
МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 541.136.2, PACS: 81.16.Fg, 82.45.Vp

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФАРАДЕЄВСЬКОГО І ЄМНІСНОГО НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ

І. І. Григорчак¹, С. А. Войтович¹, Б. О. Середюк², Н. К. Товстюк^{3,1}

¹Національний університет „Львівська політехніка”, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12,
e-mail : Ivangr@rambler.ru

²Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного, вул. Гвардійська 32, 79012,
Львів, e-mail: b.seredyuk@gmail.com

³Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів,
e-mail: ntovstyuk@gmail.com

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СТРУКТУРИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФАРАДЕЄВСЬКОГО І ЄМНІСНОГО НАКОПИЧЕННЯ ЕНЕРГІЇ

І. І. Григорчак, С. А. Войтович, Б. О. Середюк, Н. К. Товстюк

Анотація. Синтезовано дублетноматричну ієрархічну структуру конфігурації <молекулярно-граткова матриця МСМ-41<діоксид титану>> та супрамолекулярну структуру <МСМ-41<нематик (п-цианфениловий ефір н-гептил бензойної кислоти - 40%)>>. Застосування першої з них в катодному процесі Li^+ - інтеркаляційного струмоутворення показало суттєве підвищення зміни вільної енергії Гіббса реакції та покращення структури розрядної кривої. Супрамолекулярна структура з впровадженим гостьовим нематиком забезпечує колосальне підвищення діелектричної проникності та низьке значення тангенса кута електричних втрат, що робить їх перспективними для розвитку технології радіочастотних конденсаторів нового покоління.

Ключові слова: молекулярно-граткові структури; інтеркаляція, супрамолекулярні сполуки, енергія Гіббса, імпедансна спектроскопія

SUPRAMOLECULAR STRUCTURES FOR THE INCREASE OF THE FARADEY AND NONFARADEY EFFICIENCY

I. I. Grygorchak, S. A. Vojtovych, B. A. Seredyuk, N. K. Tovstyuk

Abstract. Doublet matrix hierarchical structure of the <molecular-lattice matrix MCM-41<titanium dioxide>> and supramolecular structure <MCM-41<nematic (p-cyanogen phenyl ether of n-heptyl benzoic acid - 40%)>> is synthesized. Application of the first one in the cathode process of Li^+ - intercalative current creation showed a significant increase of the change of free Gibbs energy of reaction and improvement of the structure of the discharge curve. Supramolecular structure with inserted guested nematic provides tremendous increase of the permittivity (inductivity) and low value of the tangent of angle of electric losses, making these structures useful for the development of technology of new generation radio-frequency capacitors.

Keywords: molecular-lattice structures; intercalation, supramolecular compounds, Gibbs energy, impedance spectroscopy

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФАРАДЕЕВСКОГО И ЕМКОСТНОГО НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

I. I. Григорчак, С. А. Войтович, Б. О. Середюк, Н. К. Товстюк

Аннотация. Синтезировано дублетноматричную иерархическую структуру конфигурации <молекулярно - решеточная матрица МСМ -41 <диоксид титана >> и супрамолекулярную структуру <МСМ -41 <нематик (п-цианфениловый эфир n-гептил бензойной кислоты - 40 %) >>. Применение первой из них в катодном процессе Li^+ - интеркаляционного токообразования показало существенное повышение изменения свободной энергии Гиббса реакции и улучшения структуры разрядной кривой. Супрамолекулярная структура с внедренным гостевым нематиком обеспечивает колоссальное повышение диэлектрической проницаемости и низкое значение тангенса угла электрических потерь, что делает их перспективными для развития технологии радиочастотных конденсаторов нового поколения.

Ключевые слова: молекулярно-решеточные структуры; интеркаляция, супрамолекулярные соединения, энергия Гиббса, импедансная спектроскопия

ВСТУП

Сьогоднішній бурхливий розвиток електромобілебудування і нетрадиційної енергетики [1,2], вражаючи успіхи наноелектроніки і спінтроніки [3] з особливою гостротою вирізняли глибинні проблеми, які лежать в основі принципових суперечностей між всезростаючими потребами новітніх схемотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування, перетворення і

накопичення енергії [4]. Існуючи сьогодні основні електрохімічні системи із зазначеної галузі технологій були розроблені більш як століття тому, а досягнутий прогрес з тих пір може бути віднесений хіба що до започаткування технології так званих конденсаторів з подвійним електричним шаром чи суперконденсаторів (1953 р.) та джерел живлення з літійовим анодом (1959 р.). Власне, останні, принцип роботи яких заснований на інтеркаляційному механізмі струмоутворюючих реакцій, покликані за ідеєю забезпечувати високі енергоємнісні показники

одиниці маси та об'єму речовини. Однак поки що успіхи досягнуті на цьому шляху не можна вважати вражаючими: отриманні значення питомої ємності та енергії не перевищують 200 мА*год/г та 900 Вт*год/кг відповідно, що становить тільки $\sim 1/20$ від теоретично можливих по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію. Поодинокі спроби як теоретичного, так і експериментального характеру поки що не дали чіткого представлення як вирішувати зазначену проблему. Ситуація ускладнюється ще і тим, що переважна більшість застосовуваних нині електрохімічних систем в якості активних компонентів містять або дуже дорогі чи рідкісні речовини, або ж екологічно шкідливі.

