

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Іващишин Федір Олегович

УДК: 537.226.8+544.018.2+621.315.5

**ФІЗИЧНІ ЕФЕКТИ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ КЛАТРАТНИХ
СТРУКТУРАХ ТА ПРИСТРОЇ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ НА ЇХ ОСНОВІ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис

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

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Григорчак Іван Іванович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри прикладної фізики і
наноматеріалознавства.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Павлов Сергій Володимирович,
Вінницький національний технічний університет,
проректор з наукової роботи;

доктор фізико-математичних наук, професор
Небола Іван Іванович,
Ужгородський національний університет,
завідувач кафедри прикладної фізики;

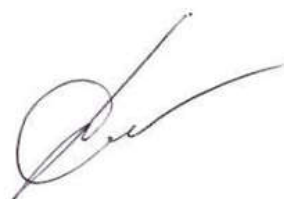
доктор технічних наук, професор
Ціж Богдан Романович,
Львівський національний університет ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького,
завідувач кафедри загально-технічних дисциплін і
контролю якості продукції.

Захист відбудеться «7» червня 2018 р. о 14³⁰ 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 «4» травня 2018 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 наноконкомпозитних матеріалів приковує все пристальнішу увагу, як спосіб отримання структур з широким спектром нових, незнаних досі властивостей. Однак відомі методи їх отримання, такі, як вакуумне нанесення, фотолітографія, синтетична техніка Ленгмюра-Блоджетт мають певні застереження, пов'язані з обмеженою варіабельністю у виборі різноманітних гетероінгредієнтів та проблематичністю синтезу конфігурацій «господар-гість». Але саме в останніх системах можна досягати не тільки спрямованої зміни вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів матеріалів-«господарів», синтезу у їхньому внутрішньокристалічному полі хімічних речовин, але і формувати на атомно-молекулярному рівні певні структури, а в майбутньому і цілі функціональні блоки. Здійснити це можна інтеркаляцією – впровадженням гостей компонентів в кристалоструктурні області дії ван-дер-ваальсових сил матеріалів-«господарів». Інтеркаляційні технології покликані створювати задані складні атомно-молекулярні комплекси (клатрати), користуючись певною послідовністю хімічних реакцій, забезпечуючи одночасно надійну антикоагуляційну матричну ізоляцію наносистем.

Сьогодні зацікавленість клатратами вища, ніж коли-небудь. Дотепер практично не вивчалася інтеркаляція напівпровідникових матеріалів-«господарів» супрамолекулярними «гостями» та фракталізованим контентом на їх основі. Очікується, що за допомогою саме таких архітектур вдасться подолати існуючу невідповідність між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур та бурхливим розвитком наноінженерії (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка), а також невідкладними задачами створення надвисокоємких молекулярних накопичувачів енергії. Саме це змушує звернути підвищену увагу власне до супрамолекулярних структур як об'єктів, з якими часто пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, почасти – парадоксальних. В усіх супрамолекулярних ансамблях рецептор («господар») містить молекулярні центри налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного субстрата («гостя») за так званим принципом «замок-ключ». І в даному разі інтеркаляційний підхід не тільки підвищує синтетичну варіабельність супрамолекулярних систем, але і відкриває можливість формування ієрархічно-фрактальних супрамолекулярних архітектур. Очікується, що останні стануть новою віхою в наноматеріалознавстві, насамперед, для формування функціонально гібридних сенсорних давачів нового покоління.

Водночас, розвиток нанотехнологій вимагає інтегрування нановимірних енергетичних блоків у архітектуру наноструктур. Проте, таку задачу тільки недавно почали формулювати. Для подолання цих проблем, які віднесені до одних з десяти найважливіших задач, що стоять перед людством, практично немає альтернативи, крім як переходу на новий – квантовий рівень накопичення і зберігання енергії. Це дозволить виявити і зрозуміти нові явища і їх механізми, пов'язані з акумулюванням не тільки електронів, але і з їх спіновим вкладом власне в ці процеси, що спонукає пошук і синтез нових нанооб'єктів для їх ефективного реалізації. Отримані знання

започаткують нову галузь – створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів, механізми роботи яких забезпечать принципову можливість досягнення таких питомих значень енергії і потужності, які не досягаються електрохімічними процесами.

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

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

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

Для досягнення мети вирішувалися такі *задачі*:

- наукове обґрунтування вибору матеріалів-«господарів» з різною кванторозмірністю підсистеми гостьових позицій;
- підбір методів та режимів процесів формування клатратів потрібної супрамолекулярної архітектури, виду і складу для забезпечення їх стабільності фото- і магніточутливості;
- з'ясування будови та термодинамічних характеристик отриманих наноструктур; встановлення особливостей модифікації властивостей при формуванні їх у зовнішніх фізичних полях;
- вивчення фізичних властивостей синтезованих клатратів та їх поведінку у електричному, магнітному і світловій хвилі полях;
- вивчення впливу рівня ієрархічності архітектури на властивості і практичні

спроможності клатратів;

- дослідження основних закономірностей зміни фізичних властивостей і практичної цінності клатратів в результаті їх синтезу у зовнішніх фізичних полях;

- з'ясування зарядо- і енергонакопичувальних спроможностей супрамолекулярних архітектур у енергетичних пристроях макроструктурування;

- розвинення підходів до ефективного застосування отриманих клатратів, як активних елементів нановимірних ліній затримки, високочутливих сенсорів магнітного і світлової хвилі полів за кімнатних температур в резистивному і ємнісному режимах;

- дослідження експлуатаційних параметрів синтезованих клатратів в якості високочастотних конденсаторів для радіочастотного діапазону, фото- і магнітоварікапів;

- розроблення науково-технологічних засад створення комерційно привабливих квантових акумуляторів і квантових конденсаторів.

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

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

Для досягнення поставленої мети використані такі методи дослідження: рентгенодифрактометрія та метод малокутового рентгенівського розсіювання, термодинамічний аналіз за методом ЕРС, імпедансна спектроскопія, метод термостимульованого розряду, фотоелектрична спектроскопія, концепція квантової ємності, метод функціоналу густини та незвідних функцій Гріна. Комп'ютерне моделювання здійснювали за допомогою прикладних математичних програм.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що:

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

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

3. Вперше доведено, що для адекватної побудови механізмів впливу гостьового контенту на властивості клатратів з супрамолекулярною архітектурою, необхідними є знання модифікації властивостей вихідних матриць при їх розширенні. З'ясовано,

що кристалографічні параметри, енергетична топологія і ступінь дискретизації енергетичного спектру дефектів, що визначають їх кінетичні і поляризаційні властивості за кімнатних температур, як і поведінка у постійному магнітному полі та при освітленні не є монотонними функціями ступеня розширення.

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

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

6. Вперше встановлено, що у неметалічних клатратах з супрамолекулярною природою зв'язків, колосальні значення магніторезистивного, магнітоємнісного і фотодіелектричного ефектів за кімнатних температур у слабких відповідних фізичних полях зумовлені головним чином асиметрією густини станів високої щільності у вузькому околі рівня Фермі, характер якої визначає їх додатність, чи від'ємність. В цьому контексті ієрархізація деяких клатратів (наприклад, $\text{InSe}<\beta\text{-ЦД}<\text{FeSO}_4>>$) кардинально знижує розкид пасткових центрів (який є суттєвий окремо для наноструктур $\text{InSe}<\text{FeSO}_4>$ і $\text{InSe}<\beta\text{-ЦД}>$), «стягуючи» їх до рівня Фермі.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Особистий внесок здобувача. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані в співавторстві, отримані за безпосередньої участі автора на всіх етапах роботи. Автор самостійно зробив підбір та аналіз літературних джерел, підготував, синтезував та дослідив електропровідні та поляризаційні властивості неорганічно/органічних клатратів різної ієрархії гостьового компоненту [1-30, 38-49, 51-54]; приймав участь при синтезі інкапсулятів та дослідженні їх електропровідних і поляризаційних властивостей [31, 33, 35, 37, 55, 56]; також приймав участь у синтезі біовуглеців та інтеркалатів на основі окисленого графіту та дослідження їх характеристик в якості активних матеріалів для пристроїв високоємнісного накопичення електричної енергії [32, 34, 36, 50]. Провів розрахунок домішкового енергетичного спектру [6, 11, 16, 18]. Дослідив вплив зовнішніх електромагнітних полів прикладених під час синтезу клатратів на їх електропровідні та поляризаційні властивості [11, 25, 26]. У сформованих структурах виявив ефекти квантової ємності [8], «від'ємної» ємності [6, 11, 14, 19, 20, 24, 35,], колосального магнітоопору [11, 17, 28], фотодіелектричний та магнітоємнісний ефекти [12, 13, 18, 28]. Виготовив лабораторні взірці квантового конденсатора та акумулятора [29, 30].

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

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на: третій міжнародній науково-практичній конференції «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки» (Чернівці, 2013); IV міжнародній конференції «Nanomaterials: Applications & Properties - 2014» (Львів, 2014); IV міжнародній науково-практичній конференції «Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки»

(Чернівці, 2014); X міжнародній конференції «Електроніка і прикладна фізика» (Київ, 2014); Materials of XV International conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Івано-Франківськ, 2015); V міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація у твердих тілах» (Вінниця, 2015); I міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (Луцьк, 2015); Науково-технічній конференції «Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (INTERPOR'15) (Львів, 2015); VIII міжнародній науковій конференції «Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали» (Луцьк, 2016); V міжнародній науково-практичній конференції «Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах» (Чернівці, 2016); 13-й відкритій науковій конференції ІМФН, присвяченій 125-річчю від дня народження Стефана Банаха (Львів, 2017).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, вказано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і визначено основні завдання, об'єкт, предмет і методи дослідження, подано наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів, описано особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи і про публікації за темою роботи, подано короткий опис структури і обсягу дисертації.

У першому розділі «Сучасний стан та тенденції розвитку фізики і технічного застосування супрамолекулярних ансамблів» представлено огляд літературних джерел за темою дисертаційної роботи в рамках проведення аналізу особливостей супрамолекулярних взаємодій та їх впливу на будову і властивості речовини. Охарактеризовано фоточутливі напівпровідникові господарі *InSe*, *GaSe* та природні мінерали з гостьовими позиціями, як новітню ресурсну базу для супрамолекулярного дизайну клатратів ієрархічної архітектури. Узагальнені сенсорні властивості інкапсулатів та висвітлено зародження і шляхи розвинення неелектрохімічних методів генерування, перетворення і накопичення енергії в матеріалах. Констатується відсутність даних про вплив електромагнітних зовнішніх полів, прикладених під час формування клатратів, на їх властивості. Звертається увага також на недостатню висвітленість практичного застосування кавітандів і кавітатів в пристроях генерування, перетворення і накопичення енергії, у якості сенсорів електромагнітного поля та можливості реалізації колосального

магнітоємнісного, фотодіелектричного ефектів за кімнатних температур. Відсутні і конкретні приклади створення квантових акумуляторів і спінових конденсаторів, придатних до експлуатації за нормальних умов.

У другому розділі «Розроблення технологічних засад і встановлення оптимальних умов та режимів формування супрамолекулярних ансамблів заданого рівня ієрархічності. Адаптаційні методи їх дослідження» насамперед поданий інтеркаляційно-деінтеркаляційний підхід у кристалоінженерії для розширення кристалічної матриці монокристалів *InSe* та *GaSe*. Дослідження електропровідності 2-х, 3-х та 4-х кратно розширених вихідних матриць *InSe* (рис. 1) свідчать про немонотонність росту $ReZ(\omega)$ при збільшенні ступеня розширення кристалічної ґратки. Діаграми Найквіста є однотипними для усіх розширених матриць, і мають дводуговий характер. Високочастотніша з цих дуг відображає струмопроходження всередині кожного з пакетів атомних шарів, а низькочастотніша – перенесення заряду між ними.

Для селеніду галію ситуація є аналогічною по відношенню до немонотонності зміни $ReZ(\omega)$. Проте вона є відмінною щодо fotocутливості – спостерігається сильне зростання fotocутливості при 4-кратному розширенні кристалічної ґратки. Воно, найімовірніше, пов'язане з тим, що нерівноважні носії струму набувають енергії, що задовольняє умову резонансного тунелювання.

Аналіз спектрів струмів термостимульованого розряду, як для *InSe*, так і *GaSe* свідчить, що власне для 3-кратного розширення характер залежності суттєво відмінний від випадків 2- і 4-кратного розширення. Так, для першого виду матриць спостерігаємо формування мінізонного домішкового спектру (вставка до рис. 1), а для другого – наявність глибоких домішкових рівнів. Аналіз результатів рентгеноструктурних досліджень вказує на те, що збільшення ступеня розширення монокристалів призводить, загалом, до росту рівня флуктуацій відстані між шарами.

На рис. 2 наведені дифрактограми графіту з розширеною кристалічною ґраткою у порівнянні з вихідним

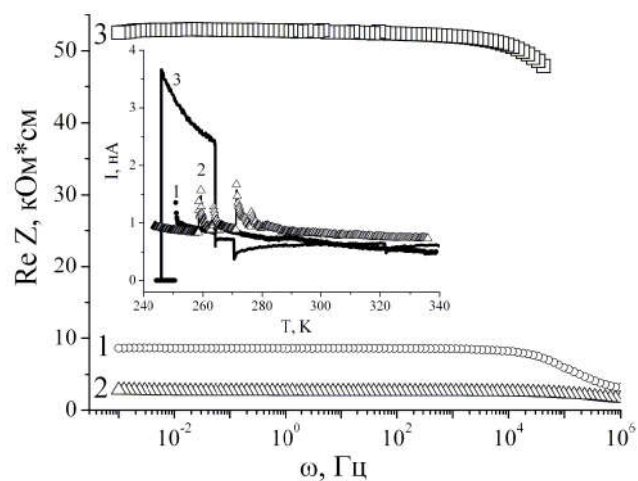


Рис. 1. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу 2-кратно (1), 3-кратно (2) та 4-кратно (3) розширеної матрицю *InSe*. На вставці – відповідні спектри струмів ТСР.

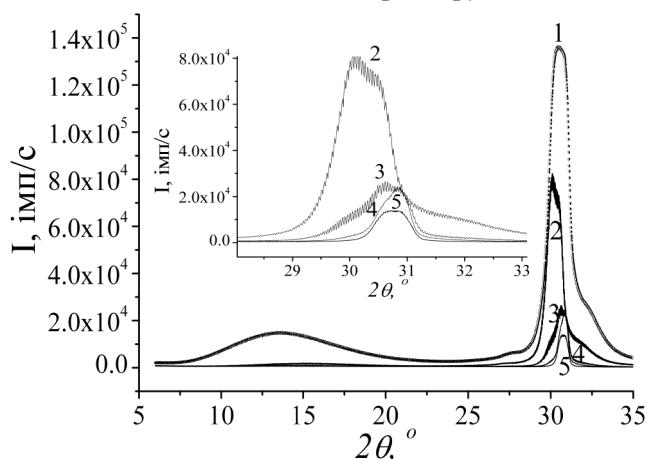


Рис. 2. Рентгенодифрактограми ГІГ до (крива 1) та після розширення в мікрохвильовому електромагнітному полі впродовж 10 (2), 20 (3), 40 (4) та 60 (5) секунд. На вставці – тонка структура дифракційних максимумів.

прекурсором. Для розширення кристалічної ґратки використовувався гідролізований інтеркальований сірчаною кислотою графіт першої стадії ешелонування (ГІГ), який піддавався дії електромагнітного мікрохвильового випромінювання частотою 2458 МГц впродовж 10, 20, 40 і 60 секунд. Як видно, для ГІГ характерне аморфне гало в кутовому інтервалі $2\theta = 7,5 \div 23,9^\circ$ (яке відсутнє у чистому графіті). Воно практично зникає уже після 10-секундного мікрохвильового опромінення з одночасною появою інтерференційних осциляцій, амплітуда яких зменшується з ростом тривалості опромінення. Такі осциляції в літературі розглядають, як свідчення досконалості графенових утворень, товщину яких можна оцінити з їх періоду.

