

УДК 539.2; 669.24; 538.971

Синтез дублетноматричних структур GaSe<LAK> та InSe<LAK> дозволив отримати значне зростання фоточутливості та появу фотоіндуктивного відгуку. Отримані нові ефекти, які найімовірніше зумовлені резонансним тунелюванням в утвореній наногібридизацією N-бар'єрній структурі. Використання синтезованої структури C<LAK> як катодного матеріалу для Li⁺-інтеркаляційного струмоутворення забезпечило величину питомої ємності 350 мАгод/г

Ключові слова: інтеркаляція, шаруваті напівпровідники, галій селен, індій селен, окислений графіт, L-аспарагінова кислота, дублетноматрична структура

Синтез дублетноматричних структур GaSe <LAK> и InSe <LAK> позволил получить значительный рост фоточувствительности и появление фотоиндуктивного отклика. Получены новые эффекты, которые вероятнее всего обусловлены резонансным тунелированием в образовавшейся наногібридизацією N-барьерной структуре. Использование синтезированной структуры C<LAK> как катодного материала для Li⁺-интеркаляционного токообразования обеспечило величину удельной емкости 350 мАч/г

Ключевые слова: интеркаляция, слоистые полупроводники, галлий селен, индий селен, окисленный графит, L-аспарагиновая кислота, дублетноматричная структура

БІО / НЕОРГАНІЧНІ НАНОГІБРИДИ L-АСПАРАГІНОВОЇ КИСЛОТИ: ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ

Ф. О. Іващишин

Кандидат технічних наук, науковий співробітник*

E-mail: fivash@i.ua

Р. Я. Швець

Аспірант*

E-mail: shvets_roman@ukr.net

І. І. Григорчак

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри*

E-mail: ivan_gryg@ukr.net

А. І. Кондир

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: an_kondyr45@i.ua

А. С. Курепа

Кандидат фізико - математичних наук, асистент*

E-mail: andry.kur@gmail.com

*Кафедра прикладної фізики і наноматеріалознавства
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. Ст. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

У зв'язку із бурхливим розвитком нанотехнологій (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка), а також сучасними завданнями автономної енергетики (створення надвисокоємких наногенераторів і іоністорів) все більшу увагу науковців привертає формування гетероструктурованих неорганічно/неорганічних, неорганічно/органічних і біо/неорганічних наноконструктивних матеріалів. З останніми пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей [1, 2], почасти – парадоксальних. 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”. Вагомим кроком з розв'язання даного напрямку досліджень є запропонована нами інтеркаляційна концепція формування супрамолекулярних ансамблів. Вона дозволяє досягати не тільки спрямованої зміни вихідної атомно-молекулярної структури

та силових полів матеріалів-„господарів”, синтезу у їхньому внутрікристалічному полі хімічних речовин, але і формувати на атомно-молекулярному рівні певні структури, а в майбутньому і цілі функціональні блоки [3]. Успіхи, досягнуті на цьому шляху, ще не можна вважати вражаючими. Поки що накопичений лише незначний досвід і зроблені тільки перші кроки [4, 5]. Що ж стосується біо/неорганічних напівпровідникових мультишарових наногібридів, то на сьогодні інформація про їх дослідження взагалі відсутня. Тому метою даної роботи і є спроба в деякій мірі заповнити прогалину в зазначеній галузі досліджень.

2. Концептуальні положення і методика експерименту

В експериментах використовувалися дві групи структур – а саме були сформовані біоорганічно/напівпровідникові і біоорганічно/графеноподібні наногібриди. Матеріалом господарем для першої групи служили шаруваті напівпровідники селенід галію (GaSe) та селенід індію (InSe), вирощені методом Бріджмена-

Стокбаргера. Вони характеризуються р та p- типом провідності, відповідно. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 еВ для першого виду монокристалів та 1,22 еВ – для другого. В зазначених монокристалах наявні так звані “гостьові” позиції – орієнтовані перпендикулярно до кристалографічної осі С області дії слабких ван-дер-ваальсових сил [6, 7]. Особливості кристалічної будови цих матеріалів не вимагають прецизійної механічної і хімічної обробки поверхні і зумовлюють підвищену інертність до адсорбції сторонніх атомів чи молекул. Крім того, їм властива висока фоточутливість у видимій області спектру.