Водночас у світлі сьогоденного всеохоплюючого розвитку нанотехнологій не можна не звертати увагу на той очевидний факт, що ефективна автономна робота нанопристроїв можлива на засадах, які передбачають інтегрування енергетичних блоків у архітектуру наноструктур. Однак задачу розробки пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії нанометрового структурування, як і таких важливих компонентів нанoeлектроніки як ліній затримки, чи варікондів взагалі тільки недавно лише почали формулювати.

Дана робота присвячена пошуку високоефективного ємнісного та фарадеевського накопичення енергії.

1. КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Видається, що успіху в суттєвому підвищенні енерговіддачі одиниці маси і об'єму речовини на даний момент уже не можна добитися лише екстенсивним розширенням кола нових катодних матеріалів, а потрібний докорінний перегляд концептуальних підходів. На нашу думку до них можна віднести, наприклад, відмову від дальтонітної природи струмоутворюючих реакцій на користь максималізації впливу домішкової енергетичної топології бертолітних систем, а також перехід до нанорозмірності зарядонакопичувальних і енергогенеруючих часток та дублетноматричних структур, як

способу цілеспрямованого модифікування електронної будови матеріалів – “господарів” задля суттєвого росту ефективності інтеркаляційного струмоутворення. В цьому контексті застосування в процесах електрогенерування третього основного виду організації речовин – клатратного (або супрамолекулярного), з огляду на їх структурно-енергетичну особливість, може призвести не тільки до принципово нових закономірностей міжфазного перенесення заряду, але і високоефективного ємнісного та фарадеевського накопичення енергії. Клатрати [5] відносяться до особливого класу структурної організації речовини і можуть утворюватися як сполуки впровадження молекул одного сорту (які називаються “гостями”) в “гостьові позиції” кристалічної структури, що складаються з молекул іншого сорту без утворення будь-якого сильного хімічного зв'язку між гостем і господарем.

З термодинамічної точки зору вирішення зазначеної проблеми засноване на ентропійній та ентальпійній стабілізації зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ реакції інтеркаляції як функції концентрації впровадженого гостьового компонента згідно до рівняння [6]:

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

де: x – кількість впроваджених атомів «гостьового» компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу-«господаря», $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого «гостьового» компонента в матриці-«господарі», μ_0 – його хімічний потенціал в металевому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених “гостьових” компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії «гість-господар». Зменшення падіння $\Delta G(x)$ з ростом x можна добитися спрямованим керуванням впливом II і III членів рівняння (1) за рахунок відповідної зміни електронної

будови системи «господар-гість». В першому випадку збільшення розрядної ємності (ступеня максимального «гостьового» навантаження) можна досягнути, реалізувавши ситуацію, при якій кулонівське відштовхування змінилося б на притягання між гостьовими компонентами. У другому випадку (III член) контрольована зміна як власного, так і домішкового енергетичного спектру дасть змогу «конструювати» вигляд розрядної кривої за допомогою зміни положення рівня Фермі. Тому власне як один з можливих ефективних методів досягнення цієї мети є поміщення системи «господар –гість» у силове кристалічне поле «субгосподаря» і формування таким чином фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ізоляцією субгосподар<господар<гість>>. Таке поле має бути хімічно індиферентним по відношенню до матеріалу – „господаря”. Іншими словами, власне і йде мова про формування супрамолекулярних (клатратних) комплексів з „гостьовою” ієрархією.

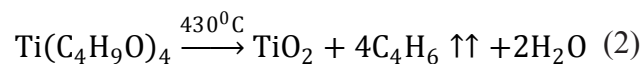
Означені супрамолекулярні структури можуть бути цікавими не тільки для фарадеєвського струмоутворення, але і з точки зору ємнісного накопичення заряду і енергії. Перші результати, отримані за останні декілька років показали аномальну поведінку діелектричної проникності сегнетоелектриків, інкапсульованих в наносотові структури [7]. Ці результати стали підґрунтям для акомодції такого підходу до суттєвого підвищення енергоемності конденсаторів поза сегнетоелектричним станом, який часто звужує температурні умови та сфери їх практичного застосування. Іншими словами, постає питання про поведінку легко поляризовуваних молекул, зокрема молекул нематика, впроваджених у клатратоутворюючі клітки.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для досягнення поставленої мети в якості матриці-господаря нами була застосована молекулярно-граткова мезопориста регулярна структура на основі SiO_2 - МСМ-41 [8]. Вона має гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6...0,8 нм і калібро-

ваним розміром пор. Згідно даних електронної мікроскопії розміри пор становили $\approx 37 \text{ \AA}$.

