MATEPIAЛИ ДЛЯ CEHCOPIB SENSORS MATERIALS

УДК 621.382:535.341

ОПТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ ЯК МАТЕРІАЛІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

Н. К. Товстюк

Факультет електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка, Львів, 79005, вул. Драгоманова, 50

ОПТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ ЯК МАТЕРІАЛІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

Н. К. Товстюк

Анотація. В рамках модельного підходу вивчено динаміку зміни спектру поглинання інтеркальованих шаруватих кристалів в області $E \leq E_g$, та вплив на неї як 1) структурних змін зумовлених інтеркаляцією, так і 2) змін анізотропії електронного перемішування інтеркалянтматриця. Отримані результати порівнюються з експериментальними даними спектрів поглинання CdJ_2 інтеркальованого металічним Cd. Обговорюється можливість інтерпретації оберненої задачі, тобто прогнозування немонотонної зміни інтенсивності додаткового піку враховуючи перераховані вище чинники.

Ключові слова: інтеркалянт, анізотропія, енергетичні стани, коефіцієнт поглинання

OPTICAL STUDIES OF INTERCALATED LAYER CRYSTALS AS MATERIALS OF FUNCTIONAL ELECTRONICS

N. K. Tovstyuk

Abstract. Within the framework of model approach dynamics of the changes of absorption spec-

trum of the intercalated layer crystals in the region of $E \le E_g$ have been studied. The effect of both i) structural changes caused by intercalation and ii) changes of the anisotropy of the lattice-intercalant electron overlapping have been considered. The received results have been compared to the experimental data of absorption spectrum of CdJ_2 intercalated by metallic Cd. The possibility of the interpreta-

tion of inverse problem, i.e. prediction of non monotonic change of the intensity of the addition peak, considering mentioned above reasons has been discussed.

Keywords: intercalant, anisotropy, energy states, absorption factor

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕРКАЛИРОВАНЫХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ КАК МАТЕРИАЛОВ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Н. К. Товстюк

Аннотация. В рамках модельного подхода изучена динамика изменения спектра поглощения

интеркалированных слоистых кристаллов в области $E \leq E_g$, и влияние на нее 1) структурных изменений обусловленных интеркаляцией, и 2) изменений анизотропии электронного перемешивания интеркалянт-матрица. Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными спектров поглощения CdJ_2 интеркалированого металлическим Cd. Обсуждается возможность интерпретации обратной задачи, то есть прогнозирования немонотонного изменения интенсивности дополнительного пика учитывая изложенные выше причины.

Ключевые слова: интеркалянт, анизотропия, энергетические состояния, коэффициент поглощения

Вступ

Сучасний стан довкілля, яке постійно знаходиться під впливом техногенних факторів, вимагає постійного моніторингу та стимулює створення нових сенсорних пристроїв [1, 2]. Можливість розробки нового класу сенсорних пристроїв базується, перш за все, на нових технологічних рішеннях при створенні матеріалів, які б могли забезпечити як високу відтворюваність, так і функціональну довговічність [3, 4].

Інтеркальовані шаруваті кристали (ШК) є дуже актуальними з точки зору їх застосування, оскільки особливості структури – сильний іон-ковалентний зв'язок в площині пакетів шарів і слабий ван дер Ваальсовий між пакетами шарів робить ці кристали чутливими до одновісного тиску, дозволяє інтеркалюванням змінювати фізичні властивості отриманих інтеркалатів в дуже широких межах, формуючи низькорозмірні структури всередині кристалу [5]. Введення в шаруватий напівпровідник найрізноманітніших за своєю природою елементів від іонів літію до полімерів та олігомерів дозволяє формувати нанорозмірні структури, що супроводжується рядом неординарних властивостей: появою індуктивного відгуку, немонотонною залежністю постійної гратки вздовж осі анізотропії [6, 7]. Зокрема, дослідження структурних, термодинамічних, кінетичних та магнітних властивостей металічних кластерів 3d- групи заліза, виявлять основні механізми утворення магнітних кластерів, умови їх коагуляції у міжщилинному проміжку InSe, та можливе практичне застосування отриманих інтеркалатів як матеріалів спінтроніки. [6-8].