Для інкапсулатів сотової конфігурації загальні закономірності структурних змін репрезентувалися подавленням аморфного гало дифракційних максимумів вихідної матриці, в якості була застосована діелектрична SiO_2 – молекулярно-ґраткова структура з упорядкованою системою каліброваних «гостьових» позицій. Перший і другий рівень ієрархічності ілюструється на рис. 3.

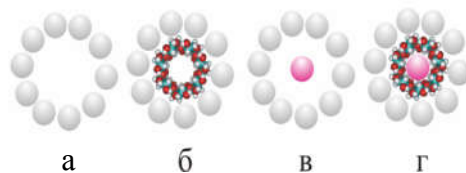


Рис. 3. Зображення структури молекулярно-ґраткової матриці МСМ-41 (а) та інкапсулатів першого (б, в) і другого (з) рівня гостьової ієрархії

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

Спрямовану зміну електронної будови нанопористого карбону проводили шляхом допування вихідного біопрекурсору – льону (волокна якого містять структурні канали для сорбції легуючих добавок) одночасно з активаційною карбонізацією в автоклаві. Також був застосований і супрамолекулярний прекурсор – β -циклодекстрин (β -ЦД), що має внутрішньо-молекулярні пустоти, здатні акомодувати «гостьові» компоненти шляхом молекулярного розпізнавання за принципом «замок-ключ». В цьому разі спочатку формувалися кавітати, які потім піддавалися карбонізації та активації.

Синтез вуглецевих наноконкомпозитів ієрархічної архітектури проводили, за допомогою устаткування, схема котрого наведена на рис. 4.

В завершенні цього розділу описана адаптація методу SAXS-ідентифікації структури до фрактальної організації складних супрамолекулярних ансамблів. Означена концепція квантової ємності і метод квантового імпедансу для побудови мікроскопічних математичних моделей N-бар'єрних та ієрархічних структур.

У третьому розділі «Будова і властивості органічно/неорганічних та неорганічно/неорганічних клатратів з 2-D і 1-D нанообмеженою геометрією гостьових позицій» представлені дослідження структурних, електропровідних та поляризаційних властивостей синтезованих N-бар'єрних наноструктур. Стратегія дизайну клатратів в цьому розділі мала на меті охопити різноманітні щодо принципів структурної організації і фізичних властивостей гостьові компоненти у фоточутливих матрицях-«господарях» з різною шириною забороненої зони та квантовою розмірністю гостьових позицій. Зокрема, впровадження олігодиметиламіно-метакрилату (ОДМ), який є типовим представником олігомерів-

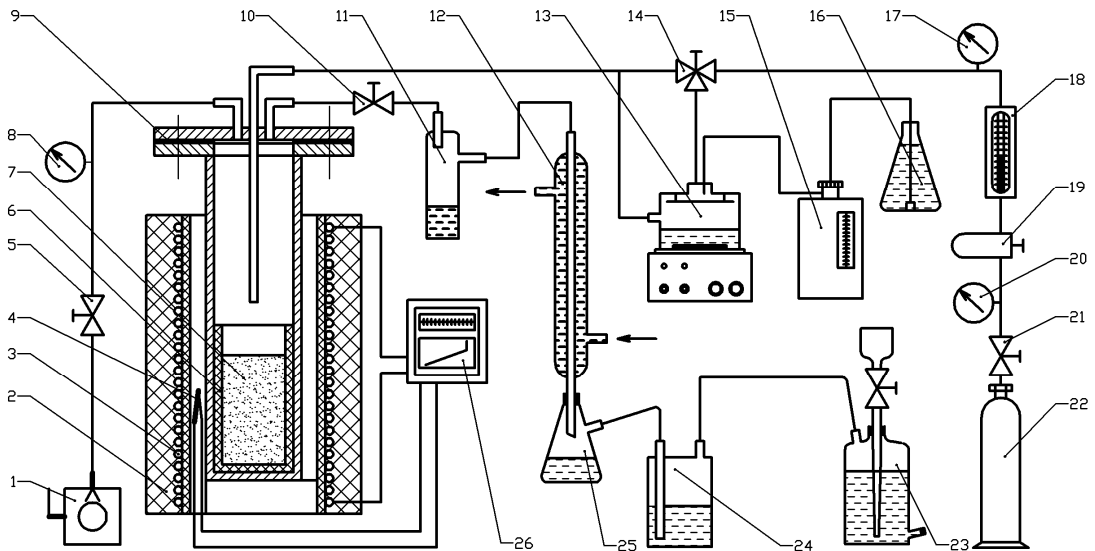


Рис. 4. Технологічна схема лабораторної установки для піролізу вуглеводнів:

1 – вакуумний насос; 2 – трубчаста електроніч; 3 – нагрівний елемент електронечі; 4 – терморпара; 5, 10, 21 – крани прохідні; 6 – стакан керамічний; 7 – матеріал для піролізу; 8, 17, 20 – манометри; 9 – реактор трубчастий; 11 – колба для відбору рідких продуктів; 12 – холодильник; 13 – ультразвуковий генератор аерозолі; 14 – кран триходовий; 15 – дозатор автоматичний поршневий; 16 – колба з дистильованою водою; 18 – ротаметр; 19 – редуктор газовий; 22 – балон з аргоном; 23 – газометр; 24 – гідрозатор; 25 – колба для відбору рідких продуктів; 26 – електронний регулятор температури.

поліелектролітів з неподіленою електронною парою на атомах нітрогену, у $GaSe$ приводить до росту $ReZ(\omega)$ у низькочастотній області майже в 4 рази для двократно розширеної вихідної кристалічної матриці та більш як в 10^3 разів для чотирикратно розширеної. При цьому, в останньому разі в середньочастотному діапазоні появляються осциляції $ReZ(\omega)$, спричинені набуттям клатрату індуктивного відгуку. Натомість, інкапсуляція гетероланцюгового полімеру поліаніліну (ПАН) уже з електронною провідністю приводить до 10-кратного падіння реальної складової питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до нанопрошарків, що, найімовірніше, зумовлено «зшиванням» поліаніліновими «містками» хвильових функцій носіїв заряду сусідніх напівпровідникових шарів, перекриття яких було порушене при розширенні вихідної кристалічної решітки селеніду галію. Цікавим з точки зору практичного використання в якості оптично керованих ліній затримки виявився результат появи в $GaSe<ПАН>$ ефекту фотоіндукованої «від'ємної» ємності в низькочастотному діапазоні з $L \sim 10^7$ Гн, що більш як на 2 порядки перевищує відповідні значення для сонячних елементів.

L-аспарагінова кислота і гістидин (ГТД) відносяться до амінокислот, відмінна особливість будови яких є цвіттеріонність, що забезпечує великий дипольний момент молекули. Впровадження першої з них викликає суттєве підсилення фоточутливості і візуалізацію квантової ємності. Освітлення, як і в попередньому випадку, ініціює індуктивний відгук клатрату. Високе значення діелектричної проникності в поєднанні із меншим від 1 тангенсом кута електричних втрат в частотному інтервалі 70 кГц ÷ 1 МГц відкриває перспективу використання даних наноструктур для розроблення високоємних конденсаторів радіочастотного діапазону. Другий біоорганічний прекурсор у трикратно розширених областях дії ван-дер-ваальсових сил кристалу $GaSe$ викликає 20-кратний ріст $Re Z(\omega)$ в

низькочастотній області ($10^{-3} \div 1$ Гц), збільшуючи частотну дисперсію годографу імпеданса (крива 2 на рис. 5а та 5б), як в темряві, так і при освітленні. У порівнянні із розширеною матрицею впровадження ГТД призводить до майже 20-кратного росту фоточутливості. Комп'ютерна параметрична ідентифікація побудованої імпедансної моделі (вставка до рис. 5) дозволила знайти значення індуктивності, яке склало колосальну величину для $GaSe\langle GTD \rangle$ в темряві $\sim 10^7$ Гн.

Поведінка годографів імпедансу уздовж шарів $GaSe\langle GTD \rangle$ має такий же характер, що і при вимірюванні перпендикулярно до них, за виключенням впливу

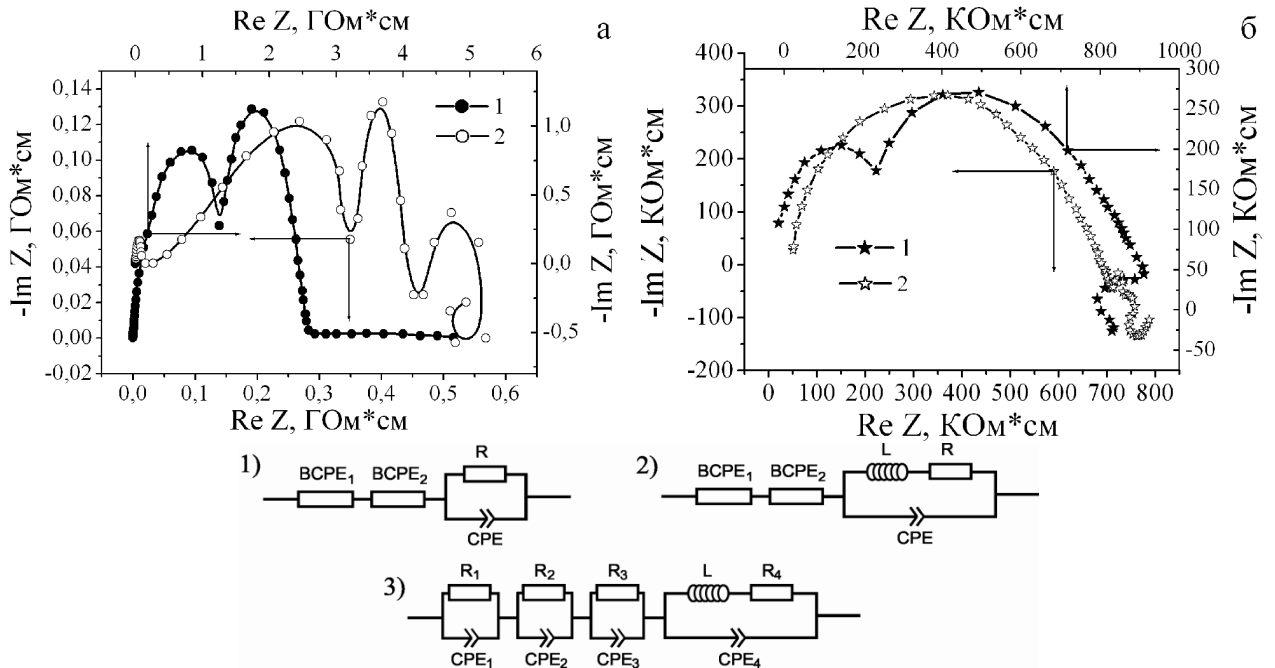


Рис. 4. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С 3-кратно розширеної матриці $GaSe$ – (1), та для інтеркалату $GaSe\langle GTD \rangle$ – (2). Вимірювання проводилися за НУ – (а) та у СП – (б). На вставці 1, 2 та 3 представлені еквівалентні електричні схеми.

магнітного поля. В даному разі при частотах менших від 10^{-2} Гц візуалізується магнітоопір: $Re Z(\omega)$ в магнітному полі зростає більш, як вдвічі. Відношення $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel} \approx 10^2$ (де σ_{\parallel} – електропровідність перпендикулярна до осі С, а σ_{\perp} – електропровідність уздовж осі С), засвідчує явище інверсії осі її анізотропії в цьому клатраті. Водночас, зменшення реальної складової комплексного імпедансу при його освітленні досягає десятикратного значення.

Температурна залежність $GaSe\langle GTD \rangle$ уздовж шарів демонструє кардинально відмінні механізми електропровідності в температурних областях $-30 < t^{\circ} C \leq 10$, $10 < t^{\circ} C \leq 30$, $30 < t^{\circ} C \leq 50$ (рис. 6).

Після впровадження гістидину в 3-кратно розширену матрицю $GaSe$ суттєво зменшується тангенс кута електричних втрат, зростає діелектрична проникність, а відповідні частотні інтервали, в яких вона набуває аномального характеру міняють своє розташування на частотній осі (рис. 7). Діелектрична проникність уздовж шарів $GaSe\langle GTD \rangle$ є на порядок - два вищою, ніж перпендикулярно до них у всьому дослідженому частотному діапазоні, як за нормальних умов, так і в магнітному полі чи при освітленні. При цьому додатній магнітоємнісний ефект $(\epsilon_H - \epsilon_0) / \epsilon_0$ сягає колосального значення 19900 %.

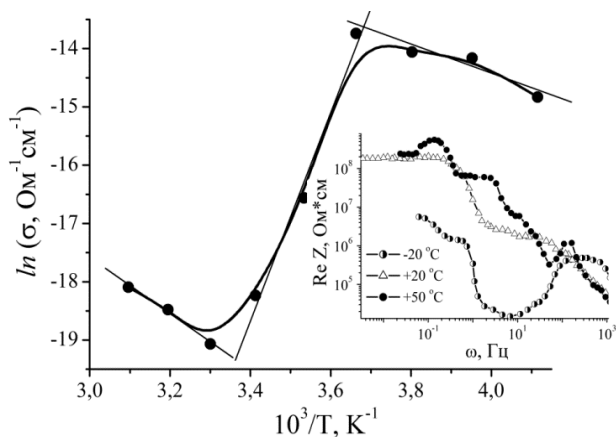


Рис. 6. Температурні залежності реальної складової імпедансу в напрямку перпендикулярному до осі *C* інтеркалату *GaSe*<ГТД>. На вставці – їх частотні залежності.

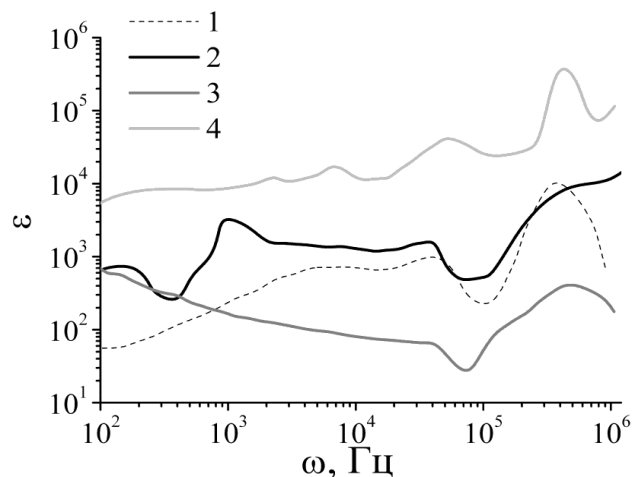


Рис. 7. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі *C* 3-кратно розширеної матриці *GaSe* – (1) та інтеркалату *GaSe*<ГТД> – (2,3,4). Вимірювання проводилися за НУ – (1,2); у СП – (3) та у МП – (4).

Інкапсульований у SiO_2 – матрицю з 1D- гостьовими позиціями (торгівельна марка *MCM-41* з Sigma Aldrich) типовий представник органічних барвників родамін-6Ж (*P6Ж*) спричиняє сильніше зменшення $Re Z$, ніж родамін-С (*PC*), однак ріст фоточутливості, викликаний інкапсуляцією, навпаки – дещо більший у випадку останнього гостя. Для інкапсулату *MCM-41*<*P6Ж*> отримуємо значний ріст діелектричної проникності, який значно перевищує відповідне значення для *MCM-41*<*PC*>. Фотодіелектричний ефект має протилежну тенденцію: $(\epsilon_{light}-\epsilon_{dark})/\epsilon_{dark}$ становить 6 % та 10 % відповідно.

Впровадження у селенід галію супрамолекулярного кавітанду β -циклодекстрину в кількості 6 молярних % призводить до майже п'ятикратного росту $Re Z(\omega)$ в низькочастотному інтервалі. Збільшення його кількості до 10 молярних % практично не міняє ріст $Re Z(\omega)$, проте видозмінює характер частотної залежності у середньо- та високочастотних ($1 \text{ Гц} < \omega < 10^6 \text{ Гц}$) інтервалах, усуваючи, зокрема, деформації середньочастотної вітки. При вмісті гостьового контенту $y = 20 \text{ мол.}\%$ спостерігаємо зменшення низькочастотної $Re Z$, та появу додаткових осциляцій найнижкочастотної ділянки годографу імпедансу.

