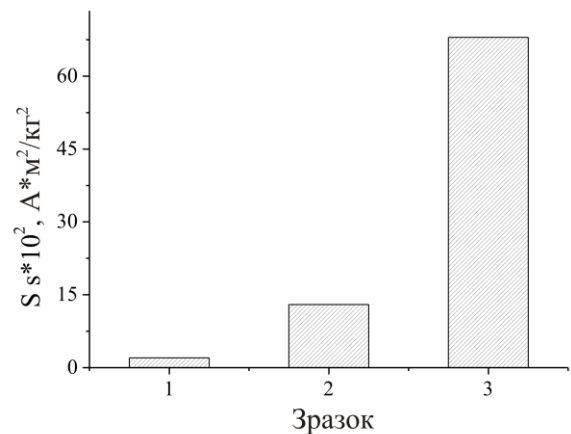


Рис.9. Питомі намагніченості насичення зразків $MCM-41<\beta-CD>$ (1), $MCM-41<FeSO_4>$ (2) та $MCM-41<\beta-CD<FeSO_4>>$ (3)

На закінчення цього розділу наведені результати дослідження особливостей впливу вищезазначених рецептора $\beta-CD$ та субстрата $\beta-CD<FeSO_4>$ на властивості субматриці в разі заміни $MCM-41$ на планарну структуру $GaSe$ чи $InSe$. Насамперед встановлено, що електропровідність делокалізованих носіїв, перпендикулярну до площин нанопрошарків є для першого типу субматриць немонотонною функцією кількості інкапсульованого β -циклодекстрину (від якої також залежить поява і візуалізація частотних осциляцій $Re Z(\omega)$) та монотонно зростаючою для еквідистантно розширеного $InSe$. На відміну від $MCM-41$, при впровадженні $\beta-CD<FeSO_4>$ в розширену матрицю селеніда галію діелектрична проникність

практично не міняється, а електропровідність делокалізованих носіїв спадає на противагу до росту в еквідистантно розширеному *InSe*.

Досягнуті параметри в синтезованих нами матеріалах забезпечують суттєво вищу питому ємність конденсаторів радіочастотного діапазону порівняно з ринковими танталовими конденсаторами (табл.2).

Таблиця 2

Конденсатори радіочастотного діапазону

Структура	Значення ємності, Ф/см ³
Танталові конденсатори [http://ptelectronics.ru/tantalovyie-kondensatory]	$3,8 \cdot 10^{-4}$
<i>MCM-41</i> <P6Ж>	$1 \cdot 10^{-3}$
<i>MCM-41</i> <PC>	$8,9 \cdot 10^{-2}$
<i>GaSe</i> < β -CD> _{10 мол.%}	$7,5 \cdot 10^{-2}$
<i>MCM-41</i> <FeSO ₄ >	$8,2 \cdot 10^{-3}$
<i>MCM-41</i> < β -CD<FeSO ₄ >>	$1,1 \cdot 10^{-1}$
<i>GaSe</i> <PK>	885

У п'ятому розділі “Сенсорні властивості інкапсулатів. Засади створення пристроїв автономної наноенергетики” спочатку наводяться результати дослідження змін властивостей інкапсулатів у полі світлової хвилі і в постійному магнітному полях та їх застосування як чутливих елементів сенсорних пристроїв. В першому випадку встановлено, що після інкапсуляції барвників фоточутливість *MCM-41*<PC> є помітно вищою, ніж *MCM-41*<P6Ж>. При цьому неординарним фактом є те, що при освітленні першого наногібриду спостерігається деформація (немонотонна частотна дисперсія) низько- та середньочастотних ділянок $Re Z(\omega)$. Привертає увагу принципова відмінність низькочастотних віток діаграм Найквіста, які відображають струмопроходження через межу поділу “господар – гість”. Їх “дзеркально” відображений характер частотного генезису власне слід пов'язати з

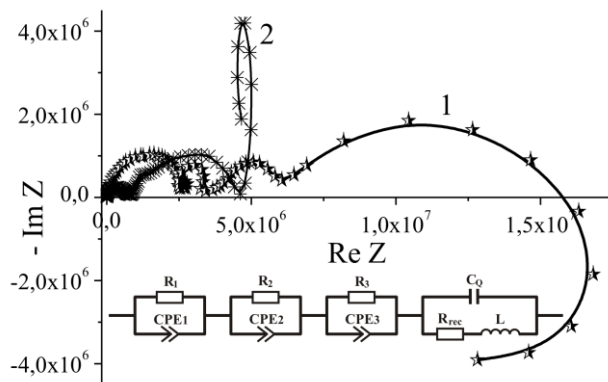


Рис.10. Діаграми Найквіста *MCM-41*<PC> (1) та *MCM-41*<P6Ж> (2), виміряні при освітленні.

