

ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МСМ-41 З ІНКАПСУЛЬОВАНИМ В ЙОГО ПОРИ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ, FeSO₄ ТА ЇХ КАВІТАТОМ

Т. М. Біщанюк, І. І. Григорчак

*Національний університет «Львівська політехніка»,
м. Львів, Україна*

Надійшла до редакції 13. 05. 2014

Представлено результати досліджень характеристик пористої кремнеземної матриці МСМ-41 з інкапсульованим в її пори β-циклодекстрином (β-CD) в квітандному та кавітатному (з FeSO₄) стані. Встановлено характер змін частотної дисперсії імпедансу, тангенса кута електричних втрат та діелектричної проникності синтезованих інкапсулатів при нагріванні, освітленні та в магнітному полі. За даними термостимульованої деполяризації аналізуються відмінності в модифікації домішкового спектру, спричиненої різним видом гостьового контенту. Знайдено умови, при яких синтезовані наногібриди можуть виявитися цікавими з точки зору формування структур квантових акумуляторів електричної енергії та ємнісних головок для зчитування інформації з магнітних носіїв.

Ключові слова: нанопориста матриця МСМ-41, β-циклодекстрин, система «господар-гість», ієрархічна архітектура, імпеданс, діаграми Найквіста, діелектрична проникність, тангенс кута електричних втрат, термостимульована деполяризація.

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА МСМ-41 С ИНКАПСУЛИРОВАННЫМ В ЕГО ПОРЫ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ, FeSO₄ И ИХ КАВИТАТОМ

Т. Н. Бищанюк, И. И. Григорчак

Представлены результаты исследований характеристик пористой кремнеземной матрицы МСМ-41 с инкапсулированным в ее поры β-циклодекстрином (β-CD) в квітандном и кавітатном (с FeSO₄) состоянии. Установлен характер изменений частотной дисперсии импеданса, тангенса угла электрических потерь и диэлектрической проницаемости, синтезированных инкапсулатов при нагревании, освещении и в магнитном поле. По данным термостимулированной деполяризации анализируются различия в модификации примесного спектра, вызванного разным видом гостевого контента. Найденны условия, при которых синтезированные наногібриды могут оказаться интересными с точки зрения формирования структур квантовых аккумуляторов электрической энергии и емкостных головок считывания информации с магнитных носителей.

Ключевые слова: нанопориста матриця МСМ-41, β-циклодекстрин, система «хозяин-гость», ієрархіческая архітектура, імпеданс, діаграммы Найквіста, діелектрическая проницаемость, тангенс угла электрических потерь, термостимулированная деполяризація.

FORMATION AND PROPERTIES OF MCM-41 WITH ENCAPSULATED IN ITS PORES β-CYCLODEXTRIN, FeSO₄ AND THEIR CAVITAT

T. M. Bishchaniuk, I. I. Grygorchak

The results of research performance of porous silica matrix MCM-41 with encapsulated in the pores of β-cyclodextrin (β-CD) in cavitand and cavitant (with FeSO₄) state were presented. The character of changes in the frequency dispersion of the impedance, electrical loss tangent and dielectric constant of the synthesized encapsulates at heating, illuminating and in a magnetic field were elucidated. According to the analysis of thermally stimulated depolarisation differences in the modification of the impurity spectrum caused by different type of guest content were analyzed. The conditions under which synthesized nanohybrids may be interesting in terms of the formation of quantum battery of electric energy and capacitance heads for reading data from magnetic media were found.

Keywords: nanoporous matrix MCM-41, β -cyclodextrin, host-guest system, hierarchical architecture, impedance, Nyquist diagrams, dielectric constant, electric loss tangent, thermally stimulated depolarization.

ВСТУП

Останнім часом спостерігається бурхливий розвиток досліджень наногібридів, отриманих інкапсуляцією гостьових компонентів у молекулярно-граткові матриці. Властивості та структура речовини у гостьових позиціях нанопористих матриць та поза ними можуть значно відрізнятись. Суттєву роль в цьому відіграє ступінь заповнення пористої матриці, взаємодії частинок зі стінками пор та міжчастинкова взаємодія. Водночас це суттєво позначається на характеристиках самих наноконструктивів.

На сьогоднішній день досить ґрунтовно вивчені особливості поведінки в мезопористих матрицях поблизу фазових переходів сегнетоелектриків [1—4], феромагнетиків [5—8], надпровідників та суперіоніків [9—10]. Хоч формування гетероструктурованих неорганічно/органічних і біо/неорганічних наноконструктивних матеріалів вже більш як десятиліття приковує пристальну увагу як спосіб отримання структур з широким спектром нових, невідомих досі властивостей [11, 12], успіхи, досягнуті на шляху їх практичного застосування, ще не можна вважати вражаючими. Поки що накопичений лише незначний досвід і зроблені тільки перші кроки [13—15].

Видається, що подальшого прогресу в комплексному дослідженні таких наногібридів, спрямованому на розширення сфер їх практичного застосування, можна досягнути застосуванням в якості гостьового контенту супрамолекулярних об'єктів, з якими часто пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, які часто є парадоксальними [16—18]. У них рецептор («господар») містить молекулярні центри налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного субстрата («гостя») за так званим принципом «замок-ключ». В таких системах одним з найважливіших є принцип комплементарності — геометрична, топологічна і зарядова відповідність «гість-господар». Очевидно, що такий підхід відкриває можливість формування ієрархічно

-фрактальних супрамолекулярних архітектур субгосподар <господар<гість>>. Очікується, що останні зможуть внести вагомий внесок в розвиток наноінженерії. На жаль, цьому аспекту проблеми практично не надавалася увага. Тому метою даної роботи є заповнення в певній мірі зазначеної прогалини в цій галузі знань.

КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ І МЕТОДИКА КСПЕРИМЕНТУ

В експериментах в якості матриці-субгосподаря служила молекулярно-граткова нанопориста регулярна структура на основі SiO_2 — МСМ-41 [19] торгівельної марки Sigma Aldrich. Вона має гексагональну структуру типу бджолиних сот з товщиною стінок 0,6—0,8 нм і каліброваним розміром пор, який можна направлено змінювати в діапазоні 3—10 нм. Згідно даних електронної мікроскопії, діаметр пор становив ~ 37 Å. Відповідно, питома поверхня каналів становить 984 м²/г. Стінки пор МСМ-41 аморфні, але на великих масштабах молекулярні гратки володіють далекосяжним порядком. Гостьовим контентом, як проміжний господар, був вибраний органічний кавітанд β -циклодекстрин з огляду на його унікальну структурну особливість, а саме поділ гідрофільних і гідрофобних груп, що обумовлює незвичайні фізико-хімічні властивості. Найважливішою серед них — здатність зворотно і селективно зв'язувати органічні, неорганічні, біологічні молекули, формуючи комплекси включення за типом «гість-господар». Висока електронна густина усередині порожнини β -CD може активувати електрони молекул «гостей», що призводить до зміни спектральних властивостей як включених молекул, так і самого рецептора. Утворення комплексів включення засноване на взаємодіях нековалентної природи — електростатичних, ван-дер-ваальсових, π - π і стеричних ефектах. Останнім часом інтерес до β -CD викликаний і через його використання як кільцевого компонента у конструюванні різноманітних

супрамолекулярних архітектур, таких як ротаксани, псевдоротаксани і катенани. Ці ансамблі володіють унікальною структурою та властивостями, завдяки яким мають потенційне застосування як молекулярні перемикачі та молекулярні машини [20].

Впровадження гостьового контенту досягається за допомогою методики інкапсуляції, описаної, наприклад, в [2, 21], за якою і формувалися зразки для досліджень. При цьому, кавітат $\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ формувався попередньо за методикою, яка застосовувалася в [20, 22] для утворення комплексів включення з оксидами металів. Імпедансні виміри виконані в діапазоні частот 10^{-3} — 10^6 Гц при температурах -30 — $+60$ °С як в темряві, так і при освітленні, з накладанням магнітного поля напруженістю 2,75 кОе, чи без нього за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ЕСО СЕМІЕ» (Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Частотні залежності комплексного імпедансу Z аналізувалися графоаналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Похибки апроксимації не перевищували 4 %. Спектри термостимульованої деполяризації записувалися в режимі короткозамкнутих контактів при лінійному нагріванні зі швидкістю 5 °С/хв.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведені виміряні в темряві частотні залежності дійсної складової комплексного питомого імпедансу ($\text{Re } Z$) МСМ-41 до і після впровадження β -циклодекстрину, сульфату заліза і їх супрамолекулярного комплексу. Видно, що при кімнатній температурі (293 К) $\text{Re } Z$ для вихідної матриці МСМ-41 веде себе звичним чином: низькочастотна вітка переходить у низпадаючу при високих частотах, зокрема і за рахунок вкладу перескокової провідності з участю локалізованих станів поблизу рівня Фермі, або процесів збудження — захоплення їх у хвости зон чи в зони делокалізованих станів [23, 24]. При цьому вона є монотонною функцією частоти. Після інкапсуляції як $\beta\text{-CD}$, так і FeSO_4 $\text{Re } Z$ в найнижкочастотнішій області

зменшується більш як на два порядки. Подальше зменшення $\text{Re } Z$ після впровадження $\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ демонструє аддитивність впливу на субматрицю рецептора і субстрата кавітатного комплексу.