Серед найбільш інформативних методів дослідження нових матеріалів, зокрема, інтеркальованих ШК, є оптичні методи [9-11], якими і виявляються особливості поведінки інтеркалянта в залежності від його концентрації. Критерієм шаруватості може служити незмінність величин добутку коефіцієнта поглинання і частоти $\alpha(\omega)\omega = const$ при енергіях вищих $\hbar\omega \ge E_a + 2t$, де 2t – ширина дозволеної зони вздовж осі анізотропії [9, 10]. Електронний спектр інтеркальованого ШК ускладнюється за рахунок 1) появи хвоста густини станів або ж смуги локалізованих електронних станів інтеркалянта, 2) посиленням або послабленням анізотропії (ван дер вальсового зв'язку між пакетами шарів).

Метою даної роботи є відслідкувати вплив анізотропії електронної гібридизації інтеркалянта з матрицею та структурних змін ШК інтеркаляцією на динаміку зміни спектру поглинання в області його краю та порівняти результати отриманих розрахунків з експериментальними даними.

Модель

Розглядаються зон-зонні оптичні переходи системи, яка описується двозонною моделлю (валентна зона і зона провідності). У випадку інтеркальованого ШК система доповнюється ще підзоною локалізованих станів інтеркалянта. При цьому гамільтоніан в представленні вторинного квантування може бути записаний через квантовану хвильову функцію:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} c_{\vec{n}} \psi_{\vec{n}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{n}} b_{\vec{n}} \Psi_{\vec{n}}(\vec{r}) + \sum_{\vec{n}} p(\vec{n}) a_{\vec{n}} \varphi_{\vec{n}}(\vec{r})$$
(1)

де, $c_{\vec{n}}, b_{\vec{n}}, a_{\vec{n}}$ оператори знищення відповідно електрона і дірки в комірці з радіус-вектором $R_{\vec{n}}$, сума береться по всім коміркам; $\Psi_{\vec{n}}(\vec{r}), \Psi_{\vec{n}}(\vec{r})$ – хвильові функції електрона в різних орбітальних станах (які і формуюь зону провідності і валентну зону, відповідно), $\varphi_{\vec{n}}(\vec{r})$ – хвильова функція електрона на атомі інтеркалянта в \vec{n} ій комірці. Число заповнення $p(\vec{n})=1$ якщо в \vec{n} -ій комірці присутній інтеркалянт, $p(\vec{n})=0$ – в іншому випадку. Як показано в роботі [11], переповнений базис (1) дає якісно правильні результати, дозволяючи відстежувати вплив концентрації інтеркалянта на електронний спектр інтеркальованого ШК.

В моделі віртуального кристала інтеркалянт з однаковою імовірністю попадає $p = N_0/N = const$ в кожну комірку. В одноелектронному наближенні перейдемо стандартним чином від вузлового представлення гамільтоніана до квазі-імпульсного, і отримаємо:

$$H = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{c} \left(\vec{k}\right) c_{\vec{k}}^{+} c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\nu} \left(\vec{k}\right) b_{\vec{k}}^{+} b_{\vec{k}} + p^{2} \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{i} \left(\vec{k}\right) a_{\vec{k}}^{+} a_{\vec{k}} + p \sum_{\vec{k}} V_{c} \left(\vec{k}\right) c_{\vec{k}}^{+} a_{\vec{k}} + h.c. + p \sum_{\vec{k}} V_{\nu} \left(\vec{k}\right) b_{\vec{k}}^{+} a_{\vec{k}} + e.c.$$
(2)