В якості біологічно активного гостьового компонента застосовувалася L-аспарагінова кислота (COO-CH₂CHNH₂COOH) (рис. 1). Вона являється однією з двадцяти стандартних амінокислот, які зустрічаються в складі білків усіх живих організмів. В ізоелектричній точці (величина рН, при якій сумарний заряд молекули амінокислоти є рівний нулю) амінокислоти є цвіттер-іонами, тобто володіють властивостями як аніона, так і катіона. Цвіттер-іони – це нейтральні молекули, які містять частини, що несуть як додатний, так і від’ємний заряди, локалізовані на різних атомах. В результаті цього така молекула має колосальний дипольний момент. А тому мультипошарова “неорганічний господар || амінокислота” конфігурація наноструктур може забезпечити не тільки можливість формування нового виду біо/неорганічних наноконструктивів, але і виявлення нових ефектів та відкриття нових граней їх практичного застосування.

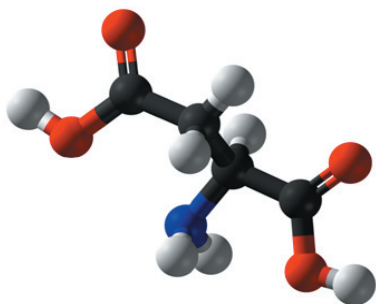


Рис. 1. Кулько-стрижнева модель L-аспарагінової кислоти

Оскільки молекули L-аспарагінової кислоти (LAK) безпосередньо ні в GaSe, ні у InSe не впроваджуються, то для формування інтеркалатних наноструктур GaSe<LAK> і InSe<LAK> була застосована наступна трьохстадійна схема “кристаліноінженерії” (рис. 2). На першій стадії у вихідну матрицю впроваджується нітрит натрію методом прямого експонування в його розплаві напівпровідникового монокристалу при температурі 300 °С впродовж 5±20 хвилин. В результаті p-стадійного упорядкування [8, 9] відстань між відповідними шарами суттєво зростає.

Наступним кроком була деінтеркаляція нітриту натрію з кристалу шляхом його екстрагування впродовж п’ятикратного 24-годинного циклу та висушування при температурі 110 °С і пониженому тиску. Деінтеркальовані матриці за рахунок послаблених ван-дер-ваальсових зв’язків та модифікованих внутрікристалічних силових полів стали придатними до впровадження амінокислоти.

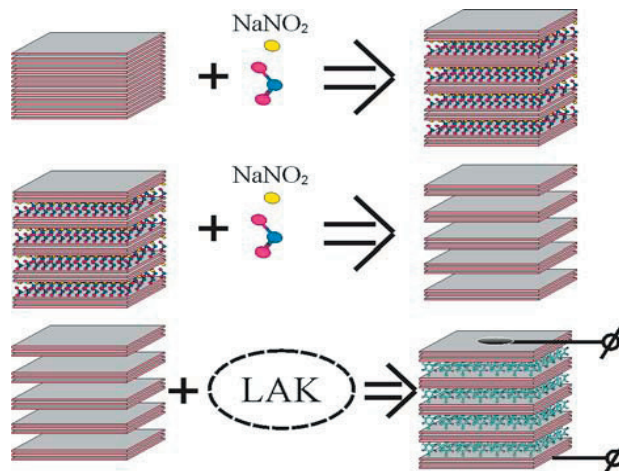


Рис. 2. Стадії формування гібридних мультишарових наноструктур GaSe<LAK> та InSe<LAK>

Тому на третій стадії проводили інтеркаляцію LAK в розширену кристалічну ґратку методом прямого експонування в ньому отриманої деінтеркальованої матриці при кімнатній температурі впродовж 48 годин. Далі на обидві грані (перпендикулярні до кристалографічної осі С) отриманої наноструктури наносили контакти.

У другому типі біо/неорганічних мультипошарових наноконструктивів в якості матриці-субгосподаря був використаний монодисперсний розширений графіт з розміром частинок 30 мкм (рис. 3). В якості прекурсора застосовувався окислений графіт формули C₈O₂(OH)₂, який був отриманий гідролізом бісульфату графіта першої стадії. Розширення кристалічної ґратки здійснювалося наступним шляхом. Він поміщався у мікрохвильову піч, в якій витримувався впродовж 1 хвилини. Після цього була проведена термовакуумна десорбція при температурі 120 °С протягом 1 годин з наступним просоченням під вакуумом насиченим розчином L – аспарагінової кислоти в ізопропиловому спирті. На кожному технологічному етапі здійснювався гравіметричний аналіз.

Імпедансні виміри виконані в діапазоні частот 10⁻³ ÷ 10⁶ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4 %. Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,8 см² на нікелевій підкладці.