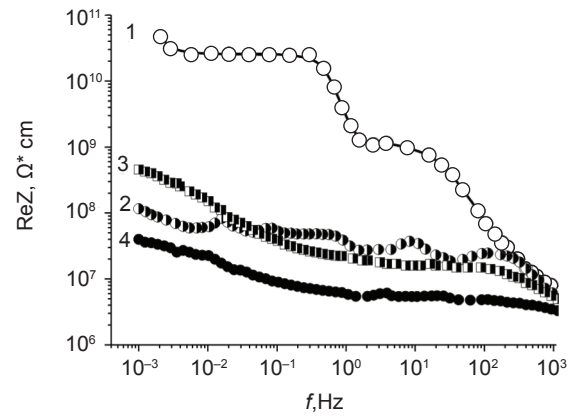
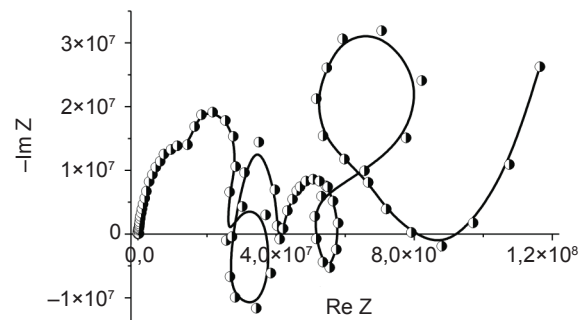
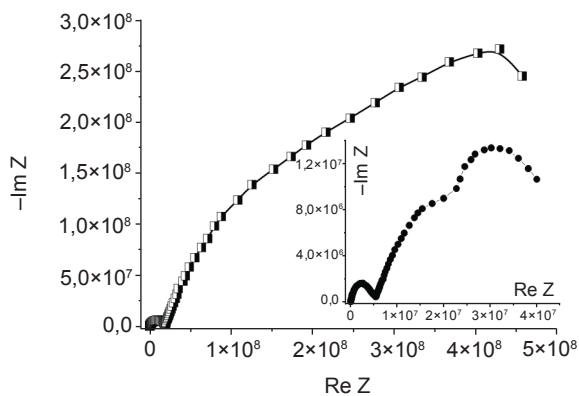


Рис. 1. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу МСМ-41 (1), МСМ-41< $\beta\text{-CD}$ > (2), МСМ-41< FeSO_4 > (3) та МСМ-41< $\beta\text{-CD}\langle\text{FeSO}_4\rangle$ > (4), виміряні в темряві

Неординарним фактом є те, що для наногібриду МСМ-41< $\beta\text{-CD}$ > спостерігається деформація (немонотонна частотна дисперсія) низько- та середньочастотних ділянок $\text{Re } Z$ (f). Як було показано нами в [25], така поведінка, як правило, спряжена з появою індуктивного відгуку. І дійсно, як бачимо з наведених на рис. 2 діаграм Найквіста — відображення повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин — $\text{Re } Z$ — $\text{Im } Z$, низькочастотна вітка відповідного годографу переходить у IV — індуктивний квадрант. Це явище «від'ємної» ємності достатньо добре відоме з літературних джерел, хоч його механізм остаточно не з'ясований і, мабуть, він не має єдиної природи [26—30].



a



б

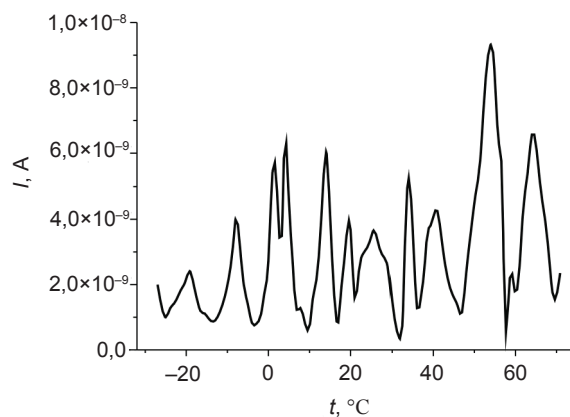
Рис. 2 а — діаграма Найквіста для МСМ-41< β -CD>, виміряна в темряві, б — діаграма Найквіста для МСМ-41< $FeSO_4$ > та МСМ-41< β -CD< $FeSO_4$ >> (на вставці), виміряних в темряві

За найбільш загальним механізмом, індуктивна поведінка виникає навіть тоді коли заряд вводиться в області малих або надмалих розмірів, тобто, діапазону декількох нанометрів [31]. Водночас немонотонність $ReZ(f)$ відображається на багатозначності годографу імпедансу. Спостережуваний індуктивний відгук може знайти своє застосування для вирішення проблеми формування нановимірних ліній затримки для яких використання котушок індуктивності неприйнятне «а ргіогі», а застосовувані сьогодні електронні імітатори — гіратори ускладнюють наносхеми та знижують надійність.

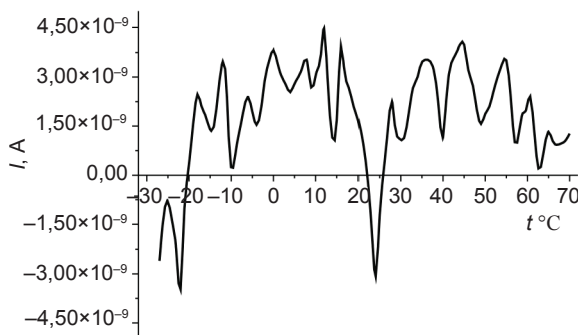
Для МСМ-41< $FeSO_4$ > і МСМ-41< β -CD< $FeSO_4$ >> індуктивний відгук не візуалізується. Для обидвох видів контенту характерною спільною ознакою є синтетично тридуговий характер діаграм Найквіста з розподіленими часами релаксації, який в загальному відображає бар'єрний енергетичний рельєф для струмопроходження через матрицю МСМ-41, інкапсульований контент та межу розділу контенту з субматрицею. При цьому більша частотна дисперсія для МСМ-41< β -CD< $FeSO_4$ >> зумовлена «тонкою структурою» енергетичного рельєфу, викликаного ієрархічністю архітектури.

Виходячи з принципу побудови наногібридизованих інкапсулатів, найбільш імовірно допустити, що механізм явища «від'ємної ємності» в нашому випадку полягає в захопленні інжектованих носіїв струму центрами прилипання (у квантових ямах),

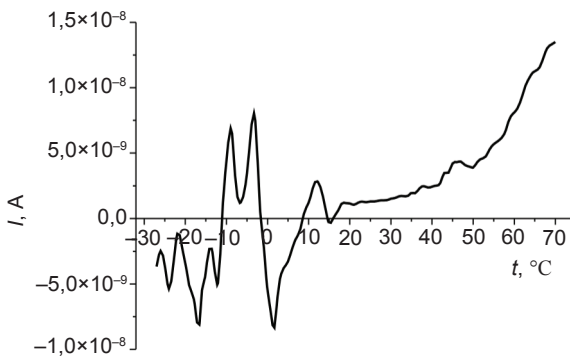
їх утримуванні впродовж часу співмірного з півперіодом синусоїдального вимірювального сигналу і подальшого вивільнення. В цьому разі спостережувана (рис. 2) відмінність між частотними генезисами годографів імпедансу зумовлена в кінцевому рахунку різною топологією електронних станів (зокрема і пасткових). Те що вона є різною для синтезованих наногібридів підтверджується спектрами струмів термостимульованої деполаризації (ТСД), виміряних в режимі короткозамкнутих контактів (рис. 3).



а



б



в

Рис. 3. Струми термостимульованої деполаризації МСМ-41< β -CD> (а), МСМ-41< $FeSO_4$ > (б) та МСМ-41< β -CD< $FeSO_4$ >> (в)

В цьому контексті виникнення струмів ТСД зумовлено тим, що наявність пасткових центрів є причиною виникнення залишкової поляризації внаслідок викиду електронів і дірок з екранованих просторовим зарядом асиметричних потенціальних ям [32—36].

Бачимо, що для усіх синтезованих структур візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксацій з температурного інтервалу 240—340 К. При цьому МСМ-41 з β -циклодекстрином характеризується однотипним механізмом релаксації, натомість для МСМ-41<FeSO₄> і МСМ-41< β -CD<FeSO₄>> притаманними є два типи релаксації: гомозаряду та гетерозаряду. Цікаво також відзначити на порядок меншу густину струму для МСМ-41<FeSO₄> і трансформацію смугастого спектру в неперервний для МСМ-41< β -CD<FeSO₄>> при $t \geq 15$ °С. Останнє, напевно, може означати посилення електрон-фононої взаємодії при ієрхаризації архітектури.