На вставці – заступна електрична схема

найвисоочастотніша паралельна ланка R_1/CPE_1 (де CPE_1 – елемент постійної фази, що моделює розподілену ємність, зумовлену наявністю вакансій або домішкових дефектів), дві середньочастотні ланки відображають струмопроходження через нееквівалентні енергетичні бар'єри в гостьових позиціях, а в найнижкочастотнішій ланці, що моделює струмопроходження через межу поділу барвник//кремнеземна

відмінностями в електронній будові родаміну бЖ і родаміну С (рис. 10). Тут вперше спостережуваний механізм гігантської від'ємної власне фотоємності найімовірніше пов'язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формуванням таким чином пасткових центрів для інжекттованих електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу. У відповідності до цього еквівалентна електрична схема може бути представлена у вигляді, наведеному на вставці до рис. 10. У ній

матриця $C_Q = e^2 \delta n / \delta E_{Fn}$ (тут n - концентрація електронів, E_{Fn} – енергетичне положення електронного квазірівня Фермі) – квантова ємність, R_{rec} – опір рекомбінації, який моделює заваду для заряджання C_Q , L – індуктивність, $C_L = L/R_{rec}^2$. Показано, що за умови, коли $C_L > C_Q$, низькочастотна вітка заходить у IV-індуктивний квадрант. Навпаки, коли $C_L < C_Q$, графік імпедансу залишається в першому квадранті. Подібним чином ведуть себе і інкапсуляти $MCM-41<\beta-CD>$ та $MCM-41<FeSO_4>$. Проте, ієрархізація архітектури ($MCM-41<\beta-CD<FeSO_4>>$) приводить до зникнення ефекту від'ємної фотоємності. Розширити частотний діапазон від'ємної фотоємності вдалося у інкапсуляції конфігурації $GaSe<\beta-CD>_{6\%}$ (рис. 11). Як і $MCM-41<PC>$ він може бути застосований для формування активних елементів безгіраторних ліній затримки, керованих електромагнітним полем, аналогів яких на сьогодні не знайдено.

В синтезованих інкапсулятах виявлено і колосальний фотодіелектричний ефект (ФДЕ): при освітленні видимим світлом діелектрична проникність для $MCM-41<P6Ж>$ і $MCM-41<PC>$, наприклад на частоті 1кГц, зростає в 10 та 6 разів, відповідно, найімовірніше за рахунок перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризованості окремих центрів, зміни густини станів. Це свідчить про високу чутливість їх як ємнісних сенсорів видимого світла. З практичної точки зору важливим є поєднання надвисокого значення діелектричної проникності з низьким (меншим від 1) значенням тангенса кута електричних втрат, що відкриває нові перспективи для створення фотоварікапів надвисокої ємності із суттєво вищими параметрами від відомих (табл.3).

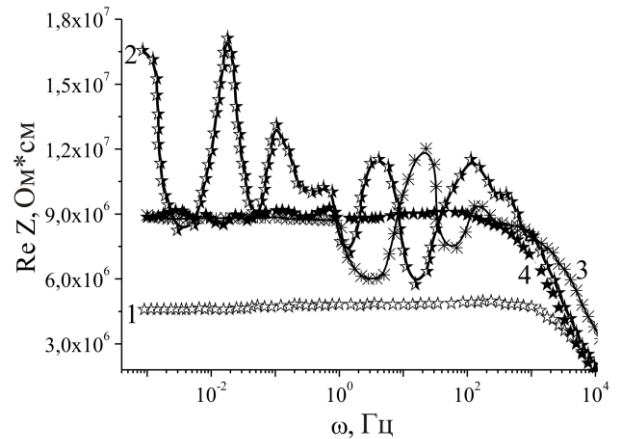


Рис.11. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів розширеної матриці $GaSe$ з інкапсульованим $\beta-CD$ для $y=6$ (2), $y=10$ (3) та $y=20$ (4) молярних %, виміряні при освітленні. (1) – розширена кристалічна матриця при освітленні.

Таблиця 3

Величина фотодіелектричного ефекту (фотоварікапи)

Структура	Значення ϵ , відн.од.	Значення темної ємності, $\Phi/\text{см}^3$	Значення коефіцієнту перекриття ємності ($K=C/C_{\text{тем}}$), відн.од.
Yb_2O_3 [В.А. Рожков та ін. Письма в ЖТФ, 1997, Т.23, №12, с.50-55]	7,4	0,03	4
$MCM-41<P6Ж>$	1702	150	6
$MCM-41<PC>$	160	14,1	10
$MCM-41<\beta-CD>$	849	75,14	3
$MCM-41<FeSO_4>$	3160	279,66	15
$MCM-41<\beta-CD<FeSO_4>>$	2198	194,52	14

Усі синтезовані інкапсулати в тій чи іншій мірі виявляють високу чутливість за кімнатних температур до слабкого ($2 \div 3$ кОе) постійного магнітного поля. Так, у $GaSe\langle PK \rangle$ спостерігається колосальний від'ємний магнітоопір, який може сягати значення 800%. Для $GaSe\langle \beta-CD \rangle_y$ вплив магнітного поля є багатограннішим. Так для найнижчого ступеня інтеркаляції магнітне поле ініціює значні осциляції $Re Z$ в низькочастотному інтервалі, натомість вища концентрація гостьового $\beta-CD$ забезпечує їх візуалізацію у середньочастотному ($1 \div 100$ Гц) інтервалі. Для $y=20$ мол.% спостерігається перехід від додатного (для вихідної розширеної матриці