де $\varepsilon_c(\vec{k}), \varepsilon_v(\vec{k})$ – співпадають з законом дисперсії зони провідності

$$\varepsilon_c(\vec{k}) = \alpha_c k_\perp^2 + t_c (1 - \cos k_z) + E_g. \tag{3}$$

та валентної зони шаруватого кристала

$$\varepsilon_{\upsilon}\left(\vec{k}\right) = -\alpha_{\upsilon}k_{\perp}^{2} - t_{\upsilon}\left(1 - \cos k_{z}\right). \tag{4}$$

Тут $\alpha_c = 1/2m_e^*$, $\alpha_v = 1/2m_p^*$ - пов'язані з ефективними масами електрона чи дірки в площині шару. $t_{c,v}$ – електронне перемішування в різних орбітальних станах між найближчими шарами вздовж нормалі до них; $\hbar = 1$. Вибір наближення ефективної маси для опису електронів у площині шарів *XOY* і сильного зв'язку по нормалі до них виправданий суттєвою різницею хімічного зв'язку в різних кристалографічних напрямах ШК. Вибір закону дисперсії (3), (4) враховує вплив шаруватості структури через відношення між ширинами дозволених зон у різних напрямах; тобто у випадку $t_c <<\alpha_v$, $t_v <<\alpha_v$ будуть найвідчутніші ефекти непараболічності зонного спектра.

В моделі віртуального кристала енергетичні стани інтеркалянта описуються додатковою смугою

$$\varepsilon_i(\vec{k}) = \alpha_i \chi^2 + t_i (1 - \cos z) + \frac{\varepsilon_0}{p} .$$
 (5)

де $\alpha_i = 1/2m_i^*$ також ефективна маса електрона інеркалянта в площині шару. t_i – електронне перемішування між інтеркалянтом в найближчих шарах вздовж нормалі до них. Дно зони віртуального кристала інтеркалянта $\varepsilon_i(\vec{k})$ відраховується від ε_0/p , де ε_0 енергія основного стану інтеркалянта, як ізольованої домішки в ШК і її мінімум знаходиться в точці $\Gamma(\vec{k}=0)$. За своїм значенням енергія ε_0 може бути як додатна так і від"ємна, тобто рівень, який відповідає ε_0 може лежати як в забороненій зоні, так і в дозволеній зоні.

В (2) $V_{c,v}(\vec{k})$ - відповідають за електронне перемішування інтеркалянта з хвильовими функціями електрона на атомі шаруватого кристала в різних орбітальних станах (які й формують зону провідності та валентну зону, відповідно). У наближенні найближчих сусідів, і тривимірному випадку, $V_{c,v}(\vec{k})$ має вигляд:

$$V(\vec{k}) = \alpha_h (k_x^2 + k_y^2) + t_h (1 - \cos(k_z)) + V_{0}.$$
 (6)

Записано рівняння руху для двочасових запізнювальних функцій Гріна $\langle \langle c_{\vec{k}} | c_{\vec{k}}^+ \rangle \rangle \langle \langle b_{\vec{k}} | b_{\vec{k}}^+ \rangle \rangle$ гратки і $\langle \langle a_{\vec{k}} | a_{\vec{k}}^+ \rangle \rangle$ інтеркалянта. З відповідних систем рівнянь отримані функції Гріна для електронів, дірок та інтеркалянта у вигляді

$$\left\langle \left\langle c_{\vec{k}} \left| c_{\vec{k}}^{+} \right\rangle \right\rangle = \frac{\left(\omega - p^{2} \varepsilon_{i} \right) \left(\omega - \varepsilon_{v} \right) - p^{2} \left| V_{v} \right|^{2}}{\det}.$$
(7)

$$\left\langle \left\langle b_{\vec{k}} \left| b_{\vec{k}}^{+} \right\rangle \right\rangle = \frac{\left(\omega - p^{2} \varepsilon_{i}\right) \left(\omega - \varepsilon_{c}\right) - p^{2} \left| V_{c} \right|^{2}}{\det}.$$
(8)