Вищенаведені особливості енергетичного спектру та механізмів струмопроходження в синтезованих наногібридах повинні певним чином проявитися і в поляризаційних властивостях, хоча б за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при перескоках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі [37, 38]. Для експериментального обґрунтування цих міркувань, аналіз поляризаційних характеристик проводився у діапазоні частот 100 Гц — 1 МГц, оскільки в ньому тангенс кута електричних втрат ($\text{tg}\delta$) матриці МСМ-41 є суттєво меншим від одиниці (рис. 4). Як видно з нього, інкапсуляція викликає ріст $\text{tg}\delta$, що є очікуваним, так як в цьому разі зростає дисипація енергії, пов'язана, зокрема, з електропровідністю. Діелектрична проникливість у даній частотній області після інкапсуляції β -CD і FeSO₄ дійсно (як передбачалося) сильно зростає (рис. 5), причому для останнього контенту цей ріст є втричі вищим в частотному інтервалі до 1 кГц. При цьому ієрархізація структури ще майже на порядок підвищує ϵ . На цьому ж рисунку добре видно появу аномальної частотної

дисперсії ϵ (її ріст зі збільшенням частоти) для МСМ-41< β -CD> і МСМ-41<FeSO₄> відповідно у діапазонах $42 < f < 150$ кГц та $124 < f < 760$ кГц, яка у відповідності до [38] якраз і пов'язана з перескоковим механізмом струмопроходження.

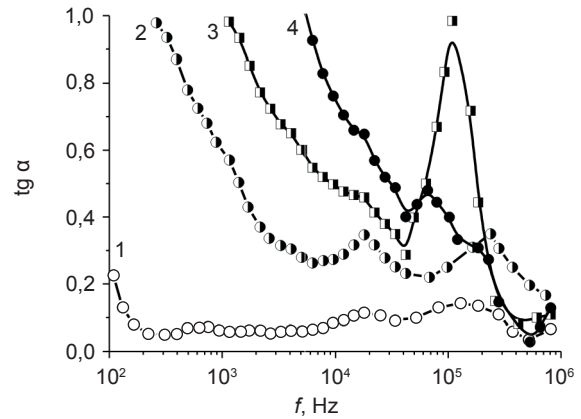


Рис. 4. Частотні залежності тангенса кута електричних втрат МСМ-41 (1), МСМ-41< β -CD> (2), МСМ-41<FeSO₄> (3) та МСМ-41< β -CD<FeSO₄>> (4), виміряні в темряві

Для з'ясування можливих механізмів, які є відповідальними за спостережувані ефекти сильного зростання діелектричної проникності, з самого початку необхідно звернутися до структури досліджуваних об'єктів.

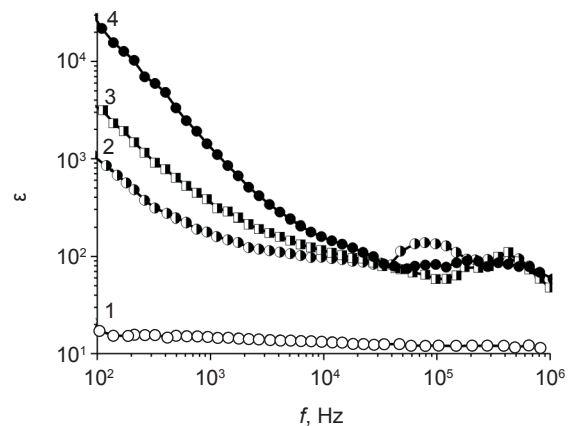


Рис. 5. Частотні залежності діелектричної проникності МСМ-41 (1), МСМ-41< β -CD> (2), МСМ-41<FeSO₄> (3) та МСМ-41< β -CD<FeSO₄>> (4), виміряні в темряві

Добре відомо, що фазами, яким властиве гігантське значення діелектричної проникності в певному температурному околі є сегнетоелектрики. В цьому аспекті з температурної залежності МСМ-41< β -CD> і МСМ-41<FeSO₄> (рис. 6а) впливала би наявність двох точок Кюрі (як, наприклад,

для класичного сегнетоелектрика — сегнетової солі [39]). На це вказує і різкий спад максимальних значень ϵ з підвищенням частоти (рис. 6б).

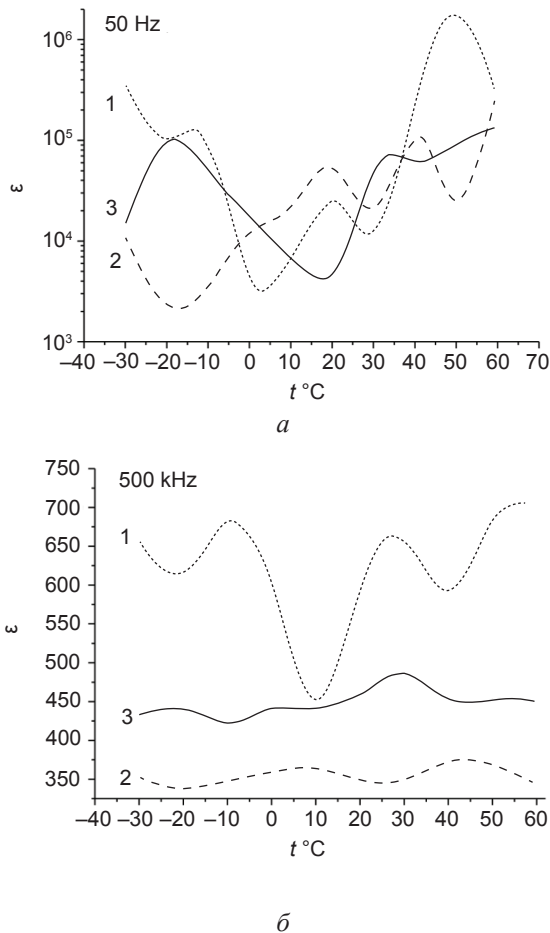


Рис. 6: *a* — температурні залежності діелектричної проникності МСМ-41< β -CD> (1), МСМ-41< \langle FeSO \rangle > (2) та МСМ-41< \langle \beta-CD< \langle FeSO \rangle > (3), виміряні в темряві на частоті 50 Гц, *б* — температурні залежності діелектричної проникності МСМ-41< β -CD> (1), МСМ-41< \langle FeSO \rangle > (2) та МСМ-41< \langle \beta-CD< \langle FeSO \rangle > (3), виміряні в темряві на частоті 500 кГц

Однак, відсутність візуалізації петель гістерезису свідчить про потребу пошуку альтернативного механізму спостережуваних явищ. При цьому слід додати, що в основному протилежний до $\epsilon(T)$ температурний генезис $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 7), свідчить про те, що екстремуми дисипації енергії мають різну фізичну природу і залежать від механізму струмопроходження. Як слідує з рис. 8, він різниться для синтезованих наногібридів. Зокрема видно, що хоч кількість температурних інтервалів неареніусівського механізму і ϵ однаковою для всіх, проте їх положення є відмінними. Все це вказує на складніші

механізми релаксації, ніж дебаєвський чи джоншерівський [40].

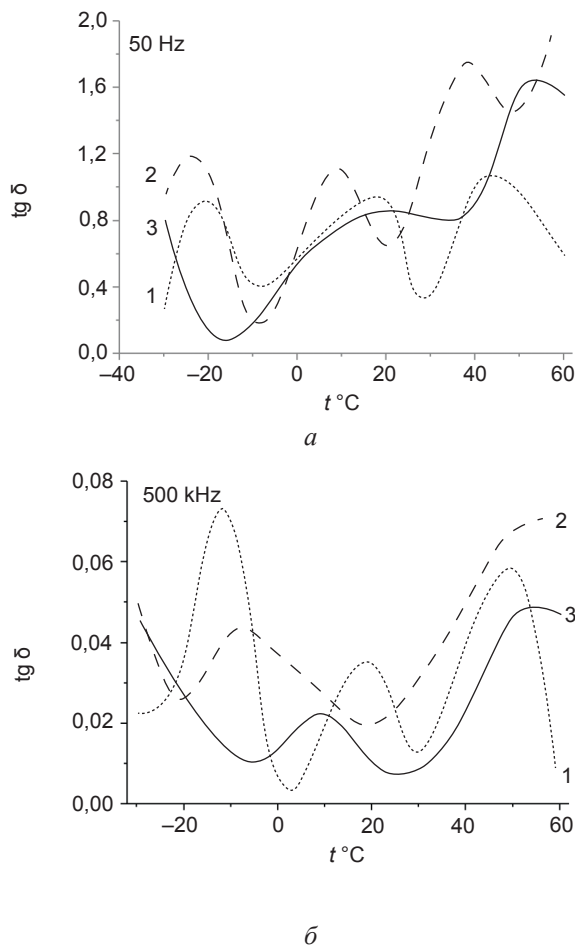


Рис. 7: *a* — температурні залежності тангенса кута електричних втрат МСМ-41< β -CD> (1), МСМ-41< \langle FeSO \rangle > (2) та МСМ-41< \langle \beta-CD< \langle FeSO \rangle > (3), виміряні в темряві на частоті 50 Гц, *б* — температурні залежності тангенса кута електричних втрат МСМ-41< β -CD> (1), МСМ-41< \langle FeSO \rangle > (2) та МСМ-41< \langle \beta-CD< \langle FeSO \rangle > (3), виміряні в темряві на частоті 500 кГц

Тоді, виходячи з архітектури синтезованих наногібридів та даних термостимульованої деполаризації (рис. 3) найімовірніше допустити, що гостьовий контент за своєю суттю представляє собою координаційні дефекти (структура яких відмінна від вихідної матриці) з від'ємною кореляційною енергією, які утворюють квазінеперервний спектр локалізованих станів в забороненій зоні [41]. З огляду на це аналіз літературних даних [42—44] дає змогу резюмувати наступний можливий альтернативний механізм колосального значення діелектричної проникності. Високе значення діелектричної проникності може бути пов'язане з особливим станом електронної підсистеми, а

саме — перерозподілом носіїв заряду між нанокластерами таким чином, що сусідні пари різних фаз заряджені протилежним знаком і їх можна розглядати як диполі, які за рахунок зарядової поляризації вносять суттєвий вклад в діелектричну проникність.