Синтез ієрархічної дублетно-матричної структури МСМ-41(TiO_2) проводився наступним чином. Після термовакуумної десорбції молекулярно-граткової структури МСМ-41, яка проводилася при температурі 140°C впродовж 2 годин при залишковому тиску 10^{-2} мм. рт. ст., вона при тому ж залишковому тиску, але при пониженій до 80°C температурі була просочена тетрабутоксититаном ($Ti(OC_4H_9)_4$) впродовж 2 годин. Після цього проводилося відмивання поверхнево адсорбованого органічного прекурсора в ізопропиловому спирті і висушування при температурі 130°C до постійної маси. Піроліз здійснювався за схемою:



в потоці аргону (1л/хв) протягом 2 години при температурі $440 \pm 10^\circ\text{C}$.

З метою виявлення внесків в Li^+ -інтеркаляційну струмоутворюючу реакцію власне матриці-клітки та внутрісотового титан-діоксиду, отриманий продукт обробляли 40% – водним розчином плавикової кислоти задля видалення силікатної матриці і отримання мезоструктурованого TiO_2 .

Супрамолекулярна сполука МСМ-41<нематик> синтезувалася аналогічним способом, за яким молекулярно-граткова структура просочувалася рідкокристалічним нематиком (п-цианфенилового ефіру н-гептил бензойної кислоти – 40%). Після відмивання поверхнево адсорбованого органічного прекурсора і висушування при температурі 130°C до постійної маси отриманий гібридний матеріал пресували в таблетку масою $m = 88$ мг, діаметром $d = 8,35$ мм і висотою $l = 1,43$ мм. На обидві площини таблетки наносили індієві контакти.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею $0,8 \text{ cm}^2$ на нікелевій підкладці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал - струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) - зв'язуючий агент як 85% : 10% : 5%. Маса активного матеріалу

не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літєвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірниці з одномолярним розчином $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні і хлорсрібним електродом порівняння. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведена зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції як функція тривалості розряду. З отриманих результатів насамперед впливає суттєва відмінність літєвого інтеркаляційного процесу у отриманій супрамолекулярній структурі порівняно з вихідною силікатною матрицею не тільки за значенням розрядної ємності та енергії, але і за самим характером зміни енергії Гіббса, як функції літєвого “гостьового” навантаження. У першому випадку ми маємо фазовий перехід першого роду та існування двохфазного стану, в той час, як для силікатної матриці спостерігається “псевдоємнісний” характер формування неперервного ряду нестехіометричних фаз впровадження.

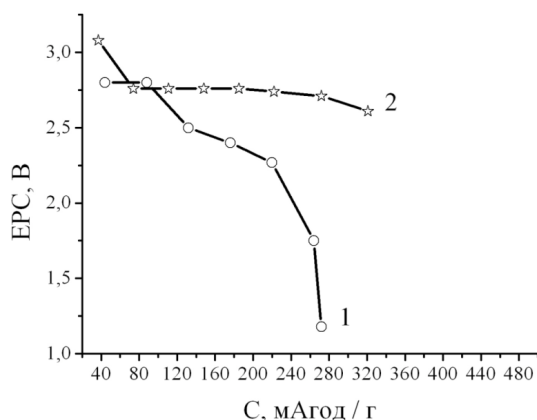


Рис.1. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції MCM-41 (1) та MCM<TiO₂>

Ще більш цікавим є порівняння розрядних характеристик MCM<TiO₂>, TiO₂, виділеного з молекулярно-граткової структури після його синтезу (TiO₂-T), та нанорозмірного титан діоксиду від торгівельної марки «Merc» (TiO₂-M).

Отримані дані (рис. 2) яскраво ілюструють факт суттєвого впливу електронної будови титан діоксиду на параметри струмоутворюючого процесу та демонструють методи цілеспрямованого керування нею в процесі синтезу.

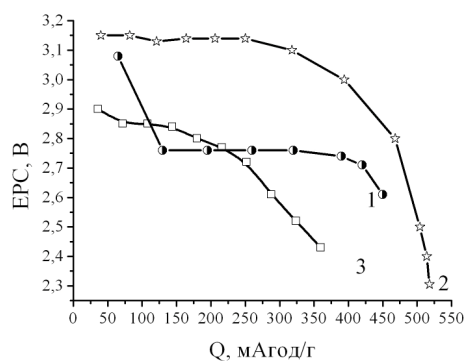


Рис.2. Зміна енергії Гіббса процесу літєвої інтеркаляції MCM<TiO₂> (1) TiO₂-T (2) та TiO₂-M (3)

Як видно, з точки зору енергетичної спроможності в дослідженому концентраційному інтервалі зворотності інтеркаляційного процесу ($x \sim 1$, де x – гостьове навантаження) клатратний синтез діоксид титану забезпечує його найвищу енергетичну спроможність, а з огляду на “ідеальність” розрядної напруги поза “конкуренцією” супрамолекулярна структура MCM<TiO₂>.