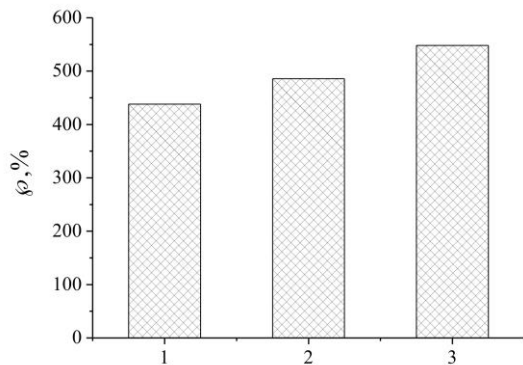


Рис. 12. Коефіцієнт магнітоємності для $MCM-41\langle \beta-CD \rangle$ (1), $MCM-41\langle FeSO_4 \rangle$ (2) та $MCM-41\langle \beta-CD\langle FeSO_4 \rangle \rangle$ (3) (частота 50 кГц)

$\rho_{MP} / \rho \approx 250\%$) до від'ємного магнітоопору $\rho / \rho_{MP} \approx 300\%$, що на порядок вище порівняно з відомим. При цьому для вмісту органічного кавітанду $y=6$ мол.% вперше виявлено явище від'ємної магнітоємності. Вона виявлені і для $MCM-41\langle \beta-CD \rangle$, але лише в середньочастотному діапазоні $1 \div 1000$ Гц. А ось при частотах більших від 1 кГц спостерігаємо рідкісний ефект від'ємного зміннострумового магнітоопору: $Re Z(\omega)$ в магнітному полі для усіх трьох структур зменшується більше, ніж в 10 разів. Водночас, для інкапсулатів на базі $MCM-41$ як першого, так і другого рівнів ієрархічності

архітектури спостерігаємо колосальний магнітоємнісний ефект: гігантський ріст діелектричної проникності в магнітному полі. Величина цього ефекту $\wp = (\varepsilon(H) - \varepsilon(0)) / \varepsilon(0)$ (де $\varepsilon(H)$ і $\varepsilon(0)$ - відповідно діелектричні проникності в магнітному полі і без нього) залежить від структури інкапсулату і максимальна для II рівня ієрархічності (рис. 12). Порівняно з нещодавно досягнутим рекордним значенням даного коефіцієнту в $TbMnO_3$ який склав величину 10% при температурі 18 К в нашому випадку досягається більш як п'ятдесятикратний ріст, причому за кімнатних температур (табл. 4). Його, на відміну від прототипу, найбільш ймовірно

Таблиця 4

Магнітоємнісні сенсори

Структура	Температура, К	Напруженість магнітного поля, А/м	Коефіцієнт магнітоємності $\wp = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}, \%$
$TbMnO_3$ [Kimura T. etc. Nature, 2003, Vol.426, p.55-58]	10	7200	10
$GaSe\langle \beta-CD \rangle_{6\text{мол.\%}}$	298	2,75	109
$GaSe\langle \beta-CD \rangle_{10\text{мол.\%}}$	298	2,75	279
$MCM-41\langle \beta-CD \rangle$	298	2,75	430
$MCM-41\langle FeSO_4 \rangle$	298	2,75	495
$MCM-41\langle \beta-CD\langle FeSO_4 \rangle \rangle$	298	2,75	540

пов'язати з зєсманівською модифікацією енергетичного спектру дефектів з від'ємною кореляційною енергією. Це відкриває перспективу заміни традиційно використовуваних індуктивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на ємнісні елементи, що дозволяє зменшити розміри і втрати енергії в них. Водночас поєднання гігантського значення діелектричної проникності з низьким значенням тангенса кута електричних втрат вперше відкриває можливість створення магнетоварікапів надвисокої ємності зі значенням магнітоємності приблизно у 50 разів більшою від існуючих.

Друга частина цього розділу присвячена пошуку і розробленню науково-практичних засад накопичення і зберігання електричної енергії на квантовому рівні за основної участі електронів і їхніх спінів, атомно-молекулярного дизайну наноструктур для їх реалізації та формулюванню принципів технології створення квантових акумуляторів та спінових конденсаторів - новітньої альтернативи хімічним акумуляторам. В цьому плані до себе привертає увагу досліджена поведінка синтезованих інкапсулатів на інфранизькочастотному змінному струмі. Так, у *MCM-41<FeSO₄>* низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат у найнижкочастотній дослідженій області (0,001÷0,1Гц) поєднується з гігантським значенням діелектричної проникності (~10⁶) (рис.13). Ще сильніший ефект властивий *MCM-41<P6Ж>*: низькому значенню tg δ при освітленні у частотному інтервалі 0,001÷0,004 Гц відповідає значенням діелектричної проникності 1,1*10⁹÷5,5*10⁸ (рис. 14), що вказує на те, що такий підхід може привести до успіху