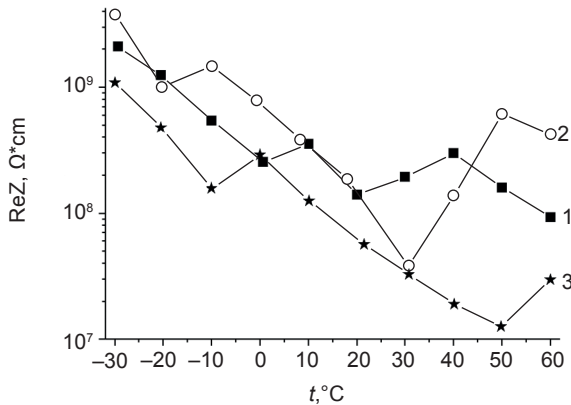


Рис. 8. Температурні залежності реальної складової питомого імпедансу MCM-41<β-CD> (1), MCM-41<FeSO₄> (2) та MCM-41<β-CD<FeSO₄>> (3), виміряні в темряві

Механізм розподілу між різними фазами може бути зумовлений:

- різним значенням хімічного потенціалу фаз;
- тунелюванням, при якому час життя електронів на певних прошарках може бути досить великим і система буде заряджена. Водночас, відзначене вище захоплення заряду пастками в бар'єрному шарі і їх емісія в область зерна — процеси, еквівалентні перемиканню квазідиполів у зовнішньому полі. При цьому просторовий заряд, відповідальний за поляризаційний процес, формується перерозподілом носіїв заряду по локальних станах, зумовлених наявністю заряджених дефектів D^+ , D^- і потенціальних бар'єрів між кластерами з підвищеною координацією і основною матрицею [45—47].

При освітленні синтезованих наногібридів видимим світлом реальна складова комплексного питомого імпедансу, логічно, зменшується (рис. 9) за рахунок нерівноважних носіїв. Але неординарним є те, що освітлення викликає для MCM-41<β-CD> сильний ріст амплітуди осциляцій $ReZ(f)$ в середньочастотному інтервалі та появу немонотонності у низькочастотній області, яка

також появляється і для MCM-41<FeSO₄> (рис. 9, криві 1, 2).

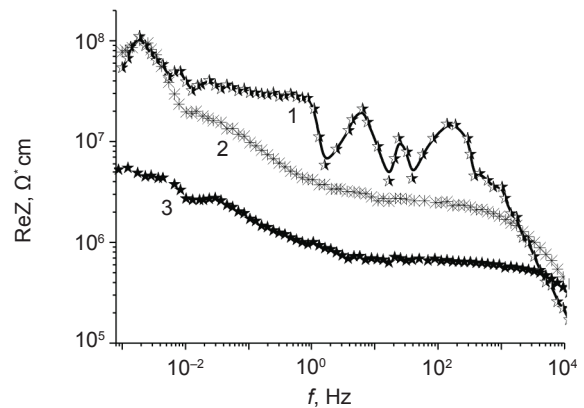
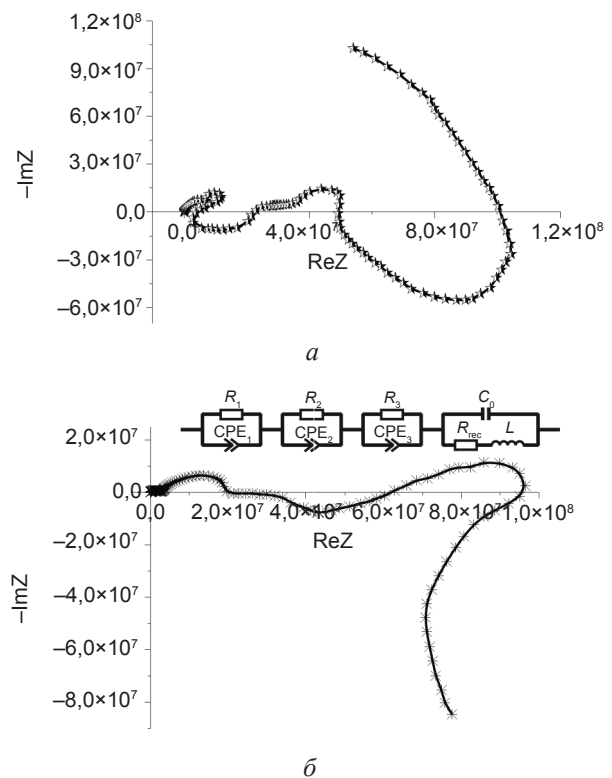


Рис. 9. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу MCM-41<β-CD> (1), MCM-41<FeSO₄> (2) та MCM-41<β-CD<FeSO₄>> (3), виміряні при освітленні

Відповідно до цього, діаграми Найквіста (рис. 2) трансформуються до вигляду, зображеному на рис. 10. Звідси можемо констатувати вперше спостережуване явище від'ємної фотоємності для MCM-41<FeSO₄>, оскільки індуктивний відгук не візуалізувався для даного наногібриду в темряві.



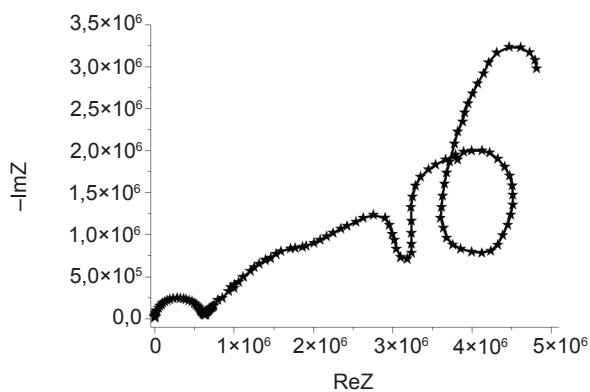


Рис. 10. Діаграми Найквіста для МСМ-41< β -CD> (а), МСМ-41< $FeSO_4$ > (б) та МСМ-41< β -CD< $FeSO_4$ >> (в), виміряні при освітленні. На вставці до рис. 10б еквівалентна електрична схема

Механізм впливу освітлення на темнову від’ємну ємність як і поява гігантської від’ємної власне фотоємності найімовірніше пов’язаний з фотозбудженням електронів із зайнятих станів нижче рівня Фермі і формуванням таким чином пасткових центрів для інжектованих електронів з часом релаксації більшим від півперіоду синусоїдального сигналу. У відповідності до цього еквівалентна електрична схема може бути представлена у вигляді, наведеному на вставці до рис. 10б. У ній найвисокочастотніша паралельна ланка $R_1 // CPE_1$ (де CPE_1 — елемент постійної фази ємнісного типу [48] моделює розподілену ємність, зумовлену наявністю вакансій або домішкових дефектів, які забезпечують електронну провідність при кімнатній температурі) та дві середньочастотні ланки відображають струмопроходження через двоякі енергетичні бар’єри в гостьових позиціях, а в найнижкочастотнішій ланці, що моделює струмопроходження через межу поділу гостьовий контент // кремнеземна матриця, $C_Q = e2\delta n / \delta E_{Fn}$ (тут n — концентрація електронів, E_{Fn} — енергетичне положення електронного квазірівня Фермі) — квантова ємність [52], R_{rec} — опір рекомбінації, який моделює заваду для заряджання C_Q , L — індуктивність.

Комп’ютерна параметрична ідентифікація запропонованої імпедансної моделі дала значення індуктивності $L \sim 10^9$, яке на три порядки є вищим від аналогічного параметра для сонячних елементів, знайденого в [31].

Факт відсутності від’ємної фотоємності для ієрархічної архітектури МСМ-41< β -CD< $FeSO_4$ >> незважаючи на її присутність у відповідних одинарних наногібридах залишається незрозумілим.

В межах вищерозглянутої моделі може знайти пояснення спостережуваному сильному зростанню діелектричної проникності при освітленні видимим світлом. Для синтезованих структур МСМ-41< β -CD>, МСМ-41< $FeSO_4$ > та МСМ-41< β -CD< $FeSO_4$ >> воно є відповідно три-, п’ятнадцяти- та чотирнадцятикратним на частоті 100 Гц (рис. 11).

