

РАДИОФИЗИКА

РАДИОФИЗИКА

RADIOPHYSICS

УДК 621.382.049.77

Григорчак І. І.¹, Іващишин Ф. О.², Борисюк А. К.³, Швець Р. Я.⁴, Кулик Ю. О.⁵

¹Д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка», Львів, Україна

²Канд. техн. наук, докторант кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка», Львів, Україна

³Старший науковий співробітник кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка», Львів, Україна

⁴Канд. техн. наук, науковий співробітник кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка», Львів, Україна

⁵Канд. фіз.-мат. наук, провідний спеціаліст кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка, Львів, Україна

КЛАТРАТНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МУЛЬТИФЕРОЇКИ, СИНТЕЗОВАНІ В СИСТЕМІ GaSe-NaNO₂-FeSO₄. ВПЛИВ КОІНТЕРКАЛЯЦІЇ

Актуальність. Розглянуто задачу накопичення електричної енергії не в електрохімічний спосіб, а за участі електронів та їх спінів, тобто створення так званих квантових акумуляторів та спінових конденсаторів. Об'єктом дослідження є синтезовані клатрати 4-кратно розширеної матриці GaSe з гостьовими компонентами – нітритом натрію (NaNO₂), сульфатом заліза (FeSO₄) та їх коінтеркаляції NaNO₂ ⊕ FeSO₄.

Мета роботи – синтез гетероструктурованих нанокомпозитних матеріалів, які володіли б великою міжфазною поверхнею розділу і забезпечували анізотропію електропровідності в залежності від напрямку; досягнення в таких матеріалах високих значень діелектричної проникності в поєднанні з меншим від 1 значенням тангенса кута електричних втрат.

Метод. Запропоновано інтеркаляційний підхід до створення гетероструктурованих нанокомпозитних матеріалів, що дозволяє використовувати велику варіабельність гетероінгредієнтів створювати задані складні атомно-молекулярні комплекси типу «господар-гість» та комплекси ієрархічної будови «субгосподар-господар-гість». Методом рентгенівської дифрактометрії виявлено структурні зміни макрокомпозиту NaNO₂ ⊕ FeSO₄ при переході до гостьової нанообмеженої геометрії. На основі частотних залежностей питомого комплексного імпедансу з'ясовані закономірності струмопроходження та накопичення заряду в синтезованих наногібридах і вплив на них власне коінтеркаляції гостьових компонентів. Імпедансні фото- і магнетовідгуки виявили для певних архітектур гігантські фотодіелектричний, магніторезистивний та магнітоємнісний ефекти за кімнатних температур, які відкривають нові можливості їх практичного застосування у якості високочутливих сенсорів постійного магнітного поля та поля світлової хвилі.

Результати. Сформовано клатрати GaSe<NaNO₂>, GaSe<FeSO₄> та GaSe<NaNO₂ ⊕ FeSO₄>. Виявлено накопичення електричного заряду на міжфазних межах. Зафіксовано при кімнатній температурі ефекти від'ємної фотопровідності та гігантського магнітоопору; значне зростання фото-ЕРС; гігантський фотодіелектричний і магнітоємнісний ефекти.

Висновки. Коінтеркаляція NaNO₂ ⊕ FeSO₄ істотноше модифікує енергетичний спектр GaSe, ніж їх поокреме впровадження.

Синтезовані клатрати є перспективними (з коінтеркаляційною архітектурою найбільше) для нових підходів у технології надчутливих сенсорів магнітного поля і поля світлової хвилі за кімнатних температур ємнісного типу, а також до створення квантових акумуляторів і квантових конденсаторів – новітньої альтернативи хімічним джерелам струму.

Ключові слова: супрамолекулярні ансамблі, клатрати, наногібриди, селенід галя, імпедансна спектроскопія, фотодіелектричний ефект, магнітоємність, квантові акумулятори, спінові конденсатори.

НОМЕНКЛАТУРА

$\eta(T)$ – параметр порядку;
 σ_s – питома намагніченість насичення зразка;
 δ_H – коефіцієнт магнітоопору;
 $\rho(0)$ – опір електричного струму при відсутності магнітного поля;
 $\rho(H)$ – електроопір в магнітному полі напруженості H ;
 $\text{tg}\delta$ – тангенс кута електричних втрат;
 $\epsilon(\omega)$ – частотні залежності діелектричної проникності;

$\epsilon(T)$ – температурні залежності діелектричної проникності;

$\epsilon(H)$ – діелектрична проникність в магнітному полі;

$\epsilon(0)$ – діелектрична проникність;

ϕ – магнітоємність;

kT – енергія іонізації;

T – температура.

ВСТУП

Поступ в автономній енергетиці все частіше пов'язують з створенням наносистем, які би перетворювали та

накопичували електричну енергію не в електрохімічний спосіб. Мова іде про перехід на новий – квантовий рівень перетворення, накопичення і зберігання енергії. Одним із перспективних напрямів досліджень в цьому плані являється синтез гетероструктурованих нанокомпозитних матеріалів, які володіли б великою міжфазною поверхнею розділу і забезпечували анізотропію електропровідності в залежності від напрямку. Для таких структур ставиться вимога досягнення великих значень діелектричної проникності (> 105) в поєднанні з тангенсом кута електричних втрат меншим 1, особливо для частот менших від 10–2 Гц. За вище наведених умов теоретично передбачалося [1, 2] можливість накопичення інжектованих електронів на межах розділу наногетерофаз, а відповідні гетеро структури являтимуть собою квантовий акумулятор. Іншим не менш перспективним напрямком являється синтез гетероструктурованих нанокомпозитних матеріалів із неоднорідним розподілом магнітної фази, в результаті чого енергія постійного магнітного поля перетворювалася би в електричну в процесі магнітного квантового тунелювання. Останнє явище являє собою не що інше як квантовий конденсатор. Авторами роботи [3] було отримано $ERC = 21$ мВ при температурі 3К в постійному магнітному полі з індукцією 1 Тл хоч за законом Фарадея ERC не повинна була б виникати під дією статичного магнітного поля. Також велику зацікавленість представляє перехід від резистивних надчутливих сенсорів магнітного поля і поля світлової хвилі за кімнатних температур до ємнісних.

Однак традиційні методи їх отримання, такі як вакуумне нанесення, фотолітографія, синтетична техніка Ленгмюра-Блоджетт мають певні застереження, пов'язані з обмеженою варіабельністю у виборі різноманітних гетероінгредієнтів та проблематичністю синтезу конфігурацій «господар-гість». Проте саме в останніх системах можна досягати не тільки цілеспрямованої зміни вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів матеріалів-«господарів», але і формувати у кристалічному полі на атомно-молекулярному рівні певні структури, а в майбутньому і цілі функціональні блоки, що, безсумнівно, забезпечить суттєвий прогрес в нанoeлектроніці. Альтернативою є інтеркаляційні технології, які здатні створювати складні атомно-молекулярні комплекси, користуючись певною послідовністю хімічних реакцій, забезпечуючи одночасно надійну антикоагуляційну матричну ізоляцію наносистем. В цьому ракурсі сьогодні до найперспективніших напрямів досліджень відноситься, зокрема технологія інтеркаляційного формування періодично нано/мезо масштабованих структур, а також формування магнетoeлектретного стану та магнетoeмнісного зв'язку в інтеркалатах з магнітоактивними гостьовими компонентами.

Отже, метою роботи є розроблення наукових основ формування інтеркалатних гетерофазних структур з різною нанообмеженою геометрією, складом і рівнем ієрархічності архітектури, скероване на перетворення та накопичення електричної енергії на квантовому рівні та максималізацію можливостей сенсорики електромагнітного поля. Також будуть досліджені фізичні властивості отриманих наноібридів та їх поведінка у зовнішніх полях.

1 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

На основі напівпровідників із шаруватою монокристалічною будовою шляхом інтеркаляції між шари сегнетоелектричного та магнітоактивного контенту, а також їх коінтеркаляції, сформувати гетероструктуровані нанокомпозити із потрібною δ -топологією гостьового контенту. Дослідити їх фізичні властивості. Вивчити вплив зовнішніх постійних магнітного поля та поля світлової хвилі на процеси струмопроходження, поляризації і накопичення заряду. Досягнути умов квантового накопичення і зберігання електричної енергії. Отримати високочутливі матеріали зовнішнього постійного магнітного поля та поля світлової хвилі ємнісного типу.

2 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Сьогоднішній інтенсивний розвиток сегнетоелектричних наноструктур актуалізував фундаментальне питання про розмірні ефекти в сегнетоелектричній поляризації [4] (існування критичного розміру сегнетоелектричних доменів, зміна температури Кюрі). Для експериментальних свідчень цього найоптимальнішим виявилось (див. [5–11] і посилання в них) застосування пористих матриць, характерний розмір пор яких лежить в нанометровому діапазоні. Перевага таких структур зумовлена можливістю керування розмірами і взаємним розташуванням впроваджених сегнетоелектричних фаз за рахунок використання різної геометрії сітки пор. Проведені дослідження виявили значні зміни у параметрах фазових переходів для наноструктурованих речовин в умовах нанообмеженої геометрії. При цьому, величини і характер цих змін є залежними від виду пористої матриці та гостьового контенту. Так, для наночастинок NaNO_2 виявлено зсув температури сегнетоелектричного фазового переходу у низькотемпературну область на 18 К порівняно з об'ємним матеріалом і різкий ріст діелектричної проникності відповідно від 10^2 до 10^5 (діелектрична проникність нанокомпозиту $\text{SBA-15} < \text{NaNO}_2 >$ з розміром пор 52 Å складала 103) [12]. Аналогічна ситуація властива і для сульфату амонію в порах молекулярно-граткової матриці MCM-41 з розміром пор 40 Å [13]. В цьому разі діелектрична проникність є суттєво меншою (235 проти 27 для макроструктурованого). А ось для змішаного сегнетоелектричного гостьового контенту $\text{NaNO}_2 \oplus \text{KNO}_3$ в порах MCM-41 виявлено зсув температури сегнетоелектричного фазового переходу у високотемпературну область з одночасним зростанням діелектричної проникності нанокомпозиту $\text{MCM-41} < \text{NaNO}_2 \oplus \text{KNO}_3 >$ до 104 [14]. Більше того, в [15] показано, що структурний параметр порядку $\eta(T)$ для нітриту натрію в пористому склі з діаметром пор 3200 і 200 Å практично співпадає з залежністю для масивного матеріалу, в той час як для NaNO_2 в опалах ця залежність суттєво відрізняється як від спостережуваної в масивному матеріалі, так і від NaNO_2 в пористих склах з діаметром 30 і 70 Å.