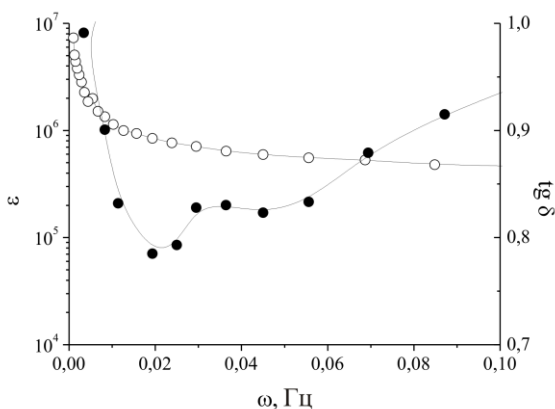


Рис. 13. Низькочастотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута втрат *MCM-41<FeSO₄>*

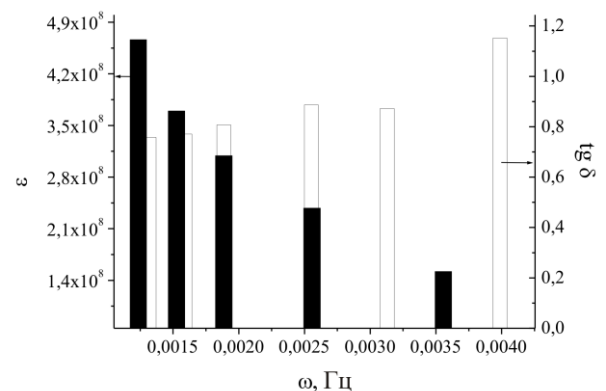


Рис.14. Інфранизькочастотна поведінка $\epsilon(f)$ - 1 і $\text{tg}\delta(f)$ - 2 для *MCM-41<P6Ж>* при освітленні

Таблиця 5

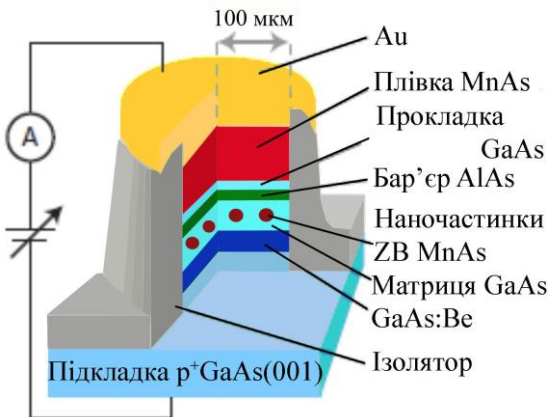
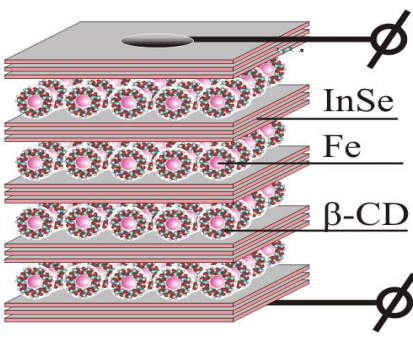
Структури для квантових акумуляторів

Структура	Значення ϵ	Значення $\text{tg}\delta$	Частотний діапазон, Гц	Температурний діапазон, К
$\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ [S. Krohns etc. Appl. Phys. Lett., 2009, Vol.94, №12, p.122903]	300 – 10 ⁶	0,05 – 1	1÷10 ⁶	45 – 300
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [C.C. Homes etc., Science, 2001, Vol.293, p.673]	10 ⁵	–	10 ⁶	100 – 600
<i>MCM-41<FeSO₄></i>	10 ⁶ ÷ 2*10 ⁶	0,7 ÷ 0,95	0,001÷0,1	298
<i>MCM-41<P6Ж></i>	1,1*10 ⁹ ÷ 5,5*10 ⁸	0,7 ÷ 0,9	0,001÷0,004	298

у створенні квантових акумуляторів. Порівняння параметрів відомих і синтезованих структур для квантових акумуляторів представлено у табл.5. Для наноструктури $InSe<\beta-CD<Fe>>$ з 5,4 % масовим вмістом $\beta-CD<Fe>$ виявлено при кімнатній температурі виникнення ЕРС величиною 18 мВ при накладанні постійного магнітного поля напруженістю 2,75 кОе, що відкриває шлях для створення вперше комерційно придатних спінових конденсаторів. Архітектури і реалізовані в них параметри ефекту “spin battery” для синтезованих і відомої структур наведені в табл.6.