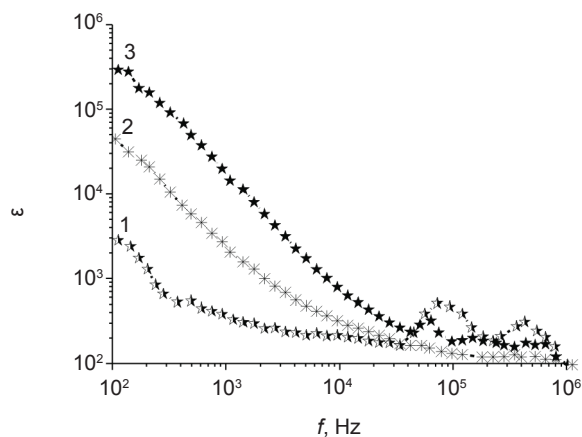


Рис. 11. Частотні залежності діелектричної проникності МСМ-41< β -CD> (1), МСМ-41< $FeSO_4$ > (2) та МСМ-41< β -CD< $FeSO_4$ >> (3), виміряні при освітленні

В цьому разі освітлення таких речовин призводить до перерозподілу носіїв заряду по дискретних рівнях, поляризовуваності окремих центрів, зміни густини станів [47]. 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 накладених електричного поля і освітленості. Це, зокрема, проявляється в частотних осциляціях діелектричної проникності, як це видно з рис. 11.

При накладанні магнітного поля амплітуда осциляцій $ReZ(f)$ в середньочастотному діапазоні 1—1000 Гц для МСМ-41< β -CD> сягає гігантських значень (рис. 12).

Натомість у низькочастотній області (<1 Гц) вплив магнітного поля на дійсну складову комплексного імпедансу слабпомітний, як і для MCM-41<FeSO₄> та ієрархізованої архітектури MCM-41<β-CD<FeSO₄>>.

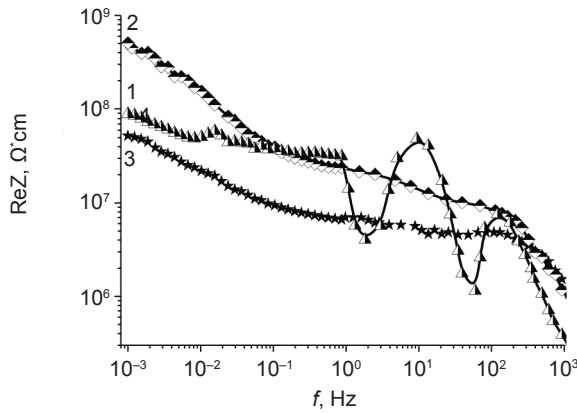


Рис. 12. Частотні залежності реальної складової питомого імпедансу MCM-41<β-CD> (1), MCM-41<FeSO₄> (2) та MCM-41<β-CD<FeSO₄>> (3), виміряні в магнітному полі

А ось при частотах більших від 1 кГц спостерігаємо рідкісний ефект від'ємного зміннострумового магнітоопору: ReZ (f) в магнітному полі для усіх трьох структур зменшується більше, ніж в 10 разів. Це в свою чергу повинно відобразитися на високочастотних вітках діаграм Найквіста. І дійсно, як видно з рис. 13, магнітне поле не тільки кількісно, але і якісно міняє поведінку уявної складової комплексного імпедансу. В такому разі відповідні зміни очікуються і в поляризаційних характеристиках.

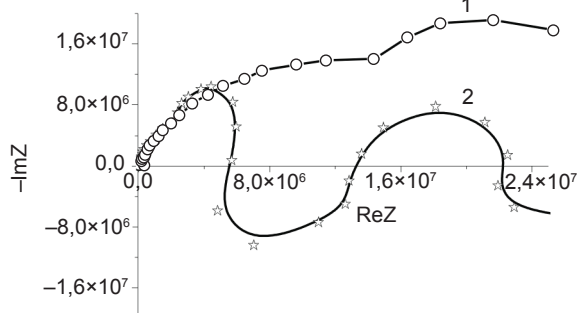


Рис. 13. Діаграми Найквіста для MCM-41<β-CD> (а), MCM-41<FeSO₄> (б) та MCM-41<β-CD<FeSO₄>> (в), виміряні без магнітного поля (1) та в ньому (2)

Як видно з рис. 14, діелектрична проникність зростаючи, сягає високих значень при величинах тангенса кута втрат, менших від одиниці. Це свідчить про прояв колосального магнітоємнісного ефекту.

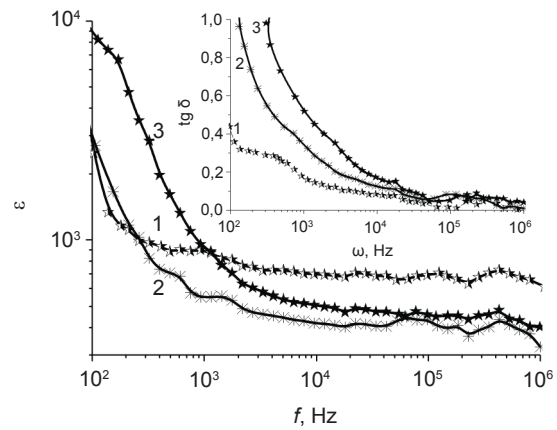


Рис. 14. Частотні залежності діелектричної проникності MCM-41<β-CD> (1), MCM-41<FeSO₄> (2) та MCM-41<β-CD<FeSO₄>> (3), виміряні в магнітному полі. На вставці — відповідні криві для тангенса кута електричних втрат

Розуміння його механізму є складнішим. Результати інтенсивних досліджень відразу після відкриття перших магнітоелектриків (див. огляд [50]) до нашого часу не дозволяли говорити про їх практичне застосування через надзвичайно малі величини даного ефекту. І тільки нещодавно появилася публікація про виявлення ефекту гігантської магнітоємності (ГМЕ) [51]. Під ним розумілося досягнення в TbMnO₃ величини

$$\wp = \frac{\varepsilon(H) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)}$$

(де $\varepsilon(H)$ і $\varepsilon(0)$ — відповідно діелектричні проникності в магнітному полі і без нього) десять відсотків 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 втрати в них.

В нашому випадку величина магнітоємності \wp може сягати (наприклад, на частоті 50 кГц) від 430 до 540 % за кімнатних температур (рис. 15). Очевидно, що в даному разі механізм ГМЕ є відмінним від того, що реалізується в [51]. Його, у світлі вищенаведеного, найбільш ймовірно пов'язати з зеєманівською модифікацією енергетичного спектру, як це успішно було зроблено авторами [52] для пояснення гігантського магніторезистивного ефекту при кімнатних температурах в La_{0,7}Ba_{0,3}MnO₃.

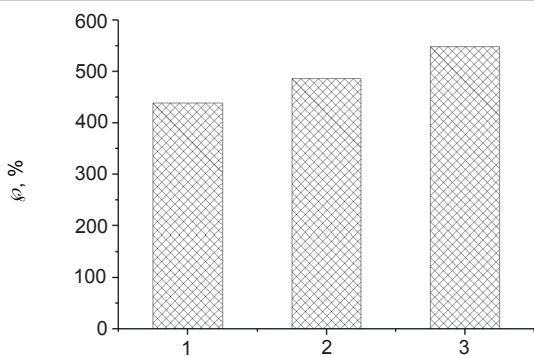


Рис. 15. Коефіцієнт магнітності для МСМ-41β-CD> (1), МСМ-41$FeSO_4$> (2) та МСМ-41β-CD$FeSO_4$> (3)

Очевидно, що для остаточної відповіді про природу спостережуваних явищ необхідні подальші поглиблені як експериментальні, так і теоретичні дослідження. І вони будуть того варті, оскільки з практичної точки зору поєднання надвисокого значення ϵ з низьким значенням $\tan\delta$ є важливим для формування надвисокоємких радіочастотних конденсаторів, причому з високою чутливістю до видимого світла та магнітного поля.

На закінчення звернемо увагу ще на один цікавий факт, який може мати колосальну практичну цінність. Він реалізується у МСМ-41$FeSO_4$. Мова йде про низьке (<1) значення тангенса кута електричних втрат у найнижкочастотнішій дослідженій області (0,001—0,1 Гц). Приймаючи до уваги, що в цьому частотному інтервалі діелектрична проникність сягає гігантських значень $\sim 10^6$ (рис. 16), будемо сподіватися, що такий підхід може привести до успіху у створенні квантових акумуляторів — новітньої альтернативи електрохімічним системам.