(9)

$$\left\langle \left\langle a_{\vec{k}} \left| a_{\vec{k}}^{+} \right\rangle \right\rangle = \frac{(\omega - \varepsilon_{\upsilon})(\omega - \varepsilon_{c})}{\det}$$

$$\det = (\omega - \varepsilon_c)(\omega - p^2 \varepsilon_i)(\omega - \varepsilon_v) - p^2 |V_v|^2 (\omega - \varepsilon_c) - p^2 |V_c|^2 (\omega - \varepsilon_v).$$

Енергетичні спектри зони провідності, валентної зони та зони інтеркалянта інтеркальованого ШК знаходились як полюси функцій Гріна (7-9), або розв'язки рівняння:

$$(\omega - \varepsilon_c) (\omega - p^2 \varepsilon_i) (\omega - \varepsilon_v) - p^2 |V_v|^2 (\omega - \varepsilon_c) - p^2 |V_c|^2 (\omega - \varepsilon_c) - p^2 |V_c|^2 (\omega - \varepsilon_v) = 0.$$
(11)

У випадку розташування зони інтеркалянта в забороненій зоні близько до дна зони провідності, тобто при $V_v \rightarrow 0$, енергетичний спектр валентної зони співпадає зі спектром валентної зони чистого ШК. Тоді з виразу (11) легко отримати енергетичний спектр зони інтеркалянта та зони провідності, а саме

$$(\omega - \varepsilon_{\upsilon}) \left[(\omega - p^{2} \varepsilon_{i}) (\omega - \varepsilon_{c}) - p^{2} |V_{c}|^{2} \right] = 0.$$
(12)

Як видно з (12) енергетичний спектр валентної зони у цьому випадку співпадає зі спектром валентної зони чистого ШК.

Відомо [12], що коефіціент поглинання в випадку прямих міжзонних переходів має вигляд:

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \frac{e^2}{\pi m^2 c n \omega} \int d^3 k \left| \vec{e} \rho_{cv} \left(\vec{k} \right)^2 \left[\rho(\varepsilon_c) - \rho(\varepsilon_v) \right] \delta(\hbar \omega_{cv} - \hbar \omega), \end{aligned}$$

де *n* - дійсний показник заломлення,

$$\vec{\rho}_{cv}\left(\vec{k}\right) = -\frac{i\hbar}{V} \int d^3r U_{c\vec{k}}^*\left(\vec{r}\right) \nabla U_{v\vec{k}}\left(\vec{r}\right).$$

– матричний елемент переходу між валентною зоною і зоною провідності. Нижче такий множник покладемо рівним 1, що відповідає переходу між повністю зайнятою валентною зоною і повністю порожньою зоной провідності; \vec{e} - орт вздовж вектора електричного поля, $[\rho(\varepsilon_c) - \rho(\varepsilon_v)]$ множник, який, згідно принципу Паулі виключає переходи між двома порожніми чи зайнятими зонами. Будем вважати, що валентна зона залишається повністю зайнятою, а віртуальна зона інтеркалянта і зона провідності – повністю порожня.

Іншими словами, коефіцієнт поглинання для прямих переходів за низьких температур (Т→0) розраховується згідно [12]:

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{2\omega} \int_{0}^{2\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \delta\left(\omega_{1}(\chi,k_{z}) - \varepsilon_{\nu}(\chi,k_{z}) - \hbar\omega\right) \chi d\chi dk_{z} d\varphi + \frac{1}{2\omega} \int_{0}^{2\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \delta\left(\omega_{2}(\chi,k_{z}) - \hbar\omega\right) \chi d\chi dk_{z} d\varphi, \qquad (12)$$

де, енергетичний спектр визначається як

корені рівняння $(\omega - \varepsilon_c)(\omega - p^2 \varepsilon_i) - p^2 |V_c|^2 = 0$, а саме $\omega_1(\chi, k_z)$, і $\omega_2(\chi, k_z)$.