Як видно з рис. 3 на концентраційній осі гостьового навантаження (x) наявні інтервали незалежності зміни вільної енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) реакції впровадження Li^+ , для яких похідні $dx/d(\Delta G)$ прямують до безмежності, що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей. Поява двохфазної області зумовлена сильною взаємодією “гостьових” катіонів з аніонами “господаря”, при якій може виникати певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою отримаємо гетерофазну систему з відповідним плато на $x - E$ діаграмі.

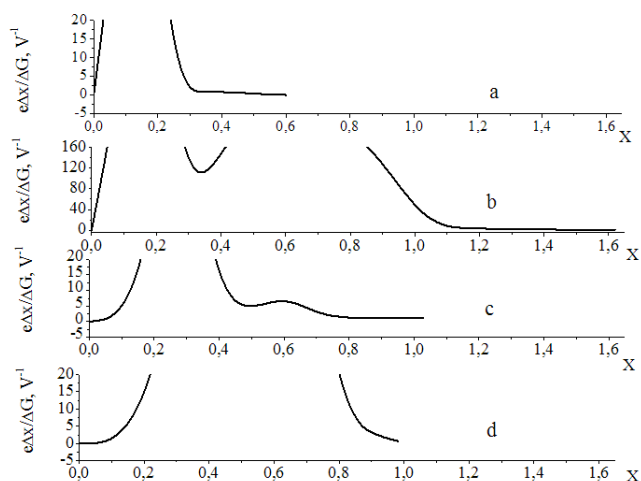


Рис.3. Зміна диференціальної ємності як функцій ступеня гостьового навантаження МСМ - 41(а), $\text{TiO}_2\text{-T}$ (b), $\text{TiO}_2\text{-M}$ (c), $\text{MCM}\langle\text{TiO}_2\rangle$ (d)

Окіл точок мінімумів $x \approx 0,3$ для $\text{TiO}_2\text{-T}$ та $x \approx 0,49$ для $\text{TiO}_2\text{-M}$ і $x \approx 0,25$ для МСМ-41 на концентраційних залежностях диференціальної ємності найчастіше пов'язують з упорядкуванням гостьової підсистеми [9]. Локальний скінчений максимум поблизу точки $x \approx 0,60$ для $\text{TiO}_2\text{-M}$ сигналізує про можливість фазового переходу другого роду. В концентраційному інтервалі “гостьового” навантаження при $x \geq 1,0$ для $\text{TiO}_2\text{-T}$ та $x \geq 0,60$ для $\text{TiO}_2\text{-M}$, і для $\text{MCM}\langle\text{TiO}_2\rangle$ $x \geq 0,8$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання $\langle\text{Li}_x\text{-наноструктура}\rangle$ [10].

На циклічних вольт-амперограмах $\text{MCM}\langle\text{TiO}_2\langle\text{Li}_x\rangle\rangle$, побудованих для швидкості розгортки потенціалу 10^{-3} В/с, виразно проявляються максимуми інтеркаляційних струмів, які виявилися зворотніми в дослідженій вольтажній області (рис. 4).

З метою з'ясування кінетичних параметрів струмоутворення в синтезованій дублетноматричній структурі були побудовані діаграми Найквіста – залежність уявної частини комплексного імпедансу від його дійсної складової. Типовий вигляд їх при різних значеннях ступеня „гостьового” навантаження показаний на рис.5. Видно, що високочастотна вітка являє собою дугу з дещо розподіленим часом релаксації. Низькочастотна відображає лімітуючу Li^+ - катіонну дифузію у діоксиді ти-

тану. Такі діаграми добре моделюються еквівалентною електричною схемою (вставка до рис. 5), в якій опір R_s це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту та опір підвідних провідників та контактів; серія послідовно під'єднаних ланок $R_1\|C_1$ і $R_2\|C_2$ до ланки Рендлса – Ершлера $C_3\|(R_3\text{-}W1)$ моделює перенесення заряду відповідно і через міжзерненні бар'єри (і, можливо, через пасиваційну плівку) та через межу розділу між „господарем” і „субгосподарем” [11]. Дані комп'ютерної параметричної ідентифікації наведені в табл.1.