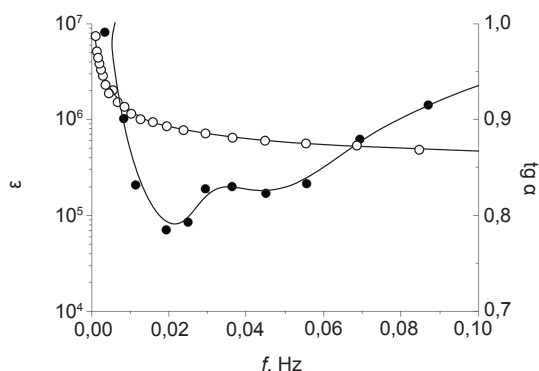


Рис. 16. Низькочастотні залежності діелектричної проникності і тангенса кута втрат МСМ-41$FeSO_4$>

ВИСНОВКИ

1. Після інкапсуляції як β -циклодекстрину, так і сульфату заліза дійсна складова комплексного питомого імпедансу в найнижкочастотнішій області зменшується більш як на два порядки. Подальше її зменшення після впровадження їхнього кавітатного комплексу демонструє адитивність впливу на субматрицю рецептора і субстрата.
2. Для наногібриду МСМ-41β-CD> спостерігається немонотонна частотна дисперсія низько- та середньочастотних ділянок $ReZ(f)$, зумовлена появою індуктивного відгуку. Це може знайти своє практичне застосування для вирішення проблеми формування нановимірних ліній затримки.
3. Для усіх синтезованих структур візуалізується спектральна смуга, що відповідає практично неперервному набору часів релаксацій з температурного інтервалу 240—340 К. При цьому МСМ-41 з β -циклодекстрином характеризується однотипним механізмом релаксації, натомість для МСМ-41$FeSO_4$ і МСМ-41β-CD$FeSO_4$> притаманними є два типи релаксації: гомозаряду та гетерозаряду.
4. Діелектрична проникливість після інкапсуляції β -CD і $FeSO_4$ дійсно (як передбачалося) сильно зростає (рис. 5), причому для останнього контенту цей ріст є втричі вищим в частотному інтервалі до 1 кГц. При цьому ієрархізація структури ще майже на порядок підвищує ϵ .
5. При освітленні синтезованих наногібридів видимим світлом реальна складова комплексного питомого імпедансу зменшується за рахунок нерівноважних носіїв, вперше демонструючи явище від'ємної фотоємності для МСМ-41$FeSO_4$.
6. Для синтезованих структур виявлено гігантський фотодіелектричний ефект: при освітленні видимим світлом наногібридів МСМ-41β-CD>, МСМ-41$FeSO_4$ та МСМ-41β-CD$FeSO_4$> діелектрична проникність зростає відповідно в три, п'ятнадцять та чотирнадцять разів на частоті 100 Гц.

7. При накладанні магнітного поля амплітуд і осциляцій $\text{Re}Z(f)$ в середньочастотному діапазоні 1—1000 Гц для МСМ-41 < β -CD> сягає гігантських значень. Натомість у низькочастотній області (<1 Гц) вплив магнітного поля на дійсну складову комплексного імпедансу синтезованих структур є слабопомітним.
8. При частотах більших від 1 кГц спостерігаємо рідкісний ефект від'ємного зміннострумового магнітоопору: $\text{Re}Z(f)$ в магнітному полі для усіх трьох структур зменшується більш, ніж в 10 разів.
9. Діелектрична проникність зростаючи, сягає високих значень при величинах тангенса кута втрат, менших від одиниці. Це свідчить про прояв колосального магнітоємнісного ефекту.
10. У МСМ-41< FeSO_4 > значення тангенса кута електричних втрат у дослідженій найнижкочастотнішій області (0,001—0,1 Гц) поєднується з колосальним значенням діелектричної прогнікності $\sim 10^6$, що вказує на те, що такий підхід може привести до успіху у створенні квантових акумуляторів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Барышников С. В., Чарная Е. В., Милинский А. Ю., Патрушев Ю. В. Фазовые переходы в KNO_3 , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки МСМ-41 // ФТТ. — 2013. — Т. 55, вып. 12. — С. 2439—2443.
2. Барышников С. В., Чарная Е. В., Милинский А. Ю., Стукова Е. В., Tien C., Bohlmann W., Michel D. Диэлектрические свойства смешанных сегнетоэлектриков NaNO_2 — KNO_3 в нанопористых силикатных матрицах // ФТТ. — 2010. — Т. 51, вып. 6. — С. 1172—1176.
3. Жигалина О. М., Воротилов К. А., Кускова А. Н., Сигов А. С. Электронная микроскопия наноструктур титаната бария-стронция в матрице оксида алюминия // ФТТ. — 2009. — Т. 51, вып. 7. — С. 1400—1402.
4. Барышников С. В., Чарная Е. В., Стукова Е. В., Милинский А. Ю., Tien C. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью // ФТТ. — 2010. — Т. 52, вып. 7. — С. 1347—1350.
5. Данишевский А. М., Макарова Т. Л., Ситникова А. А., Шанина Б. Д. Характеристики магнетизма в нанопористом углероде с кластерами палладия // ФТТ. — 2011. — Т. 53, вып. 5. — С. 956—963.
6. Бухтиярова Г. А., Мартьяно О. Н., Якушкин С. С., Шуваева М. А., Баюков О. А. Состояние железа в наночастицах, полученных методом пропитки силикагеля и оксида алюминия рас твором FeSO_4 // ФТТ. — 2010. — Т. 52, вып. 4. — С. 771—781.
7. Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Овченков Е. А., Кокшаров Ю. А., Юрков Г. Ю. Свойства 3D — композитов на основе опаловых матриц и магнитных наночастиц // ФТТ. — 2011. — Т. 53, вып. 6. — С. 1053—1058.
8. Комогорцев С. В., Патрушева Т. Н., Балаев Д. А., Денисова Е. А., Пономаренко И. В. Наночастицы кобальтового феррита на основе мезопористого диоксида кремния // Письма в ЖТФ. — 2009. — Т. 35, вып. 19. — С. 6—11.
9. Панова Г. Х., Никонов А. А., Набережных А. А., Фокин А. В. Сопротивление и магнитная восприимчивость сверхпроводящего свинца, внедренного в нанометровые поры стекла // ФТТ. — 2009. — Т. 51, вып. 51. — С. 2098—2101.
10. Барышников С. В., Tien C., Чарная Е. В., Lee M. K., Michel D., Bohlmann W., Андріянова Н. П. Диэлектрические и ЯМР-исследования суперионного проводника AgI внедренного в мезопористые силикатные матрицы // ФТТ. — 2008. — Т. 50, вып. 7. — С. 1290—1294.
11. Choy J. H., Kwon S. J., Park G. S. High- T_c superconductors in the two-dimensional limit: $[(\text{PY-C}_N\text{H}_{2N+1})_2\text{HGI}_4] \cdot \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_y$ ($m=1$ and 2) // Science. — 1998. — Vol. 280, No. 5369. — P. 1589—1592.
12. Choy J. H., Kwak S. Y., Park J. S., Jeong Y. J., Portier J. Intercalative Nanohybrids of Nucleoside Monophosphates and DNA in Layered Metal Hydroxide // J. Am. Chem. Soc. — 1999. — Vol. 121, No. 6. — P. 1399—1400.
13. Grygorchak I. I., Serebyuk V. O., Tovstyuk K. D., Bakhmatyuk V. P. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation // New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. — Paris: Kluwer acad. publ. — 2002. — С. 543—545.
14. Voitovykh S. A., Grygorchak I. I., Aksimentyeva O. I. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 2008. — Vol. 497, No. 1. — P. 55—64.
15. Jin-Ho Choy, Seung-Min Peak, Jae-Min Oh, Eue-Soon Jang. Intercalative route to heterostructured nanohybrids // Current Applied