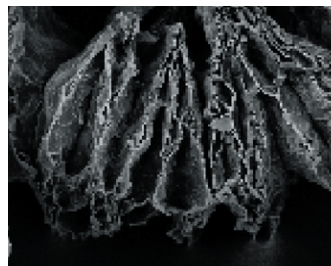


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення термічно розширеного окисленого графіту

Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) – зв'язуючий агент як 85 % : 10 % : 5 %. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином LiBF_4 в γ -бутиролактоні і хлор-срібним електродом порівняння.

3. Результати імпедансної спектроскопії

На рис. 4 наведені частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків ($\rho(\omega)$) наноструктури $\text{GaSe}\langle\text{LAK}\rangle$. Насамперед видно, що впровадження у розширені ван-дер-ваальсові області селеніду галію L-аспарагінової кислоти викликає не дуже сильний ріст $\rho(\omega)$, який в низькочастотній області становить $\sim 25\%$ у порівнянні з вихідною розширеною матрицею.

Освітлення інтегральним світлом уздовж кристалографічної осі C наноструктури $\text{GaSe}\langle\text{LAK}\rangle$ призводить до ~ 3 -кратного її зменшення в частотному діапазоні $0,001\text{-}10^3$ Гц.

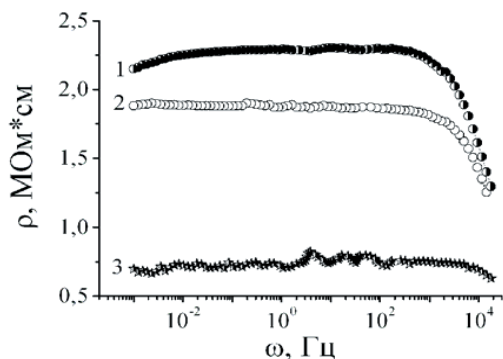


Рис. 4. Залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу ρ від значення частоти ω , проміряні перпендикулярно до шарів наноструктури $\text{GaSe}\langle\text{LAK}\rangle$, виміряного: 1 – в темряві, 3 – при освітленні; 2 – вихідна розширена матриця

Те, що при освітленні помітно зменшується питомий опір уздовж кристалографічної осі C наноструктури $\text{GaSe}\langle\text{LAK}\rangle$ є очікуваним, оскільки її напівпровідниковий контент є фоточутливим у видимій області спектру. Але беручи до уваги, що для розширеної матриці без LAK зменшення $\rho(\omega)$ при освітленні є 2,5-кратним, бачимо, що впровадження L-аспарагінової кислоти призводить до росту фоточутливості. Неординарним є інший аспект – деформуюча спектр уявної частини комплексного імпедансу дія поля світлової хвилі (рис. 5). Спостережувана осциляція $-\text{Im}Z(\omega)$ (вставка на рис. 5) відтворюється і на середньочастотній вітці діаграми Найквіста – побудованої у означеній площині залежності уявної частини повного імпедансу від його реальної частини (рис. 6). Осциляційний характер $-\text{Im}Z(\omega)$ ймовірно можна пояснити явищем квантово-механічного резонансного тунелювання, у відповідності до якого в нашому випадку частота зовнішнього електричного поля, переводячи локалі-

зовані носії заряду у квантових ямах на вищі енергетичні рівні, призводить, тим самим, до досягнення умов резонансного тунелювання через сукупність потенціальних бар'єрів, що розмежовують квантові ями. Експериментально спостережувана немонотонність таких осциляцій вказує лише на неідеальність N-бар'єрної структури.

Для вихідної розширеної матриці (крива 2, рис. 6) маємо звичку ситуацію – відповідний годограф імпедансу представляє собою дугу, яка є незавершеною у високочастотній (фононній) області і відображає ємнісний відгук локалізованих станів і власне частотозалежний імпеданс, вказуючи на можливий вклад у загальну провідність перескоків носіїв заряду по локалізованих станах [10 – 12]. Впровадження L-аспарагінової кислоти приводить до появи низькочастотного горизонтального відрізка діаграми Найквіста (рис. 6, крива 1) найімовірніше пов'язаного з візуалізацією квантової ємності (C_0) [13], зумовленої, як дискретизацією енергетичного спектру нанопрошарків GaSe , так і кінечністю часів тунелювання.