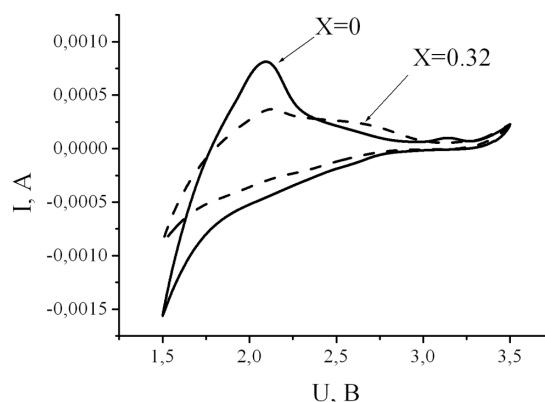


Рис. 4. Циклічні вольт-амперограми інтеркаляційного струмоутворення для $\text{MCM}\langle\text{TiO}_2\langle\text{Li}_x\rangle\rangle$

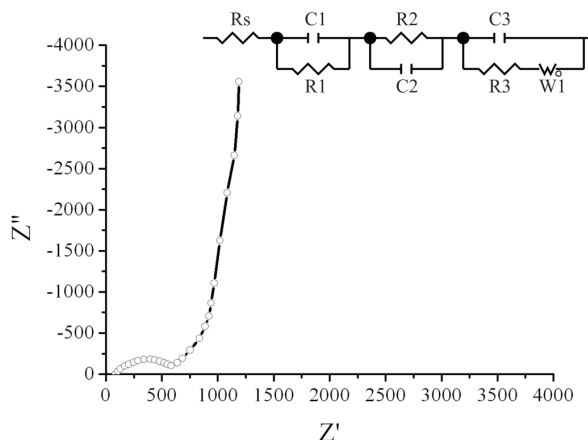


Рис.5. Діаграма Найквіста для $\text{MCM}\langle\text{TiO}_2\langle\text{Li}_{0,32}\rangle\rangle$. На вставці – відповідна електрична еквівалентна схема

Таблиця 1.

Значення параметрів елементів електричної еквівалентної схеми

x	R_s	R_1	C_1	R_2	C_2	C_3	R_3	W_{1-R}	W_{1-T}	W_{1-P}
0	51,32	49,35	2,03E-5	111,9	0,0482	4,03E-6	18,28	238,8	1,631	0,5
0,32	52,56	92,08	4,86E-6	308,6	1,36E-5	1,31E-6	20,99	1335	5,642	0,5

Аналіз отриманих даних дає змогу зробити важливий і цікавий висновок (не притаманний „вільному” діоксиду титану): зі збільшенням кількості впровадженого „гостьового” літію опір стадії перенесення заряду з електроліту в $MCM<TiO_2<Li_x>>$ практично не міняється. Оцінка коефіцієнта дифузії катіонів у діоксиді титану за формулою:

$$W_{1-T} = L^2 / D, \quad (3)$$

(де L – фактична товщина дифузійного шару, D – фактичний коефіцієнт дифузії в частинці) показує, що і коефіцієнт дифузії при $x=0$ і $0,32$ є одного порядку. Ці фактори і сприяють стабілізації потужнісних параметрів впродовж процесу розряду.

На рис. 6 наведені частотні залежності питомого опору молекулярно-граткової структури до та після впровадження нематика. Видно, що впровадження в молекулярно-граткову силікатну структуру молекул рідкого кристалу викликає ріст реальної складової питомого комплексного імпедансу та збільшення частотної дисперсії. Легко бачити, що загалом $\rho(f)$ мають “класичну” частотну поведінку – містять низькочастотнезалежну ділянку (різна для різних матеріалів), яка з підвищенням частоти переходить у низспадаючу вітку. Однак нетривіальним фактом виявилася середньочастотнезалежна ділянка, яка після впровадження нематика суттєво зрушилася.

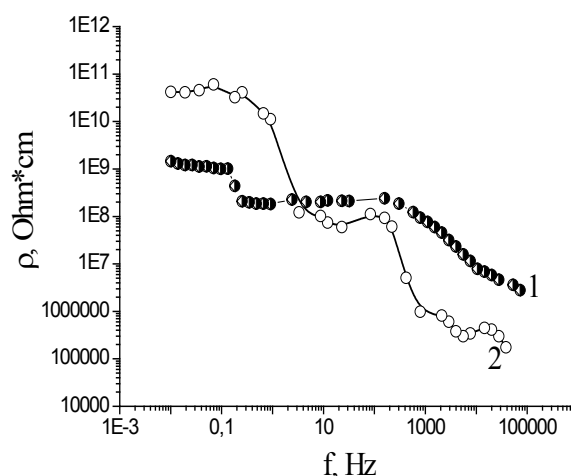


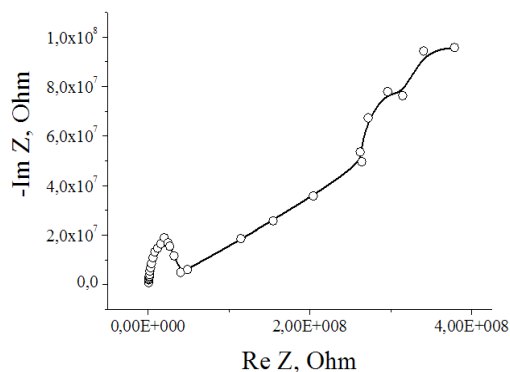
Рис. 6. Частотні залежності реальної складової питомого комплексного імпедансу молекулярно-граткової структури до (1) та після впровадження нематика (2)