Накладання магнітного поля у випадку наногібриду із найнижчим ступенем гостьового навантаження ініціює значні осциляції $Re Z$ в низькочастотному інтервалі, натомість вища концентрація гостьового β -ЦД забезпечує їх візуалізацію у середньочастотному ($1 \div 100 \text{ Гц}$) інтервалі. Для дослідженого, найвищого значення вмісту органічного кавітанда, спостерігається від'ємний магнітоопір – $\rho_0/\rho_H \approx 300\%$. При відображенні діаграм Найквіста отримуємо багатозначність для частотних інтервалів осциляцій $Re Z(\omega)$ (рис. 8). В цьому випадку еквівалентна електрична схема матиме вигляд представлений на вставці до рис. 8. Як і слід було очікувати, осциляційна частотна дисперсія $Re Z(\omega)$ при освітленні і в магнітному полі є спряженою з явищами відповідно від'ємної фотоємності та від'ємної магнітоємності. В обидвох випадках вони є найістотнішими для вмісту органічного кавітанду 6 мол.% (рис. 7б, 7в). Діелектрична проникність найсуттєвіше змінюється після досягнення вмісту β -циклодекстрину 10 мол.%, а магнітне поле в цьому випадку спричиняє появу додатного магнітоємнісного ефекту $(\epsilon_H - \epsilon_0)/\epsilon_0 = 279\%$.

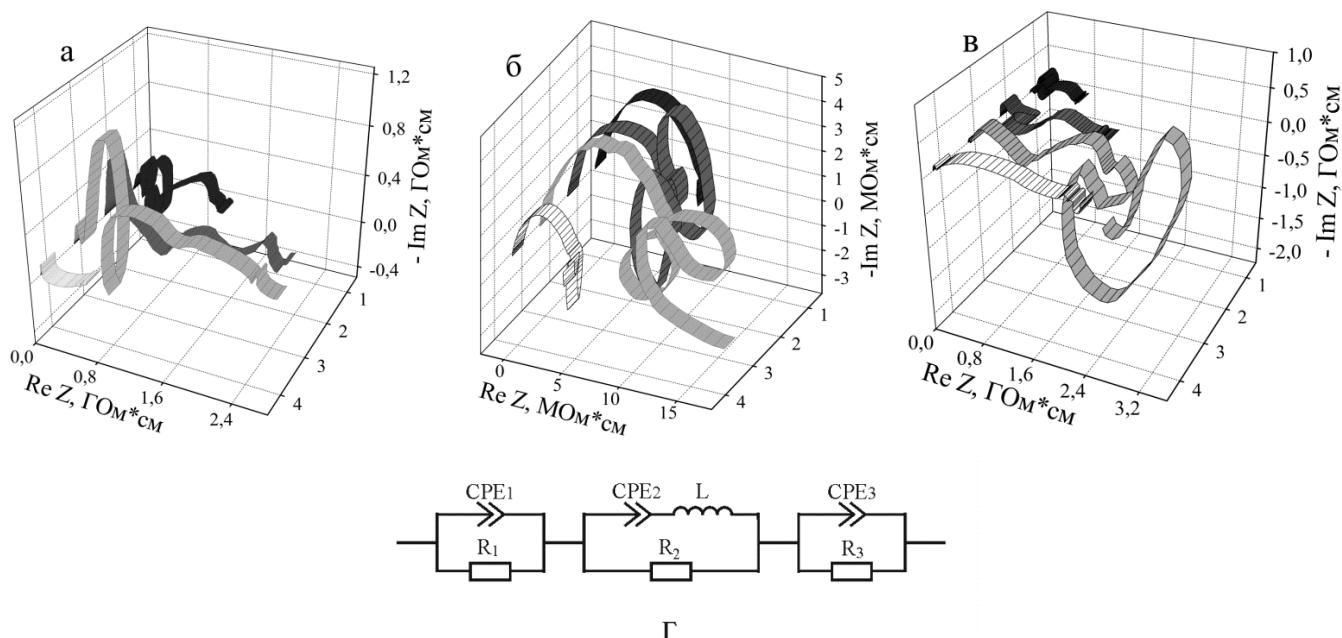


Рис. 8. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі C 4-кратно розширеної матриці $GaSe$ (4) та інтеркалату $GaSe<\beta\text{-ЦД}>_y$, при $y=6$ – (3), $y=10$ – (2) та $y=20$ – (1) молярних %. Вимірювання проводилися за HV – (а), у $СП$ – (б) та в $МП$ – (в). (г) – еквівалентна електрична схема.

Ще однією різновидністю органічних фаз є органічні напівпровідники. Інкапсуляції їх типового представника – антрацену ($C_{14}H_{10}$) у 3-кратно розширену матрицю $GaSe$ приводить до зростання більш, як на порядок fotocутливості та появи індуктивного відгуку (рис. 9). Комп'ютерна параметрична ідентифікація відповідних заступних схем (вставки до рис. 9) дала змогу визначити значення індуктивностей: $L_1 = 7,6 \cdot 10^5$ Гн, $L_2 = 9,8 \cdot 10^8$ Гн. В інкапсулаті $GaSe<C_{14}H_{10}>$ виявлений ефект поєднання колосального значення діелектричної проникності ($10^6 \div 10^8$) і низького значення (<1) тангенса кута електричних втрат у інфранизькочастотному діапазоні, що є необхідною умовою для створення квантових акумуляторів.

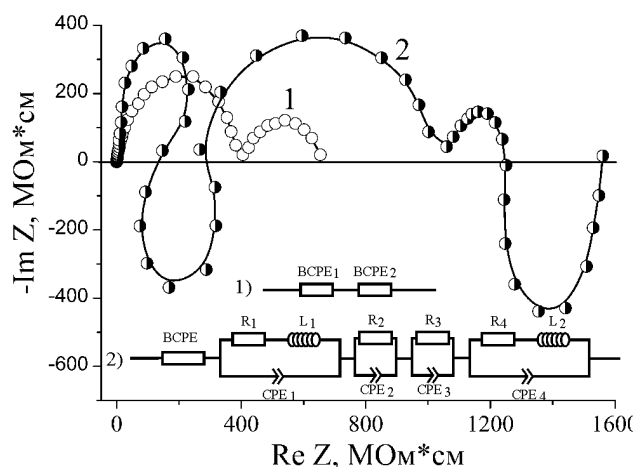


Рис. 9. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі C 3-кратно розширеної матриці $GaSe$ – (1) та інтеркалату $GaSe<C_{14}H_{10}>$ – (2). Вимірювання проводилися за HV . На вставці відповідні еквівалентні електричні схеми.

Нітрит натрія було використано в якості неорганічного гостя з двома неспареними електронами на атомі нітрогену, як і для органічного гостя $ОДМ$ з огляду на його добре вивчені сегнетоелектричні властивості. Впровадження $NaNO_2$ у 2- та 4-кратно розширену матрицю $GaSe$ приводить до 2,5 кратного зменшення провідності та 1000-кратного її зростання відповідно. В першому випадку ефект «від'ємної» ємності ініціює магнітне поле, а в другому випадку освітлення (рис. 10). Відповідно, реєструється гігантський додатній магніторезистивний ефект величиною $(\rho_H - \rho_0)/\rho_0 = 90\%$, та його сильне зменшення. Для двократно розширеного клатрату властивий гігантський від'ємний, а для чотирикратно розширеного – колосальний додатній фотодіелектричний ефекти.

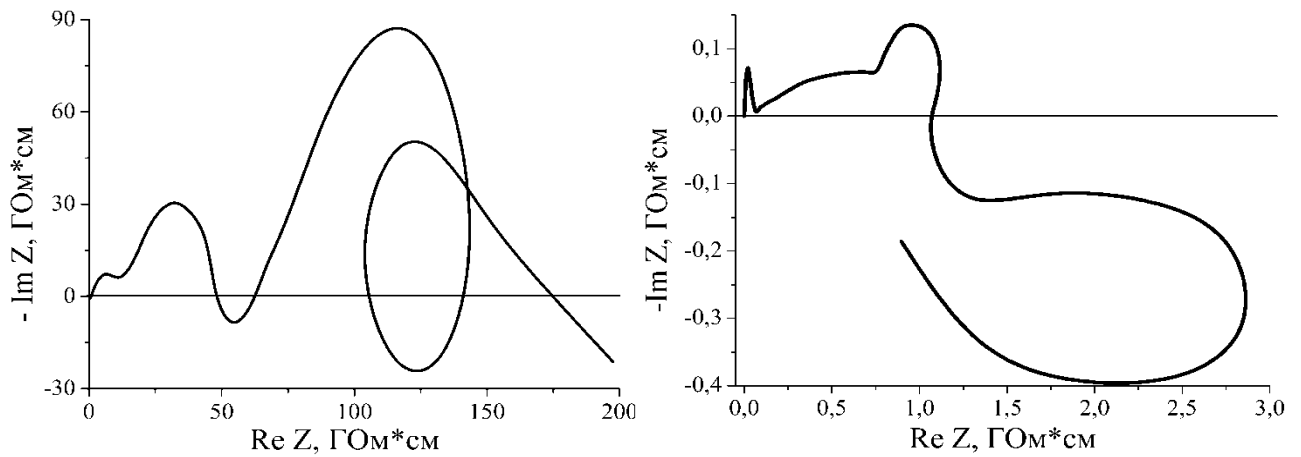


Рис. 10. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі *C* клатрату $GaSe\langle NaNO_2 \rangle$ із 2-х кратним розширенням, виміряні в МП (ліворуч), та 4-кратним – у СП (праворуч).

Для діелектричного інкапсулату $MCM-41\langle NaNO_2 \rangle$ візуалізується колосальний додатній магніторезистивний ефект: $(\rho_H - \rho_0)/\rho_0 = 93,3\%$, та проявляються гігантські магнітоємнісний і фотодіелектричний ефекти, що з практичної точки зору є перспективним для технології сенсорів магнітного поля ємнісного типу та створення високодобротних фотоварікапів радіочастотного діапазону надвисокої ємності.

У четвертому розділі «Будова і властивості поліфазних клатратів. Вплив рівня ієрархічності їх супрамолекулярної архітектури на перебіг фізичних процесів» експериментально обґрунтована ефективність формування поліфазної гостьової підсистеми для розширення спектру нових неординарних властивостей клатратів та вперше доведено вплив фракталізації гостьового контенту на реалізацію цієї мети. Спершу представлені дослідження коінтеркаляції йоду у $GaSe\langle PAN \rangle$ в результаті чого падіння $Re Z(\omega)$ при найнижчих частотах зменшилося вдвічі, а ось фоточутливість порівняно з вихідною розширеною матрицею зросла вдвічі. Водночас, коінтеркаляція приводить до модифікування енергетичного рельєфу бар'єром, що викликає появу явища фотоіндукованої «від'ємної» ємності.

Можливість формування клатратних мультифероїків «відпрацьовувалася» на неорганічних коінтеркалатах. Так, з метою поєднання сегнетоелектричних та магнітних властивостей в одному клатраті було сформовано шляхом коінтеркаляції наногібрид $GaSe\langle NaNO_2 + FeSO_4 \rangle$. Виявилось, що коінтеркаляція $NaNO_2 + FeSO_4$ істотніше модифікує енергетичний спектр $GaSe$, ніж їх поокреме впровадження незалежно від ступеня розширення кристалічної матриці. Для $GaSe\langle NaNO_2 + FeSO_4 \rangle$ із 2- та 4-кратним розширенням кристалічної матриці властиві колосальні магніторезистивний ($\delta_H = \rho_H/\rho_0$ 2000 % та 16800 % відповідно) та магнітоємнісний ефекти ($\varphi = (\epsilon_H - \epsilon_0)/\epsilon_0$ 1120% ($GaSe\langle NaNO_2 \rangle$), 1240 % ($GaSe\langle FeSO_4 \rangle$) та 19000 % ($GaSe\langle NaNO_2 + FeSO_4 \rangle$)) при кімнатній температурі в магнітному полі напруженістю 2,75 кОе.

Вольтамперна характеристика $GaSe\langle NaNO_2 + FeSO_4 \rangle$ (як і $GaSe\langle NaNO_2 \rangle$) кардинально відрізняється від квазілінійної (властивої вихідним прекурсорам), набуваючи гістерезисного виду. При цьому, коінтеркаляція сульфату заліза не тільки змінює її форму, але і суттєво підвищує величину струму (рис. 11). Такий вигляд ВАХ вказує на процеси накопичення заряду на міжфазних межах. Найцікавішим є те, що саме в цьому випадку ВАХ вказує на спостереження «spin-battery» ефекту, величина якого (~ 200 мВ) при кімнатній температурі і

напруженості магнітного поля 2,75 кОе. Іншими словами, саме коінтеркалатна наноструктура є перспективною для практичної реалізації ідеї створення спінового конденсатора.

Синтезовані двофазні наногібриди володіють цікавими і поляризаційними властивостями, результати дослідження яких наведені на рис. 12. Серед отриманих результатів найперше слід виділити два наступних:

- колосальні значення ϵ у поєднанні з низьким (<1) значенням $\tan \delta$, особливо у низькочастотній області;

- наявність ділянок аномальної частотної дисперсії діелектричної проникності: ріст ϵ при збільшенні частоти.

Температурна залежність максимального значення діелектричної проникності $GaSe<NaNO_2+FeSO_4>$ (частотний окіл 10^5 Гц) демонструє різкий максимум поблизу $40^\circ C$ (рис. 13). Цікаво, що саме при цій температурі зразок виявляє колосальний власне низькочастотний індуктивний відгук, який, як правило, зумовлений захопленням і утримуванням інжекттованих носіїв на пасткових центрах. Спостережувану немонотонну залежність $\epsilon(T)$ проблематично віднести до чисто сегнетоелектричної поведінки, поскільки з підвищенням частоти не спостерігається властивий їй різкий спад максимального значення ϵ , а навпаки – його ріст. Запропонована альтернативна модель, яка дає можливість пояснити як утворення шару 2D - електронного газу призводить до значного збільшення ємності двофазної системи з тунельним бар'єром

Коінтеркаляція $NaNO_2+BaTiO_3$ у матрицю $MCM-41$ призводить до більш як двократного зростання $Re Z$ у найнижкочастотнішій області. Завдяки саме коінтеркаляції тангенс кута електричних втрат приймає значення менші одиниці в низькочастотному діапазоні із спряженими високими значеннями діелектричної проникності, що відкриває перспективи створення квантових акумуляторів.

З метою з'ясування впливу власне ієрархізації поліфазного гостьового контенту

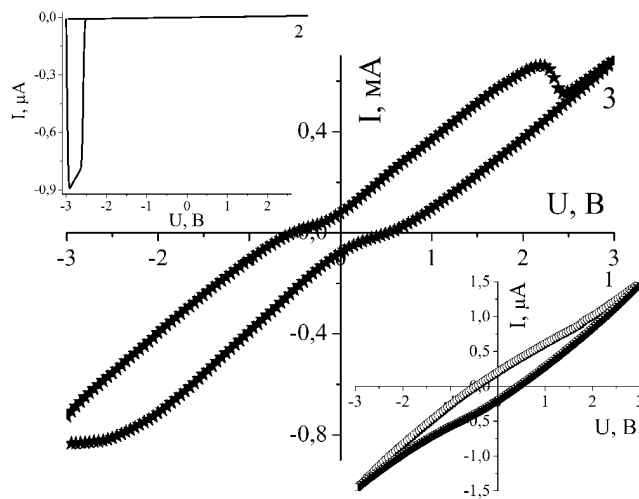


Рис. 11. ВАХ виміряні в напрямку осі С інтеркалатів $GaSe<NaNO_2>$ (1) та $GaSe<FeSO_4>$ (2), коінтеркалату $GaSe<NaNO_2+FeSO_4>$ (3).