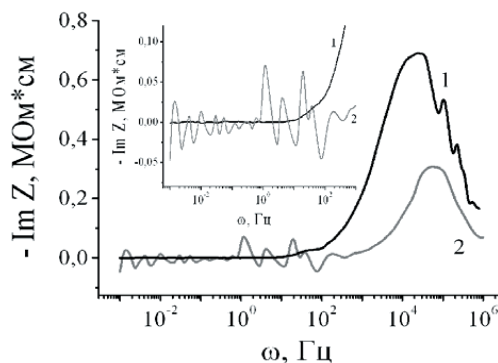


Рис. 5. Залежності уявної складової комплексного питомого імпедансу $-\text{Im}Z$ від значення частоти ω , проміряні перпендикулярно до шарів наноструктури $\text{GaSe}\langle\text{LAK}\rangle$, виміряного: 1 – в темряві, 2 – при освітленні

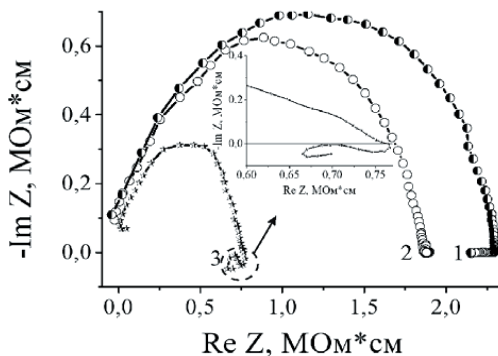


Рис. 6. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури $\text{GaSe}\langle\text{LAK}\rangle$, виміряні: 1 – в темряві, 3 – при освітленні; 2 – вихідна розширена матриця

В цьому разі для низькочастотної вітки годографа імпедансу можна запропонувати наступну еквівалентну електричну схему (рис. 7), в якій послідовна RC-ланка відображає класичну бар'єрну ємність, а

C_Q – квантову. І дійсно, комп’ютерна параметрична ідентифікація цієї моделі дала добре співпадіння з експериментальною залежністю.

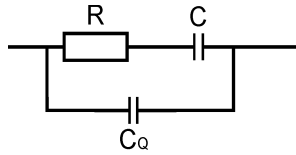


Рис. 7. Еквівалентна електрична схема для низькочастотної вітки годографу імпеданса GaSe<LAK> при освітленні

Проте, найцікавішим є те, що власне при освітленні GaSe<LAK> низькочастотна вітка діаграми Найквіста переходить у IV-“індуктивний” квадрант комплексної площини. Таке спостережуване явище “від’ємної” ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з’ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [14, 15]. За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть тоді коли заряд вводиться в шари малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [16].

Як видно з рис. 8, в частотному інтервалі 0,1 + 40 кГц діелектрична проникливість ($\epsilon(\omega)$) вздовж кристалографічної осі С дуже слабо відмінна для досліджуваних зразків, маючи, при цьому класичну частотну дисперсію. Однак з подальшим підвищенням частоти залежність $\epsilon(\omega)$ набуває аномального характеру – зростає з підвищенням частоти. У відповідності до [17] такий характер частотної дисперсії діелектричної проникності, якраз і відображає перескокову провідність, яка в свою чергу призводить до додаткової поляризації, що виникає в разі перескоків носіїв по локалізованих станах поблизу рівня Фермі. З практичної точки зору є дуже важливим той факт, що в частотному інтервалі 70 кГц + 1МГц високе значення діелектричної проникності поєднується з низьким (меншим від 1) значенням тангенса кута електричних втрат (рис. 9). Це означає, що такі наноструктури є перспективними для створення конденсаторів з високою добротністю для радіочастотного діапазону.

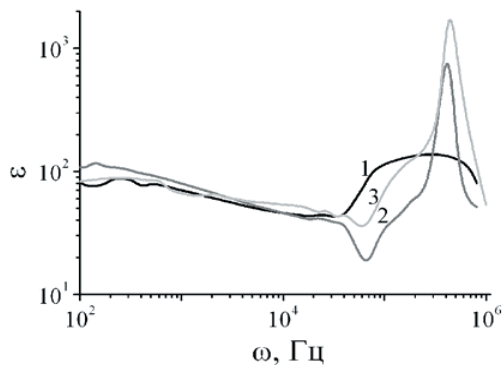


Рис. 8. Залежності діелектричної проникності ϵ від значення частоти ω , проміряні вздовж кристалографічної осі С наноструктури GaSe<LAK>: 1 вихідна розширена матриця; 2 – в темряві; 3 – при освітленні

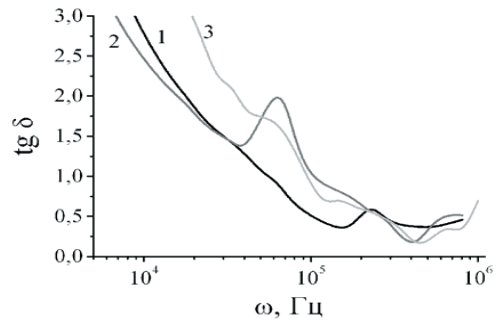


Рис. 9. Залежності тангенса кута електричних втрат $tg \delta$ від значення частоти ω , проміряні вздовж кристалографічної осі С наноструктури GaSe<LAK>: 1 – вихідна розширена матриця; 2 – в темряві; 3 – при освітленні

Впровадження L-аспарагінової кислоти у еквівалентно розширену кристалічну матрицю селеніду індія викликає помітний (більш, як в два рази) ріст $\rho(\omega)$ (рис. 10) та адекватне зменшення тангенса кута електричних втрат без зміни характеру частотної дисперсії (рис. 11).