Таблиця 6

Структури для спінових конденсаторів

	ЕРС, мВ	Температура, К
 <p>[Pham Nam Hai, etc. Nature, 2009, Vol.458, p.489-493]</p>	21	3
	18	298

ВИСНОВКИ

На базі розроблених науково обґрунтованих вирішень проблеми вдосконалення наявних та створення нових ефективних матеріалів для електроніки вперше з єдиних позицій розвинута операційна база формування нових інкапсульованих структур з нанообмеженою геометрією і клатратів ієрархічної архітектури, застосування яких в пристроях електроніки суттєво покращує їх експлуатаційні характеристики. У сформованих інкапсулатах виявлено ряд нових ефектів, які розкривають нові підходи до створення високочутливих сенсорів електромагнітного поля. Реінтеркаляційною кристалоінженерією отримано новий вид органічно/неорганічних клатратів, на основі яких вперше створено макети

комерційно придатних квантових акумуляторів і спінових конденсаторів. Виготовлені відповідні зразки з параметрами, що перевищують світовий рівень.

1. Природні мінерали пірофіліт ($Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$) і халькопірит ($CuFeS_2$) можуть бути застосовані для ефективного Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення. В інкапсулатах $Li_xAl_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$ проявляється ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз, який забезпечує горизонтальність хронопотенціограм навіть при позитивній ентальпії розчинення літію, а аномально високі значення коефіцієнта дифузії літію для $x > 0,3$ не мають аналогів серед відомих класичних механізмів дифузії. Інкапсулати халькопіриту забезпечують високу потужність при глибокому розряді. Питома ємність літієвих джерел струму на основі пірофіліту і халькопіриту більше, ніж в 2 рази перевищує відповідні значення для катодних матеріалів, що є на ринку. Перехід до нанорозмірності частинок халькопіриту суттєвим чином підвищує енергетичну і потужнісну спроможності літієвих джерел струму. Автоклавний нанохалькопірит забезпечує комбінований 3- і 1,5 – вольтові режими розряду, а темплатний суттєво покращує структуру 3-вольтової розрядної кривої.

2. Вперше синтезовані інкапсулати ієрархічної архітектури $MCM-41 < CuFeS_2 >$ та $MCM-41 < CS(NH_2)_2 >$. Перший з них у процесах Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення демонструє вищі значення розрядної ємності, а другий - зростання на порядок коефіцієнта дифузії при глибоких ступенях розряду за рахунок розупорядкування і росту кулонівського відштовхування між катіонами літію.

3. Розроблені ко- і реінтеркаляційні способи формування інкапсулатів I і II рівня гостьової ієрархії забезпечують керовану ступінь і топологію неорганічного і органічного контентів, в яких:

- спостерігається поява ефекту “від’ємної” ємності ($GaSe < PK >$, $MCM-41 < \beta-CD >$, $GaSe < \beta-CD >_{\text{мол.}\%}$), що може знайти своє застосування для створення нановимірних безгіраторних ліній затримки.

- забезпечується гігантське зростання діелектричної проникності при низькому (< 1) значенні тангенса кута електричних втрат ($\text{tg } \delta$) в $MCM-41 < P6Ж >$ і $MCM-41 < PC >$, $GaSe < \beta-CD >_{10 \text{ мол.}\%}$ та $GaSe < PK >$, що є перспективним для створення надвисокоємких конденсаторів радіочастотного діапазону з питомою ємністю вищою до 8000 разів, порівняно з відомими. При цьому температура Кюрі для сегнетоелектричного рідкого кристалу в умовах нанообмеженої геометрії знизилася від 350K (для макроструктурування) до 313K;

- рівень ієрархічності архітектури суттєво впливає на властивості інкапсулатів, демонструючи, наприклад, для кавітатного комплексу $\beta-CD < FeSO_4 >$ адитивність впливу на субматрицю рецептора і субстрата.

4. Синтезовані інкапсулати $MCM-41 < P6Ж >$, $MCM-41 < PC >$, $GaSe < \beta-CD >_y$ виявляють високу чутливість до видимого світла. При освітленні наногібридів $MCM-41 < PC >$, $GaSe < \beta-CD >_y$, $InSe < \beta-CD >_y$, $MCM-41 < \beta-CD >$ та $MCM-41 < FeSO_4 >$ спостерігається частотна деформація низько- та середньочастотних ділянок $Re Z(\omega)$, демонструючи нове явище – від’ємної фотоємності. Це відкриває можливість оптичного керування нановимірними лініями затримки. Ієрархіризація архітектури двома останніми приводить до зникнення цього ефекту. У $InSe < \beta-CD >_y$ виявлена квантова фотоємність. Її високе значення зумовлене кінечністю часів тунелювання, або ж перекриттям хвильових функцій нерівноважних носіїв сусідніх

нанопрошарків з квантовою ємністю Лурі дискретизованих станів. У *MCM-41<P6Ж>*, *MCM-41<PC>*, *MCM-41< β -CD>*, *MCM-41<FeSO₄>* та *MCM-41< β -CD<FeSO₄>>* виявлено колосальний фотодіелектричний ефект для видимого світла, при якому зростання діелектричної проникності може зростати до 15 раз. Це забезпечує створення ємнісних сенсорів видимого світла. Водночас, поєднання ϵ з низьким (меншим від 1) значенням $\text{tg } \delta$ дозволяє створювати фотоварікапи з густиною ємності, що перевищує відомі у 1,5-3 рази при високих рівнях освітленості ($3,5 \cdot 10^4$ лк).