Відповідно для електропровідності (σ) неметалічних фаз такий характер поведінки описується співвідношенням:

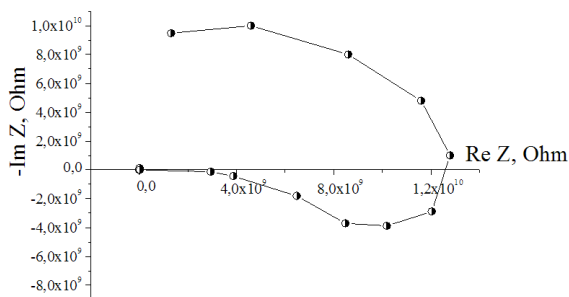
$$\sigma = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (4)$$

де σ_{dc} – виміряна на постійному струмі питома електропровідність, зумовлена зонними носіями струму, A і n – параметри, що залежать від температури і складу. Другий член у (4) представляє собою змінно струмову компоненту електропровідності яку, зокрема, формують перескоки носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процеси збудження – захоплення їх у хвості зон чи в зони нелокалізованих станів. В свою чергу, це передбачає появу ємнісного відклику локалізованих станів та частото залежності реальної складової імпедансу. Підтвердження цьому було отримано при відображенні

повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин – $ReZ - ImZ$ (рис. 7,а), а власне – існування високочастотної дуги. Низькочастотна вітка в даному разі відповідає перенесенню заряду через міжзеренні межі. Розташована між зазначеними дугами лінійна вітка найімовірніше відповідає імпедансу неоднорідного шару скінченної товщини, елементарний об’єм якого має комплексну провідність, що характеризується постійною фазою, тобто відображає частинки мезопористої силікатної матриці.



а



б

Рис. 7. Діаграми Найквіста для молекулярно-граткової структури до (а) та після впровадження нестехіометричності (б)

Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом з використанням програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4%.

Як результат – еквівалентна схема, що моделює відповідний годограф імпедансу міститиме дві паралельних RC – ланки $C_V || R_V$ та $C_B || R_B$, які послідовно з’єднані між собою за допомогою неоднорідного фазового елемента

NUP, яке це показано на рис. 8 (індекси V і B відображають відповідно внутрішню частину об’єму стінок матриці та міжзеренні межі контактуючих частинок МСМ-41).

Елемент NUP в комплексній площині визначається, як

$$X_i(j\omega) = \{ [Z_{i,CPE}(j\omega) - r_0]^{-1} - [Z_{i,CPE}(j\omega) + r_0]^{-1} \}^{-1} \quad (5)$$

де $Z_{i,CPE}(j\omega) = A_i^{-1}(j\omega)^{-n_i}$.

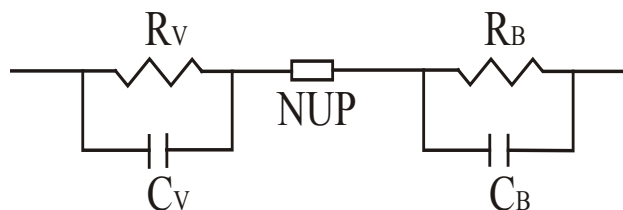


Рис. 8. Еквівалентна електрична схема для кераміки, отриманої з мезопористої матриці МСМ-41

Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер.

При введенні у молекулярно-граткову структуру нематика найсильніше трансформується низькочастотна вітка годографа імпедансу, заходячи у індуктивний квадрант комплексної площини (рис.7,б). Таке явище “від’ємної” ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з’ясований і, мабуть, він не має єдиної природи. Найчастіше його пов’язують з процесом захоплення інжекттованих носіїв і їх утримування центрами прилипання впродовж часу, співмірного з півперіодом синусоїдального сигналу [12, 13]. За другим, більш загальним механізмом, ідуктивна поведінка з’являється тоді, коли струм, що тече між двома фазами, зв’язаними квантовою ямою, керується зайнятим проміжним станом, котрий зменшується, у разі збільшення прикладеного потенціалу. Більше того, ідуктивна поведінка виникає навіть тоді коли заряд вводиться в шари малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [14].

Принадно зазначимо, що інтерес до явища “від’ємної ємності” викликаний не тільки чисто науковим інтересом: структури з “від’ємною ємністю” дозволяють ефективно вирішити проблему формування ланок затримки в нанопристроях, нанообмежена геометрія яких виключає застосування котушок індуктивності ‘а-ргіогі’.