- Physics. — 2002. — Vol. 2, No. 6 — P. 489—495.
16. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы / пер. с англ. — Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. — С. 334.
 17. Сид Дж. В. Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия / пер. с англ. — М: ИКЦ «Академкнига», 2007. — С. 896.
 18. Elhabiri M., Albrecht-Gary A-M. Supramolecular edifices and switches based on metals // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2008. — Vol. 252, No. 10—11. — P. 1079—1092.
 19. Xuefeng Guo, Min Lai, Yan Kong, Weiping Ding, Qijie Yan and Peter C. T. Novel Coassembly Route to Cu-SiO₂ MCM-41-like Mesoporous Materials // *Langmuir*. — 2004. — Vol. 20, No. 7. — P. 2879—2882.
 20. Черных Е. В., Бричкин С. Б. Супрамолекулярные комплексы на основе циклодекстринов // *Химия высоких энергий*. — 2010. — Т. 44, № 2. — С. 115—133.
 21. Войнов Ю. П., Габитова Н. Ф., Горкелик В. С., Свербиль П. П. Вторичное излучение синтетического опала, заполненного нитритом натрия // *ФТТ*. — 2009. — Т. 51, вып. 7. — С. 1333—1337.
 22. Белякова Л. А., Ляшенко Д. Ю., Гребенюк А. Г., Дзюбенко Л. С. Комплексы включения « β -циклодекстрин – бензолкарбоновая кислота»: стехиометрия, термодинамика комплексообразования, устойчивость, термостабильность // *Поверхность*. — 2009. — Т. 16, вып. 1. — С. 58—69.
 23. Pollak M., Geballe T. H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon // *Phys. Rev.* — 1961. — Vol. 122, No. 6. — P. 1742—1753.
 24. Олехнович Н. М., Мороз И. И., Пушкарев А. В., Радюш Ю. В., Салак А. Н., Вышатко Н. П., Ferreira V. M. Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов $(1-x)Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_{3-x}LaMg_{1/2}Ti_{1/2}O_3$ // *ФТТ*. — 2008. — Т. 50, вып. 3. — С. 472—478.
 25. Григорчак І. І., Івацішин Ф. О., Григорчак О. І., Матулка Д. В. Інтеркалатні наноструктури з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою: отримання, властивості, застосування // *ФІП*. — 2010. — Т. 8, № 4. — С. 284—292.
 26. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry // *Electrochimica Acta*. — 2005. — Vol. 51, No. 4. — P. 627—640.
 27. Болтаев А. П., Бурбаев Т. М., Курбашов В. А., Рзаев М. М., Пенин Н. А., Сибельдин Н. Н. Эффекты накопления заряда и отрицательная емкость в гетероструктурах на основе кремния // *Известия АН РФ. Серия физическая*. — 1999. — Т. 63, № 2. — С. 312—316.
 28. Пенин Н. А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах // *ФТП*. — 1996. — Т. 30, вып. 4. — С. 626—634.
 29. Болтаев А. П., Бурбаев Т. М., Калюжная Г. А., Курбашов В. А., Пенин Н. А. Отрицательная емкость в гетероструктурах Ni-TiO₂-p-Si // *Микроэлектроника*. — 1995. — Т. 24, № 4. — С. 291—294.
 30. Поклонский Н. А., Шпаковский С. В., Горбачук Н. И., Ластовский С. Б. Отрицательная емкость (импеданс индуктивного типа) кремниевых $p^+ - n$ переходов, облученных быстрыми электронами // *ФТП*. — 2006. — Т. 40, вып. 7. — С. 824—828.
 31. Mora-Sero I., Bisquert J., Fabregat-Santiago F., Garcia-Belmonte G. etc. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // *Nano Letters*. — 2006. — Vol. 6, No. 4. — P. 640—650.
 32. Сесслер Г. Электреты. — М.: Мир, 1983. — 487 с.
 33. Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики — полупроводники. — М.: Наука, 1976. — 408 с.
 34. Фридкин В. М. Фотосегнетоэлектрики — М.: Наука, 1979. — 204 с.
 35. Каширининов П. Г., Карпенко В. П., Матвеев О. А. Фотоэлектретный эффект на полупроводниковых материалах // *ФТП*. — 1971. — Т. 5, вып. 1. — С. 62—68.
 36. Мирзаев З. И., Набиев Г. А., Эргашов К. М. Фотоэлектретное состояние без внешнего поляризующего поля в однородных полупроводниках // *ФИП*. — 2008. — Т. 6, № 1—2. — С. 65—68.
 37. Okutan M., Basaran E., Bakan H. I., Yakuphanoglu F. AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO₂ // *Physica B: Condensed Matter*. — 2005. — Vol. 364, No. 1—4. — P. 300—305.
 38. Жуковский П. В., Партика Я., Венгерок П., Шостак Ю., Сидоренко Ю., Родзик А. Диэлектрические свойства соединений $Cd_{1-x}Fe_xSe$ // *ФТП*. — 2000. — Т. 34, No. 10. — С. 1174—1177.
 39. Тареев Б. М. Физика диэлектрических материалов. — М.: Энергия, — 1973. — 328 с.
 40. Jonscher A. K. The «universal» dielectric response // *Nature*. — 1977. — Vol. 267,

- №. 5613. — P. 673—679.
41. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. — М.: Мир, 1982. — 662 с.
 42. Нагаїв Э. Л. Малые металлические частицы // УФН. — 1992. — Т. 162, № 9, С. 49—124.
 43. Болтаев А. П., Пудонин Ф. А. Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических nanoостровов // ЖЭТФ. — 2008. — Т. 134, вып. 3. — С. 587—594.
 44. Беляев Б. А., Дрокин Н. А. Спектры импеданса тонких пермалловых пленок с nanoостровковой структурой // ФТТ. — 2012. — Т. 54, вып. 2. — С. 340—346.
 45. Кастро Р. А., Онисимова Н. И., Бордовский В. А., Грабко Г. И. Влияние легирующей добавки на диэлектрические свойства модифицированного As_2Se_3 // ФТТ. — 2011. — Т. 53, вып. 3. — С. 430—432.
 46. Гавриляченко В. Г., Кабиров Ю. В., Панченко Е. М., Ситало Е. И., Гавриляченко Т. В., Милов Е. В., Лянгузов Н. В. Особенности диэлектрического спектра $CaCu_3Ti_4O_{12}$ в низкочастотном диапазоне // ФТТ. — 2013. — Т. 55, вып. 8. — С. 1540—1543.
 47. Анисимова Н. И., Бордовский В. А., Грабко В. И., Кастро Р. А. Особенности фотодиэлектрического эффекта в слоях $\alpha-As_2Se_3$ // Письма в ЖТФ, 2013. — Т. 39, вып. 2. — С. 1—6.
 48. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. by Barsoukov E. and Macdonald J. R. — Canada: Wiley interscience, 2005. — 585 p.
 49. Luryi S. Quantum capacitance devices // Appl. Phys. Lett. — 1988. — Vol. 52, No. 6, P. 501—503.
 50. Смоленский Г. А., Чупис И. Е. Сегнетомагнетики // УФН. — 1982. — Т. 137, вып. 3. — С. 415—448.
 51. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // Nature. — 2003. — Vol. 426, No. 6962. — P. 55—58.
 52. Демин Р. В., Королева Л. И., Муминов А. З., Муковский Я. М. Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ // ФТТ. — 2006. — Т. 48, вып. 2. — С. 305—307.
 - v KNO_3 , vvedennom v pory regulyarnoj nano-razmernoj plenki MSM-41 // FTT. — 2013. — Vol. 55, vyp. 12. — P. 2439—2443.
 2. Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., Milinskij A. Yu., Stukova E. V., Tien C., Bohlmann W., Michel D. Dielektricheskie svojstva smeshannyh segnetoelektrikov $NaNO_2$ — KNO_3 v nanoporistyh silikatnyh matricah // FTT. — 2010. — Vol. 51, vyp. 6. — P. 1172—1176.
 3. Zhigalina O. M., Vorotilov K. A., Kuskova A. N., Sigov A. S. Elektronnaya mikroskopiya nanostruktur titanata bariya-stronciya v matrice oksida alyuminiya // FTT. — 2009. — Vol. 51, vyp. 7. — P. 1400—1402.
 4. Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., Stukova E. V., Milinskij A. Yu., Tien C. Dielektricheskie issledovaniya nanoporistyh plenok oksida alyuminiya, zapolnennyh segnetovoyu sol'yu // FTT. — 2010. — Vol. 52, vyp. 7. — P. 1347—1350.
 5. Danishevskij A. M., Makarova T. L., Sitnikova A. A., Shanina B. D. Harakteristiki magnetizma v nanoporistom uglerode s klasterami palladiya // FTT. — 2011. — Vol. 53, vyp. 5. — P. 956—963.
 6. Buhtiyarova G. A., Mart'vano O. N., Yakushkin S. S., Shuvaeva M. A., Bayukov O. A. Sostoyanie zheleza v nanochasticah, poluchennyh metodom propitki silikagelya i oksida alyuminiya ras tvorom $FeSO_4$ // FTT. — 2010. — Vol. 52, vyp. 4. — P. 771—781.
 7. Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Ovchenkov E. A., Koksharov Yu. A., Yurkov G. Yu. Svojstva 3D — kompozitov na osnove opalovyh matric i magnitnyh nanochastic // FTT. — 2011. — Vol. 53, vyp. 6. — P. 1053—1058.
 8. Komogorcev S. V., Patrusheva T. N., Balaev D. A., Denisova E. A., Ponomarenko I. V. Nanochasticy kobal'togo ferrita na osnove mezoporistogo dioksida kremniya // Pis'ma v ZhTF. — 2009. — Vol. 35, vyp. 19. — P. 6—11.
 9. Panova G. H., Nikonov A. A., Naberezhnov A. A., Fokin A. V. Soprotivlenie i magnitnaya vosprimchivost' sverhprovodyaschego svinca, vnedrennogo v nanometrovye pory stekla // FTT. — 2009. — Vol. 51, vyp. 51. — P. 2098—2101.
 10. Baryshniko S. V., Tien S., Charnaya E. V., Lee M. K., Michel D., Bohlmann W., Andriyanova N. P. Dielektricheskie i YaMR-issledovaniya superionnogo provodnika AgI vnedrennogo v mezoporistye silikatnye matricy // FTT. — 2008. — Vol. 50, vyp. 7. — P. 1290—1294.
 11. Choy J. H., Kwon S. J., Park G. S. High- t_c superconductors in the two-dimensional limit:

LITERATURA

1. Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., Milinskij A. Yu., Patrushev Yu. V. Fazovye perehody