5. За кімнатних температур у слабкому ($2 \div 3$ кОе) постійному магнітному полі у *GaSe<PK>* спостерігається колосальний від'ємний магнітоопір ($\sim 520\%$). У *GaSe(InSe)< β -CD>*_y магнітоопір є немонотонною функцією вмісту органічного кавітанду щодо знаку, величини та частотного інтервалу візуалізації. У інкапсулатах *MCM-41< β -CD>*, *MCM-41<FeSO₄>* та ієрархізованої архітектури *MCM-41< β -CD<FeSO₄>>* вперше виявлений колосальний магнітоємнісний ефект в магнітному полі напруженості 2,75 кОе при кімнатній температурі. Коефіцієнт магнітоємності $\wp = \epsilon(H) - \epsilon(0) / \epsilon(0)$ має максимальне значення (540%) для II рівня ієрархічності, що є суттєво вищим порівняно з нещодавно досягнутим рекордним його значенням в *TbMnO₃* - 10% при температурі 18 К. Крім створення надчутливих сенсорів магнітного поля цей інкапсулат є перспективним для створення магнетоварікапів надвисокої ємності, значення якої перевищує відомі системи не менше, як в 50 разів.

6. Знайдено шляхи створення наногібридизованих структур для накопичення і зберігання електричної енергії на квантовому рівні за основної участі електронів і їхніх спінів. Зокрема, у *MCM-41<FeSO₄>* воно досягається поєднанням низького (<1) значення $\text{tg } \delta$ у найнижкочастотнішій дослідженій області ($0,001 \div 0,004$ Гц) з гігантським значенням ϵ ($\sim 10^6$). У *MCM-41<P6Ж>* таке поєднання спостерігається лише при освітленні ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$). При накладанні постійного магнітного поля напруженості 2,75 кОе перпендикулярно до нанопрошарків структури *InSe< β -CD<Fe>>* з 5,4 % масовим вмістом β -CD<Fe> виявлено при кімнатній температурі виникнення ЕРС величиною 18 мВ, що відкриває шлях до створення комерційних спінових конденсаторів.

Список основних опублікованих праць за темою дисертації

1. **Біщанюк, Т.М.** Формування та властивості інтеркалатних наноструктур конфігурації неорганічний напівпровідник / сегнетоелектричний рідкий кристал / **Т.М. Біщанюк, О.В. Балабан, І.І. Григорчак, А.В. Фечан** // Фізична інженерія поверхні. – 2013. – Т.11, №1. – С.91-96.

2. **Біщанюк, Т.М.** Термодинамічні і кінетичні особливості Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури на базі MCM-41 і розширеного графіту з карбамідним кавітандом / **Т.М. Біщанюк, Р.Я. Швець, І.І. Григорчак, Л.С. Яблонь, І.А. Климишин** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т.14, №1. – С.190-196.