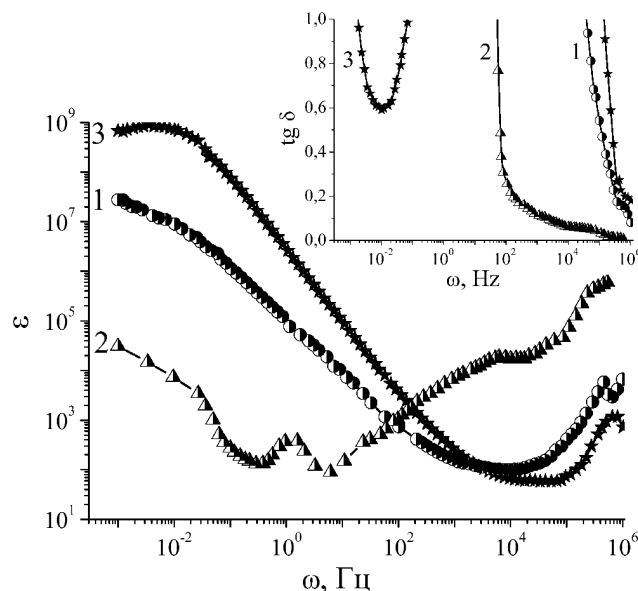


Рис. 12. Частотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат (вставка) виміряні в напрямку осі С інкапсулатів $GaSe<NaNO_2>$ (1) та $GaSe<FeSO_4>$ (2), коінтеркалату $GaSe<NaNO_2+FeSO_4>$ (3).

насамперед були досліджені як звичайні супрамолекулярні ансамблі ($GaSe<\beta\text{-ЦД}>$, $GaSe<FeSO_4>$), так і клатрати з ієрархічною архітектурою $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>$, сформованою кавітатизацією гостей контентів за типом «господар-гість».

Діаграми Найквіста для 4-кратно розширеної матриці $GaSe$ має очікуваний – дводуговий характер (крива 1 на рис. 14). В цьому разі заступна електрична схема має вигляд, показаний на вставці (а) до рис. 14. Впровадження як поокремо $\beta\text{-ЦД}$ і $FeSO_4$ так при їх коінтеркаляції частотна дисперсія годографів імпедансу

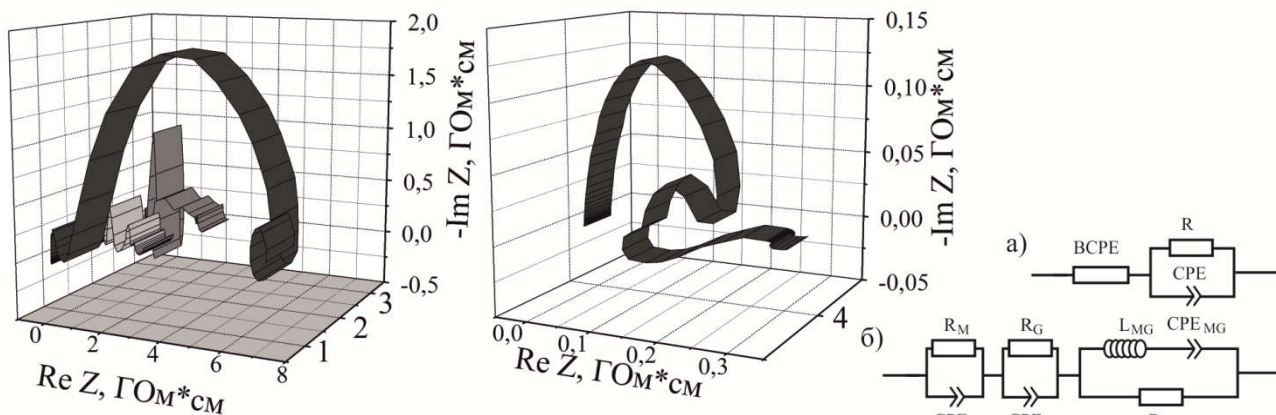


Рис. 14. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, вздовж осі С 4-кратно розширеної матриці $GaSe$ – (1), інтеркалатів $GaSe<FeSO_4>$ (2) та $GaSe<\beta\text{-ЦД}>$ (3), клатрату ієрархічної архітектури $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>$ (4). Вимірювання проводилися за НУ. На вставці представлені еквівалентні електричні схеми.

зростає через формування додаткових бар'єрів для струмопроходження. При цьому в усіх випадках візуалізується індуктивний відгук в середньочастотній області (крива 2, 3 та 4 на рис. 14). Відповідна еквівалентна схема для зазначеного частотного інтервалу міститиме індуктивність L (вставка б на рис. 14). Індеси M , G і MG позначають відповідно нанопрошарки матриці, гостя і їх міжфазні межі).

Для $GaSe<\beta\text{-ЦД}>$ і $GaSe<FeSO_4>$ у магнітному полі діаграми Найквіста відображають не тільки складний енергетичний рельєф, але і гігантський індуктивний відгук, ініційований зміною енергетичної топології пасткових центрів за рахунок зеєманівського розщеплення станів з околу рівня Фермі. Кавітатизація і формування ієрархічної архітектури $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>$ приводить до «класичного» вигляду діаграми Найквіста. Дія поля світлової хвилі найістотніше проявляється для β -циклодекстринового «гостьового» контенту – практично у всьому дослідженому частотному інтервалі $Re Z(\omega)$ приймає осциляційний характер поведінки. А ось для $GaSe<FeSO_4>$ (як і для $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>$) вони зсунуті у високочастотну область.

Слід відзначити, що існує частотна область ($10^3 \div 10^5$ Гц), в якій дисипація

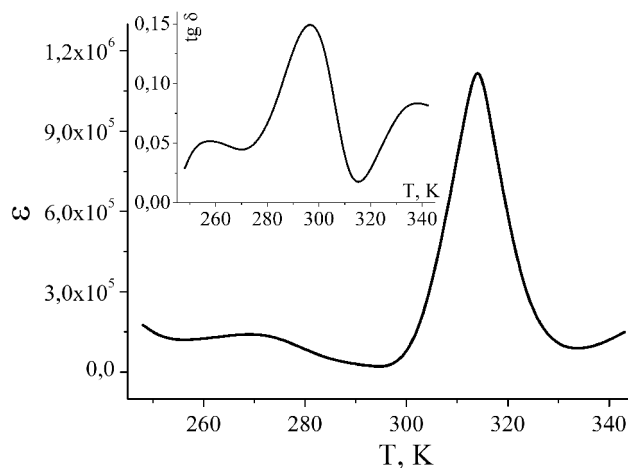


Рис. 13. Температурні залежності діелектричної проникності та тангенса кута електричних втрат (вставка), виміряні в напрямку осі С коінтеркалату $GaSe<NaNO_2+FeSO_4>$. Вимірювання проводилися на частоті 10^5 Гц.

енергії ієрархізованої архітектури $GaSe\langle\beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4\rangle\rangle$ є меншою від такої для її складової – $GaSe\langle\beta\text{-ЦД}\rangle$.

Збільшення вмісту ($Q=3, 7, 10$ мас. %) гостьового кавітату $\beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4\rangle$ в 4-кратно розширеній матриці $GaSe$ зумовлює превалюючу зміну енергетичного домішкового спектру порівняно зі зміною рухливості носіїв струму. Постійне магнітне поле викликає гігантський магніторезистивний ефект, величина і характер якого залежить від Q і який монотонно зростає з його збільшенням. При ступені гостьового навантаження $Q = 7$ мас. % спостерігається ефект «від'ємної» ємності, а магнітне поле приводить до біфуркації по частотному параметру $-ImZ(\omega)$ в околі частоти $0,01 < \omega < 0,2$ Гц. Дія постійного магнітного поля викликає гігантський магніторезистивний ефект, залежний від Q .

У клатраті з ієрархічною архітектурою $InSe\langle\beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4\rangle\rangle$ кавітатизація блокує швидко релаксацію орієнтаційно-дипольної поляризації внаслідок обмеженості наногеомерії молекулярних пустот кавітанда. В результаті цього відсутня візуалізація струмів термостимульованого розряду, що відповідають релаксації гетерозаряду, який добре проявляється в $InSe\langle FeSO_4\rangle$ (рис. 15а). Водночас, ієрархізація суттєво знижує розкид пасткових центрів (який є максимальний для наноструктури $InSe\langle\langle FeSO_4\rangle\rangle$) (рис. 15б), «стягуючи» їх до

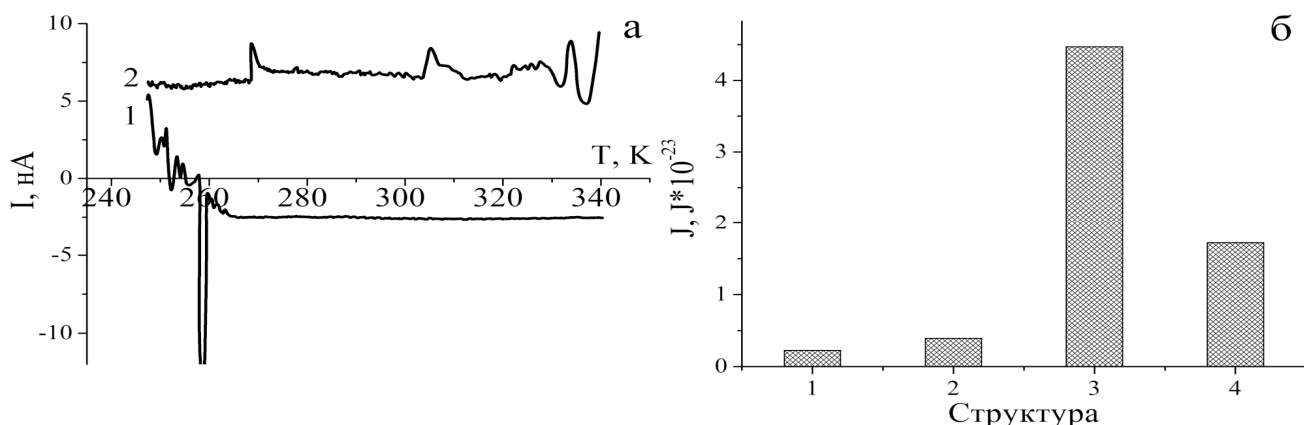


Рис. 15. а) струми TCP в напрямку осі С для $InSe\langle FeSO_4\rangle$ (1) та $InSe\langle\beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4\rangle\rangle$ (2); б) розкид пасткових центрів поблизу рівня Фермі для 4-кратно розширеної матриці $InSe$ (1), клатратів $InSe\langle\beta\text{-ЦД}\rangle$ (2), $InSe\langle FeSO_4\rangle$ (3) та $InSe\langle\beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4\rangle\rangle$ (4)

рівня Фермі і зумовлює неадитивний характер зміни електропровідності спричинений делокалізованими носіями. Зростання фоточутливості характерне для усіх видів синтезованих клатратів і тільки для ієрархізованої архітектури $InSe\langle\beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4\rangle\rangle$ частотна дисперсія $Re Z(\omega)$ стає при освітленні осциляційною в інфранизькочастотній області.

Після інкапсуляції як β -циклодекстрину, так і сульфату заліза у 1D-позиції $MCM\text{-}41$ $ReZ(\omega)$ в найнизькочастотнішій області зменшується більш як на два порядки. Подальше її зменшення після впровадження їхнього кавітатного комплексу демонструє аддитивність впливу на субматрицю рецептора і субстрата. Для синтезованих структур виявлено гігантський фотодіелектричний ефект. Коерцитивна сила для $MCM\text{-}41\langle\beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4\rangle\rangle$ склала величину 4 кА/м (рис. 16).

У ще одному синтезованому виді клатрату з ієрархічною архітектурою $InSe\langle CH_4N_2S\langle FeSO_4\rangle\rangle$ кавітатизація тіосечовини сульфатом заліза суттєво нівелює

зміни, внесені окремими гостьовими компонентами.

У п'ятому розділі «Модифікація клатратів синтезом у зовнішніх фізичних полях» представлені результати досліджень зміни властивостей клатратів в результаті накладання фізичних полів під час їх синтезу. Цей новітній підхід розширює інструментарій кристалоінженерії у стратегії супрамолекулярного дизайну клатратів. Його ефективність яскраво демонструється, наприклад, тим, що впровадження тіосечовини в *GaSe* за нормальних умов (НУ) веде до зменшення дійсної складової питомого комплексного імпедансу майже на порядок, засвідчуючи акцепторні властивості гостьового контенту, а синтез у магнітному полі (МП) навпаки – викликає ріст *Re Z*. Однак, за обох умов синтезу спостерігається сильна немонотонність частотної дисперсії низькочастотної вітки *Re Z(ω)*.

Діелектрична проникність (ϵ) в частотному інтервалі $10^2 \div 10^5$ Гц практично не змінюється після впровадження тіосечовини за НУ у 2-кратно розширений *GaSe*. Проте при синтезі *GaSe<CH₄N₂S>* в МП вона росте у частотному інтервалі $3 \cdot 10^3 \div 10^6$ Гц (рис. 17). В залежності від значення частоти її ріст може складати два порядки. В результаті накладання постійного магнітного поля під час синтезу відбувається підсилення колосального магнітоємнісного ефекту величина ($\wp = (\epsilon_H - \epsilon_0) / \epsilon_0$) якого досягає 40000 %. У інфранизкочастотній області досягається поєднання меншого від одиниці значення *tgδ* з надвисоким значенням ϵ .

Синтез у полі світлової хвилі цього клатрату забезпечує ріст *Re Z(ω)*. При цьому, на відміну від синтезу в магнітному полі, нівелюється сильна немонотонна низькочастотна дисперсія наногібриду, синтезованого за нормальних умов. Поле світлової хвилі, накладене при синтезі переводить ГМРЕ з від'ємного в додатній, викликаючи, водночас, більш сильні деформації низькочастотної ділянки *Re Z(ω)*. Це дає можливість допустити, що освітлення при формуванні наногібриду *GaSe<CH₄N₂S>* забезпечує інверсію асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі, привносячи одночасно нову, високоенергетичну смугу пасткових центрів. В результаті відбувається трансформація діаграм Найквіста, суть якої полягає в

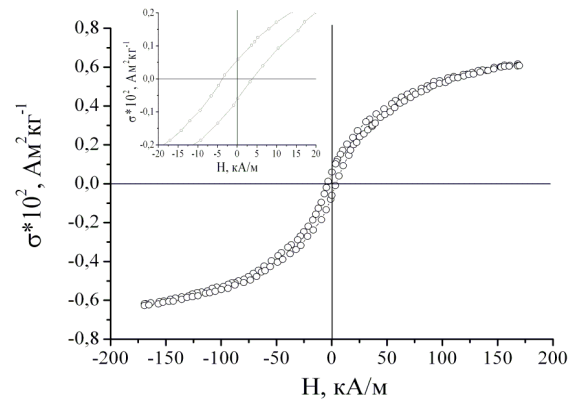


Рис. 16. Петля гістерезису магнітного моменту клатрату ієрархічної архітектури *MCM<β-ЦД<FeSO₄>>*.

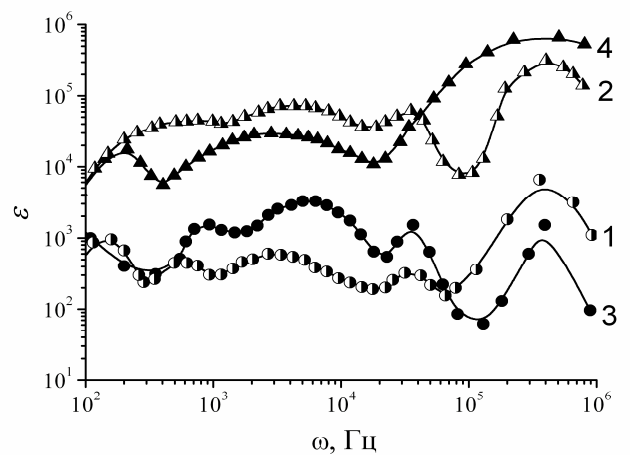


Рис. 17. Частотні залежності діелектричної проникності виміряні в напрямку осі *C* клатрату *GaSe<CH₄N₂S>* синтезованого за НУ (1, 2) та в МП (3, 4). Вимірювання проводилося за НУ (1, 3) і у МП (2, 4).