Дана модель застосовна для розрахунку коефіцієнта поглинання в прямозонних напівпровідниках, так і діелектриках, як інтеркальованих найрізноманітнішими елементами (йонами, атомами, молекулами). Тип інтеркалянта описується: 1) енергетичним параметром є, який може знаходитись як нижче дна зони провідності, так і в самій зоні провідності, 2) та характером його розміщення в ван дер Ваальсовій щілині, тобто на мові електронного перемішування співвідношенням t/β_i. Стан інтеркалата сполуки отриманої в результаті іинтеркалювання ШК описується:

 зміною величини анізотропії ШК після інтеркаляції (в рамках даної моделі це зміна t/β). Рентгеноструктурний аналіз отриманих інтеркалатів дає можливість розрахувати зміну постійної гратки вздовж осі анізотропії, а отже, і оцінити характер ззміни електронного перемішування t;

2. величиною анізотропії електронного перемішування інтеркалянта з матрицею (β_h, t_h)

Числові розрахунки

Аналіз спектра оптичного поглинання в області енергій $E < E_g$ здійснено для широкозонних ШК на прикладі CdJ_2 , ширина забороненої зони якого за $T=2KE_g = 3,48eB[13]$. В роботі досліджується динаміка додаткового піка в спектрі оптичного поглинання $\alpha(\omega)$, який виникає за рахунок переходів з валентної зони в зону локалізованих станів інтеркалянта,

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{2\omega} \int_{0}^{2\sqrt{2\pi}} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \delta(\omega_{2}(\chi,k_{z}) - \omega_{1}(\chi,k_{z}) - \hbar\omega)\chi d\chi dk_{z}d\varphi.$$
(13)

де $\omega_1(\chi, k_z)$ і $\omega_2(\chi, k_z)$ два найнижчих за енергією розв'язки рівняння (11). При розрахунках $\alpha(\omega)$ використовуємо експериментальные дані [14], які визначають місце розміщення інтеркалянта ε_0 в забороненій зоні. Енергетичні параметри зони провідності оцінювались із експериментальних результатів крайової фотопровідності чистого CdJ, вздовж головної кристалографічної осі (осі анізотропії с) наведені в [14]. Автором установлено, що при Т=77К домінуючими носіями заряду є електрони, а співвідношення між струмами спектру фоточутливості CdJ, для орієнтації вздовж головної кристалографічної осі с (I₁) і перпендикулярно до неї (I₂) становить $I_{I}/I_{2}=10$. Враховуючи знайдене значення часу релаксації т=50 нс і рухливості електронів [14], величина β_{c} (обернена до значення ефективної маси електрона в зоні провідності) становить $\beta_c = 2.2eB$, і відповідно $t_c = 0.22eB$. Енергетичні параметри зони локалізованих інтеркалянта оцінюємо враховуюстанів $\beta_i \ll \beta_c, t_i \ll t_c$ чи, що тому виберем $\beta_i = 0.5 eB, t_i = 0.05 eB$. Оскільки Cdінтеркалянт дає локализований рівень нижче зони провідності покладемо $\varepsilon_0 = -0.1 eB$, $V_{\nu} = 0.01 eB, V_{c}^{(0)} = 0.05 eB.$ Ширина валентної зони становить 5.5 eB [13], тому $\beta_{\nu} = 0.55 eB$, $t_{\rm w} = 0.055 eB.$

⁶На рис.1 отримана динаміка зміни інтенсивності додаткового піка (при ω =3.1eB) за умови незмінної величини електронного перемішування t і $V = V_c^{(0)} = 0.05 eB$ Як видно з рис.1 ріст концентрації інтеркалянта призводить до зростання інтенсивності і відсутній зсув додаткового піка.