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

4. **Bishchaniuk, T.M.** Colossal magnetocapacitance effect at room temperature / **T.M. Bishchaniuk, I.I. Grygorchak** // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol.104, №20 – P.203104-1 – 203104-3.
5. **Бищанюк, Т.Н.** Термодинамика и кинетика Li^+ -интеркаляционного токообразования в пирофиллите / **Т.Н. Бищанюк, И.И. Григорчак** // *Журнал физической химии*. – 2014. – Т.88, №6. – P.1063-1069.
6. **Бищанюк, Т.Н.** Полупроводниковые клатраты с периодически модулированной топологией гостевого сегнетоэлектрического жидкого кристалла в термическом, магнитном и световой волны полях / **Т.Н. Бищанюк, И.И. Григорчак, А.В. Фечан, Ф.О. Иващишин** // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т.84, №7. – С.139-142.
7. **Бищанюк, Т.М.** Формування та властивості *MCM-41* з інкапсулюванням в його пори β -циклодекстрином, FeSO_4 та їх кавітатом / **Т.М. Бищанюк, І.І. Григорчак** // *Фізична інженерія поверхні*. – 2014. – Т.12, №2. – С.169-183.
8. Григорчак, І.І. Нові інтеркаляційно модифіковані структури природних мінералів для високоефективного Li^+ -катіонного генерування енергії / **І.І. Григорчак, Р.Я. Швець, Т.М. Бищанюк, В.І. Балук, А.С. Курепа, Ю.О. Кулик, Ю.І. Семенцов, Г.І. Довбешко** // *Східно - Європейський журнал передових технологій*. – 2014. – Т.4, №5(70). – С.56-65.
9. **Бищанюк, Т.М.** Халькопірит - як природний мінерал-господар для Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення / **Т.М. Бищанюк** // *Фізична інженерія поверхні*. – 2014. – Т.12, №3 – С.386-391.
10. **Бищанюк, Т.М.** Імпедансний відгук і фотодіелектричні властивості нанопористих кремнеземних матриць з інкапсулюваними родаміном-с і родаміном-бж / **Т.М. Бищанюк, І.І. Григорчак, Ф.О. Иващишин, Д.В. Матулка, С.І. Будзуляк, Л.С. Яблонь** // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2014. – Т.15, №3. – С.653-660.
11. Grygorchak, I.I. New materials for "quantum" storage of electric power / **I.I. Grygorchak, В.А. Lukiyants, О.V. Balaban, Т.М. Bishchaniuk, R.Ya. Shvets** // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2014. – Vol.26. – P.690-694.
12. **Бищанюк, Т.М.** Мультипошарові напівпровідникові клатрато – кавітандні комплекси з фракталізованою гостевою системою / **Т.М. Бищанюк, І.І. Григорчак, Ф.О. Иващишин** // *Фізична інженерія поверхні*. – 2014. – Т.12, №3 – С.360-371.
13. **Бищанюк, Т.М.** Формування і властивості наногібридизованих клатратно-кавітандних ансамблів ієрархічної архітектури / **Т.М. Бищанюк, С.А. Войтович, І.І. Григорчак, В.І. Балук** // Шоста міжнародна конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали», 25-29 травня 2012 р.: тези.доп. – Луцьк. 2012. – С.201.
14. **Бищанюк, Т.М.** Формування та властивості інтеркалатних наноструктур конфігурації неорганічний напівпровідник / сегнетоелектричний рідкий кристал / **Т.М. Бищанюк, О.В. Балабан, І.І. Григорчак** // Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики», 20-22 вересня 2012р.: тези.доп. – Тернопіль. 2012. – С.62-64.
15. **Bishchaniuk, T.M.** Electronic processes and energy storage in nonorganic/organic nanohybrid / **T.M. Bishchaniuk, О.V. Balaban, R.Ya. Shvets, A.V. Fechan,**

I.I. Grygorchak, V.A. Lukiyanyets // Дев'ята міжнародна конференція «Electronic processes in organic materials», 20-24 травня 2013р.: тези доп. – Львів. 2013. – С.55-56.

16. **Bishchaniuk, T.M.** Entropic stabilization of phases and ultrafast diffusion of guest lithium intercalated into pyrophyllite / **T.M. Bishchaniuk**, I.I. Grygorchak, N.T. Pokladok // Чотирнадцята міжнародна конференція «Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems», 20-25 травня 2013р.: тези доп. – Івано-Франківськ. 2013. – С.244.

17. Grygorchak, I.I. Physical and technological bases of energy storage at the quantum level. Quantum batteries and spin capacitors / I.I. Grygorchak, O.V. Balaban, **T.M. Bishchaniuk**, R.Ya. Shvets // Симпозіум наноструктурованих матеріалів «Nano 2013», 21-22 травня 2013р.: тези доп. – Rzeszow. 2013. – С.43-44.

18. **Біщанюк, Т.М.** Клатрати конфігурації молекулярно-граткова матриця / органічний барвник / **Т.М. Біщанюк**, I.I. Григорчак // Шоста українська наукова конференція з фізики напівпровідників, 30 вересня - 4 жовтня 2013р.: тези доп. – Чернівці. 2013. – С.324-325.

19. **Біщанюк, Т.М.** Термодинамічні і кінетичні параметри процесу Li^+ - інтеракаляційного струмоутворення в природному та синтезованому нанохалькопіриті / **Т.М. Біщанюк**, I.I. Григорчак // Сьома міжнародна конференція «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали», 8-12 червня 2014 р.: тези доп. – Луцьк. 2014. – С.90-93.

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

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

22. Григорчак, I.I. Ієрархічні клатрато/кавітатні наноструктури для спінових конденсаторів та високочутливих сенсорів магнітного поля / I.I. Григорчак, Ф.О. Іващишин, **Т.М. Біщанюк** // IV міжнародна науково-практична конференція «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки», 23-25 жовтня 2014р.: тези доп. – Чернівці. 2014. – С.172-173.

АНОТАЦІЯ

Біщанюк Т.М. Формування нових інкапсульованих структур з нанообмеженою геометрією для пристроїв електроніки. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2015.

Робота присвячена фундаментальним і прикладним аспектам формування нових видів інкапсулатів для покращення експлуатаційних характеристик пристроїв електроніки. Показана можливість застосування таких природних мінералів як

пірофіліт і халькопірит для Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення та розроблено шляхи підвищення його ефективності шляхом формування інкапсулатів. Виявлено і проаналізовано аномально високе значення коефіцієнта дифузії в них катіонів літію. Синтезовано супрамолекулярні ієрархічні неорганічно/органічні архітектури і вивчено термодинаміку та кінетику Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення у них.