поверненні найнижкочастотнішої ділянки у I квадрант площини комплексного імпедансу (рис. 18). Водночас, накладене поле світлової хвилі при синтезі майже втричі підсилює фотоємнісний ефект в частотному інтервалі $10^3 \div 10^4$ Гц. Враховуючи, що $tg \delta$ за даних умов є суттєво меншим від 1, а в частотному діапазоні $2 \cdot 10^5 \div 10^6$ Гц відношення $\epsilon_{dark} / \epsilon_{light} \approx 150$ приходимо до висновку, що освітлення при синтезі забезпечує можливість застосування наногібриду $GaSe\langle CH_4N_2S \rangle$, як ефективної структури для виготовлення фотоварікапів. Більше того, власне накладання поля світлової хвилі в процесі синтезу наногібридів $GaSe\langle CH_4N_2S \rangle$ робить можливим накопичення електричної енергії в них на квантовому рівні.

Синтез $GaSe\langle CH_4N_2S \rangle$ в електричному полі приводить до зростання $Re Z(\omega)$ у середньочастотній області $10 \div 100$ Гц більше як на порядок. Також вдвічі зростає і магнітоопір (ρ_H / ρ_0) в порівнянні із значенням для наноструктури синтезованої за нормальних умов. При цьому спостережуване сильне зменшення тангенса кута електричних втрат та ріст діелектричної проникності при освітленні чи накладанні магнітного поля відкриває широкі перспективи їх використання як ємнісних сенсорів магнітних та електромагнітних полів чи фото- або магнетоварікапів.

Важливі результати з точки зору практичного використання були отримані при синтезі наногібридів в одночасно накладених постійному електричному полі та полі світлової хвилі.

У цьому разі клатрат з ієрархічною архітектурою $GaSe\langle \beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4 \rangle \rangle$ демонструє принципово інший характер зміни частотної залежності дійсної складової комплексного імпедансу ($Re Z(\omega)$) вихідної матриці, ніж при синтезі за нормальних умов, а саме: відповідно 3-кратний ріст порівняно з більш як 20-кратним спадом. При цьому магніторезистивний ефект при кімнатній температурі у магнітному полі непруженості $H=2,75$ кОе (ρ_H / ρ_0) і резистивна фоточутливість до інтегрального світла ($\rho_{dark} / \rho_{light}$) залишаються практично незмінними як за знаком, так і за величиною, складаючи значення, відповідно 200 % та 4000 %. Водночас, сильно зростає частотна дисперсія імпедансу, зсувається інтервал індуктивного відгуку у високочастотну область з появою у ній годографної петлі.

Відгук синтезованих клатратів у електричному полі з одночасним освітленням на поле світлової хвилі супроводжується подальшою трансформацією діаграм Найквіста. При цьому, для структур синтезованих за нормальних умов вона проявляється у низькочастотній області (рис. 19а, крива 1), а в разі синтезу у зовнішніх полях – додатково ще і при високих частотах (рис. 19б, крива 1). Ще кардинальнішими є зміни у магнітному полі. Для структур синтезованих за нормальних умов присутні як низько-, так і високочастотні ділянки індуктивного

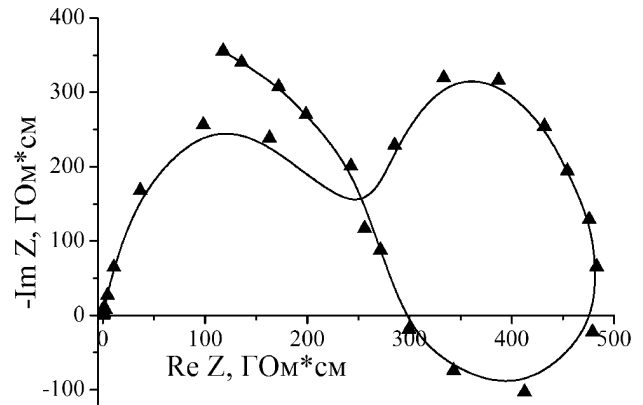


Рис. 18. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С інкапсулату $GaSe\langle CH_4N_2S \rangle$ синтезованого у СП. Вимірювання проводилося у МП.

відгуку (рис. 19а, крива 2), а для $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$, сформованих у електричному полі з освітленням трансформація годографу імпедансу взагалі парадоксальна – він майже цілком (за виключенням вузького високочастотного інтервалу $1,1 \cdot 10^5 \div 10^6$ Гц (позначеного стрілкою на кривій 4 рис. 19б)) знаходиться у IV-у «індуктивному» квадранті площини комплексного імпедансу (рис. 19б, крива 2). Значення частоти ω_0 зміни знаку $-Im Z$ складає $6,1 \cdot 10^4$ Гц. Таким чином, тут вперше експериментально спостережуваний випадок від'ємного значення показника фазового відхилення ($\gamma = -0,5 \pm \epsilon$) для елемента сталої фази $Z_{CPE} = K - I(j\omega) - \gamma$ (вставка до рис. 19б), який виявляється формально квадратурним випадку чистого імпеданса Варбурга, і який можна пов'язати з поведінкою дисипативного елемента, акумулюючого індуктивну енергію.

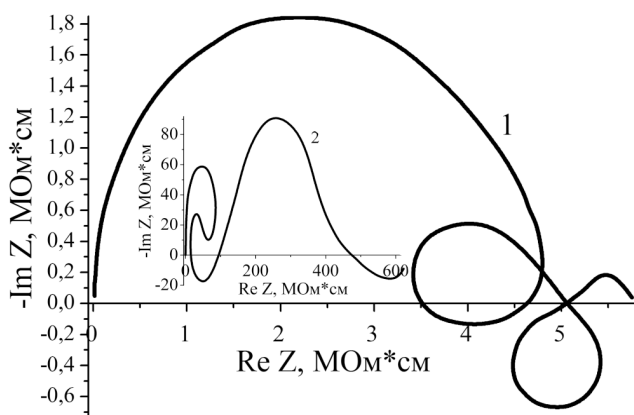


Рис. 19а. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С клатрату $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$ синтезованого за НУ. Вимірювання проводилися в СП (1) і у МП (2),

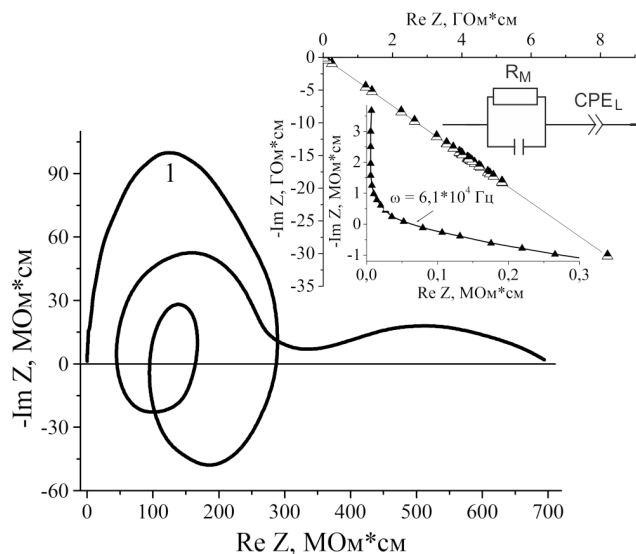


Рис. 19б. Діаграми Найквіста побудовані для напрямку вздовж осі С клатрату $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$ синтезованого в ЕП з одночасним СП. Вимірювання проводилися в СП (1) і у МП (2),

В частотній області $10^2 \div 10^6$ Гц, де тангенс кута електричних втрат є меншим від 1, його поведінка як функція частоти, фактично не залежить від способу синтезу клатрату, а ось діелектрична проникність для структур, синтезованих в електричному полі з одночасним освітленням, зменшується майже у 6 разів уздовж зазначеного інтервалу ω -осі.

Синтез $InSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$ в електричному полі з одночасним освітленням також демонструє інший характер зміни дійсної складової комплексного імпедансу ($ReZ(\omega)$), зумовленого делокалізованими носіями, вихідної матриці, ніж при синтезі за нормальних умов, а саме: відповідно незначний її спад порівняно з майже п'ятикратним ростом. При цьому у низькочастотній області появляється сильний індуктивний відгук. Водночас, на відміну від наногібриду, синтезованого за нормальних умов, магніторезистивний ефект залежить від частоти і може сягати за кімнатних температур аномально високого – майже 10^7 -кратного значення (рис. 20). Особливістю ефекту «від'ємної» ємності при синтезі $InSe<\beta\text{-CD}<FeSO_4>>$ в електричному полі з одночасним освітленням є те, що його поява індукується магнітним полем.

У шостому розділі «Клатратні активні елементи сенсорів фізичних

величин та елементів нанoeлектроніки нового покоління» на основі виявлених ефектів і з'ясованих фізичних механізмів процесів у синтезованих клатратах експериментально і теоретично обґрунтовані оптимальні – архітектура, умови і режими їх формування, що забезпечують не тільки суттєве підвищення ефективності існуючих, але і створення принципово нових озаглавлених пристроїв. Доведено, що супрамолекулярний характер зв'язку «господар-гість» забезпечує не менш як на порядок вище значення індуктивного відгуку від властивого для структур нанофотоелектроніки та вперше показана можливість керування його особливостями прояву освітленням чи слабким магнітним полем, що представляє інтерес для створення варіабельних високоефективних безгіраторних наноліній затримки. При цьому для супрамолекулярних клатратів з ієрархічною архітектурою колосальний індуктивний відгук є властивим незалежно від способів їх отримання і накладання зовнішніх фізичних полів. Вперше експериментально обґрунтована побудова узагальненого механізму ефекту «від'ємної» ємності на основі рівнянь з дробовою похідною за часом Рімана-Ліувілля в метричному просторі з фракталізованою розмірністю Хаусдорфа.

В таблиці 1 наведені порівняльні значення індуктивного відгуку відомих та запропонованих матеріалів, в яких реалізується явище «від'ємної» ємності.

Таблиця 1

Порівняльні параметри індуктивного відгуку (L)

	За НУ	В МП	В СП
Відомі			
Сонячні елементи [Mora-Sero I. etc. Nano Letters, 2006, Vol. 6, № 4, P. 640-650.]	$10^4 \div 10^5$ Гн	-	-
Запропоновані			
<i>GaSe</i> <ОДМ>	$\sim 10^7$ Гн	-	-
<i>GaSe</i> <ПАН>	-	-	$\sim 10^6$ Гн
<i>GaSe</i> <ЛІАК>	-	-	$\sim 10^5$ Гн
<i>GaSe</i> <ГТД>	$\sim 10^7$ Гн	-	-
<i>InSe</i> <ГТД>	-	-	$\sim 10^4$ Гн
МСМ-41<Р6Ж>	-	-	$\sim 10^7$ Гн
<i>GaSe</i> < β -ЦД> _{6 мол. %}	$\sim 10^7$ Гн	$\sim 10^6$ Гн	$\sim 10^8$ Гн
<i>GaSe</i> < $C_{14}H_{10}$ >	$\sim 10^9$ Гн	-	-
<i>GaSe</i> < $NaNO_2$ >	-	$\sim 10^7$ Гн	$\sim 10^8$ Гн
<i>GaSe</i> < β -ЦД< $FeSO_4$ >>	$\sim 10^7$ Гн	-	-
<i>GaSe</i> < CH_4N_2S > за різних умов синтезу	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн
<i>GaSe</i> < β -ЦД< $FeSO_4$ >> синтезованого в ЕП з одночасним СП	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн
<i>InSe</i> < β -ЦД< $FeSO_4$ >> синтезованого в ЕП з одночасним СП	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн	$10^5 \div 10^8$ Гн

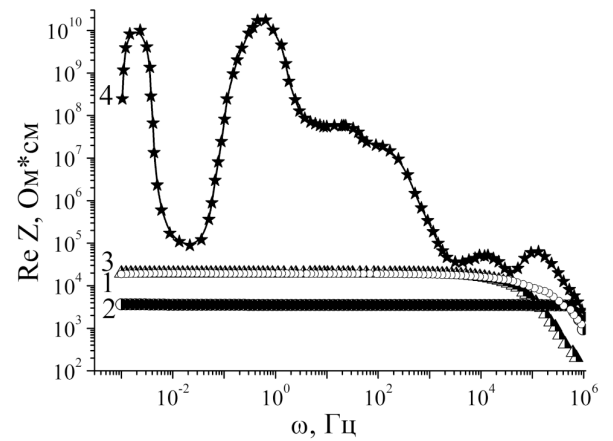


Рис. 20. Частотні залежності реальної складової комплексного імпедансу виміряні в напрямку осі С клатрату *InSe*< β -ЦД< $FeSO_4$ >>, синтезованого за НУ (1,3) і в ЕП з одночасним СП (2,4). Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та в МП (3,4)

Запропонований нами «напівпровідниково-клатратний» підхід до формування активних матеріалів сенсорів магнітного поля на основі гігантського магніторезистивного ефекту (ГМРЕ) насамперед має ті переваги над традиційними, що дає змогу варіювати в магнітному полі не тільки рухливість носіїв струму, але і їх концентрацію. Суттєвої зміни останньої досягається за рахунок зеєманівської локалізації, чи делокалізації. Підтвердженням ефективності даного технологічного підходу служать порівняльні характеристики ГМРЕ відомих та запропонованих нами структур, зведених в таблиці 2.

Таблиця 2.

Характеристики структур з ГМРЕ

Структури	Величина $\delta = \frac{\rho_H - \rho_0}{\rho_H} 100\%$, температура, величина напруженості магнітного поля
Відомі	
Штучно створена надгратка <i>Fe/Cr</i> .	90 %; 4,2 K; 20 кОе
Магнітні мультишари 3d - феромагнітних металів з немагнітними прошарками.	5 %; кімнатн; 30 кОе
Гранульовані сплави.	5 %; кімнатна; 30 кОе
<i>La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃</i>	17,2 %; кімнатна; 8,2 кОе
<i>Ni_xInSe, Ni_xGaSe</i>	59,41 %; кімнатна, 1,75 кОе
Запропоновані	
<i>GaSe<NaNO₂></i>	90 %; кімнатна; 2,75 кОе
<i>MCM-41<NaNO₂></i>	93 %; кімнатна; 2,75 кОе
<i>GaSe<β-ЦД<FeSO₄>>₀</i>	50÷67 %; кімнатна; 2,75 кОе
<i>GaSe<NaNO₂+FeSO₄></i>	95 %; кімнатна; 2,75 кОе
<i>GaSe<CH₄N₂S></i>	95,7 %; кімнатна; 2,75 кОе
<i>InSe<β-ЦД<FeSO₄>> синтезованого в ЕП з одночасним СП</i>	99,99 %; кімнатна; 2,75 кОе

Нещодавне відкриття ефекту гігантської магнітоємності (ГМЕ) в *TbMnO₃* відкрило шлях для заміни традиційно використовуваних магніторезистивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на ємнісні магнітоелектричні елементи, що дозволяє сильно зменшити розміри і втрати електричної енергії в них. В цьому розділі показано, що для цієї мети доцільнішим є використання клатратів, в яких реалізується ГМЕ, величини і умови якого наведені в таблиці 3. В ній також неведені параметри лабораторних зразків магнетоіварікапів на їх основі, оскільки гігантський магнітоємнісний ефект є основою для їх створення.

За нашими даними магнетоіварікапи ще не реалізовані на світовому ринку, хоч є надзвичайно важливими для спінтроніки, доповнюючи наявний клас спінових блокаторів, транзисторів Монсма тощо. Власне синтезовані клатрати з високою питомою ємністю і низьким значенням кута електричних втрат (рекордні значення яких відповідно 0,6 та 0,12 мФ/см³ мають оксидно-напівпровідникові полярні не магніточутливі радіочастотні конденсатори), яким притаманний ГМЕ є перспективні для цього.

Дослідження поведінки синтезованих клатратів у полі світлової хвилі дозволили виділити їх перспективність для застосування у нанофотоелектроніці. Так, у таблиці 4 наводяться дані щодо фотодіелектричного ефекту (і, відповідно, параметрів фотоварікапів) для типового матеріалу і синтезованих клатратів.