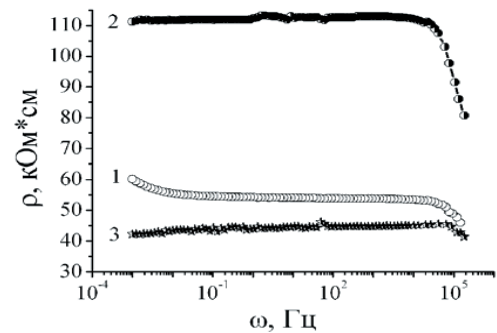


Рис. 10. Залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу ρ від значення частоти ω , проміряні перпендикулярно до шарів наноструктури InSe<LAK>, виміряного: 2 – в темряві, 3 – при освітленні, 1 – вихідна розширена матриця

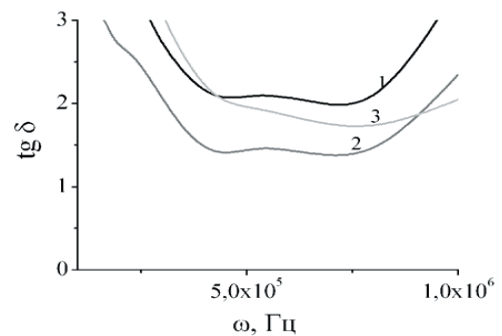


Рис. 11. Залежності тангенса кута електричних втрат $tg \delta$ від значення частоти ω , проміряні вздовж кристалографічної осі С наноструктури InSe <LAK>: 1 – вихідна розширена матриця, 2 – в темряві, 3 – при освітленні

Як і для селеніду галія, впровадження L-аспарагінової кислоти в InSe модифікує енергетичний рельєф

вихідної матриці, внесенням додаткового енергетичного бар'єру від гостьового компонента. Водночас, як і раніше, освітлення викликає індуктивний відгук, хоч частотний характер прояву ефекту від'ємної ємності є іншим (рис. 12, крива 3). При цьому видно, що діаграма Найквіста для вихідної розширеної матриці представляє собою незавершену у високочастотній (Фононній) області дугу, недоступну для сканування застосованим вимірювальним комплексом. Цікаво відзначити, що низькочастотна горизонтальна вітка діаграм Найквіста (рис. 12, крива 1) має протилежний до квантової фотоємності частотний генезис. Це найімовірніше може бути віднесено до так званої кінетичної індуктивності [18, 19].

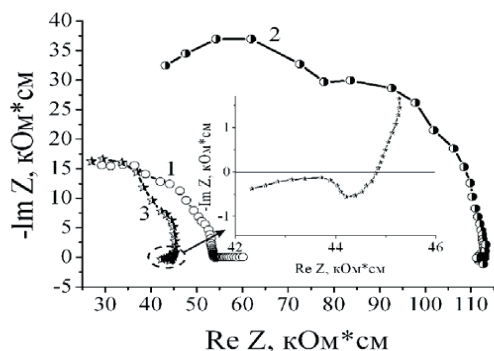


Рис. 12. Діаграми Найквіста, побудовані для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури InSe<LAK>: 1 – вихідна розширена матриця, 2 – в темряві, 3 – при освітленні

Після впровадження LAK як в темряві, так і при освітленні годограф імпедансу трансформується до яскраво вираженого двохдугового характеру.

Характерною особливістю частотних залежностей діелектричної проникності, перпендикулярної до нанопрошарків InSe<LAK> є її частотні осциляції (рис. 13), які також властиві і уявній складовій питомого імпедансу. Видається, що це може бути зумовлено поєднанням процесів накопичення заряду на міжфазних межах та резонансним тунелюванням в утвореній наногібридизацією N-бар'єрній структурі.

Цікавим також є значне зростання $-Im Z(\omega)$ в мегагерцовому діапазоні.