Рис.1. Спектральна залежність $\alpha(\omega)$ при різних концентраціях інтеркалянта p, та відсутності: 1) анізотропії електронного перемішування інтеркалянт-матриця

 $V_v = 0.01 eB, V_c^{(0)} = 0.05 eB$ 2) $t_c = const, \varepsilon_{\theta} = -0.1 eB, \beta_i = 0.5 eB, t_i = 0.05 eB, \beta_v = 0.55 eB, t_v = 0.055 eB.$

В роботах [15, 16] показано, що з введенням різної концентрації інтеркалянта p постійна гратки вздовж осі анізотропії с змінюється немонотонно. Зростання концентрації інтеркалянта впливає на величину електронного перемішування між сусідніми шарами гратки, найближчими до ван дер Ваальсової щілини, тому немонотонну залежність c(p) можна враховувати через немонотонну зміну електронного перемішування вздовж осі с t = f(p) вигляді зображеному на рис.2а.



Рис. 2a. Залежність електронного перемішування вздовж осі анізотропії ШК в залежності віт концентрації інтеркалянта р.

Розрахунки показали, що врахування t = f(p)і $V=V_0$ з ростом концентрації інтеркалянта (рис.2б) призводить до немонотонного зростання піка інтенсивності, і незначного його зсуву в сторону більших енергій.



Рис.26 Спектральна залежність $\alpha(\omega)$ при різних концентраціях інтеркалянта *p*, та відсутності анізотропії електронного перемішування інтеркалянт-матриця і немонотонної зміни *t=f(p)* (рис. 2a), ε_0 =-0.1eB, β_i =0.5eB, t_i =0.05eB, β_v = 0.55 eB, *tv*=0.055eB.

На рис.3 представлена залежність $\alpha(\omega)$ з врахуванням як t = f(p), так і V = f(p), що призводить до немонотонного росту інтенсивності додаткового піка і його помітного зсуву в сторону більших енергій з ростом концентрації p.



Рис. 3. Залежність коефіцієнта поглинання $\alpha(\omega)$ від частоти ($\hbar\omega$) з врахуванням залежності t=f(p) (рис.2а) і V=f(p).

Експериментальні результати

Найкращого співпадання з експериментом [15-17] (рис.4) вдалось досягнути враховуючи як структурні зміни через t = f(p), так і анізотропію електронного перемішування (рис.3). Порівняємо детальніше отримані результати з експериментальними даними для *CdJ*₂<*Cd*>. Присутність інтеркалянта зумовлює немонотонну залежність спектра поглинання *CdJ*₂:*Cd*₁ з появою додаткових смуг, наприклад, при Т=90К, з максимумом 3,08eB i 3,3 eB i немонотонним зсувом краю власного поглинання спочатку в сторону меньших енергій і потім в сторону більших енергій. Концентраційна залежність зміни постійної гратки вздовж с-осі [15] дає можливість стверджувати, що існує критичне значення концентрації інтеркалянта x_{cr} вище якого здійснюється фазовий перехід інтеркалянта кадмію в металічний стан. Ріст концентрації інтеркалянта до х_{ст} призводить до зсуву максимумів додаткових смуг в сторону більших енергій. При концентрації інтеркалянта, яка перевищує критичні значення, максимум в домішковій смузі зникає (рис.4).



Рис.4 Експериментальна залежність коефіцієнта поглинання CdJ_2 інтеркальованого Cd [16,17].

Висновки

Запропонована модель дозволяє розглядати різного типу кристали від вузькощілинних напівпровідників діелектриків, до інтеркальованих інтеркалянтом різної природи, як за геометричними розмірами (складні молекули, важкі іони), іонним радіусам, так і енергіями основного стану. Дана модель може бути застосована і для інтерпретації спектрів поглинання виміряних під впливом тиску, оскільки на мові електронного перемішування, прикладання тиску буде змінювати параметр *t*. Теоретичні розрахунки $\alpha(\omega)$ виконані з врахуванням, як анізотропії електронного перемішування, так і структурних змін, якими супроводжується інтеркаляція і якісно описують динаміку зміни інтенсивності і зсуву додаткового піку зв'язаного з домішковою смугою в області концентрацій, менших критичного значення переходу інтеркалянта кадмія в металічний стан. Така модель дозволяє, до певної міри, інтерпретувати обернену задачу, тобто прогнозувати появу або відсутність немонотонного зміщення максимумів додаткових смуг в оптичних спектрах поглинання, враховуючи відомі з експерименту немонотонні структурні зміни (наприклад поведінку постійної гратки вздовж осі анізотропії), та анізотропію електронного перемішування.