Водночас, останнє десятиліття ознаменувалося і бурхливим розвитком робіт в галузі наномагнетизму, квантової когерентної спінтроники. Виявлені при цьому магнітні аномалії нанокомпозитів так і не отримали єдиної інтерпретації. Так, в роботі [16] допускається, що розу-

порядкування і зменшення розмірів призводить до появи магнітного порядку в титанатах перехідних металів в порах опалових матриць при значно вищих температурах, ніж у відповідних об'ємних матеріалах. З іншого боку, у нанопорах можуть формуватися наночастинки магнітних окислів настільки малих розмірів, що вони не виявляються методом рентгенівської дифракції через сильне розширення піків, але вносять суттєвий вклад в намагніченість. Останнє дещо корелює з результатами роботи [17], у відповідності до яких, процес імплантації іонів заліза в аморфний діоксид кремнію супроводжується виникненням оксидної форми наночастинок заліза внаслідок руйнування зв'язків Si-O-Si і утворення зв'язків Si-Si та Fe-O. Ситуація ускладнюється ще і тим, що, як було показано в [18], різна магнітна поведінка нанокompatитів опалових матриць з включеннями магнетиту може зумовлюватися агломерацією магнітних частинок в опаловій матриці різної морфології.

Слід зазначити, що стан заліза в системі залежить не тільки від природи попередника активного компонента, але і від типу носія, який виявляє суттєвий вплив на розмір і будову залізвмісних частинок. Так у силікагелі, просоченому FeSO_4 залізо знаходиться у високоспіновому тривалентному стані. При цьому в системі спостерігаються три позиції тривалентного заліза з помітно більшою електронною заселеністю, ніж у вихідному об'ємному матеріалі [19]. В системах на основі оксиду алюмінію теж спостерігаються три позиції заліза, але відрізняються тільки спостереженням локального оточення.

Вище наведений аналіз показує, що розуміння закономірностей як сегнетоелектричної так і магнітної поведінки інкапсуляційних нанокompatитів є далеко не повним. Незаперечним є лише те, що фізичні властивості наночастинок в умовах обмеженої гостьової геометрії значно відрізняються від властивостей відповідних об'ємних матеріалів як за рахунок квантово-розмірних ефектів, так і за рахунок взаємодії зі стінками матриць. Вивчення викликаних нанокompatитом змін властивостей матеріалів є необхідною умовою для успішного застосування нанокompatитів на основі пористих матриць. Саме в цьому ракурсі слід зазначити, що заміна діелектричної матриці на напівпровідникову забезпечує не тільки більш широкі можливості у варіюванні властивостями нанокompatитів, але і призводить до появи нових унікальних явищ і ефектів. Наприклад, як встановлено нами в [20], для $\text{InSe}<\text{NaNO}_2>$ спостерігається гігантський зсув точки Кюрі у низькотемпературну область на 125 K. В таких інтеркалатах виявлено інверсію осі анізотропії електропровідності та майже десятикратне зростання фоточутливості. Водночас, у синтезованій нами спіноблокаторній наноструктурі з почерговими напівпровідниковими і магнітоактивними нанопрошарками реалізується гігантський магніторезистивний ефект при кімнатних температурах та слабких магнітних полях, проявляється сильна магніто-фазова чутливість та досягається високочастотний індуктивний відгук, керований постійним електричним полем, прикладеним перпендикулярно до нанопрошарків [21].

В такому контексті виникає дуже цікава перспектива – формування нового класу мультифероїків – наносегне-

томагнетиків, поляризаційні і магнітні властивості яких визначаються електронною енергетичною топологією. Останнє дає підстави сподіватися на розвинення поляроїки як аналога спінтроніки. Слід додати, якщо мультифероїкам в об'ємному стані присвячено достатньо велике число праць (наприклад [22] і посилання в ній), то публікації, присвячені їхнім клатратним архітектурам нам невідомі. Тому метою даної роботи якраз і є заповнення в певній мірі цієї прогалини.

3 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для досягнення поставленої мети в якості матеріалу-господаря вибирався фоточутливий напівпровідниковий квазідвовимірний селенід галію (GaSe), а в якості сегнетоелектричного і магнітоактивного гостьових контентів відповідно нітрит натрію (NaNO_2) та сульфат заліза дво-валентного (FeSO_4).

Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали GaSe володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і р-типом провідності. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 eV. Як добре відомо [23], вони характеризуються наявністю «гостьових» позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі С областей дії слабких ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені внутрішньокристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [24]. Крім того, монокристалам властива висока фоточутливість у видимій області спектра.

Вибір нітриту натрію в якості сегнетоелектрика ґрунтувався на його здатності у розплавленому стані безпосередньо інтеркалювати монокристали селеніду галію за рахунок неспарених електронів на атомах азоту. Сульфат заліза, катіонна складова якого має великий спіновий магнітний момент, обирався як відомий прекурсор для синтезу наномагнетиту.

Формування інтеркалатних структур проводився за інтеркаляційною методикою, описаною нами в [20, 25].

Рентгенівські дифракційні спектри отримували на дифрактометрі в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від площин (200) монокристалу LiF , встановленому на первинному пучку, в симетричному варіанті $\theta-2\theta$ сканування.

Для дослідження магнітних характеристик отриманих інтеркалатів використовували вібраційний магнітометр, який являє собою високочутливий інструмент для визначення магнітних характеристик різних магнітних матеріалів, включаючи парамагнетики, магнітні порошки, тонкі плівки, магнітні стрічки і диски, магнітом'які матеріали, матеріали для постійних магнітів, високотемпературні напівпровідники. Зразки можуть досліджуватися в сильних і слабких магнітних полях, при різних температурах.

Імпедансні виміри проводилися в напрямку кристалографічної осі С в діапазоні частот 10^{-3} – 10^6 Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «Eco Chemie» (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Видалення сумнівних точок проводилося фільтром Дирихле [26, 27]. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). По-

хибки апроксимації не перевищували 4%. Адекватність побудованих імпедансних моделей пакету експериментальних даних була підтверджена повністю випадковим характером частотних залежностей залишкових різниць першого порядку [26, 27].

З метою визначення локальних енергетичних рівнів проводили вимірювання струмів термостимульованої деполяризації.

4 ЕКСПЕРИМЕНТИ

На основі обраних матеріалів синтезували як одинарні інтеркалати $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2>$, $\text{GaSe}<\text{FeSO}_4>$, так і коінтеркалат $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$. Інтеркаляцію нітриту натрія проводили шляхом поміщення в його розплав монокристалу GaSe , в процесі чого відбувалося N-стадійне впорядкування «гостьового» компоненту, що приводило до значного зростання відстані між окремими шарами монокристалу. Формування макрокомпозиту $\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$ відбувалося шляхом сплавлення вихідних прекурсорів у співвідношенні 1:1 (за об'ємом), після чого проводили, по аналогії до попереднього випадку, коінтеркаляцію монокристалу GaSe . Для синтезу інтеркалату $\text{GaSe}<\text{FeSO}_4>$, була використана більш складна – тристадійна схема кристалізації [20, 25]. Однак слід відмітити, що для усіх інтеркалатів досягалася однакова ступінь (в даному разі 4-кратного) розширення вихідної матриці, а вміст гостьового контенту контролювався прецизійними гравіметричним і хімічним аналізами.

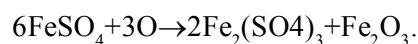
Після синтезу поверхня дослідних зразків була ретельно відмита та нанесені омичні контакти на протилежні грані напівпровідникової матриці в напрямку кристалографічної осі C. Далі були проведені вимірювання імпедансних спектрів, як за нормальних умов, в постійному магнітному полі напруженістю 2,75 кОе так і в полі світлової хвилі при використанні імітатора сонячного випромінювання потужністю 65 Вт. Фізичні поля прикладалися в напрямку пропускання вимірювального сигналу (в напрямку кристалографічної осі C) з метою уникнення дії сили Лоренца.

З метою дослідження локальних домішкових енергетичних рівнів були виміряні струми термостимульованої деполяризації в температурному діапазоні 240÷340 К при сталій швидкості нагріву 1,5 К/хв. Даний температурний діапазон було обрано з практичної точки зору.