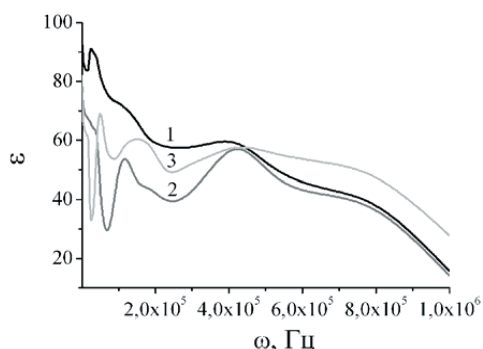


Рис. 13. Залежності діелектричної проникності ϵ від значення частоти ω , проміряні вздовж кристалографічної осі C наноструктури InSe <LAK>: 1 – вихідна розширена матриця, 2 – в темряві, 3 – при освітленні

Органічно/графеноподібні наногібриди володіють значно вищою електропровідністю порівняно з попередніми синтезованими наноструктурами. Формування їх у вигляді ієрархічної архітектури <субгосподар <господар для літію>>, в якій проміжний господар є супрамолекулярним кавітандом, може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного фарадеевського накопичення енергії. Термодинамічне обґрунтування такого підходу спирається на ентропійну та ентальпійну стабілізацію зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ реакції інтеркаляції як функції концентрації впровадженого гостьового компоненту у відповідності до рівняння [20]:

$$\Delta G(E) = \mu_i(x) - \mu_0 = kT \ln \left| \frac{x}{1-x} \right| + N\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0, \quad (1)$$

де x – кількість впроваджених атомів “гостьового” компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу-“господаря”, $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого “гостьового” компонента в матриці-“господарі”, μ_0 – його хімічний потенціал в металевому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених “гостьових” компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – параметр кристалічної ґратки; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії “гість-господар”.

Очевидно, що зменшення падіння $\Delta G(x)$ з ростом x найефективніше можна добитися керуванням впливом 2-го і 3-го членів рівняння (1) за рахунок контрольованої зміни як власного, так і домішкового енергетичного спектру. Останнє дасть змогу “конструювати” потрібний вигляд розрядної кривої за допомогою відповідного характеру зміни положення рівня Фермі (безперечно, за виключенням початкових і наприкінцевих стадій розряду [21]). Водночас, виявлений нами в роботі [22] ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз відкриває можливість підвищення питомої ємності шляхом вибору у якості матриці-“господаря” матеріалу з геометрично більшими “гостьовими” позиціями, вистеленими слабо поляризовуваними атомами. Виходячи з цього одним з можливих рішень поставленої задачі є підхід, що, насамперед, передбачає розширення кристалічної ґратки графіту.

Він дасть змогу подальшого поміщення у його силове кристалічне поле проміжного господаря для іонів літія і формування, таким чином, фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ієрархічною архітектурою субгосподар<господар<гість>>. При цьому, застосування в якості проміжного господаря біомолекул дасть можливість залучати до інтеркаляційного струмоутворення величезну кількість органічних структур з потрібними властивостями.

На рис. 14 наведена зміна енергії Гіббса процесу літійової інтеркаляції як функція тривалості гальваностатичного розряду для супрамолекулярного ансамблю ієрархічної архітектури C<LAK>.

Як видно, на концентраційній осі гостьового навантаження наявний інтервал незалежності зміни вільної енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) реакції впровадження Li^+ , для якого похідна $dx/d(\Delta G)$ прямує до безмежності, що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей.

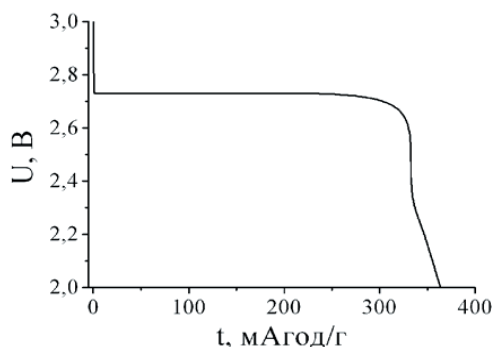


Рис. 14. Залежність зміни напруги U від часу t при гальваностатичному розряді електрохімічної системи $C<LAK<Li_x>>$

Поява двохфазної області зумовлена, як правило, сильною взаємодією “гостьових” катіонів з аніонами “господаря”, при якій може виникати певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою отримаємо гетерофазну систему з відповідним плато на розрядній кривій.

При ступенях розряду, що перевищують 274 мА год/г спостерігаємо утворення ряду нестехіометричних сполук інтеркалювання $C<LAK<Li_x>>$: відповідні хронопотенціограми для кожного виміряного значення питомої ємності представляли собою паралельні прямі до часової осі зміщені по осі рівноважного потенціалу пропорційно до кількості пропущеної електрики [23, 24].