Сформовано N-бар'єрні наногібридизовані клатрати типу неорганічний напівпровідник/органічна фаза шляхом тристадійної інтеркаляційної кристалоінженерії. В них виявлено при кімнатних температурах колосальний магнітоопір у слабкому магнітному полі, явища від'ємної фото- та магнітоємності, квантової фотоємності, колосальне значення фотодіелектричного та магнітоємнісного ефектів. Проведено їх комплексне дослідження і наведені моделі, що пояснюють їхні механізми. Показано суттєві переваги синтезованих інкапсулатів порівняно з відомими активними елементами сенсорів слабких магнітних і електромагнітних полів, фото- і магнетоварікапів. Особлива увага надана розробленню підходів до створення комерційно привабливих квантових акумуляторів і спінових конденсаторів.

Ключові слова: інтеркаляція, енергія Гіббса, коефіцієнт дифузії, питома ємність, супрамолекулярні структури, GaSe, InSe, MCM-41, імпедансна спектроскопія, магнітоопір, фото- і магнітоємність, квантова фотоємність.

ABSTRACT

Bishchaniuk T.M. Formation of new encapsulated structures with nanolimited geometry for electronic devices. – Manuscript.

The Candidate's degree thesis on speciality 01.04.07 – solid state physics. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2015.

The work is dedicated to fundamental and applied aspects of new encapsulates formation to improve the performance of electronics devices. The possibility of using natural minerals such as pyrophyllite and chalcopyrite for Li^+ - intercalation current-formation is shown and developed ways to improve its efficiency by forming encapsulates. Abnormally high value of the diffusion coefficient of lithium cations are detected and analyzed. Hierarchical supramolecular inorganic/organic architectures are synthesized and the thermodynamics and kinetics of Li^+ - intercalation current formation in them are studied.

N-barrier nanohybridized clathrates of inorganic semiconductor/organic phase by three-stage intercalation crystalloengineering are formed. Colossal magnetoresistance in a weak magnetic field, the phenomenon of negative photo- and magnetocapacitance, quantum photocapacitance, great value of photodielectric and magnetocapacitance effects are found in them at room temperature. Their comprehensive studies are performed and models that explain their mechanisms are represented. Significant advantages of synthesized encapsulates compared with known active elements of sensors in weak magnetic and electromagnetic fields such as photo- and magnetovaricaps are shown. Special attention is given to development of approaches to create commercially attractive quantum batteries and spin capacitors.

Keywords: intercalation, Gibbs energy, diffusivity, specific capacity,

supramolecular structure, GaSe, InSe, MCM-41, impedance spectroscopy, magnetoresistance, photo- and magnetocapacity, quantum photocapacity.

АННОТАЦИЯ

Бищанюк Т.Н. Формирование новых инкапсулированных структур с наноограниченной геометрией для устройств электроники. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Национальный университет “Львовская политехника”, Министерство образования и науки Украины, Львов, 2015.

Работа посвящена фундаментальным и прикладным аспектам формирования новых видов инкапсулатов для улучшения эксплуатационных характеристик устройств электроники. Показана возможность применения таких природных минералов как пиррофиллит и халькопирит для Li^+ - интеркаляционного токообразования и разработаны пути повышения его эффективности путем формирования инкапсулатов. Выявлены и проанализированы аномально высокие значения коэффициента диффузии катионов лития в этих материалах. Обнаружены отличия в изменении энергии Гиббса для природного халькопирита и его наноразмерных аналогов, синтезированных автоклавным и темплатным методами. Синтезированы супрамолекулярные иерархические неорганично / органические архитектуры и изучено термодинамику и кинетику Li^+ - интеркаляционного токообразования в них.

Сформированы N-барьерные наногибриды клатраты типа неорганический полупроводник / органическая фаза путем трехстадийной интеркаляционной кристаллоинженерии и инкапсулаты в молекулярно-решеточной матрице МСМ-41 разного уровня иерархичности структуры. Исследовано влияние на них постоянного магнитного поля и освещенности видимого диапазона. При комнатных температурах в них обнаружено колоссальное магнитосопротивление в слабом магнитном поле, явления отрицательной фото- и магнитоемкости, квантовой фотоемкости, колоссальное значение фотодиэлектрического и магнитоемкостного эффектов. Проведено их комплексное исследование и указаны модели, объясняющие их механизмы. Обнаружены структуры, в которых сочетается высокое значение диэлектрической проницаемости с низким тангенсом кута электрических потерь. Показано существенные преимущества синтезированных инкапсулатов по сравнению с известными активными элементами сенсоров слабых магнитных и электромагнитных полей, фото- и магнетоварикапов. Особое внимание уделено разработке подходов к созданию коммерческих привлекательных квантовых аккумуляторов и спиновых конденсаторов.

Ключевые слова: интеркаляция, энергия Гиббса, коэффициент диффузии, удельная емкость, супрамолекулярные структуры, GaSe, InSe, МСМ-41, импедансная спектроскопия, магнитосопротивление, фото- и магнитоемкость, квантовая фотоемкость.