5 РЕЗУЛЬТАТИ

На дифрактограмі макрокомпозиту $\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$ виявлені максимуми неполярної (несегнетоелектричної) фази NaNO_2 (орторомбічна сингонія, просторова група Immm). Порівняння з літературними даними виявило суттєве зміщення максимумів в сторону більших кутів розсіяння, що вказує на зменшення параметрів елементарної комірки a, b. Параметр c залишається практично незмінним. Водночас помітне зменшення зазначених параметрів не є єдиним неординарним фактом. Викликає здивування відсутність дифракційних рефлексів від FeSO_4 . Для знаходження відповіді на останнє був проведений магнітний аналіз макрокомпозиту. Виявилось, що питома намагніченість насичення зразка, виміряна в магнітному полі напруженістю 800 кА/м склала $\sigma_s = 9,3 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Криві

перемагнічування композиту мають безгістерезисний вигляд (рис. 1а) з нульовими значеннями коерцитивної сили та залишкової намагніченості. Імовірно, магнітні властивості зразків обумовлені наявністю в них високодисперсної фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, котра може утворюватися в результаті розкладу та окислення FeSO_4 за реакцією:



Проведене з метою магнітометричної ідентифікації магнітної фази в композиті вимірювання температурної залежності питомої намагніченості насичення в магнітному полі напруженістю 800 кА м⁻¹ (рис. 1б) підтвердило припущення про присутність магнітної фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Очевидно, її частинки володіють суперпарамагнітними властивостями. Скачок намагніченості в околі 200° С спричинений плавленням солевої матриці NaNO_2 , що супроводжується орієнтацією частинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уздовж прикладеного магнітного поля. Перехід в парамагнітний

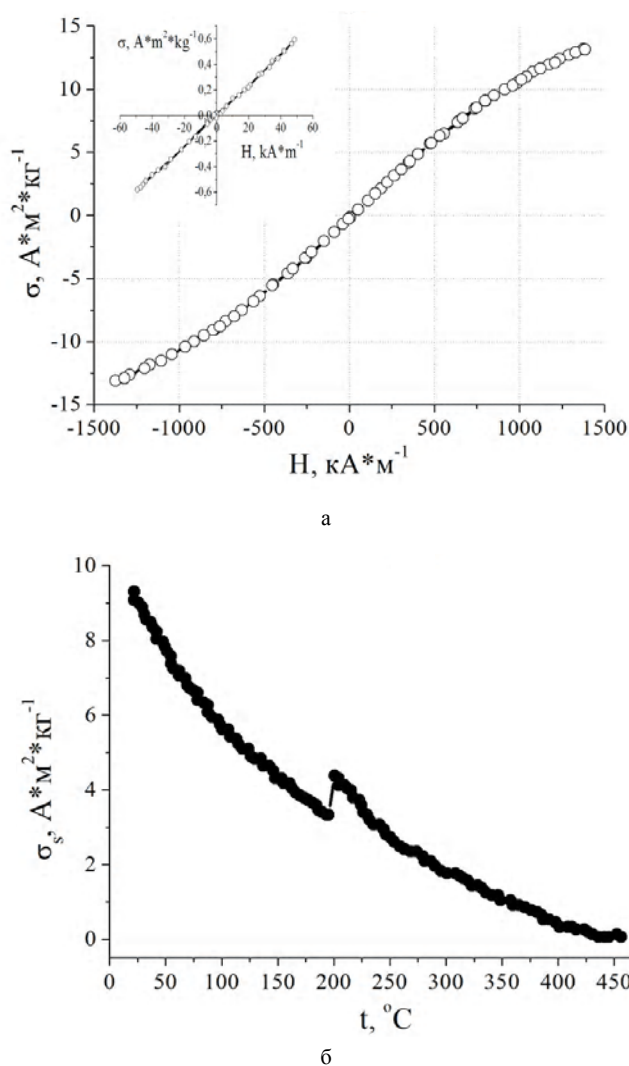


Рисунок 1 – Криві перемагнічування композиту

$\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$ в магнітних полях напруженістю до: а – 1500 кА м⁻¹, б – до 50 кА м⁻¹ (вставка) і температурна залежність його питомої намагніченості

стан близько 430°C пов'язаний з переходом фази $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ під час нагрівання вище 300°C в стабільну немагнітну фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Прийнявши значення питомої намагніченості насичення $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ рівним $75\text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, вміст фази в композиті складає 12%. Висока дисперсність та незначний вміст фази власне і не дали можливості однозначно ідентифікувати її рентгенівським методом. А ось питання чи дійсно при перекристалізації з сульфатом заліза останній блокує сегнетоелектричне впорядкування залишається відкритим.

Поміщення розплаву досліджуваного макрокомполиту в умови нанообмеженої геометрії (між шари матриці GaSe) і кристалізація його «in-situ» призводить до зміни спектрів рентгенівської дифракції (рис. 2). Видно, що інтеркаляція призводить до суттєвого збільшення міжшарової відстані GaSe: зростання параметра c становить $0,4\text{ \AA}$. Профіль максимуму (004) задовільно описується суперпозицією трьох гаусових піків: широкого дифузного максимуму, зміщеного до менших кутів розсіяння, та двох вузьких максимумів, наявність яких може вказувати на формування структурних областей з різними значеннями міжшарової відстані.

Імпедансні дослідження показали, що реальна складова питомого комплексного імпедансу ($\text{Re}Z(\omega)$) макроструктурованого композиту $\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4$ в дослідженому частотному інтервалі має спадний характер при рості частоти. При переведенні $\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4$ в умови гостьової нанообмеженої геометрії $\text{Re}Z$, що визначається делокалізованими носіями (низькочастотнезалежні ділянки), для утвореного інтеркалату $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$ зменшується у $3\cdot 10^2$ рази порівняно з відповідним значенням для макрокомполиту та у $4\cdot 10^3$ рази порівняно з вихідною матрицею, демонструючи, тим самим, суттєву зміну як енергетичного спектра так, і можливо, рухливості впоперек нанопрошарків. Водночас, неадитивною є і електропровідність $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$, зумовлена делокалізованими носіями, щодо електропровідностей $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ і $\text{GaSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ (рис. 3).

Таким чином, коінтеркаляція даних гостьових компонентів істотноше модифікує енергетичний спектр, ніж їх

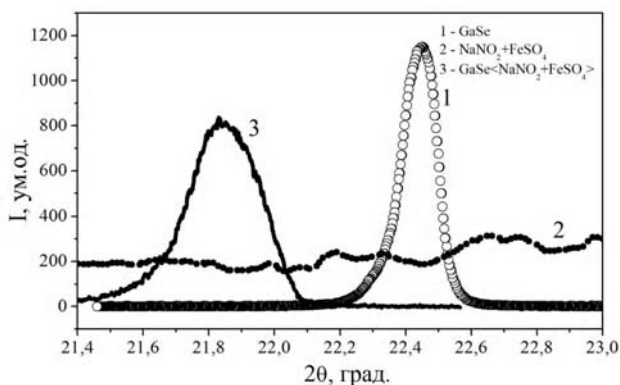


Рисунок 2 – Криві дифракційного відбивання (004) GaSe до (1) та після впровадження композиту $\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4$ (3). (2) – дифрактограма макрокомполиту у аналізованій кутовій області

поокреме введення. Підтвердження цього можна бачити з наведених на рис. 4 спектрів струмів термостимульованої деполяризації, виміряних в режимі короткозамкнутих контактів. Вони засвідчують, також, і квазінеперервність домішкового енергетичного спектра коінтеркалату, причому, на відміну від інтеркалатів, це стосується і мілких рівнів з енергією іонізації $kT < 25\text{ meV}$. Цікаво зазначити, що тільки для $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ властива релаксація як гомо-, так і гетерозаряду. Для вихідного GaSe струми ТСД при релаксації гомозаряду візуалізуються при температурах вищих від 310 K , а для макрокомполиту $\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4$ візуалізація розпочинається при $T > 270\text{ K}$ і відповідає, головним чином, релаксації гетерозаряду.

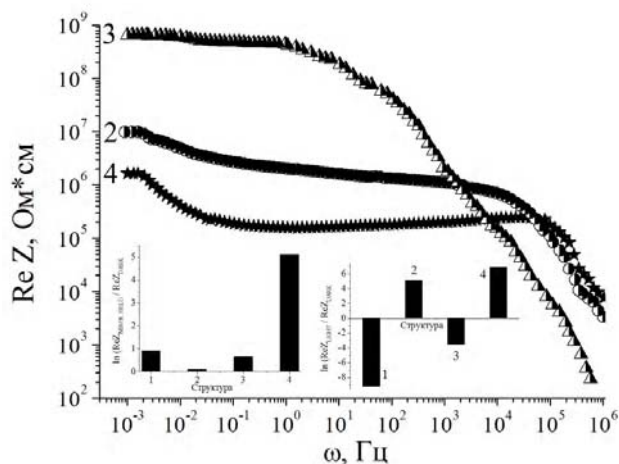


Рисунок 3 – Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу, перпендикулярного до нанопрошарків $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ (2), $\text{GaSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ (3) та коінтеркалату $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$ (4). На вставці – імпедансний низькочастотний відгук даних структур на зовнішнє магнітне поле і поле світлової хвилі (1 – вихідна матриця)

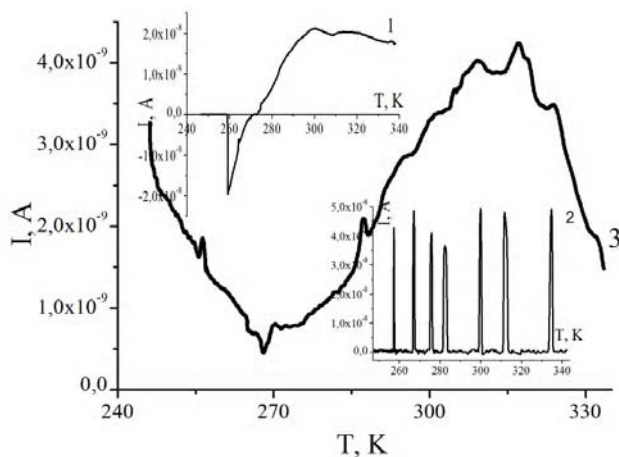


Рисунок 4 – Спектри струмів ТСД перпендикулярних до нанопрошарків $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ (1), $\text{GaSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ (2) та коінтеркалату $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$ (3)

Відображення співвідношення $\text{Im}Z(\text{Re}Z)$ у площині комплексного імпедансу (діаграма Найквіста) для $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2>$ та $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ має звичний і очікуваний – дводуговий характер. Кожна з дуг є синтетичною, тобто характеризує розподіленість часів релаксації. Високочастотна дуга відображає струмопроходження в нерозширених пакетах матриці, а низькочастотна – між пакетами. В цьому разі заступна електрична схема має вигляд а на рис. 5, де елемент ВСРЕ [26, 27] моделює струмопроходження в просторово обмеженій області з пастковими центрами поблизу рівня Фермі, а паралельна R||CPE ланка (CPE елемент сталої фази смісного типу) відображає міжпакетне перенесення заряду. Для інтеркалату $\text{GaSe}<\text{FeSO}_4>$ спостерігається більша частотна дисперсія, що супроводжується появою індуктивного відгук (відповідна заступна електрична схема – б).

Вольтамперна характеристика $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ (як і $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2>$) кардинально відрізняється від квазілінійної (властивої вихідним прекурсорам), набуваючи гістерезисного виду. При цьому, коінтеркаляція сульфату заліза не тільки міняє її форму, але і суттєво підвищує величину струму (рис. 6).