З метою з'ясування кінетичних параметрів струмоутворення в синтезованих дублетноматричних структурах були проаналізовані діаграми Найквіста. Їх вигляд при різних значеннях ступеня „гостьового” навантаження $C<LAK<Li_x>>$ показаний на рис. 15.

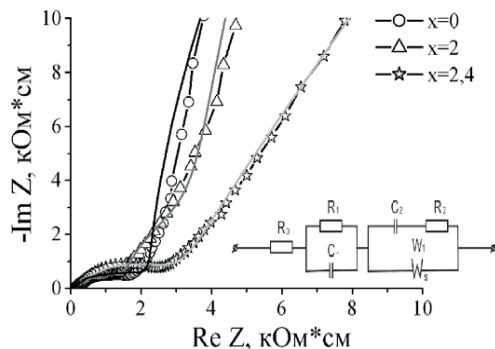


Рис. 15. Діаграми Найквіста для $C<LAK<Li_x>>$. На вставці еквівалентна електрична схема

Бачимо, що при $0 < x < 2$ (концентраційний інтервал фазового переходу I роду) нахил низькочастотних

віток до осі реальної складової імпедансу є більшим від 45° , що вимагає послідовного включення в еквівалентну схему ланки $R_1 || C_1$, яка відображає перенесення заряду через ОПЗ.

В однофазних станах діаграма Найквіста стає більш близькою до тієї, яка відображається моделлю Рендлса-Ершлера.

Результати моделювання експериментальних імпедансних кривих відповідно до еквівалентної електричної схеми (рис. 15, вставка) представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри елементів електричної еквівалентної схеми

Елементи	$x=0$	$x=2$	$x=2,4$
R_0 , Ом	112,4	118,8	128,2
R_1 , Ом	287,7	1918	721,2
R_2 , Ом	2397	1830	5319
C_1 , Ф	$1,2408 \cdot 10^{-5}$	$6,8483 \cdot 10^{-4}$	$3,5007 \cdot 10^{-6}$
C_2 , Ф	$7,019310^{-4}$	$7,373 \cdot 10^{-4}$	$2,5685 \cdot 10^{-4}$
W_{1-3} , с	223,5	299,4	703,5

4. Висновки

1. Впровадження L-аспарагінової кислоти в інтеркаляційно розширену структуру селеніду галія призводить до росту його фоточутливості та появи при освітленні явища “від’ємної” ємності.

2. У структурі $GaSe<LAK>$ виявлено новий ефект – осциляції увної складової комплексного імпедансу ($Im Z(\omega)$) при освітленні, які можна пояснити явищем квантово-механічного резонансного тунелювання.

3. Сформовані наноструктури $GaSe<LAK>$ є перспективними для створення конденсаторів з високою добротністю для радіочастотного діапазону.

4. Впровадження L-аспарагінової кислоти у еквідистантно розширену кристалічну матрицю селеніду індія викликає помітний (більш, як в два рази) ріст $\rho(\omega)$ та адекватне зменшення тангенса кута електричних втрат без зміни характеру частотної дисперсії.

5. Характерною особливістю частотних залежностей діелектричної проникності, перпендикулярної до нанопрошарків $InSe<LAK>$ є її низькочастотні осциляції, які можуть бути зумовленими процесами накопичення заряду на міжфазних межах та резонансним тунелюванням в утвореній наногібридацією N-бар’єрній структурі.

6. Наявність ієрархічної структури в LAK/графенових наногібридах забезпечує величину питомої ємності для Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення порядку 350 мА год/г, яка є вдвічі вищою порівняно з відомими катодними матеріалами джерел струму з літійовим анодом, що є на ринку.

