

УДК 536.2, 538.9, 53.06

ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ «НАНОПОРИСТИЙ ВУГЛЕЦЕВИЙ МАТЕРІАЛ – КВАНТОВІ ТОЧКИ CdS»

С. Д. Бардашевська¹, І. М. Будзуляк¹, Б. І. Рачій¹, С. І. Будзуляк¹

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

E-mail: svitlana.bardashevcka@gmail.com

Надійшла до редакції 30.03.2018

Квантові точки (КТ) на сьогодні є об'єктами інтенсивних досліджень багатьох наукових груп. КТ напівпровідникових сполук A^2B^6 привертають особливу увагу завдяки можливості управляти розмірами КТ в процесі їх синтезу, що дає можливість отримати необхідні електронні і оптичні властивості. Успішне вирішення проблеми отримання КТ напівпровідникових матеріалів з відповідними контрольованими властивостями в значній мірі залежить від вибору середовища, в якому реалізується їх синтез. Інкапсуляція наночастинок або введення їх у хімічно інертну матрицю дає можливість не тільки ізолювати КТ від хімічно активного середовища, а й отримати систему наночастинок з певними заданими розмірами (розмірами пор матриці). Саме тому, перспективним матеріалом матриці є нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), який є хімічно інертним для більшості лугів і кислот, і в якому можна отримувати необхідні розміри пор для впровадження КТ.

Ключові слова: квантові точки, нанопористий вуглецевий матеріал, гідротермальна карбонізація, електропровідність.

OBTAINING AND PROPERTIES OF THE SYSTEM «NANOPARTICLE CARBON MATERIAL – CdS QUANTUM DOTS»

Svitlana Bardashevskaya¹, Ivan Budzulyak¹, Bogdan Rachiy¹, Serhiy Budzulyak¹

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine

Quantum dots (QDs) today are the objects of intense research of many scientific groups. QDs semiconductor compounds A^2B^6 attract special attention due to the ability to control the size of QDs in the process of their synthesis, which gives the opportunity to obtain the necessary electronic and optical properties. Successful solution to the problem of obtaining QDs semiconductor materials with appropriate controllable properties largely depends on the choice of environment in which their synthesis is realized. Encapsulation of nanoparticles or introducing them into a chemically inert matrix makes it possible not only to isolate QDs from a chemically active medium, but also to obtain a system of nanoparticles with certain given sizes (pore size matrices). For this reason, the promising material of the matrix is a nanoporous carbon material (NCM) that is chemically inert to most alkalis and acids, and in which it is possible to obtain the required pore sizes for the introduction of QDs.

Keywords: quantum dots, nanoporous carbon material, hydrothermal carbonization, electrical conductivity.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ «НАНОПОРИСТЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ - КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ CdS»

С. Д. Бардашевская¹, И. М. Будзуляк¹, Б. И. Рачий¹, С. И. Будзуляк¹

¹Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника, ул. Шевченко, 57, 76018 Ивано-Франковск, Украина

Квантовые точки (КТ) на сегодня являются объектами интенсивных исследований многих научных групп. КТ полупроводниковых соединений A^2B^6 привлекают особое внимание благодаря возможности управлять размерами КТ в процессе их синтеза, дает возможность получить необходимые электронные и оптические свойства. Успешное решение проблемы получения КТ полупроводниковых материалов с соответствующими контролируемые свойствами в значительной степени зависит от выбора среды, в которой реализуется их синтез. Инкапсуляция наночастиц или введение их в химически инертную матрицу дает возможность не только изолировать КТ от химически активной среды, но и получить систему наночастиц с определенными заданными размерами (размерами пор матрицы). Именно поэтому, перспективным материалом матрицы является нанопористый угле-

родный материал (НУМ), который является химически инертным для большинства щелочей и кислот, и в котором можно получать необходимые размеры пор для внедрения КТ.

Ключевые слова: квантовые точки, нанопористый углеродный материал, гидротермальная карбонизация, электропроводность.

ORCID IDs

Svitlana Bardashevskaya: <https://orcid.org/0000-0002-5810-2427>

Ivan Budzulyak: <https://orcid.org/0000-0003-4055-0413>

Bogdan Rachiy: <https://orcid.org/0000-0001-8895-0737>

Serhiy Budzulyak: <https://orcid.org/0000-0002-8009-1656>

ВСТУП

Протягом останніх двох десятиліть значно зріс інтерес дослідників до фізичних, оптичних та транспортних властивостей напівпровідникових квантових точок (КТ) [1]. Оптичні та електричні властивості, структурна досконалість, температура плавлення та температура фазового переходу нанокристалів суттєво відрізняються від відповідного об'ємного напівпровідника та залежать від розміру кристалу внаслідок дії ефекту квантового обмеження. Коли розмір даних КТ близький до радіусу екситону Бора, відбуваються значні зміни їхніх властивостей, внаслідок того що атоми, які знаходяться на поверхні перебувають в іншому енергетичному стані, ніж атоми, які знаходяться в об'ємі. Оскільки число таких атомів співмірне з числом атомів в об'ємі частинки то змінюються і їх властивості, зокрема збільшується ширина забороненої зони. [2,3].