Для аналізу поведінки діелектричної проникливості вибирався частотний діапазон, в якому значення тангенса кута втрат не перевищує одиниці з огляду на практичну цінність таких конденсаторних структур стосовно їхньої добротності. З рис. 9 видно, що така область покриває частотний інтервал для МСМ-41<нематик> (в крайньому разі досліджений) $0,01 \div 10^5$ Гц. В ній діелектрична проникливість, сильно зростаючи після впровадження молекул РК, має аномальну дисперсію (рис. 10), природа якої теж може бути зумовлена, зокрема, і перескоковим перенесенням заряду. Однак механізм такої аномальної поведінки в таких структурах напевне є більш складним.

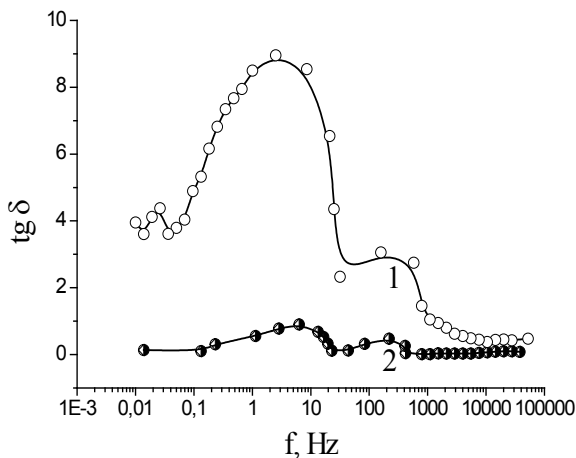


Рис. 9. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат молекулярно-граткової структури до(1) та після впровадження нематика (2)

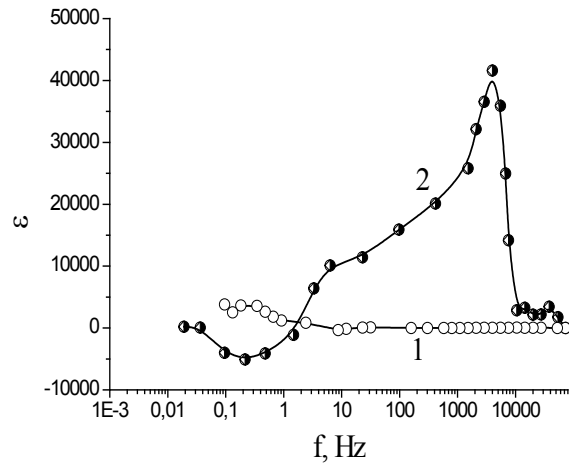


Рис. 10. Частотні залежності діелектричної проникливості молекулярно-граткової структури до(1) та після впровадження нематика (2)

Вищеописана поведінка діелектричної проникливості вказує на очікувану багатозначність діаграм Кол–Кола, що і підтверджується експериментально для матриці МСМ-41 (рис. 11а) та для матриці МСМ<TiO₂> (рис. 11б).

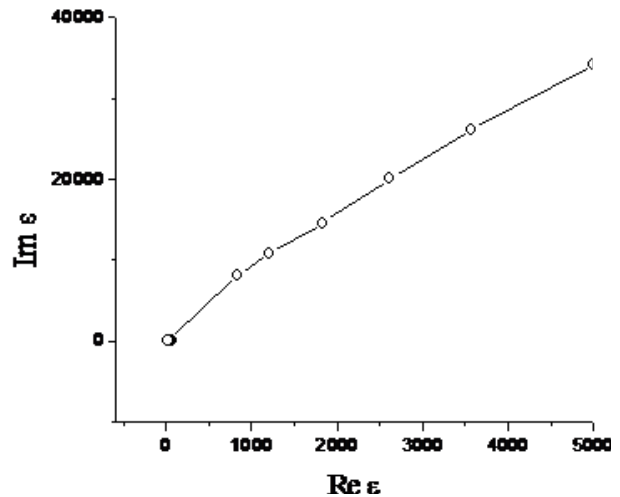


Рис. 11, а. Діаграма Кол – Кола для матриці МСМ- 41

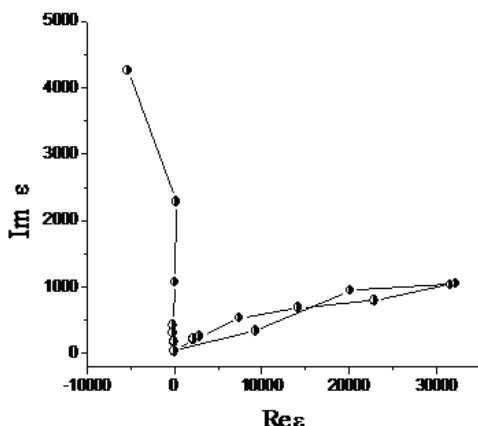


Рис. 11, б. Діаграма Кол – Кола для матриці MCM<TiO₂>

ця MCM-41<TiO₂>, як і виділений з неї нанорозмірний TiO₂, в катодному процесі Li⁺ - інтеркаляційного струмоутворення забезпечує суттєве підвищення зміни вільної енергії Гіббса реакції та покращення структури розрядної кривої порівняно з нано - TiO₂, синтезованим за традиційною промисловою технологією.