Література

1. Choy, J. H. Intercalative Route to Heterostructured Nanohybrids [Текст] / J. H. Choy, S. J. Kwon, G. S. Park // Science. – 1998. – Т. 280. – С. 1589–1592.
2. Choy, J. H. Intercalative Nanohybrids of Nucleoside Monophosphates and DNA in Layered Metal Hydroxide [Текст] / J. H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, J. Portier // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – Т. 121. – С. 1399–1400.
3. Гусев, А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях [Текст] / А. И. Гусев // Успехи физ. наук. – 1998. – Т. 168(1). – С. 55–83.
4. Grygorchak, I. I. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation [Текст] / I. I. Grygorchak, B. O. Seredyuk, K. D. Tovstyuk, B. P. Bakhtyuk // New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. – Paris: Kluwer acad. publ. – 2002. – С. 543-545.
5. Voitovych, S. A. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application [Текст] / S. A. Voitovych, I. I. Grygorchak, O.I. Aksimentyeva // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – Т. 497. – С. 55 – 64.
6. Chevy, A. Large InSe monocrystals grown a non – stoichiometric melt [Текст] / A. Chevy, A. Kuhn, M. S. Martin // J. Cryst. Growth. – 1977. – Т. 38(1). – С. 118 –122.
7. Lies, R. M. A. Preparation and cryst. growth material with layered structure [Текст] / R. M. A. Lies // III – VI Compounds. - Dordrecht–Boston. – 1977. – С. 225 – 254.
8. Safran, S. A. Stage ordering in intercalation compounds [Текст] / S.A. Safran // Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. – 1987. – Т. 40. – С. 246 – 312.
9. Grigorchak, I. I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics [Текст] / I. I. Grigorchak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk // J. Phys.: Condens. Mater. - 1997. - Т. 9. - С. L191 - L195.
10. Pollak, M. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon [Текст] / M. Pollak, T. H. Geballe // Phys. Rev. – 1961. - Т. 6. – С. 1743 – 1753.
11. Олехнович, Н. М. Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}x\text{LaMg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ [Текст] / Н. М. Олехнович, И. И. Мороз, А. В. Пушкарев, Ю. В. Радюш, А. Н. Салак, Н. П. Вышатко, V. M. Ferreira // Физика тверд. тела. – 2008. – Т. 50(3). – С. 472 - 478.
12. Михлин, Ю. Л., Томашевич Е. В. Импеданс полупроводникового электрода с прыжковой проводимостью в приповерхностном нестехиометрическом слое [Текст] / Ю. Л. Михлин, Е. В. Томашевич // Электрохимия. – 1992.– Т. 28(9). – С.1310– 1388.
13. Pidluzhna, A. Yu. Inorganic Semiconductor – Anion Receptor Supramolecular Complexes [Текст] / A. Yu. Pidluzhna, F. O. Ivashchyshyn, I. I. Grygorchak [et. All.] // International Scientific Conference “How Science Spies on and Technology Imitates Nature”: Abstracts – Gdańsk (Польша). - 2011. – С. 58.
14. Bisquert, J. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry [Текст] / J. Bisquert, H. Randria-mahazaka, G. Garcia-Belmonte // Electrochimica Acta. – 2005. - Т. 51. - С. 627- 640.
15. Пенин, Н. А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах [Текст] / Н. А. Пенин // Физика и техника полупроводников. – 1996. – Т. 30(4). - С. 626 – 634.
16. Mora-Sero, I. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells [Текст] / I. Mora-Sero, J. Bisquert // Nano Letters. – 2006. – Т. 6(4). - С. 640 – 650.
17. Жуковский, П. В. Диэлектрические свойства соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ [Текст] / П. В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю. Шостака, Ю. Сидоренко, А. Родзик // Физ. и техн. полупроводн. – 2000. – Т. 34(10). – С. 1174 – 1177.
18. Гудкайнд, Дж. Применения сверхпроводимости [Текст] / Дж. Гудкайнд // Успехи физических наук. – 1972. - Т. 106(3). - С. 505–525.
19. Burke, P. J. An rf circuit model for carbon nanotubes [Текст] / P. J. Burke // IEEE Transactions on Nanotechnology. – 2003.- Т. 2(1). – С. 55–58.
20. Nagelberg, S. Alkali-metal-intercalated transition metal disulfides: A thermodynamic model [Текст] / S. Nagelberg, W. L. Worrell // Journal of Solid State Chemistry.–1981.– Т.38. – С. 321-334.
21. McKinnon, W. R. Physical mechanisms of intercalation [Текст] / W. R. McKinnon, R. R. Haering // Modern Aspects of Electrochemistry. –1983. – Т.15. – С. 235 – 261.
22. Войтович, С. А. Ієрархічна дублетно-матрична структура $\text{C}<\text{FeS}_2>$ для Li^+ - та Mg^{++} -інтеркаляційного струмоутворення [Текст] / С. А. Войтович, І. І. Григорчак, М. В. Матвіїв // Фізична інженерія поверхні. – 2010. – Т. 8(1). – С. 43-52.
23. Кромптон, Т. Первичные источники тока [Текст] / Т. Кромптон // Пер. с англ. - М. : Мир, 1986. - 328 с.
24. Кабанов, Б. Н. Катодное внедрение лития в графит, стеклоуглерод и алюминий [Текст] / Б. Н. Кабанов, А. В. Чекавцев, П. И. Петухова, Н. Н. Томашова, И. Г. Киселев // Электрохимия. - 1986. - Т.22(3). - С.415-417.