- [(PY-CN_H_{2N + 1})₂HGI₄]-Bi₂Sr₂Ca_{m - 1}CU_mO_y (m = 1 and 2) // Science. — 1998. — Vol. 280, No. 5369 — P. 1589—1592.
12. Choy J. H., Kwak S. Y., Park J. S., Jeong Y. J., Portier J. Intercalative Nanohybrids of Nucleoside Monophosphates and DNA in Layered Metal Hydroxide // J. Am. Chem. Soc. — 1999. — Vol. 121, No. 6. — P. 1399—1400.
 13. Grygorchak I. I., Seredyuk B. O., Tovstyuk K. D., Bakhmatyuk B. P. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation // New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage. — Paris: Kluwer acad. publ. — 2002. — P. 543—545.
 14. Voitovych S. A., Grygorchak I. I., Aksimentyeva O. I. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application // Mol. Cryst. Liq. Cryst. — 2008. — Vol. 497, No. 1. — P. 55—64.
 15. Jin-Ho Choy, Seung-Min Park, Jae-Min Oh, Eue-Soon Jang. Intercalative route to heterostructured nanohybrids // Current Applied Physics. — 2002. — Vol. 2, No. 6 — P. 489—495.
 16. Len Zh.-M. Supramolekulyarnaya himiya. Konceptii i perspektivy / per. s angl. — Novosibirsk: Nauka. Sib. predpriyatye RAN, 1998. — P. 334.
 17. StidDzh. V. EtvudDzh. L. Supramolekulyarnaya himiya / per. s angl. — M: IKC «Akademkniga», 2007. — P. 896.
 18. Elhabiri M., Albrecht-Gary A-M. Supramolecular edifices and switches based on metals // Coordination Chemistry Reviews. — 2008. — Vol. 252, No. 10—11. — P. 1079—1092.
 19. Xuefeng Guo, Min Lai, Yan Kong, Weiping Ding, Qijie Yan and Peter C. T. Novel Coassembly Route to Cu-SiO₂ MCM-41-like Mesoporous Materials // Langmuir. — 2004. — Vol. 20, No. 7. — P. 2879—2882.
 20. Chernyh E. V., Brichkin S. B. Supramolekulyarnye komplekxy na osnove ciklodekstrinov // Himiya vysokih energij. — 2010. — Vol. 44, No. 2. — P. 115—133.
 21. Vojnov Yu. P., Gabitova N. F., Gorkelik V. S., Sverbil' P. P. Vtorichnoe izluchenie sinteticheskogo opala, zapolnenogo nitritom natriya // FTT. — 2009. — Vol. 51, vyp. 7. — P. 1333—1337.
 22. Belyakova L. A., Lyashenko D. Yu., Grebenyuk A. G., Dzyubenko L. S. Komplekxy vklucheniya « β -ciklodekstrin—benzolkarbonovaya kislota»: stehiometriya, termodinamika kompleksobrazovaniya, ustojchivost', termostabil'nost' // Poverhnost'. — 2009. — Vol. 16, vyp. 1. — P. 58—69.
 23. Rollak M., Geballe T. H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon // Phys. Rev. — 1961. — Vol. 122, No. 6. — P. 1742—1753.
 24. Olehnovich N. M., Moroz I. I., Pushkarev A. V., Radyush Yu. V., Salak A. N., Vyshatko N. P., Ferreira V. M. Temperaturnaya impedans-spektroskopiya tverdyh rastvorov (1 - x) Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_{3-x}LaMg_{1/2}Ti_{1/2}O₃ // FTT. — 2008. — T. 50, vyp. 3. — P. 472—478.
 25. Grigorchak I. I., Ivaschishin F. O., Grigorchak O. I., Matulka D. V. Interkalatni nanostrukturni z ierarhichnoyu supramolekulyarnoyu arhitekturoyu: otrimannya, vlastivosti, zastosuvannya // FIP. — 2010. — Vol. 8, No. 4. — P. 284—292.
 26. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive behaviour by charge-transfer and relaxation in solid-state electrochemistry // Electrochimica Acta. — 2005. — Vol. 51, No. 4. — P. 627—640.
 27. Boltaev A. P., Burbaev T. M., Kurbashov V. A., Rzaev M. M., Penin N. A., Sibel'din N. N. Efekty nakopleniya zaryada i otricatel'naya emkost' v geterostrukturah na osnove kremniya // Izvestiya AN RF. Seriya fizicheskaya. — 1999. — Vol 63, No. 2. — P. 312—316.
 28. Penin N. A. Otricatel'naya emkost' v poluprovodnikovyyh strukturah // FTP. — 1996. — Vol. 30, vyp. 4. — P. 626—634.
 29. Boltaev A. P., Burbaev T. M., Kalyuzhnaya G. A., Kurbashov V. A., Penin N. A. Otricatel'naya emkost' v geterostrukturah Ni-TiO₂-p-Si // Mikroelektronika. — 1995. — Vol. 24, No. 4. — P. 291—294.
 30. Poklonskij N. A., Shpakovskij S. V., Gorbachuk N. I., Lastovskij S. B. Otricatel'naya emkost' (impedans induktivnogo tipa) kremnievyyh r⁺ - n perehodov, obluchennyh bystryimi elektronami // FTP. — 2006. — Vol. 40, vyp. 7. — P. 824—828.
 31. Mora-Sero I., Bisquert J., Fabregat-Santiago F., Garcia-Belmonte G. etc. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forward Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // Nano Letters. — 2006. — Vol. 6, No. 4. — P. 640—650.
 32. Sessler G. Elektrety. — M.: Mir, 1983. — 487 p.
 33. Fridkin V. M. Segnetoelektriki — poluprovodniki. — M.: Nauka, 1976. — 408 p.
 34. Fridkin V. M. Fotosegnetoelektriki — M.: Nauka, 1979. — 204 p.
 35. Kashirinov P. G., Karpenko V. P., Matveev O. A. Fotoelektrnyj effekt napoluprovodnikovyyh materialah // FTP. — 1971. — Vol. 5,

- vyp. 1. — P. 62—68.
36. Mirzaev Z. I., Nabiev G. A., Ergashov K. M. Fotoelektrinoe sostoyanie bez vneshnego polyarizuyushego polya v odnorodnyh poluprovodnikah // FIP. — 2008. — Vol. 6, No. 1—2. — P. 65—68.
 37. Okutan M., Basaran E., Bakan H. I., Yakuphanoglu F. AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO_2 // Physica B: Condensed Matter. — 2005. — Vol. 364, No. 1—4. — P. 300—305.
 38. Zhukovskij P. V., Partika Ya., Vengerok P., Shostak Yu., Sidorenko Yu., Rodzik A. Dielektricheskie svoystva soedinenij $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ // FTP. — 2000. — Vol. 34, No. 10. — P. 1174—1177.
 39. Tareev B. M. Fizika dielektricheskikh materialov. — M.: Energiya, — 1973. — 328 p.
 40. Jonscher A. K. The «universal» dielectric response // Nature. — 1977. — Vol. 267, No. 5613. — P. 673—679.
 41. Mott N., Devis E. Elektronnyye processy v nekrystallicheskih veschestvah. — M.: Mir, 1982. — 662 p.
 42. Nagaïv E. L. Malye metallicheskie chasticy // UFN. — 1992. — Vol. 162, No. 9, P. 49—124.
 43. Boltaev A. P., Pudonin F. A. Anomal'no vysokaya nizkochastotnaya effektivnaya dielektricheskaya pronicaemost' v sisteme metallicheskih nanoostrovov // ZhETF. — 2008. — Vol. 134, vyp. 3. — С. 587—594.
 44. Belyaev B. A., Drokin N. A. Сpektry impedansa tonkih permalloeovyh plenok s nanoostrovkovej strukturoj // FTT. — 2012. — Vol. 54, vyp. 2. — P. 340—346.
 45. Kastro R. A., Onisimova N. I., Bordovskij V. A., Grabko G. I. Vliyanie legiruyushej dobavki na dielektricheskie svoystva modificirovanogo As_2Se_3 // FTT. — 2011. — Vol. 53, vyp. 3. — P. 430—432.
 46. Gavrilyachenko V. G., Kabirov Yu. V., Panchenko E. M., Sitalo E. I., Gavrilyachenko T. V., Milov E. V., Lyanguzov N. V. Osobnosti dielektricheskogo spektra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ v nizkochastotnom diapazone // FTT. — 2013. — Vol. 55, vyp. 8. — P. 1540—1543.
 47. Anisimova N. I., Bordovskij V. A., Grabko V. I., Kastro R. A. Osobnosti fotodielektricheskogo effekta v sloyah $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ // Pis'ma v ZhTF, 2013. — Vol. 39, vyp. 2. — P. 1—6.
 48. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application / Ed. by Barsoukov E. and Macdonald J. R. — Canada: Wiley interscience, 2005. — 585 p.
 49. Luryi S. Quantum capacitance devices // Appl. Phys. Lett. — 1988. — Vol. 52, No. 6, P. 501—503.
 50. Smolenskij G. A., Chupis I. E. Segnetomagnitiki // UFN. — 1982. — Vol. 137, vyp. 3. — P. 415—448.
 51. Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. Magnetic control of ferroelectric polarization // Nature. — 2003. — Vol. 426, No. 6962. — P. 55—58.
 52. Demin R. V., Koroleva L. I., Muminov A. Z., Mukovskij Ya. M. Gigantskaya obemnaya magnitostrikiya i kolossal'noe magnitoprotivlenie pri komnatnyh temperaturah v $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ // FTT. — 2006. — Vol. 48, vyp. 2. — P. 305—307.