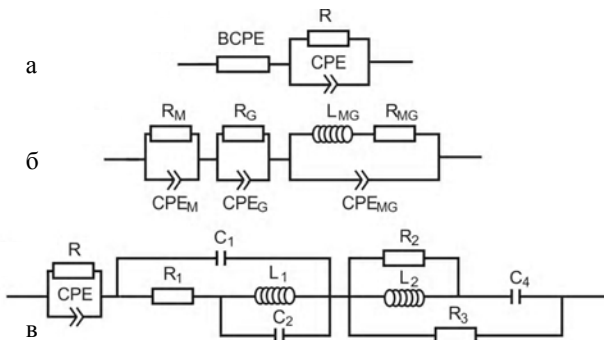


Рисунок 5 – Заступні електричні схеми для годографів імпедансу: а – $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2>$ і $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$, б – $\text{GaSe}<\text{FeSO}_4>$ за нормальних умов; в – $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ в магнітному полі

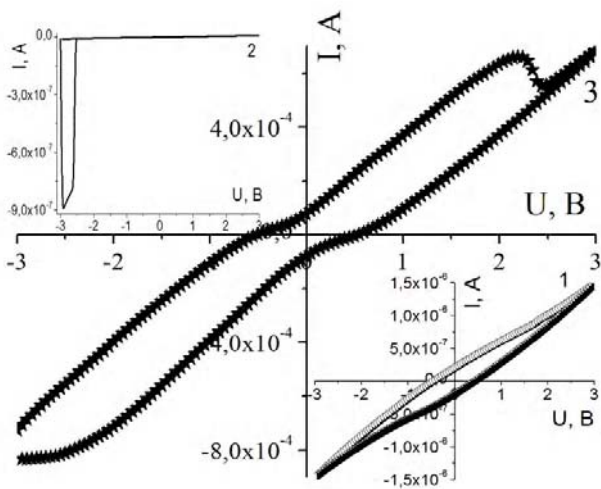


Рисунок 6 – VAX для напрямку, перпендикулярного до нанопрошарків $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2>$ (1), $\text{GaSe}<\text{FeSO}_4>$ (2) та коінтеркалату $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ (3)

Завдяки кватратному принципу організації структури синтезованих наногібридів з супрамолекулярним характером взаємодій гість-господар, який забезпечує квазінеперервний розподіл енергетичних станів у забороненій зоні матеріалу господаря, зокрема – і в періодичному полі координаційних дефектів, слід очікувати від них підвищеної сенсорної спроможності. І дійсно, як видно зі вставок до рис. 3, для $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ реалізується гігантський додатний магніторезистивний ефект за кімнатних температур і слабких магнітних полів, який власне забезпечується коінтеркаляцією. За цих умов коефіцієнт магнетоопору, обчислений за формулою

$$\delta_H = \frac{\rho(H)}{\rho(0)}, \text{ складає } 16800 \%.$$

В магнітному полі сильно трансформуються і годограф імпедансу власне для $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ (рис. 7). А саме:

- появляється низькочастотна дуга, центр якої лежить вище (а не нижче, як звикли) осі реальної складової імпедансу;
- появляється низькочастотна вітка, напрямлена під гострим кутом до осі уявної складової комплексного імпедансу.

Якщо першу особливість зазначеної трансформації можна пов'язати з сильною локалізацією носіїв струму, то друга вказує на ефект магнітного блокування постійного струму (відповідна заступна електрична схема с на рис. 5). Найцікавішим є те, що саме в цьому випадку ВАХ (рис. 8) вказує на спостереження «spin-battery» ефекту, величина якого (~ 200мВ) при кімнатній температурі і напруженості магнітного поля 2,75.

З рис. 3 також слідує неординарність поведінки синтезованих структур у полі світлової хвилі. Хоч загалом фоточутливість у резистивному режимі дещо зменшується (чого і слід було очікувати) проте для $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2>$ та $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ фіксується ефект від'ємної фотопровідності у напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків синтезованих кватратів. А ось у фотовольтаїчному режимі отримується практично важ-

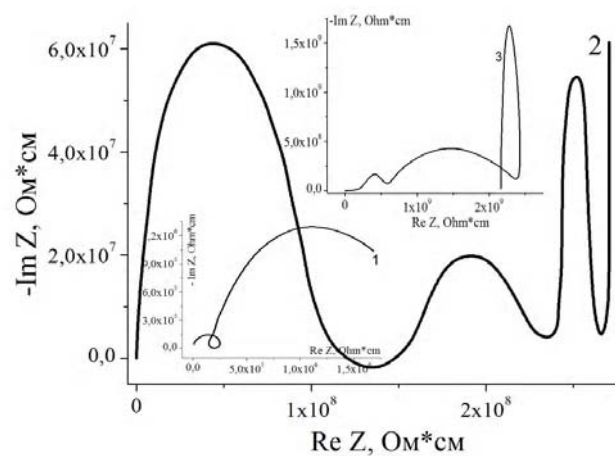


Рисунок 7 – Діаграми Найквіста для напрямку, перпендикулярного до нанопрошарків $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ за нормальних умов (1), в магнітному полі (2) та при освітленні (3)

ливий результат: тільки для коінтеркалату $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$ властиве зростання фото-ЕРС від десятків мВ для вихідної матриці (фото-ЕРС Дембера) до сотень мВ (рис. 8).

Синтезовані наногібриди володіють цікавими і поляризаційними властивостями, результати дослідження яких наведені на рис. 9. Виходячи з практичної цінності, – можливості застосування їх для високодобротних конденсаторів радіочастотного діапазону, при аналізі бралися до уваги дані, яким відповідають значення тангенса кута електричних втрат менші від одиниці. Серед отриманих результатів найперше слід виділити два наступних:

- колосальні значення ε у поєднанні з низьким (<1) значенням $\text{tg}\delta$, особливо у низькочастотній області;
- наявність ділянок аномальної частотної дисперсії діелектричної проникності: ріст ε при збільшенні частоти.

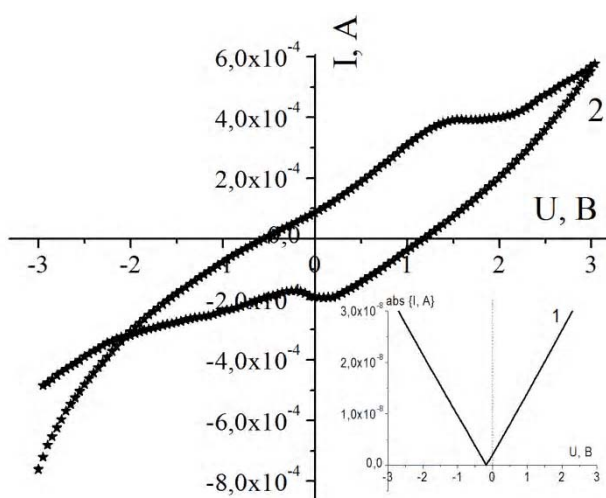


Рисунок 8 – ВАХ для напрямку, перпендикулярного до нанопрошарків $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$ в магнітному полі (1) та при освітленні (2)

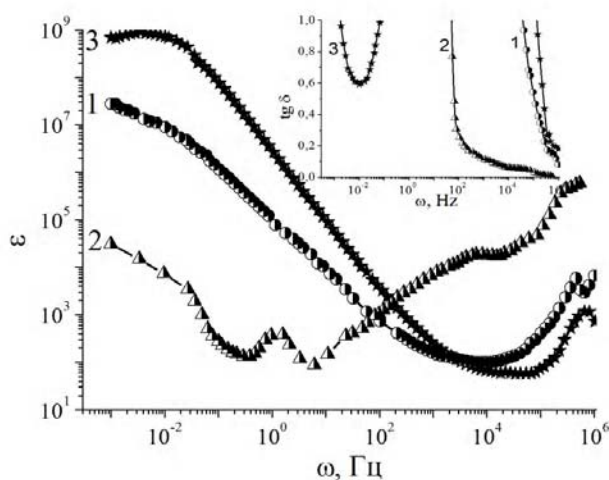
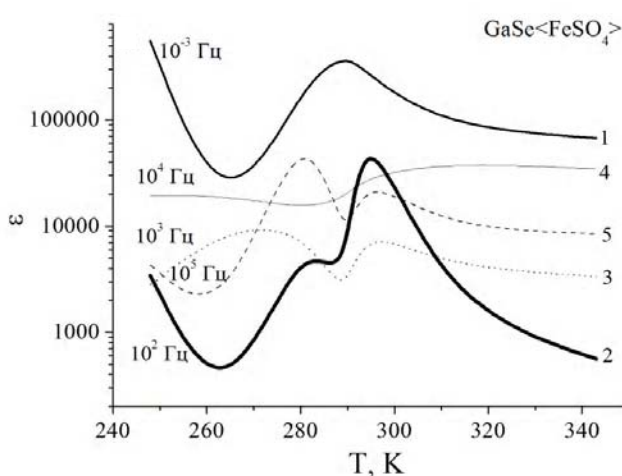


Рисунок 9 – Частотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута електричних втрат (вставка), перпендикулярних до нанопрошарків для $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$ (1), $\text{GaSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ (2) та коінтеркалату $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$ (3)

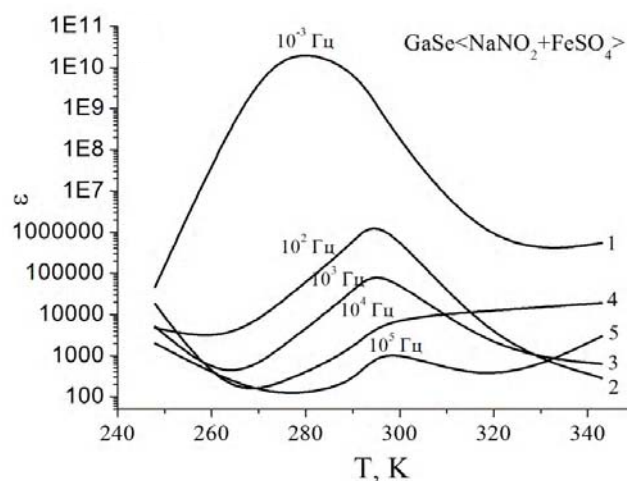
З наведених на рис. 10 температурних залежностей ε для $\text{GaSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ немонотонну залежність $\varepsilon(T)$ проблематично віднести до сегнетоелектричної поведінки, так як властивий їй різкий спад максимальних значень ε з підвищенням частоти не спостерігається. Натомість він добре представлений для $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$.