Таблиця 3.

Величини магнітоємнісного ефекту і параметри магнетоваріканів.

Структури	Величина $\delta = \frac{\epsilon_H - \epsilon_0}{\epsilon_0} 100\%$, температура, величина напруженості магнітного поля	Питома ємність активної системи, мФ/см^3	$\text{tg } \delta$
Відомі			
<i>TbMnO₃</i> [Kimura T. etc. Nature, 2003, Vol.426, p.55-58]	10 %; $\leq 18 \text{ K}$; 7200 кОе		
Запропоновані			
<i>GaSe</i> < β -CD> _{10мол.%}	279 %; кімнатна; 2,75 кОе	~75	0,01
<i>MCM-41</i> < β -ЦД>	430 %; кімнатна; 2,75 кОе		
<i>MCM-41</i> < FeSO_4 >	495 %; кімнатна; 2,75 кОе		
<i>MCM-41</i> < β -ЦД< FeSO_4 >>	540 %; кімнатна; 2,75 кОе	~110	0,4
<i>GaSe</i> < β -ЦД< FeSO_4 >>	570 %; кімнатна; 2,75 кОе	~1885,8	0,01
<i>GaSe</i> < NaNO_2 >	1120 %; кімнатна; 2,75 кОе		
<i>GaSe</i> < FeSO_4 >	1240 %; кімнатна; 2,75 кОе		
<i>GaSe</i> < $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$ >	19000 %; кімнатна; 2,75 кОе		
<i>GaSe</i> <ГТД>	19900 %; кімнатна; 2,75 кОе	~85,8	0,08
<i>GaSe</i> < $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ > синтезованого в МП	40000 %; кімнатна; 2,75 кОе		

Таблиця 4.

Величини фотодіелектричного ефекту

Структура	Значення ϵ_L , відн.од.	Значення темної ємності, мФ/см ³	Значення коефіцієнту перекриття по ємності ($K = C_L/C_0$), відн.од.
Відома			
Yb_2O_3 [В.А. Рожков та ін. Письма в ЖТФ, 1997, Т.23, №12, с.50-55]	7,4	30	4
Запропоновані			
<i>MCM-41</i> <P6Ж>	1702	150	6
<i>MCM-41</i> <PC>	160	14,1	10
<i>MCM-41</i> < β -ЦД>	849	75,14	3
<i>MCM-41</i> < FeSO_4 >	3160	279,66	15
<i>MCM-41</i> < β -ЦД< FeSO_4 >>	2198	194,52	14
<i>GaSe</i> <ЛІАК>	2000	54,83	4
<i>GaSe</i> <ГТД>	10000	126,74	33
<i>GaSe</i> < NaNO_2 > 4-х розширеною матрицею	20000	98,33	50
<i>GaSe</i> < β -ЦД< FeSO_4 >>	10 ⁶	128,47	1000

У сьомому розділі «Супрамолекулярний дизайн карбонових архітектур для молекулярних накопичувачів енергії надвисокої енергоємності» обґрунтована ефективність супрамолекулярної «філософії» дизайну структур для підвищення ефективності ємнісного і фарадеевського накопичення енергії у подвійному електричному шарі (ПЕШ), межі їх розділу з електролітом, за рахунок поєднання потрібної пористої структури та електронної будови карбонових фаз. В цьому наміренні розроблені підходи спряженої «pre-post» - модифікації біосировини з наявними позиціями для потрібного легуючого компонента, за яким, наприклад, 3d- і 4f-елементи спроможні суттєво підвищувати густину станів на рівні

Фермі, забезпечуючи деблокування гельмгольцевої ємності (C_H) зі сторони лімітуючого впливу ємності збідненої області просторового заряду карбону (C_{SC}). Встановлено, що передкарбонізаційне допування лляної сировини сульфатом заліза призводить до зміщення рівня Фермі у синтезованому нанопористому вуглеці в енергетичну область з більшою густиною станів і суттєвому росту питомої ємності. Водночас, KOH -модифікація активаційного карбонізату значно слабше впливає на положення рівня Фермі і зводиться, головним чином до збільшення пористості. Дослідження гальваностатичних циклів «заряд-розряд» показало, що завдяки допуванню вихідної сировини сульфатом заліза питома ємність ($C_{пит}$) «лляного» карбону зростає на 30 %. Для подальшого підвищення $C_{пит}$ була застосована KOH -модифікація, яку проводили шляхом відпалу в аргоні при температурі 500 °С впродовж 1 години активаційного карбонізату, перетертого з сухим гідроксидом калію у співвідношенні 1:5. В результаті цієї процедури було досягнуто зростання питомої ємності як недопованого, так і допованого лляних вугілля (таблиця 5).

Запропонована нами ідея використання специфіки супрамолекулярного зв'язку, реалізованого за принципом молекулярного розпізнавання «замок-ключ» здатна суттєво підвищити диференціальну ємність і псевдоємність відповідно в кавітантному і кавітатному нанопористому карбоні (НПК), була успішно реалізована при використанні β -циклодекстрину, як вихідного прекурсору при синтезі НПК. За результатами проведених технологічних експериментів встановлено, що для β -циклодекстрину оптимальні режими процесу активаційної карбонізації є 60-хвилинна тривалість за температури $840 \pm 5^\circ\text{C}$, яка веде до

Таблиця 5.

Значення питомої ємності та положення мінімумів на C - V характеристиках лляного біовугілля

	Лляне біовугілля		Доповане сульфатом заліза лляне біовугілля	
	до KOH -модифікації	після KOH -модифікації	до KOH -модифікації	після KOH -модифікації
Питома ємність, Ф/г	103	192	130	250
Рівноважний потенціал (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	- 0,38	- 0,37	-0,35	-0,35
Положення мінімумів на C - V залежностях (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	- 0,38	- 0,39	- 0,29	- 0,30

формування нанопористого вуглецю, який в області від'ємних потенціалів забезпечує ємність ~ 101 Ф/г, а після KOH -модифікації вона зростає до 203 Ф/г.

Попереднє допування β -циклодекстрину сульфатом заліза приводить до формування відповідного кавітату, після активаційної карбонізації якого утворюється кавітатне вугілля, яке представляє собою трифазну систему, що складається з немагнітної нанопористої вуглецевої матриці, котра містить магнітні наночастинки піротину $Fe_{0,92}S$ та магнетиту Fe_3O_4 . В результаті його питома ємність у від'ємній області потенціалів зростає на 60% (до 161 Ф/г). Після KOH -модифікації зростає до 312 Ф/г (таблиця 6).

Сповідуючи принцип, що інтеркаляційна кристаліноінженерія може забезпечити синтез нових сполук, котрі володіють комплексом фізико-хімічних властивостей, які

Значення питомої ємності та положення мінімумів на C-V характеристиках супрамолекулярного вугілля

	Кавітандне вугілля		FeSO ₄ - кавітандне вугілля	
	до КОН-модифікації	після КОН-модифікації	до КОН-модифікації	після КОН-модифікації
Питома ємність, Ф/г	101	203	161	312
Рівноважний потенціал (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	-0,27	-0,41	-0,33	-0,52
Положення мінімумів на C-V залежностях (відносно хлор-срібного електроду порівняння), В	-0,45	-0,45	-0,50	-0,60

часто важко чи неможливо отримати за допомогою традиційних хімічних методів синтезу. В цьому ракурсі нами був синтезований мультиграфен шляхом мікрохвильового опромінення інтеркальованого сірчаною кислотою графіту I стадії. Цікавим виявилось те, що процеси структурної перебудови, що спостерігаються під час мікрохвильової обробки не є тотожними до послідовного нагрівання його при сталих температурах. В структурах 10-секундної тривалості опромінення найбільш ймовірний радіус пустот відповідає $R_{im} \approx 16$ нм. Для 60-секундного режиму властивим є двохмодальний характер з двома найбільш ймовірними радіусами пустот $R_{im}^1 \approx 4,7$ нм та $R_{im}^2 \approx 17,2$ нм. Ієрархічні супрамолекулярні архітектури субгосподар<господар<гість>> на його основі виявилися здатними для підвищення ефективності Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення порівняно з відомими технологічними рішеннями. Порівняльні дані є в таблиці 7.

Таблиця 7.

Порівняльні значення ємності літійових джерел струму з катодами, що є на ринку та синтезованими

Матеріал	Питома ємність, мА*год/г
CF _x (ринковий)	150
MnO ₂ (ринковий)	160
G<ЛАК> (запропонований).	323
G<CH ₄ N ₂ S> (запропонований)	340

В цьому ж розділі описано синтез графено-карбонowego композиту ієрархічної архітектури, який полягав у активаційній карбонізації β -циклодекстрину «in-situ» – між атомними пакетами мультиграфену. Отримана супрамолекулярна структура у водному розчині гідроксиду калію не виявила задовільної здатності до ефективного ємнісного накопичення енергії: його питома ємність не перевищувала 20 Ф/г. Натомість, дослідження його електрохімічної поведінки в органічному електроліті $LiPF_6$ в пропіленкарбонаті з літійовим протиелектродом дозволили виявити унікальний механізм його поляризації в діапазоні потенціалів 2,38÷3,32 В (відносно літійового електроду), за яким в області потенціалів 2,38÷2,81 В переважає фарадеевське Li^+ -інтеркаляційне струмоутворення, а при 3,25÷3,32 В реалізується псевдоємнісне накопичення енергії за участі аніонів. Це відкриває шлях до створення принципово нових функціонально гібридних пристроїв накопичення енергії, які поєднують в собі функціональні можливості акумулятора і

псевдоконденсатора. Псевдоємність останнього становила понад 10^3 Ф/г.

Восьмий розділ «Засади створення клатратних пристроїв автономної наноенергетики. Накопичення енергії на квантовому рівні» присвячений докорінному перегляду принципів підходу до реалізації механізмів накопичення електричної енергії, придатних, на відміну від традиційних електрохімічних, забезпечити питомі значення енергії, зрівняні з відповідними величинами, характерними для спалювання бензину, а також відкрити принципову можливість створення наногенераторів. Останні за своєю суттю передбачають відмову від традиційної конфігурації – наявність двох електродів, розділених електролітом і поміщених в герметичний корпус. Потрібен новий – «однокристальний» підхід, який передбачає розділення зарядів на атомно-молекулярному рівні всередині певної структури, яка б мала здатність до безпосереднього неелектрохімічного генерування енергії. В цьому разі вони повинні б володіти властивостями перетворення нехімічної енергії (наприклад, теплової) в електричну у широких температурних (особливо від'ємних) інтервалах. Для забезпечення фотоелектретного впорядкування «гостьової» підсистеми синтез клатрату $GaSe<CH_4N_2S>$ проводили в СП. При вимірюванні за НУ даний клатрат забезпечує електретну різницю потенціалів 0,24 В, а у МП, направленому перпендикулярно до шарів клатрату, величина ЕРС сягає більше 2 В (рис. 21). Природа виявленого ефекту поки що до кінця не з'ясована. Наразі можна допустити, підсилення магнітним полем релаксацію фотоелектретної поляризації за рахунок зєсманівського модифікування енергетичного спектру.

У синтезованому наногібриді $GaSe<SmCl_3>$ неординарним чином веде себе вольтамперна характеристика (рис. 22), яка відображає:

- накопичення заряду від зовнішнього джерела і формування ЕРС, величина якого може сягати 1,5 В;
- несиметричність по відношенню до полярності прикладеної напруги, що може бути зумовлена, власне термогальванічним ефектом;
- неординарним є і інший факт – зміна ВАХ у магнітному полі, а саме

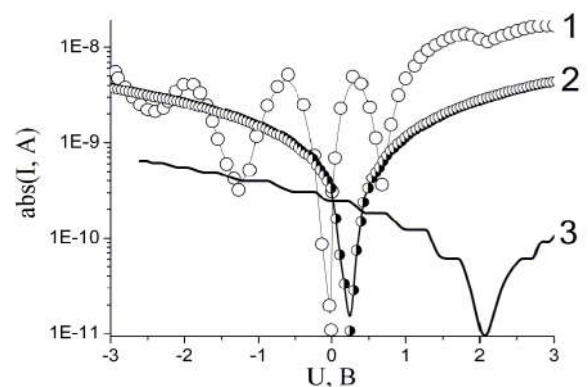


Рис. 22. Вольтамперні характеристики виміряні в напрямку осі С 2-кратно розширеної матриці GaSe до (1) та після впровадження тіосечовини уСП (2,3) Вимірювання проводилися за НУ (1,2) та МП (3).

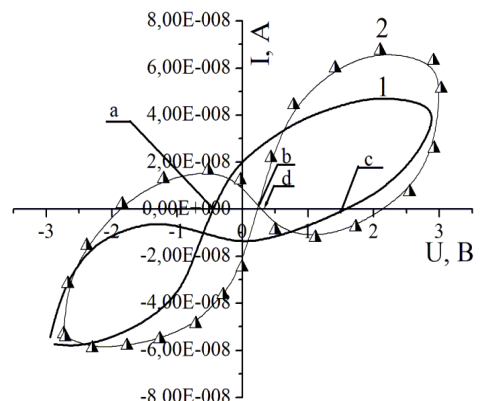


Рис. 22. Вольт-амперна характеристика $GaSe<SmCl_3>$ за НУ (1) та в МП (2).

магнітне квантове підсилення термогальванічного ефекту. Ця гіпотеза може ґрунтуватися на значеннях точок a, b, c, d її перетину з віссю напруг, а саме при прямому (a, b) і зворотньому ходах циклічної вольтамперограми.

Завдяки наявній у біо/неорганічних клатратах $GaSe\langle ГТД \rangle$ внутрішній індуктивності вони здатні генерувати низькочастотні імпульси при накладанні постійного електричного поля. Показано також, що біо/неорганічний полікомпонентний наногібрид $GaSe\langle ГТД+H_2O+KOH \rangle$ представляє собою «одно кристальний» наногібрид, що акумулює електричну енергію від зовнішнього джерела.

Невід’ємною складовою довільної системи, що забезпечує енергонезалежність пристроїв є електричний акумулятор. Розвиток нанонауки дозволив подивитися в іншому ракурсі, повернувшись, як не парадоксально, до найстарішої ідеї зберігання електричної енергії у діелектричних матеріалах. До ери нанотехнологій вона не розвивалася через відсутність відповідних ефективних структур. Адже для цього теоретично передбачалася необхідність синтезу матеріалів з діелектричною проникністю не меншою від 10^5 з розвиненою межею розділу наногетерофаз. Однак, необхідно відзначити (на, що не часто звертається увага) необхідність спряження її з меншим від 1 значенням тангенса кута електричних втрат, особливо для частот менших від 10^{-2} Гц. Нами доведено, що поєднання колосального значення діелектричної проникності і низького значення тангенса кута електричних втрат у інфранизькочастотному діапазоні можна досягнути шляхом дизайну клатратів, у яких супрамолекулярна природа зв’язку «господар-гість», яка формує таку енергетичну структуру, при якій стає можливим злиття невзаємодіючих квантових ям шляхом тунелювання. Цій умові, наприклад, відповідає клатрат конфігурації $GaSe\langle C_{14}H_{10} \rangle$ трикратного розширення. Аналогічна ситуація має місце і у клатраті $MCM-41\langle FeSO_4 \rangle$. Відсутнє за нормальних умов вимірювання поєднання колосального значення діелектричної проникності з меншим від одиниці тангенсом кута електричних втрат реалізується у зовнішніх фізичних полях. Так, низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат у найнизькочастотнішій області ($0,001 \div 0,004$ Гц) при колосальних значеннях діелектричної проникності ($1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$) реалізується у наногібридах $MCM-41\langle P6Ж \rangle$ при освітленні, та у клатраті ієрархічної архітектури $InSe\langle \beta\text{-ЦД}\langle FeSO_4 \rangle \rangle$, синтезованому в електричному полі, перпендикулярному до нанопрошарків напруженістю $15,4$ В/мм з одночасним освітленням, тільки в постійному магнітному полі.

Порівняння параметрів відомих і синтезованих структур для квантових акумуляторів представлено у таблиці 8.