2. Фізичний механізм підвищення питомої ємності і енергії найімовірніше полягає у такій зміні енергетичної топології дефектів,

Таблиця 2.

Порівняльні характеристики електричних конденсаторів низьковольтного класу

Конденсатори	Напруга, В	Питома ємність активної системи, мФ/см ³	tg δ (100 Гц)
Оксидно-напів-провідникові поліарні	1,6	~ 0,6	> 0,12
Оксидно-напів-провідникові танталові	1,6	~ 0,14	< 0,12
Оксидно-алюмінієві	3	~ 0,72	< 1,2
Танталові оксидні, об'ємно-пористі	3	~ 0,38	0,15
Запропонований конденсатор(для товщини 1-мікромметр)	>3,5	~340	0,08

Практична цінність таких структур очевидна – насамперед це новий клас надвисокоємних конденсаторів (табл.2) та наноструктурованих ліній затримки, які безпосередньо можуть бути інкорпоровані в пристрої наноелектроніки.

ВИСНОВКИ

1. Дублетноматрична ієрархічна структура конфігурації <молекулярно-граткова матри-

при якій збільшується густина станів на рівні Фермі і виникають глибокі рівні у забороненій зоні. Супрамолекулярна структура MCM-41 з впровадженням гостьовим нематиком забезпечує колосальне підвищення діелектричної проникності та низьке значення тангенса кута електричних втрат, а також появу низькочастотного індуктивного відгуку.

3. Зі збільшенням кількості впровадженого „гостьового” літію опір стадії перенесення заряду з електроліту в MCM<TiO₂<Li_x>>

так само як і коефіцієнт дифузії для $0 < x < 0,32$ практично не міняються впродовж всього розряду, чим така структура суттєво відрізняється від TiO_2 у „вільному” стані.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ

ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. M. Mubin, S. Ouchi, N. Kodani, H. Hirata, N. Mokhtar. Non-Linear Drive Control System for Electric Car // *Applied Mechanics and Materials*, 315, pp. 83-87 (2013).
2. H. L. Meng, L. Li. Analysis of the Traditional Regional Architecture Energy // *Applied Mechanics and Materials*, 178, pp. 213-216 (2013)
3. H. Akinaga. Recent Advances and Future Prospects in Functional-Oxide Nanoelectronics: The Emerging Materials and Novel Functionalities that are Accelerating Semiconductor Device Research and Development // *Japanese Journal of Applied Physics*, 52(10), pp. 100001-100001-12 (2013).
4. J. L. Li, X. Xiong, Shui Li Yang. Wind/Storage System Capacity Configuration Research Based on the Benefits of Energy Saving and Emission Reduction // *Applied Mechanics and Materials*, 291, pp. 636-641 (2013).
5. Ю. А. Дядин. Супрамолекулярная химия: клатратные соединения // *Соросовский образовательный журнал*, 2, С. 80-88 (1998).
6. A. S. Nagelberg, W. L. Worrell. Alkali metal intercalated transition metal di-sulfides: a thermodynamic model // *J. Sol. State Chem.*, 38(3), pp. 321-334 (1981).
7. С. В. Барышников, Е. В. Стукова, Е. В. Чарная. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия // *Физ. тверд. Тела*, 48, с. 551-556 (2006).
8. С. Т. Peter. Novel Coassembly Route to Cu-SiO_2 MCM-41-like Mesoporous Materials // *American Chemical Society*, 26, pp. 2879–2882 (2004).
9. W. R. McKinnon, R. R. Haering. Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*, 15, pp. 235–261 (1983).
10. И. Г. Киселева, Н. И. Томашова, Б. Н. Кабанов. Исследование внедрения щелочных металлов в электроды методом кривых потенциал-время // *Журнал физической химии*, 38(5), с. 1188-1197 (1964).
11. E. Barsoukov, J. R. Macdonald. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application, Wiley interscience, Canada. 585 p. (2005).
12. А. П. Болгаев, Т. М. Бурбаев, Г. А. Калюжная, В. А. Курбашов, Н. А. Пенин. Отрицательная емкость в гетероструктурах $\text{Ni-TiO}_2\text{-p-Si}$ // *Микроэлектроника*, 24(4), С. 291–294 (1995).
13. Н. А. Поклонский, С. В. Шпаковский, Н. И. Горбачук, С. Б. Ластовский. Отрицательная емкость (импеданс индуктивного типа) кремниевых p⁺ - n переходов, облученных быстрыми электронами // *Физ. и техн. Полупроводников*, 40(7), С. 824–828 (2006).
14. I. Mora-Sero, J. Bisquert. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // *Nano Letters*, 6(4), pp. 640–650 (2006).

Стаття надійшла до редакції 01.08.2013 р.