Логічним продовженням отриманих вище результатів є спостережувана нами (рис. 11а) суттєва зміна діелектричної проникності при освітленні видимим світлом.

В нашому випадку величина магнітосмості ξ для синтезованих клатратів на частоті 10 кГц за кімнатних температур в магнітному полі напруженістю 2,75 кОе складає 1120% ($\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$), 1240% ($\text{GaSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$) та 19000% ($\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$).



а



б

Рисунок 10 – Температурні залежності діелектричної проникності, перпендикулярної до нанопрошарків для $\text{GaSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ (а) та коінтеркалату $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\oplus\text{FeSO}_4\rangle$ (б), виміряні на частотах 10^{-3} Гц (1), 10^2 Гц (2), 10^3 Гц (3), 10^4 Гц (4) та 10^5 Гц (5)

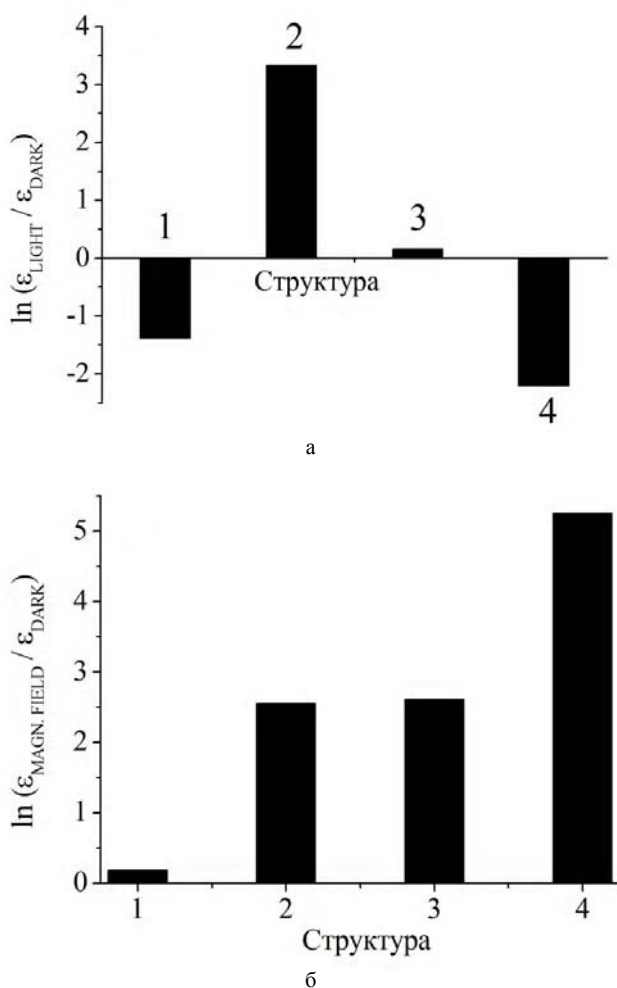


Рисунок 11 – Зміна діелектричної проникності при освітленні та в постійному магнітному полі на частоті 1МГц для $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2>$ (2), $\text{GaSe}<\text{FeSO}_4>$ (3) та коінтеркалату $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ (4). 1 – вихідна матриця

6 ОБГОВОРЕННЯ

Отримані результати підтверджують структурну організацію отримуваних супрамолекулярних ансамблів у вигляді нерозширених пакетів вихідної матриці, що чергуються з розширеними областями ван-дер-ваальсових зв'язків з гостьовим контентом (описану нами в [25]) у відповідності до механізму стадійного упорядкування в таких системах [20]. Така структурна будова приводить до появи різноманітних квантових ефектів на міжфазних межах.

Одним із проявів таких ефектів є відоме з літературних джерел явище «від'ємної» ємності, якому надається досить пильна увага (наприклад, [28, 29]) завдяки можливості його застосування в наноелектроніці для створення безгіраторних наноліній затримки. Для напівпровідникових клатратів досліджуваного класу воно нами висвітлене в роботах [30, 31].

Гістерезисний вигляд ВАХ (рис. 6) вказує на процеси накопичення заряду на міжфазних межах. Водночас, незвичний вигляд ВАХ властивий і для клатрату конфігурації $\text{GaSe}<\text{FeSO}_4>$, зумовлений появою струмового «хвоста» у від'ємній області потенціалів. Його появу можна

віднести до прояву описаного в [32] явища нерівноважного збіднення поверхні напівпровідника, пов'язаного із захопленням неосновних носіїв поверхневими станами на межі розділу напівпровідник|діелектрик.

Важливе практичне значення має і гігантський додатний магніторезистивний ефект отриманий у наноструктурі $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ $\delta_H=16800\%$. Для порівняння: δ_H для $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ складає 77,3% [33]. Механізм даного ефекту найбільш ймовірно можна пов'язати з зєсманівською модифікацією енергетичного спектра (для додатного ефекту – локалізацією), як це успішно було зроблено авторами цитованої роботи для пояснення гігантського магніторезистивного ефекту при кімнатних температурах.

Отриманий ефект «spin-battery», величина якого ($\sim 200\text{mV}$) при кімнатній температурі і напруженості магнітного поля 2,75 кОе є на порядок вищою від спостереженого в [3], але при температурі 3 К та напруженості магнітного поля 10 кОе. Іншими словами, саме коінтеркалатна наноструктура $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$ є перспективною для практичної реалізації ідеї [34] створення спінового конденсатора.

Ефект від'ємна фотопровідність може бути пояснений, якщо допустити близькість валентної зони господаря і незаповненої смуги станів гостьових кластерів. Тоді при освітленні білим світлом буде відбуватися просторове розділення заряду, в результаті чого нерівноважні електрони будуть накопичуватися у квантових точках, створюючи, тим самим, фотоіндуковані центри прилипання дірок на гетеромежі господар|гість. Локалізація на них основних носіїв струму і викличе зменшення концентрації делокалізованих носіїв струму, тобто спостережуваний ріст найнижкочастотнішої ділянки ReZ. Однак слід звернути увагу на отриманий фотовольтаїчний ефект для коінтеркалату $\text{GaSe}<\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4>$, в результаті якого зафіксовано зростання фото-ЕРС від десятків мВ для вихідної матриці до сотень мВ (рис. 8).

Наявність ділянок аномальної частотної дисперсії діелектричної проникності: ріст ϵ при збільшенні частоти можна пов'язати з додатковою поляризацією, зумовленою перескоками носіїв по локалізованих центрах в околі рівня Фермі [35]. Однак природу колосальних її значень у поєднанні з низьким (<1) значенням $\text{tg}\delta$, особливо у низькочастотній області, пояснити складніше. В останньому контексті добре відомо, що фазами, яким властиве гігантське значення діелектричної проникності в певному температурному околі є сегнетоелектрики. Однак, нами не виявлена візуалізація петель гістерезису (не виключено – через екранування носіями струму), що свідчить про потребу пошуку можливого альтернативного механізму спостережуваних явищ.

Насамперед, у відповідності до вище наведеної особливості енергетичного спектра синтезованих структур та на основі аналізу літературних даних [36–38] спостережуване високе значення діелектричної проникності може бути пов'язане з особливим станом електронної підсистеми, а саме, перерозподілом носіїв заряду між нанопрошарками. За такого перерозподілу, сусідні пари різних фаз заряджені протилежними знаками і їх можна розгля-

дати як диполі, які вносять суттєвий вклад в діелектричну проникність за рахунок зарядової поляризації. Механізм розподілу між різними фазами, при цьому, може бути зумовлений:

- різним значенням хімпотенціалу фаз;
- тунелюванням, при якому час життя електронів на певних рівнях може бути досить великим і система буде заряджена.

Водночас, уже згадуване захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і емісія зарядів в область нанопрошарку – процеси, еквівалентні перемиканню квазідіполів у зовнішньому полі.

Та чи не найбільш цікавим є питання про природу низького значення тангенса кута електричних втрат $\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4 \rangle$ у інфранизькочастотній області, поєднання якого з колосальним значенням діелектричної проникності створює реальні перспективи для акумулювання електричної енергії на квантовому рівні без застосування електрохімічних процесів. На жаль, обґрунтованої відповіді на нього поки що немає. Для розкриття його можливого резонансного механізму необхідні окремі дослідження.

В межах такої моделі стає зрозумілою спостережувана нами (рис. 11а) суттєва зміна діелектричної проникності при освітленні видимим світлом. Адже освітлення таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризації окремих центрів і зміни густини станів [39]. Це, в свою чергу, викликає зміну діелектричної проникності, тобто фотодіелектричний ефект (ФДЕ). У змінних електричних полях ФДЕ характеризується цілою низкою додаткових особливостей, оскільки існування складного спектра локалізованих станів зумовлює вклад в поляризаційні процеси різних енергетичних рівнів в залежності від частоти електричного поля і освітленості. Водночас, безперечно, не виключається вплив на поляризаційні процеси і безпосередньої взаємодії світлового випромінювання з кристалічною ґраткою. Зазначимо, що загальний характер частотних залежностей $\epsilon(\omega)$ у зовнішніх фізичних полях у принциповому плані міняється тільки для $\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4 \rangle$ при освітленні у частотному діапазоні $10^4 \div 10^6$ Гц, переходячи до монотонно спадної поведінки.

Розуміння механізму спостережуваного магнітоємнісного ефекту є досить складним. Магнітоелектрики (див. огляд [40]) не мали практичного застосування через надзвичайно малі величини даного ефекту. Тільки нещодавно появилася публікація про виявлення ефекту гігантської магнітоємності (ГМЕ) [41]. Під ним розумі-

лося досягнення в TbMnO_3 величини $\wp = \frac{\epsilon(H) - \epsilon(0)}{\epsilon(0)}$

10% при низьких (≤ 18 К) температурах. Це відкриває перспективи заміни традиційно використовуваних індуктивних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв на ємнісні магнітоелектричні елементи, що дозволяє зменшити розміри і розсіювання енергії в них.