Таблиця 8.

Структури для квантових акумуляторів

Структура	Значення ϵ	Значення $tg\delta$	Частотний діапазон, Гц	Температурний діапазон, К
$La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$	$300 \div 10^6$	$0,05 \div 1$	$1 \div 10^6$	$45 \div 300$
$CaCu_3Ti_4O_{12}$	10^5	–	$1 \div 10^6$	$100 \div 600$
$MCM-41\langle FeSO_4 \rangle$	$10^6 \div 2 \cdot 10^6$	$0,7 \div 0,95$	$0,001 \div 0,1$	$230 \div 330$
$MCM-41\langle P6Ж \rangle$	$1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$	$0,7 \div 0,9$	$0,001 \div 0,004$	$230 \div 330$
$GaSe\langle NaNO_2 + FeSO_4 \rangle$	$7 \cdot 10^9 \div 1,3 \cdot 10^9$	$0,6 \div 0,96$	$0,001 \div 0,070$	$230 \div 330$

В таблиці 9 відображено місце параметрів виготовленого лабораторного взірця квантового акумулятора (КВАК) серед найновіших систем електрохімічного акумулявання електричної енергії у порівнянні з питомою енергією спалювання бензину.

Таблиця 9.

Параметри квантового акумулятора у порівнянні з альтернативними системами.

Енергонакопичувальна система	Питома енергія, МДж/кг
Свинцевих акумуляторів	0,08 (2,0 В)
Натрій-сірчаних акумуляторів	0,4-0,6 (2,8 В)
Літій-полімерних акумуляторів	0,6-0,7 (3,7 В)
БЕНЗИН	44
КВАК	14 (10 В)

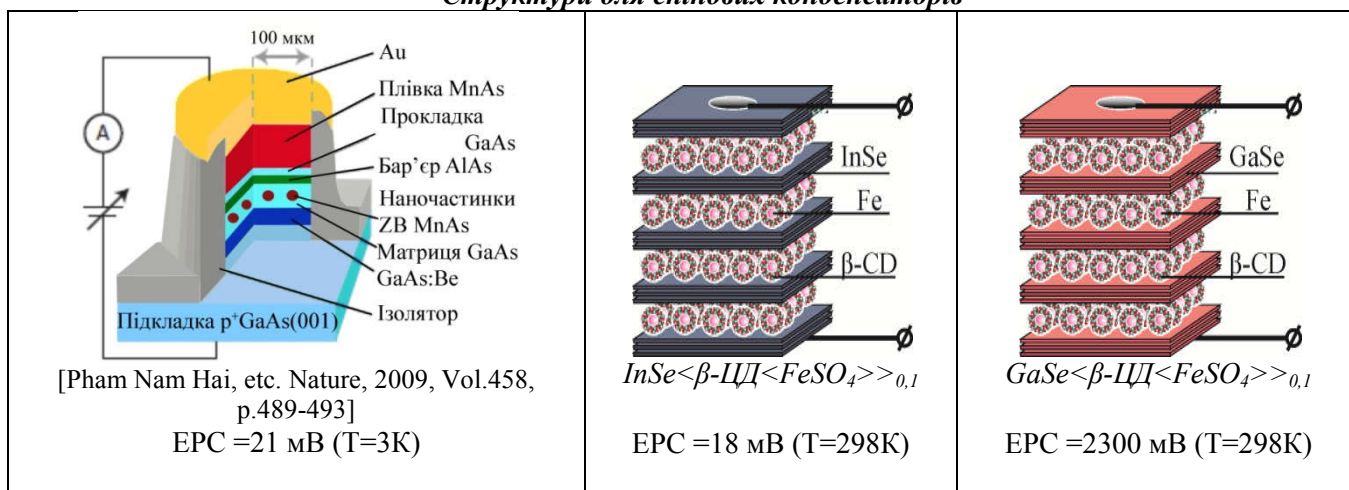
Добре відомо, що за законом Фарадея ЕРС пропорційна швидкості зміни магнітного потоку і у статичній системі її не повинно б бути. Однак з літератури відома наноструктура з почерговими магнітними і немагнітними нанопрошарками, всередині якої був сформований тунельний перехід, в якій реалізується ефект генерації ЕРС (~21 мВ) спінового походження у постійному магнітному полі з індукцією 1 Тл при температурі 3 К. Очевидно, що і величина спінової ЕРС і умови її появи не зовсім ефективні для широкого практичного застосування у пристроях автономної енергетики. Ця проблема подолана нами шляхом формування клатрато/кавітатних ієрархічних мультипошарових наноструктур з архітектурою субгосподар<господар<магнітний гість>>. При накладанні постійного магнітного поля напруженості 2,75 кОе перпендикулярно до нанопрошарків структури $InSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>_Q$ з 5,4 % масовим вмістом кавітату $\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>$ було зафіксовано при кімнатній температурі виникнення ЕРС величиною 18 мВ.

Підвищення величини спінової ЕРС вдалося досягнути у супрамолекулярному ансамблі ієрархічної архітектури $GaSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>_Q$. Встановлено, що при кімнатній температурі в магнітному полі напруженості 2,75 кОе спінова напруга залежить від ступеня кавітатного навантаження і при рості останнього від $Q = 3$ до 7 та 10 мас.% збільшується відповідно від ~0, 12 до 0, 51 та 2,3 В.

Архітектури і реалізовані в них параметри ефекту «spin battery» для синтезованої і відомої структур наведені в таблиці 10.

Таблиця 10.

Структури для спінових конденсаторів



ВИСНОВКИ

Вперше з єдиних позицій розроблені ре- коінтеркаляційні способи формування клатратів з супрамолекулярною архітектурою, які за допомогою заздалегідь вибраного реєстру операційних режимів забезпечують керувану періодичну δ -модульовану чи фрактально-ієрархічну топологію неорганічних, органічних, біоорганічних нанопрошарків у заданих щільностних і агрегатному станах, в яких проявляється гігантські магнітоємнісний, фотодіелектричний та від'ємноємнісний ефекти заданої величини за кімнатних температур, керовані зовнішніми фізичними полями і які здатні до акумулювання електричної енергії на квантовому рівні. На базі розроблених науково обґрунтованих вирішень проблеми вдосконалення наявних та створення нових ефективних матеріалів квантової енергетики запропоновані технології та виготовлені відповідні зразки з параметрами, що перевищують світовий рівень. В результаті виконання проекту було:

1. Встановлено, що для створення наногібридизованих структур пристроїв квантового акумулювання енергії ефективними матеріалами-«господарями» є напівпровідникові монокристали *InSe* і *GaSe*, в яких після реінтеркаляційного розширення формуються гостьові позиції, геометрично комплементарні до гостьового кавітандного контенту, зберігаючи при цьому високу чутливість до зовнішніх фізичних полів. Придатними для досягнення означеної мети є також мезопористі SiO_2 - молекулярно-граткові матриці. До групи молекулярних прекурсорів впровадження яких у кристалічні структури *InSe*, *GaSe*, *MCM-41* забезпечує процеси накопичення електричної енергії на квантовому рівні належать: нітрит натрію (NaNO_2), сульфат заліза (FeSO_4), антрацен ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), органічні кавітанди β -циклодекстрин, тіокарбамід.

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

3. Розвинуто концепцію синтезу клатратів у зовнішніх фізичних полях, як ефективного способу керування їх властивостями та поведінкою у зовнішніх фізичних полях. Вперше з'ясовано, що ефективність керування властивостями клатратів накладанням при їх синтезі фізичних полів залежить від рівня ієрархічності їх архітектури і параметрів нанообмеженої геометрії «гостьового» контенту. Наприклад, саме синтез в електричному полі з одночасним освітленням (на відміну від синтезу за нормальних умов) забезпечує поєднання надвисоких значень діелектричної проникності з низькими значеннями тангенса кута втрат для клатратів $\text{GaSe}\langle\beta\text{-ЦД}\langle\text{FeSO}_4\rangle\rangle$, тобто, акумулювання енергії на квантовому рівні. Фотоелектретування при синтезі клатрату $\text{GaSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\rangle$ забезпечує значення електретної різниці потенціалів за нормальних умов 0,24 В. А у постійному магнітному полі (напруженість 2,75 кОе) для клатрату $\text{GaSe}\langle\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}\rangle$ ця величина сягає більше 2 В.

4. На властивості клатратів і їх практичні спроможності істотно впливають: рівень ієрархічності супрамолекулярної архітектури, розмірність і параметри наногеометрії гостьового контенту. Вперше показано, що формуванням ієрархічно-фракталізованих архітектур можна забезпечити появу таких унікальних явищ як спінова ЕРС, колосальний магнітоємнісний ефект за кімнатних температур у слабких магнітних полях, які в середовищі досліджених прекурсорів не забезпечуються іншими звичними методами. Так, ієрархізація структури у $InSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$ супроводжується не тільки розширенням матриці, але і зменшенням міжшарової відстані в неінтеркальованих областях наноструктури. При цьому її вплив на зміну електропровідності, зумовлений делокалізованими носіями має неадитивний характер і суттєво знижує розкид пасткових центрів (який є максимальний для наноструктури $InSe<FeSO_4>$), «стягуючи» їх до рівня Фермі.

5. Вперше знайдена узагальнена кореляція імпедансної поведінки ($Z(i\omega)$) ієрархічних структур з частотною фрактальністю, що описується рівнянням Кеттано. В цьому разі у випадку субдифузії, коли $\alpha \neq 1$, ($\alpha \neq 1$ – маємо звичайну дифузію) функція $ImZ(\alpha)$ має мінімум, а індуктивний відгук більш яскраво виражений при вищих значеннях τ (час затримки потоку заряду по відношенню до градієнта концентрації) при однакових значеннях α з інтервалу $0,6 < \alpha \leq 0,8$. При цьому частотна дисперсія $Z(i\omega)$ зростає тільки зі збільшенням α , незалежно від τ . Водночас, низькі значення параметра субдифузії (наприклад, $\alpha \leq 0,2$) вказують на суттєві затруднення в процесах перенесення заряду і, як наслідок – накопичення просторового заряду.

6. Встановлено, що поєднання колосальних значень діелектричної проникності ($\epsilon \geq 10^6$) і значень кута електричних втрат, менших від 1 у інфранизькочастотному діапазоні ($\leq 10^{-2}$ Гц) за кімнатних температур, яке є необхідним для створення квантових акумуляторів електричної енергії, забезпечується супрамолекулярною природою зв'язку «господар-гість», яка формує квазінеперервний енергетичний спектр в околі рівня Фермі незалежно від рівня ієрархічності архітектури. При цьому колосальне значення ϵ у клатратах з N-бар'єрною конфігурацією може бути зумовлене злиттям невзаємодіючих квантових ям шляхом тунелювання і не вимагає для його інтерпретації застосування відомого з літературних джерел поняття «від'ємної» густини станів. Зокрема, цій умові, наприклад, відповідає клатрат конфігурації $GaSe<C_{14}H_{10}>$ трикратного розширення. Аналогічна ситуація має місце і у клатраті $MCM-41<FeSO_4>$.

7. Відсутнє за нормальних умов вимірювання поєднання колосального значення діелектричної проникності з меншим від одиниці тангенсом кута електричних втрат може реалізуватися у зовнішніх фізичних полях. Так, низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат у найнизькочастотнішій області ($0,001 \div 0,004$ Гц) при колосальних значеннях діелектричної проникності ($1,1 \cdot 10^9 \div 5,5 \cdot 10^8$) реалізується у наногібридах $MCM-41<P6Ж>$ при освітленні, та у клатраті ієрархічної архітектури $InSe<\beta\text{-ЦД}<FeSO_4>>$, синтезованому в електричному полі, перпендикулярному до нанопрошарків напруженістю $15,4$ В/мм з одночасним освітленням, тільки в постійному магнітному полі. Магнітним полем можна керувати квантовим накопиченням енергії і в біонеорганічному наногібриді трикратного розширення

GaSe<ГТД>.

8. Коінтеркалатні наноструктури мають ті особливості, що «гість»-мультифероїк істотноше модифікує енергетичний спектр, з яким спряжена можливість ефективного акумулювання енергії на квантовому рівні, більш суттєво міняє характер частотних залежностей $\varepsilon(\omega)$ у зовнішніх фізичних полях та ВАХ матриці, ніж поокреме впровадження інгредієнтів, ініціює гігантський додатній магніторезистивний ефект за кімнатних температур і слабких магнітних полів і сильне зростання фото-ЕРС. Так, вольтамперна характеристика *GaSe*< $\text{NaNO}_2 + \text{FeSO}_4$ > кардинально відрізняється від квазілінійної (властивої вихідним прекурсорам), набуваючи у магнітному полі гістерезисно - осциляційного вигляду. При заміні матриці субгосподаря на *InSe* гістерезисний характер ВАХ спостерігається як за нормальних умов, так і в магнітному полі, проте без осциляцій величини струму. Для наногібриду *MCM-41*< $\text{NaNO}_2 + \text{BaTiO}_3$ > поєднання гігантських значень діелектричної проникності з низькими значеннями тангенса кута електричних втрат у інфранизькочастотній області властиве як в магнітному полі чи при освітленні, так і за нормальних умов (без них).

9. Завдяки наявній у біо/неорганічних клатратах *GaSe*<ГТД> внутрішній індуктивності вони здатні генерувати низькочастотні імпульси при накладанні постійного електричного поля, біо/неорганічний полікомпонентний наногібрид *GaSe*<ГТД+ $\text{H}_2\text{O} + \text{KOH}$ > здатний зворотно акумулювати електричну енергію від зовнішнього джерела.

10. Виявлений у синтезованих клатратах ефект спонтанного генерування ЕРС при рівномірному нагріві є перспективний для реалізації прямого перетворення теплової енергії в електричну. Так, впровадження між шари селеніду галія нітриту натрія забезпечує значення термічно-генерованої ЕРС яке може сягати 20 В. Наявність родаміну-6Ж в каналах SiO_2 матриці забезпечує відмінну від нуля електрорушійну силу за кімнатних температур (вона сягає 2,5 В) і її гігантське значення при температурах, вищих від 330 К. Рекордне значення спонтанно генерованої електрорушійної сили зафіксовано у синтезованому наногібриді *MCM-41*< SmCl_3 >_{0,15}: воно сягає 60 В.

11. Доведено, що комерційна привабливість нового виду пристроїв – спінових конденсаторів, яка визначається наявністю спінової ЕРС величиною від декількох десятих до одиниць Вольт за кімнатних температур в слабких магнітних полях (одиниці кОе), забезпечується напівпровідниковими клатратами з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою субгосподар<господар<суперпарамагнітний контент>>, або з N-бар'єрною конфігурацією супрамолекулярних зв'язків, але у електричному полі. При цьому спінова електрорушійна сила залежить не стільки від величини магніторезистивного ефекту (вона може бути навіть оберненою), скільки від характеру зеєманівської локалізації, тобто характеру модифікації густини станів в околі рівня Фермі. Для наноструктури *InSe*< β -ЦД< FeSO_4 >> з 5,4 % масовим вмістом β -ЦД< FeSO_4 > виявлено при кімнатній температурі виникнення ЕРС величиною 18 мВ при накладанні постійного магнітного поля напруженості 2,75кОе. У супрамолекулярному ансамблі ієрархічної архітектури *GaSe*< β -ЦД< FeSO_4 >>₀ за даних умов спінова напруга залежить від ступеня кавітатного навантаження і при

рості останнього від $Q = 3$ до 7 та 10 мас.% збільшується відповідно від $\sim 0,12$ до 0,51 та 2,3 В.

12. Реалізовані перші практичні кроки зі створення комерційно придатних систем неелектрохімічного акумулювання електричної енергії на квантовому рівні. Виготовлені лабораторні зразки квантових акумуляторів показали, що забезпечують принципову можливість функціонування пристрою як квантового акумулятора, оскільки зменшивши тангенс кута електричних втрат на частоті 10^3 Гц \sim у 46 разів довели його значення до величини, меншої від 1 та густину ємності підвищено більше як у 100 разів (до $32 \text{ мА} \cdot \text{год} / \text{см}^3$) у порівнянні з прототипом ($0,28 \text{ мА} \cdot \text{год} / \text{см}^3$) і при цьому забезпечено керування цими параметрами оптично, а в спінових конденсаторах досягнуто питому потужність 398 Вт/кг при розрядному струмі 15 мА .