Список використаної літератури

[1]. I. Grygorchak, F. Ivashchyshyn, P. Stakhira, R. R Reghu, V. Cherpak, J. Grazulevicius // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2014 (in publish).

[2]. S. A. Voitovych, I. I. Grygorchak,O. I. Aksimentyeva. // Mol. Cryst. Liq. Cryst.,497, 55 (2008).

[3]. I. I. Grygorchak., S. A. Vojtovych, B. A. Seredyuk, N. K. Tovstyuk Hyper Capacity of MCM-41<Nematic> Supramoleculer Structure in the R-Range // Journal of Achievements in Material and Manufactoring Engineering . N9, P.645-648 (2011).

[4]. І. І. Григорчак, С. А. Войтович, Б. О. Середюк, Н. К. Товстюк // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології, Т. 10, № 4. - С. 81-91 (2013).

[5]. I. I.Grigorchak, P. Y. Stakhira, N. K. Tovstyuk, V. L Fomenko. Kinetics and photoelectrical properties of layer semiconductor intercalated by nickel / // Int. Journal of Modern Physics B., Vol.21, No27. – P. 608 – 614 (2007).

[6]. Y. M. Stakhira, N. K. Tovstyuk, V. L. Fomenko, V. M. Tsmots, A. N. Shchupliak, Structure and magnetic properties of InSe single crystals intercalated by nickel // Semiconductors. V.45, N11. P. 1258-1263 (2011).

[7]. Y. M. Stakhira, N. K. Tovstyuk, I. I. Grigorchak, V. L. Fomenko, A. K. Borysyuk, B. A. Seredyuk Structure, magnetization, and low-temperature impedance response of polycrystalline InSe intercalated with nickel // Low Temp. Physics, v. 38. p. 54-60 (2012).

[8]. Б. П. Захарченя, В. Л. Коренев, Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику // УФН 175, № 11. – С. 629 – 675 (2005).

[9]. О. П. Захарук, С. В. Терехова, С. М. Тодоров и др. Край полосы поглощения монокристаллов GaSe ФТП, 10, 2367 – 2370 (1976).

[10]. В. И. Тагиров, И. М. Исмайлов, А. Х. Хусейн. Исследование края полосы поглощения In6Se7 // ФТП, 12, 2027 (1978).

[11]. Р. Гомер Некоторые вопросы теории хемосорбции // Новое в исследовании поверхности твердого тела / Гомер Р. – М.: Мир, 1977. – С. 189 – 210. [12]. F. Bassani, G. Pastori Parravicini Electronic states and optical transitions in solids/ Bassani F., Pastori Parravicini G. – Oxford, New York, Pergamon Press, 1975.

[13]. Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства. Под ред. проф.А. Б. Лысковича. Львов: изд-во при Львовском ГУ "Вища школа", 1983.

[14]. M. Rudka Journal of Lviv Politechnic National University "Physical&mathematical sciences" Vol.643, N9 94-98 (2009).

[15]. I. Bolesta, S. Velgosh, Yu. Datsiuk, et al.

- Radiation Measurements, 42, 851 (2007).
- [16]. I. M. Bolesta, I. V. Kityk, V. I. Kovalisko,

R. M. Turchak. Radiation Eff. Defects Solids, 135, 195 (1995).

[17]. I.M. Bolesta, I.V. Kityk, V.I. Kovalisko, R.M. Turchak. Feroelectrics, 192,107 (1997).

Стаття надійшла до редакції 07.04.2014 р.