Очевидно, що в даному разі механізм ГМЕ є відмінним від того, що реалізується в [41]. Його, у світлі вищенаведеного, найбільш ймовірно пов'язати з земаївською модифікацією енергетичного спектра.

Очевидно, що для остаточної відповіді про природу спостережуваних явищ необхідні подальші поглиблені як експериментальні, так і теоретичні дослідження. І вони будуть того варті, оскільки незаперечною є важливість запропонованих підходів до технології надчутливих сенсорів магнітного поля і поля світлової хвилі за кімнатних температур ємнісного типу, а також до створення квантових акумуляторів і квантових конденсаторів – новітньої альтернативи хімічним джерелам струму.

ВИСНОВКИ

1. На дифрактограмі макрокомпозиту $\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$, сформованого шляхом сплавлення вихідних прекурсорів у співвідношенні 1:1 (за об'ємом), присутні максимуми неполярної (несегнетоелектричної) фази (орторомбічна сингонія, просторова група Immm) зі зменшеними параметрами елементарної комірки a , b (параметр c залишається практично незмінним) порівняно з прекурсорною фазою NaNO_2 . Відсутність на ній дифракційних рефлексів від FeSO_4 зумовлена її окислювальним розкладом до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з високою дисперсністю та невисоким вмістом (12% за даними магнітного аналізу для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). При інтеркаляції композиту в GaSe параметра c останнього зростає на 0,4 Å.

2. Коінтеркаляція $\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$ істотноше модифікує енергетичний спектр GaSe , ніж їх поокреме впровадження.

3. Вольтамперна характеристика

$\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4 \rangle$ (як і $\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \rangle$) кардинально відрізняється від квазілінійної (властивої вихідним прекурсорам), набуваючи гістерезисного виду. При цьому, коінтеркаляція сульфату заліза не тільки міняє її форму, але і суттєво підвищує величину струму.

4. Коінтеркаляція $\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$ ініціює гігантський додатний магніторезистивний ефект за кімнатних температур і слабких магнітних полів.

5. Для $\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \rangle$ та $\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4 \rangle$ фіксується ефект від'ємної фотопровідності у напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків синтезованих клатратів, і лише для коінтеркалату властиве сильне зростання фото-ЕРС.

6. Загальний характер частотних залежностей $\epsilon(\omega)$ у зовнішніх фізичних полях у принциповому плані міняється тільки для $\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4 \rangle$ при освітленні у частотному діапазоні $10^4 \div 10^6$ Гц, переходячи до монотонно спадної поведінки.

7. У синтезованих клатратах спостерігається гігантські фотодіелектричний і магнітоємнісний ефекти. Величина

магнітоємності $\wp = \frac{\epsilon(H) - \epsilon(0)}{\epsilon(0)}$ за кімнатних темпера-

тур в магнітному полі напруженістю 2,75 кОе складає 1120% ($\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \rangle$), 1240% ($\text{GaSe} \langle \text{FeSO}_4 \rangle$) та 19000% ($\text{GaSe} \langle \text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4 \rangle$).

8. Синтезовані клатрати є перспективними (з коінтеркалатною архітектурою найбільше) для нових підходів у технології надчутливих сенсорів магнітного поля і поля світлової хвилі за кімнатних температур ємнісного типу,

а також до створення квантових акумуляторів і квантових конденсаторів – новітньої альтернативи хімічним джерелам струму.

ПОДЯКИ

Роботу виконано в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи Національного університету «Львівська політехніка» «Фізико-технологічні засади створення наноструктур для квантового генерування і акумулювання електричної енергії» (номер державної реєстрації 0115U000438).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Заявка РСТ ВУ 99/00012 «Quantum-Size Electronic Devices and Operating Conditions Thereof» (International Publication Number: WO 00/41247, 13.07.2000)
2. Krohns S. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature / [S. Krohns, P. Lunkenheimer, Ch. Kant et al] // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – P. 122903-1-122903-3. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3105993>
3. Hai P. N. Electromotive force and huge magnetoresistance in magnetic tunnel junctions / [P. N. Hai, S. Ohya, M. Tanaka et al] // *Nature*. – 2009. – Vol. 458, № 7237 – P. 489–493. DOI:10.1038/nature07879
4. Фридкин В. М. Критический размер в сегнетоэлектрических наноструктурах / В. М. Фридкин // *Успехи физических наук*. – 2006. – Т. 176, № 2. – С. 203–212. DOI: 10.3367/UFNr.0176.200602c.0203
5. Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry / [A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov, N. M. Okuneva et al] // *Physical Review Letters*. – 2002. – Vol. 89, № 17. – P. 175503. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.175503>
6. Vakhrushev S. B. ^{23}Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry / [S. B. Vakhrushev, Yu. A. Kumzerov, A. V. Fokin et al] // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70, № 13. – P. 132102. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.132102>
7. Dielectric properties of mesoporous sieves filled with NaNO_2 / [S. V. Baryshnikov, C. Tien, E. V. Charnaya et al] // *Ferroelectrics*. – 2008. – Vol. 363, № 1. – P. 177–186. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190802026127>
8. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves / [C. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee et al] // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, № 10. – P. 104105. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.104105>
9. Tunable ferroelectric photonic crystals based on porous silicon templates infiltrated by sodium nitrite / [T. V. Murzina, F. Y. Sychev, I. A. Kolmychek, O. A. Aktsiperov] // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Vol. 90. – P. 161120–161122. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2724928>
10. NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded into mesoporous sieves / [C. Tien, E. V. Charnaya, M. K. Lee et al] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20. – P. 215205. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/21/215205>
11. Yadlovker D. Uniform orientation and size of ferroelectric domains / D. Yadlovker, S. Berger // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71, № 18. – P. 184112. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184112>
12. Tien C. Эволюция NaNO_2 в пористых матрицах / [Cheng Tien, E. V. Charnaya, C. V. Baryshnikov et al] // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46, № 12. – С. 2224–2228.
13. Диелектрические свойства нанопористой матрицы МСМ-41, заполненной сегнетоэлектриком $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / [С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский, А. Ю. Гойхман et al] // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 987–990.
14. Диелектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$ в нанопористых силикатных матрицах / [С. В. Барышников, Е. В. Чарная, А. Ю. Милинский et al] // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 1172–1176.
15. Температурные зависимости параметра порядка для нитрита натрия, внедренного в пористые стекла и опалы / [А. И. Бескровный, С. Г. Васильевский, С. Б. Вахрушев et al] // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52, № 5. – С. 1021–1025.
16. Магнитные свойства ряда нанокмполитов на основе опаловых матриц / [М. К. Lee, Е. В. Чарная, С. Tien] // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55, № 3. – С. 572–576.
17. Курмаев Э. З. Наночастицы в аморфном SiO_2 : рентгеновские эмиссионные и абсорбционные свойства / [Э. З. Курмаев, Д. А. Зацепин, С. О. Чолах et al] // *Физика твердого тела*. – 2005. – Т. 47, № 4. – С. 728–730.
18. Свойства 3D-композитов на основе опаловых матриц и магнитных наночастиц / [С. Н. Ивичева, Ю. Ф. Каргин, Е. А. Овченко et al] // *Физика твердого тела*. – 2011. – Т. 53, № 6. – С. 1053–1058.
19. Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия раствором FeSO_4 / [Г. А. Бухтиярова, О. Н. Мартынов, С. С. Якушкин et al] // *Физика твердого тела*. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 771–781.
20. Grigorochak I. I. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics / I. I. Grigorochak, V. V. Netyaga, Z. D. Kovalyuk // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1997. – Vol. 9. – P. L191–L195. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/12/001>
21. Покладок Н. Т. Интеркалатные структуры с δ -топологической зоной чередующихся полупроводниковых и магнитоактивных нанослоев и их импедансное поведение в магнитном и электрическом поле / Н. Т. Покладок, И. И. Григорчак, Я. М. Бужук // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80, № 2. – С. 77–82.
22. Звездин А. К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А. П. Пятаков // *Успехи физических наук*. – 2004. – Т. 174, № 4. – С. 465–470. DOI: 10.3367/UFNr.0174.200404n.0465
23. Lies R. M. A. III–VI Compounds / R. M. A. Lies // *Preparation and cryst. growth material with layered structure*. – Dordrecht-Boston, 1977. – P. 225–254.
24. Friend R. H. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides / R. H. Friend, A. D. Yoffe // *Advances in Physics*. – 1987. – Vol. 36, № 1. – P. 1–94. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00018738700101951>
25. Grygorchak I. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor / [I. Grygorchak, F. Ivashchyshyn, P. Stakhira et al] // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2013. – Vol. 8, № 3 – P. 292–296. DOI: <https://doi.org/10.1166/jno.2013.1464>
26. Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / [З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин]. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
27. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. E. Barsoukov and J. R. Macdonald. – Wiley interscience, 2005. – 585 p.
28. Bisquert J. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry / J. Bisquert, H. Randriamahazaka, G. Garcia-Belmonte // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 51. – P. 627–640. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.025>
29. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells / [I. Mora-Sero, J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago et al] // *Nano Letters*. – 2006. – Vol. 6, № 4. – P. 640–650. DOI: 10.1021/nl052295q
30. Nonorganic semiconductor – Conductive polymer intercalate nanohybrids: Fabrication, properties, application / [F. Ivashchyshyn, I. Grygorchak, P. Stakhira et al] // *Current Applied Physics*. – 2012. – Vol. 12. – P. 160–165. DOI:10.1016/j.cap.2011.05.032