Список основних опублікованих праць за темою дисертації

1. Григорчак І.І. Фізичні процеси та їх мікроскопічні моделі в періодичних неорганічно/органічних клатратах / І.І. Григорчак, П.П. Костробій, І.В. Стасюк, М.В. Токарчук, О.В. Величко, **Ф.О. Іващишин**, Б.М. Маркович // Растр-7. – 2015. – с. 285.
2. **Ivashchyshyn F.** Influence of Magnetic Field and Lighting During the Creation Process of Nanohybrid Semiconductor-Nematic Structures on Their Impedance and Photo Response / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, O. Sudakova, I. Bordun, M. Micov // Materials science & technology. – 2011. – Vol. 27(11). – P. 973-978.
3. Grygorchak I.I. Intercalate nanostructures of nonorganic semiconductor/lipophilic anion receptor configuration / I.I. Grygorchak, B.K. Ostafiychuk, **F.O. Ivashchyshyn**, V.I. Kushpir, I.I. Budzulyak, O.V. Morushko, L.S. Yablon // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2012. – Vol.34(8). – P. 1067-1079.
4. Grygorchak I. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / I. Grygorchak, **F. Ivashchyshyn**, P. Stakhira, R.R. Reghu, V. Cherpak, and J.V. Grazulevicius // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2013. – Vol. 8(3). – P. 292-296.
5. **Ivashchyshyn Fedir.** Intercalate nanohybrid structure of non-organic/organic semiconductor configuration: formation, properties and application / **Fedir Ivashchyshyn**, Ivan Grygorchak, Pavlo Stakhira and Vladyslav Cherpak // Journal of Experimental Nanoscience. – 2014. – V. 9(7). – P. 678-688.
6. **Ivashchyshyn F.O.** Impedance anisotropy and quantum photocapacity of bio/inorganic lathrates InSe and GaSe / **F.O. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, M.I. Klapchuk // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2015. – Vol. 13(3). – P. 403-414.
7. **Ivashchyshyn F.** Вплив ступеня розширення кристалічної ґратки на властивості і відгук на електромагнітні поля InSe , GaSe та клатратів на їх основі / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, T. Gordiyuk, R. Shvets, Y. Kulyk // Eastern European Journal of Enterprise Technologies. – 2015. – Vol. 6(11). – P. 48-56.
8. **Ivashchyshyn F.O.** Peculiarities of properties of the $\text{GaSe}(\text{InSe})\langle\text{CS}(\text{NH}_2)_2\rangle$ nanohybrids, synthesized under lighting / **F.O. Ivashchyshyn**, O.V. Balaban, I.I. Grygorchak // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2016. – Vol. 8(4). – P. 04015(1-

6).

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

10. Grygorchak I.I. Modification of Properties of GaSe< β -cyclodextrin<FeSO₄>> Clathrate by Synthesis in Superposed Electric and Light-wave Fields / I. I. Grygorchak, **F. O. Ivashchyshyn**, M.V. Tokarchuk, N.T. Pokladok, O.V. Viznovych//Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – P. 185501-1-185501-7.

11. Grygorchak I.I. Modification of the Properties of InSe< β -CD<FeSO₄>> clathrate/cavitate Complexes with Hierarchical Architecture at Their Synthesis in Crossed Electric and light-wave Fields / I.I. Grygorchak, O.I. Hryhorchak, **F.O. Ivashchyshyn** // Ukr. J. Phys. – 2017. – Vol. 62. – № 7. – P. 625-632.

12. Grygorchak I.I. Cointercalate Semiconductors GaSe (InSe) with Guest Multiferroic NaNO₂+FeSO₄ / I.I. Grygorchak, **F.O. Ivashchyshyn**, B.A. Lukiyanets, Yu.O. Kulyk // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – Vol. 9(3). – P. 03016(1-7).

13. Grygorchak I.I. Clathrate semiconductor multiferroics, synthesized in system GaSe-NaNO₂-FeSO₄ and influence of cointercalation / I.I. Grygorchak, **F.O. Ivashchyshyn**, A.K. Borysiuk, R.Ya. Shvets, Yu.O. Kulyk // Radio Electronics, Computer Science, Control. – 2017. – № 3. – P. 7-19.

14. Grygorchak I. Intercalated nanohybride structures of non-organic/organic polymer of GaSe<PAN> end GaSe<Pan+J₂> configuration / I. Grygorchak, **F. Ivashchyshyn**, R. Shvets, N. Pokladok, Z. Stotsko // Przetwórstwo Tworzyw. – 2012. – Vol. 3. – P. 200-204.

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

16. **Ivashchyshyn F.O.** Influence of Hierarchical Architecture of Supramolecular Assemblies, Synthesized in System InSe< β -cyclodextrin<FeSO₄>>, on Their Properties and Practical Application / **F.O. Ivashchyshyn**, I.I. Grygorchak, M.I. Klapchuk, Yu.O. Kulyk // Journal of Applied Physical Science International. – 2016. – Vol. 7(3). – P. 155-161.

17. **Ivashchyshyn F.** Influence of the degree of the expansion of the crystal lattice on properties and response to the electromagnetic fields of GaSe<NaNO₂> clathrate / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, O. Hryhorchak // Slovak international scientific journal. – 2017. – Vol. 5. – P. 8-14.

18. **Ivashchyshyn F.** Properties and promising practical application of supramolecular ensemble, synthesized in GaSe< β -cyclodextrin<FeSO₄>> system. effect of architecture hierarchy / **F. Ivashchyshyn**, I. Grygorchak, B. Venhryn, S. Mudry, Yu. Kulyk // Slovak international scientific journal. – 2017. – Vol. 1(10). – P. 3-11.

19. Григорчак І.І. Клатратний трансфер заряду і енергії в супрамолекулярних ансамблях конфігурації неорганічний

напівпровідник/органічний донорно-ацепторний комплекс / І.І. Григорчак, Д.В. Матулка, **Ф.О. Іващишин** // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 455-461.

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

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

22. **Іващишин Ф.О.** Анізотропія властивостей та гігантський магнітоємнісний ефект в біо/неорганічному мультипошаровому наноконкомпозиті GaSe<гістидин>/ **Ф. О. Іващишин**, Р. Я. Швець, І. І. Григорчак, Н. Т. Покладок, Б.О. Середюк // Фізична інженерія поверхні. – 2014. – Т. 12, – № 3. – С. 399-404.

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

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

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

26. **Іващишин Ф.О.** Електрофізичні властивості супрамолекулярних ансамблів InSe<CH₄N₂S>, InSe<FeSO₄> та InSe<CH₄N₂S<FeSO₄>> / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, Д.В. Матулка // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 4-11.

27. Григорчак І.І. Антрацен між шарами неорганічного напівпровідника: відгук на електричне поле і освітлення / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Ю.О. Кулик, О.І. Григорчак // Журнал фізики та інженерії поверхні. – 2017. – Т. 2. – № 1. – С. 49-58.

28. **Ivashchyshyn F.O.** The influence of the guest cavitations loading degree in fractal nanohybrids GaSe<β-cyclodextrin<FeSO₄>> on the current passing and polarization processes. The giant “battery spin” effect at room temperature / **F.O. Ivashchyshyn**, I.I. Grygorchak, O.I. Nryhorchak // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2017. – Vol. 20(3). – P. 375-381.

29. Пат. 101438 (Україна), Н01G 7/00. Квантовий конденсатор / Григорчак І.І., **Іващишин Ф.О.**, Швець Р.Я.; Національний університет “Львівська політехніка”. Опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6.

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

2017 02334.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

40. Григорчак І.І. Неорганічно/органічні наногібридизовані структури для квантових акумуляторів і пристроїв наноелектроніки / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Т.М. Біщанюк, О.В. Балабан // IV Міжнародна науково-практична

конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано та мікроелектроніки”. 23-25 жовтня 2014 р.: тези доп. – Чернівці (Україна). 2014. – С. 176-177.

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

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

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

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

45. Григорчак І.І. Вплив ієрархічності архітектури супрамолекулярних ансамблів, синтезованих в системі $\text{InSe} - \text{CS}(\text{CH}_2)_2 - \text{FeSO}_4$ / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, Д.В. Матулка // I Міжнародна наукова конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук». 30 травня по 3 червня 2015 р.: тези доп.–Луцьк (Україна). – 2015. – С. 99-103.

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

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

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

49. **Іващишин Ф.О.** Вплив зовнішніх фізичних полів на властивості напівпровідникового/сегнетоелектричного інкапсулата / **Ф.О. Іващишин** //

Науково-технічна конференція “Мікро- та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент” (INTERPOR’15). 22-24 вересня 2015 р.: збірник матеріалів. – Львів (Україна). 2015. – С. 85-86.

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

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

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

53. **Іващишин Ф.О.** Клатратні напівпровідникові мультифероїки, синтезовані в системі $\text{GaSe}-\text{NaNO}_2-\text{FeSO}_4$. Вплив коінтеркаляції / **Ф.О. Іващишин**, І.І. Григорчак, А.К. Борисюк, Р.Я. Швець, Ю.О. Кулик // Матеріали VIII Міжнародної наукової конференції “Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали”. 1-4 червня 2016 р.: збірник матеріалів. – Луцьк (Україна). 2016 р. – С. 203-205.

54. Григорчак І.І., Властивості та закономірності відгуку на поле світлової хвилі інтеркалантного нанокompозиту $\text{GaSe}\langle\text{антрацен}\rangle$ / І.І. Григорчак, **Ф.О. Іващишин**, В.М. Максимич // 13-та відкрита наукова конференція ІМФН, присвячена 125-річчю від дня народження Стефана Банаха. 30-31 березня 2017 р.: збірник матеріалів. – Львів (Україна). 2017. – С. 113-114.

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

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

АНОТАЦІЯ

Іващишин Ф.О. Фізичні ефекти в супрамолекулярних клатратних структурах та пристрої наноелектроніки на їх основі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 «Фізика твердого тіла» (132 Матеріалознавство). – Національний університет «Львівська Політехніка» МОН України, Львів, 2018.

Дисертаційна робота присвячена проблематиці створення гетероструктурованих супрамолекулярних клатратів різної ієрархічної архітектури та дослідження їх фізичних властивостей з метою забезпечення високої фото- і магніточутливості за кімнатних температур, скероване на максималізацію їх сенсорних і зарядонакопичувальних можливостей, з'ясування природи зв'язку з їх супрамолекулярною архітектурою, наногеоμεтрією і видом гостьового контенту. Враховуючи динаміку розвитку електромобілебудування й альтернативної енергетики, вражаючи успіхи наноелектроніки та спінтроніки, нагальну потребу підвищення енергопотужнісних характеристик автономних джерел живлення та переходу на квантовий рівень накопичення електричної енергії, що зумовлено зростанням потреб новітніх схемотехнічних рішень, необхідним є створення квантових конденсаторів і нанофотоелектроакумуляторів, високоефективних сенсорів електромагнітного та світлової хвилі полів, нановимірних ліній затримки які можуть бути інкорпоровані в якості функціональних блоків в 3D-наноструктури, що формуються за принципом «знизу – вверху».

У роботі обґрунтовано застосування інтеркаляційних технологій як одного із перспективних методів створення наперед заданих складних супрамолекулярних клатрато-кавітандних комплексів. З'ясовано основи механізмів формування інтеркалантних комплексів «господар-гість», та закономірності фізичних процесів у них. Показана можливість модифікації властивостей клатратів при їх формуванні під впливом зовнішніх фізичних полів. Такий технологічний підхід дозволяє значно підсилити сенсорні властивості синтезованих інтеркалатних наноструктур та забезпечити появу таких неординарних ефектів як «spin-battery» ефект, накопичення електричного заряду на міжфазних межах за рахунок участі їх спінів. Показана можливість значного підвищення енергопотужнісних характеристик існуючих автономних джерел енергії використовуючи можливості та інструменти супрамолекулярного дизайну активних матеріалів таких пристроїв.

Фундаментальною проблемою, яка вирішується у цій роботі є: побудова наукових засад формування гетерофазних наногібридизованих структур (мультипошарові неорганічно напівпровідникові/супрамолекулярні ансамблі різної ієрархічної архітектури) для створення квантових пристроїв сенсоріки та накопичення енергії електромагнітного поля.

Ключові слова: інтеркаляція, питома ємність, супрамолекулярні структури, GaSe, InSe, MCM-41, окислений графіт, мультиграфен, імпедансна спектроскопія, магнітоопір, фото- і магнітоємність, енергія Гіббса, квантовий акумулятор, спіновий конденсатор.

ABSTRACT

Ivashchyshyn F.O. Physical effects in supramolecular clathrate structures and nanoelectronic devices based on them. – On the rights of the manuscript.

Thesis for a scientific degree of a Doctor of Technical Sciences on the specialty 01.04.07 – Solid State Physics (132 Material Science). Lviv Polytechnic National University, The Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv 2018.

The Thesis is devoted to problems of heterostructured supramolecular clathrates of various hierarchical architecture formation and investigation of their physical properties to provide high photo- and magnetosensitivity at ambient temperature with the purpose to maximize their sensor and charge accumulative parameters, to determine the nature of influence of their supramolecular architecture, nanogeometry and guest component type.

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

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

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

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

АННОТАЦИЯ

Иващишин Ф.О. Физические эффекты в супрамолекулярных клатратных структурах и устройства нанoeлектроники на их основе. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 «Физика твердого тела» (132 Материаловедение). –

Национальный университет «Львовская Политехника» МОН Украины, Львов, 2018.

Диссертационная работа посвящена проблематике создания гетероструктурированных супрамолекулярных клатратов различной иерархической архитектуры и исследования их физических свойств с целью обеспечения высокой фото- и магнеточувствительности при комнатных температурах, направленных на максимализацию их сенсорных и зарядонакопительных возможностей, выяснения природы связи с их супрамолекулярной архитектурой, наногеометрией и видом гостевого контента. Учитывая динамику развития электромобилестроения и альтернативной энергетики, впечатляющие успехи наноэлектроники и спинтроники, насущную необходимость повышения энергоэффективных характеристик автономных источников питания и перехода на квантовый уровень накопления электрической энергии, что обусловлено ростом потребностей новейших схемотехнических решений, необходимо создание квантовых конденсаторов и нанофотоэлектроаккумуляторов, высокоэффективных сенсоров электромагнитного и световой волны полей, наноизмеримых линий задержки, которые могут быть инкорпорированы в качестве функциональных блоков в 3D-наноструктуры, формирующихся по принципу «снизу - вверх».

В работе обосновано применение интеркаляционных технологий как одного из перспективных методов создания заранее заданных сложных супрамолекулярных клатрато-кавитандных комплексов. Выяснено основы механизмов формирования интеркалантных комплексов «хозяин-гость» и закономерности физических процессов в них. Показана возможность модификации свойств клатратов при их формировании под влиянием внешних физических полей. Такой технологический подход позволяет значительно усилить сенсорные свойства синтезированных интеркалантных наноструктур и обеспечить появление таких неординарных эффектов как «spin-battery» эффект - накопления электрического заряда на межфазных границах за счет участия их спинов. Показана возможность повышения энергоэффективных характеристик существующих автономных источников энергии, используя возможности и инструменты супрамолекулярного дизайна активных материалов таких устройств.

Фундаментальной проблемой, которая решается в этой работе, является построение научных основ формирования гетерофазных наногибридизированных структур (мультислоистые неорганически полупроводниковые / супрамолекулярные ансамбли различной иерархической архитектуры) для создания квантовых устройств сенсорики и накопления энергии электромагнитного поля.

Ключевые слова: интеркаляция, удельная емкость, супрамолекулярные структуры, *GaSe*, *InSe*, *MCM-41*, окисленный графит, мультиграфен, импедансная спектроскопия, магнитосопротивление, фото- и магнитоемкость, энергия Гиббса, квантовый аккумулятор, спиновый конденсатор.