31. Полупроводниковые клатраты с периодически модулированной топологией гостевого сегнетоэлектрического жидкого кристалла в термическом, магнитном и световой волны полях / [Т. Н. Бищанюк, И. И. Григорчак, А. В. Фечан, Ф. О. Иващишин] // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 7. – С. 139–142.
 32. Тихов С. В. Особенности явления неравновесного обеднения, сопровождаемого процессами захвата неосновных носителей поверхностными состояниями, в структурах металл-диэлектрик-полупроводник / [С. В. Тихов, О. Н. Горшков, М. Н. Коряжжина et al] // Письма в журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 3. – С. 52–60.
 33. Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ / [Р. В. Демин, Л. И. Королева, А. З. Муминов, Я. М. Муковский] // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 2. – С. 305–307.
 34. Datta S. Proposal for a “spin capacitor” / S. Datta // Applied physics letters: – 2005. – Vol. 83. – P. 013115(1–3). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1968417>
 35. Диэлектрические свойства соединений $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ / [П. В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк et al] // Физика и техника полупроводников – 2000. – Т. 34, № 10. – С. 1174–1177.
 36. Нагаев Э. Л. Малые металлические частицы / Э. Л. Нагаев // Успехи физических наук. – 1992. – Т. 162, № 9. – С. 49–124. DOI: 10.3367/UFNr.0162.199209b.0049
 37. Болтаев А. П. Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических наносторцов / А. П. Болтаев, Ф. А. Пудонин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 134, № 3. – С. 587–594.
 38. Беляев Б. А. Спектры импеданса тонких пермаллоевых пленок с наносторцовой структурой / Б. А. Беляев, Н. А. Дрокин // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 2. – С. 340–346.
 39. Особенности фотодиэлектрического эффекта в слоях $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ / [Н. И. Анисимова, В. А. Бордовский, В. И. Грабко, Р. А. Кастро] // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39, № 2. – С. 1–7.
 40. Смоленский Г. А. Сегнетомагнетика / Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис // Успехи физических наук. – 1982. – Т. 137, № 3. – С. 415–448. DOI: 10.3367/UFNr.0137.198207b.0415
 41. Magnetic control of ferroelectric polarization / [Т. Kimura, T. Goto, H. Shintani et al] // Nature. – 2003. – Vol. 426, No. 6962. – P. 55–58. DOI:10.1038/nature02018
- Статья надійшла до редакції 09.03.2017.
Після доробки 20.06.2017.

Григорчак И. И.¹, Иващишин Ф. О.², Борисюк А. К.³, Швець Р. Я.⁴, Кулик Ю. О.⁵

¹Д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики и наноматериаловедения Национального университета «Львовская политехника», Львов, Украина

²Канд. техн. наук, докторант кафедры прикладной физики и наноматериаловедения Национального университета «Львовская политехника», Львов, Украина

³Старший научный сотрудник кафедры прикладной физики и наноматериаловедения Национального университета «Львовская политехника», Львов, Украина

⁴Канд. техн. наук, научный сотрудник кафедры прикладной физики и наноматериаловедения Национального университета «Львовская политехника», Львов, Украина

⁵Канд. физ.- мат. наук, ведущий специалист кафедры физики металлов Львовского национального университета имени Ивана Франко, Львов, Украина

КЛАТРАТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МУЛЬТИФЕРОИКИ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ $\text{GaSe-NaNO}_2\text{-FeSO}_4$. ВЛИЯНИЕ КОИНТЕРКАЛЯЦИИ

Актуальность. Рассмотрена задача накопления электрической энергии не в электрохимический способ, а с участием электронов и их спинов, то есть создание так называемых квантовых аккумуляторов и спиновых конденсаторов. Объектом исследования являются синтезированные клатраты 4-кратно расширенной матрицы GaSe с гостевыми компонентами – нитритом натрия (NaNO_2), сульфатом железа (FeSO_4) и их коинтеркаляции $\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$.

Цель работы – синтез гетероструктурированных нанокompозитных материалов, которые обладали бы большой межфазной поверхностью раздела и обеспечивали анизотропию электропроводности в зависимости от направления; достижения в таких материалах высоких значений диэлектрической проницаемости в сочетании с меньше 1 значением тангенса угла электрических потерь.

Метод. Предложено интеркаляционный подход к созданию гетероструктурированных нанокompозитных материалов, что позволяет используя большую вариабельность гетероингредиентов создавать заданные сложные атомно-молекулярные комплексы типа «хозяин-гость» и комплексы иерархического строения «субхозяин-хозяин-гость». Методом рентгеновской дифрактометрии выявлены структурные изменения макрокомпозиту $\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$ при переходе к гостевой нанограниченной геометрии. На основе частотных зависимостей удельного комплексного импеданса выяснены закономерности токопрохождения и накопления заряда в синтезированных наногридах и влияние на них собственно коинтеркаляции гостевых компонентов. Импедансные фото- и магнетоотзывы обнаружили для определенных архитектур гигантские фотодиэлектрический, магниторезистивный и магнетоемкостный эффекты при комнатных температурах, которые открывают новые возможности их практического применения в качестве высокочувствительных сенсоров постоянного магнитного поля и поля световой волны.

Результаты. Сформированы клатраты $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2\rangle$, $\text{GaSe}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ и $\text{GaSe}\langle\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4\rangle$. Выявлено накопление электрического заряда на межфазных пределах. Зафиксировано при комнатной температуре эффекты отрицательной фотопроводимости и гигантского магнетосопротивления; значительный рост фото-ЭДС; гигантский фотодиэлектрический и магнетоемкостный эффекты.

Выводы. Коинтеркаляция $\text{NaNO}_2 \oplus \text{FeSO}_4$ существенно модифицирует энергетический спектр GaSe, чем их поотдельное внедрения.

Синтезированные клатраты являются перспективными (с коинтеркалатной архитектурой всего) для новых подходов в технологии сверхчувствительных сенсоров магнитного поля и поля световой волны при комнатных температур емкостного типа, а также к созданию квантовых аккумуляторов и квантовых конденсаторов – новейшей альтернативы химическим источникам тока.

Ключевые слова: супрамолекулярные ансамбли, клатраты, наногриды, селенид галлия, импедансная спектроскопия, фотодиэлектрический эффект, магнетоемкость, квантовые аккумуляторы, спиновые конденсаторы.

Grygorchak I. I.¹, Ivashchyshyn F. O.², Borysiuk A. K.³, Shvets R. Ya.⁴, Kulyk Yu. O.⁵

CLATHRATE SEMICONDUCTOR MULTIFERROICS, SYNTHESIZED IN SYSTEM GaSe-NaNO₂-FeSO₄ AND INFLUENCE OF COINTERCALATION

¹Dr.Sc., Professor, Head of Department of Applied Physics and Nanomaterials Science, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

²PhD, Doctoral Candidate of Department of Applied Physics and Nanomaterials Science, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

³Senior Research Fellow of Department of Applied Physics and Nanomaterials Science, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

⁴PhD, Researcher of Department of Applied Physics and Nanomaterials Science, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

⁵PhD, Leading Specialist of Department of Metal Physics, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine

Context. The task for electric energy accumulation in non-electrochemical way but by means of electrons and spins was developed on the basis of quantum accumulators and spin capacitors. Synthesized clathrates of 4 folds expanded GaSe matrix with guest component sodium nitrite NaNO₂, Iron II Sulfate FeSO₄ and combination of them NaNO₂⊕FeSO₄ are the object of research.

Objective. Synthesis of heterostructured nanocomposite materials with large developed interface, anisotropic electric conductance and high values of dielectric permittivity in combination with loss tangent less than 1.

Method. The intercalation approach to heterostructured nanocomposite materials formation was proposed. It allows creating developed atomic-molecular complexes of host-guest type and hierarchical structures of subhost-host-guest type. The X-ray diffractometry data show the structural changes in macro composite NaNO₂⊕FeSO₄ at the transition to the guest nanoscale geometry. With the help of frequency dependence of specific complex impedance the main features of current flow and charge accumulation processes in synthesized nanohybrids and effect of cointercalation were determined. Impedance photo- and magneto- responses show a gigantic photodielectric, magnetoresistive and magnetocapacitive effects at room temperature. These effects open up a new possibilities of theirs application as highly sensitive sensors of constant magnetic and light wave field.

Results. Clathrates GaSe<NaNO₂>, GaSe<FeSO₄> та GaSe<NaNO₂⊕FeSO₄> were synthesized. Electric charge accumulation at the interface was determined. The effects of negative photoconductivity and giant magnetoresistance, drastic increase in photo-EMF, giant photodielectric and magnetocapacitive effects were registered at room temperature.

Conclusions. Cointercalation of NaNO₂⊕FeSO₄ modifies the energetic specter of GaSe more than individual intercalation. Synthesized clathrates are promising materials for novel approaches in technology of highly sensible sensors of capacitive type for magnetic and light wave field at room temperatures as well as for quantum accumulators and quantum capacitors as a new alternative of chemical power sources.

Keywords: supramolecular ensembles, clathrates, nanohybrids, Galium Selenide, impedance spectroscopy, photodielectric effect, magnetocapacity, quantum accumulators, spin capacitors.

REFERENCES

- Request PCT BY 99/00012 “Quantum-Size Electronic Devices and Operating Conditions Thereof” (International Publication Number: WO 00/41247, 13.07.2000)
- Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch., Pronin A. V., Brom H. B., Nugroho A. A., Diantoro M., and Loidl A. Colossal dielectric constant up to gigahertz at room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, Vol. 94, pp. 122903-1–122903-3. DOI: 10.1063/1.3105993
- Hai P. N., Ohya S., Tanaka M., Barnes S. E., Maekawa S. Electromotive force and huge magnetoresistance in magnetic tunnel junctions, *Nature*, 2009, Vol. 458, No. 7237, pp. 489–493. DOI:10.1038/nature07879
- Fridkin V.M. Critical size in ferroelectric nanostructures, *Physics Uspekhi*, 2006, Vol. 49, pp. 193–202. DOI: 10.1070/PU2006v049n02ABEH005840
- Fokin A. V., Kumzerov Yu. A., Okuneva N. M., Naberezhnov A. A., Vakhrushev S. B., Golosovsky I. V., Kurbakov A. I. Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry, *Physical Review Letters*, 2002, Vol. 89, No. 17, P. 175503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.175503
- Vakhrushev S. B., Kumzerov Yu. A., Fokin A. V., Naberezhnov A. A., Zalar B., Lebar A., Blinc R. ²³Na spin-lattice relaxation of sodium nitrite in confined geometry, *Physical Review B*, 2004, Vol. 70, No. 13, pp. 132102. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.132102
- Baryshnikov S. V., Tien C., Charnaya E. V., Lee M. K., Michel D., Bohlmann W. Dielectric properties of mesoporous sieves filled with NaNO₂, *Ferroelectrics*, 2008, Vol. 363, No.1, pp. 177–186. DOI: 10.1080/00150190802026127
- Tien C., Charnaya E. V., Lee M. K., Baryshnikov S. V., Sun S. Y., Michel D., Bohlmann W. Coexistence of melted and ferroelectric states in sodium nitrite within mesoporous sieves, *Physical Review B*, 2005, Vol. 72, No. 10, pp. 104–105. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.104105
- Murzina T. V., Sychev F. Y., Kolmychek I. A., Aktsiperov O. A. Tunable ferroelectric photonic crystals based on porous silicon templates infiltrated by sodium nitrite, *Applied Physics Letters*, 2016, Vol. 90, pp. 161120–161122. DOI: 10.1063/1.2724928
- Tien C., Charnaya E. V., Lee M. K., Baryshnikov S. V., Michel D., Bohlmann W. NMR studies of structure and ferroelectricity for Rochelle salt nanoparticles embedded into mesoporous sieves, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, Vol. 20, pp. 215205. DOI: 10.1088/0953-8984/20/21/215205
- Yadlovker D., Berger S. Uniform orientation and size of ferroelectric domains, *Physical Review B*, 2005, Vol. 71, No. 18, pp. 184112. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.184112
- Tien C., Charnaya E. V., Baryshnikov S. V., Lee M. K., Sun S. Y., Michel D., Bohlmann W. Evolution of NaNO₂ in porous matrices, *Physics of the Solid State*, 2004, Vol. 46, No. 12, pp. 2301–2305. DOI:10.1134/1.1841397
- Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., Milinskii A. Yu., Goikhman A. Yu., Tien C., Lee M. K., Chang L. J. Dielectric properties of the nanoporous MCM-41 matrix filled with the (NH₄)₂SO₄ ferroelectric, *Physics of the Solid State*, 2013, Vol. 55, No. 5, pp. 1070–1073. DOI: 10.1134/S1063783413050041
- Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., Milinskii A. Yu., Stukova E. V., Tien C., Bohlmann W., Michel D. Dielectric properties of mixed NaNO₂-KNO₃ ferroelectrics in nanoporous silicate matrices, *Physics of the Solid State*, 2009, Vol. 51, No. 6, pp. 1243–1247. DOI: 10.1134/S1063783409060262
- Beskrovny A. I., Vasilovski S. G., Vakhrushev S. B., Kurdyukov D. A., Zvorykina O. I., Naberezhnov A. A., Okuneva N. M., Tovar M., Rysiakiewicz-Pasek E., Jaguś P. Temperature dependences of the order parameter for sodium nitrite embedded into porous glasses and opals, *Physics of the Solid State*, 2010, Vol. 52, No. 5, pp. 1092–1097. DOI: 10.1134/S1063783410050410

16. Lee M. K., Charnaya E. V., Tien C., Samoilovich M. I., Chang L. J., Mikushev V. M. Magnetic properties of some opal-based nanocomposites, *Physics of the Solid State*, 2013, Vol. 55, No. 3, pp. 629–633. DOI: 10.1134/S1063783413030165
17. Kurmaev É. Z., Zatsepina D. A., Cholakh S. O., Schmidt B., Harada Y., Tokushima T., Osawa H., Shin S., Takeuchi T. Iron nanoparticles in amorphous SiO₂: X-ray emission and absorption spectra, *Physics of the Solid State*, 2005, Vol. 47, No. 4, pp. 754–757. DOI: 10.1134/1.1913992
18. Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Ovchenkov E. A., Koksharov Yu. A., Yurkov G. Yu. Properties of three-dimensional composites based on opal matrices and magnetic nanoparticles, *Physics of the Solid State*, 2011, Vol. 53, No. 6, P. 1114. DOI: 10.1134/S1063783411060138
19. Bukhtiyarova G. A., Mart'yanov O. N., Yakushkin S. S., Shuvaeva M. A., Bayukov O. A. State of iron in nanoparticles prepared by impregnation of silica gel and aluminum oxide with FeSO₄ solutions, *Physics of the Solid State*, 2010, Vol. 52, No. 4, pp. 826–837. DOI: 10.1134/S1063783410040268
20. Grigorchak I. I., Netyaga V. V., Kovalyuk Z. D. On some physical properties of InSe and GaSe semiconducting crystals intercalated by ferroelectrics, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1997, Vol. 9, pp. L191–L195. DOI: 10.1088/0953-8984/9/12/001
21. Pokladok N. T., Grigorchak I. I., Buzhuk Ya. M. Intercalated structures with a δ topological zone of alternating semiconductors and magnetoactive nanolayers and behavior of their impedance in magnetic and electric fields, *Technical Physics*, 2010, Vol. 80, No. 2, pp. 236–241. DOI: 10.1134/S106378421002012X
22. Zvezdin A. K., Pyatakov A. P. Phase transitions and the giant magnetoelectric effect in multiferroics, *Physics Uspekhi*, 2004, Vol. 47, pp. 416–421. DOI: 10.1070/PU2004v047n04ABEH001752
23. Lies R. M. A. III–VI Compounds, *Preparation and cryst. growth material with layered structure*. Dordrecht-Boston, 1977, pp. 225–254.
24. Friend R. H., Yoffe A. D. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides, *Advances in Physics*, 1987, Vol. 36, No. 1, pp. 1–94. DOI: 10.1080/00018738700101951
25. Grygorchak I., Ivashchyshyn F., Stakhira P., Reghu R. R., Cherpak V., and Grazulevicius J. V. Intercalated Nanostructure Consisting of Inorganic Receptor and Organic Ambipolar Semiconductor, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2013, Vol. 8, No. 3, pp. 292–296. DOI: 10.1166/jno.2013.1464
26. Stoinov Z. B., Grafov B. M., Savova-Stoinova B. S., Elkin V. V. Electrochemical Impedance. Moscow, Nauka, 1991, 336 p.
27. Ed. Barsoukov E. and Macdonald J. R. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application. Wiley interscience, 2005, 585 p.
28. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry, *Electrochimica Acta*, 2005, Vol. 51, pp. 627–640. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.05.025
29. Mora-Sero I., Bisquert J., Fabregat-Santiago F., Garcia-Belmonte G., Zoppi G., Durose K., Proskuryakov Yu., Oja I., Belaidi A., Ditttrich T., Tena-Zaera R., Katty A., Lévy-Clément C., Barrioz V., Irvine S. J. C. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells, *Nano Letters*, 2006, Vol. 6, No. 4, pp. 640–650. DOI: 10.1021/nl052295q
30. Ivashchyshyn F., Grygorchak I., Stakhira P., Cherpak V., Micov M. Nonorganic semiconductor – Conductive polymer intercalate nanohybrids: Fabrication, properties, application, *Current Applied Physics*, 2012, Vol. 12, pp. 160–165. DOI: 10.1016/j.cap.2011.05.032
31. Bishchaniuk T. M., Grygorchak I. I., Fechan A. V., Ivashchyshyn F. O. Semiconductor clathrates with a periodically modulated topology of a host ferroelectric liquid crystal in thermal, magnetic, and light-wave fields, *Technical Physics*, 2014, Vol. 84, No. 7, pp. 1085–1087. DOI: 10.1134/S1063784214070068
32. Tikhov S. V., Gorshkov O. N., Koryazhkina M. N., Antonov I. N., Kasatkin A. P. Specific features of nonequilibrium depletion accompanied by the trapping of minority carriers by surface states in metal-insulator-semiconductor structures, *Technical Physics Letters*, 2016, Vol. 42, No. 2, pp. 138–142. DOI: 10.1134/S1063785016020139
33. Demin R. V., Koroleva L. I., Muminov A. Z., Mukovski-Ya. M. Giant volume magnetostriction and colossal magnetoresistance in La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ at room temperature, *Physics of the Solid State*, 2006, Vol. 48, No. 2, pp. 322–325. DOI: 10.1134/S1063783406020211
34. Datta S. Proposal for a “spin capacitor”, *Applied physics letters*, 2005, Vol. 83, pp. 013115(1-3). DOI: 10.1063/1.1968417
35. Fukowski P. V., Partyka J., Wagierek P., Shostak Yu., Sidorenko Yu., Rodzik A. Dielectric properties of Cd_{1-x}Fe_xSe compounds, *Semiconductors*, 2000, Vol. 34, No. 10, pp. 1124–1127. DOI: 10.1134/1.1317568
36. Nagaev E. L. Small metal particles, *Physics Uspekhi*, 1992, Vol. 35, No. 9, pp. 747–782. DOI: 10.1070/PU1992v035n09ABEH002261
37. Boltaev A. P., Pudonin F. A. Anomalously high low-frequency effective permittivity in a system of metal nanoislands, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2008, Vol. 107, No. 3, pp. 501–508. DOI: 10.1134/S1063776108090173
38. Belyaev B. A., Drokin N. A. Impedance spectra of thin permalloy films with a nanoisland structure, *Physics of the Solid State*, 2012, Vol. 54, No. 2, pp. 360–367. DOI: 10.1134/S1063783412020084
39. Anisimova N. I., Bordovskii V. A., Grabko G. I., Castro R. A. Specific features of the photodielectric effect in amorphous As₂Se₃ layers, *Technical Physics Letters*, 2013, Vol. 39, No. 1, pp. 98–100. DOI: 10.1134/S1063785013010318
40. Smolenskii G. A., Chupis I. E. Ferroelectromagnets, *Physics Uspekhi*, 1982, Vol. 25, No. 7, pp. 475–493. DOI: 10.1070/PU1982v025n07ABEH004570
41. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization, *Nature*, 2003, Vol. 426, No. 6962, pp. 55–58. DOI: 10.1038/nature02018