КТ напівпровідникових сполук A^2B^6 привертають значну увагу завдяки можливості управляти розмірами КТ в процесі їх синтезу, що дає можливість отримати необхідні електронні і оптичні властивості. Одним з найбільш перспективних напівпровідникових нанокристалів є CdS. Масивні монокристали CdS мають гексагональну структуру типу вюрцит з шириною забороненої зони " E_g " = 2,5 еВ. [4] Для нанокристалів CdS значення ширини забороненої зони може варіюватися в інтервалі 2,5 – 4,5 еВ. [4], а температура плавлення зростає з 400 до 1600 °C [5]. Цей діапазон у фундаментальних властивостях матеріалу відкриває додаткові можливості для відстеження еволюції електронних та оптичних властивостей матеріалу від насипного матеріалу до атомного кластеру. CdS є перспективним матеріалом через можливість його застосування в оптоелектроніці [6], фотокатализаторах [7], конверсії сонячної енер-

гії, детекторах X-випромінювання, як нелінійний оптичний матеріал [8].

Успішне вирішення проблеми отримання КТ напівпровідникових матеріалів з відповідними контрольованими властивостями в значній мірі залежить від вибору середовища, в якому реалізується їх синтез. Основними вимогами до таких середовищ є їх однорідність, хімічна стійкість, стабільність в часі та незначна чутливість до зовнішніх впливів.

Особливістю вільних КТ є нижча температурна стабільність і вища здатність до хімічних взаємодій з оточуючим середовищем. Інкапсуляція наночастинок або введення їх у хімічно інертну матрицю дає можливість не тільки ізолювати КТ від хімічно активного середовища, а й отримати систему наночастинок з певними заданими розмірами (розмірами пор матриці) [9]. В цьому плані перспективним матеріалом матриці є нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ), який є хімічно інертним для більшості лугів і кислот, і в якому можна отримувати необхідні розміри пор для впровадження КТ. Тому пропонується використовувати отриманий нами нанопористий вуглець з сировини рослинного походження в якості матриці для КТ напівпровідника CdS [10, 11].

ЕКСПЕРИМЕНТ

Нами були спеціально синтезовані два сорти нанопористого вуглецю з відповідним розподілом пор за розмірами, які служили матрицями для КТ CdS. В сорті C_A пори розміром 5 – 15 нм становили 15 % від загальної кількості пор, в сорті C_B пори розміром 2 – 5 нм становили 10 % від загальної кількості пор.

Нанопористий вуглецевий матеріал отримувався із сировини рослинного походження шляхом її карбонізації та активації калій гідроксидом. Вихідною сировиною були сухі

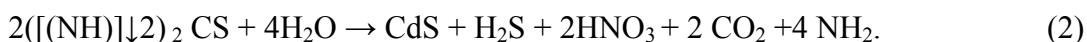
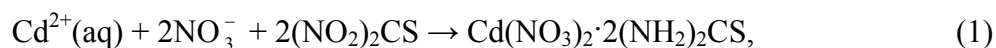
абрикосові кісточки, подрібнені до фракції 0,25 – 1 мм, карбонізація яких проводилася в закритій печі при температурі 380 – 400 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв. Отриманий карбонізований вуглець механічно подрібнювався до фракції 200 – 250 мкм і змішувався з гідроксидом калію та водою у ваговому відношенні: $X = 1$, де $X = m(\text{KOH}, \text{H}_2\text{O})/m(\text{C})$.

Отриману суміш ретельно перемішували впродовж 1 – 2 годин, після чого її висушували у термостаті до постійної маси при температурі 90 °С. Сухий матеріал поміщали у піч та нагрівали в аргоновій атмосфері до 850 – 920 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв. І витримували при даній температурі впродовж 20 хв. Після охолодження

отриманий матеріал промивався в 5 % водному розчині HCl та дистильованій воді до нейтрального рН і висушувався при 90 °С до постійної маси.

В залежності від параметрів термохімічної обробки (температура, співвідношення між реагентами) отримувався необхідний розподіл пор за розмірами.

Отримання КТ CdS здійснювалося шляхом інкорпорації ацетату кадмію $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ в матрицю вуглеців C_A і C_B . Було отримано 6 груп зразків. Для зразків № 1, 2, 3 використовувався гранульований вуглець C_A . Наступні реакції, є головними при формуванні КТ CdS:



Зразок № 1. Ацетат кадмію $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ розчиняли в спирті з подальшим додаванням дистильованої води в наступних співвідношеннях $[\text{Cd}(\text{Ac})_2] : [\text{CH}_3\text{-OH}] = 1,35 \div 200$. Після розчинення кадмій ацетату, розчин фільтрували, з подальшим додаванням вуглецю C_A масою 0,5 г. Отриману суміш піддавали ультразвуку, після охолодження осад промивали дистильованою водою, центрифугували протягом 5 хв, 3000 об/хв і висушували при $T = 60$ °С в Na_2S протягом 16 годин.

Зразки № 2 та № 3 були отримані за цією ж методикою, вміст $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ складав 10,8 г, який був розділений на 2 частини, тобто на 100 мл отриманого розчину, додавалося по 0,5 г вуглецю C_A . Зразок № 2 сушили при $T = 60$ °С в Na_2S протягом 16 годин. Зразок № 3 отримували через апарат Кіппа пробулькуванням протягом 1 години в H_2S .

Для отримання зразків № 4, 5 та 6 використовували мікропористий вуглець C_B . Ацетат кадмію $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ розчиняли в спирті з подальшим додаванням дистильованої води в наступних співвідношеннях $[\text{Cd}(\text{Ac})_2] : [\text{CH}_3\text{-OH}] = 10,8 \div 200$.

Після розчинення кадмій ацетату, розчин фільтрували та розділили на 2 рівні частини. На 100 мл розчину додано 0,5 г вуглецю. Зразок № 4 висихав в ексикаторі протягом 7 годин в Na_2S . Зразок № 5 отримували через апарат Кіппа пробулькуванням протягом 1 години в H_2S .

Вміст ацетату кадмію $\text{Cd}(\text{Ac})_2$ у зразку № 6 становив 1,35 г, зразок висихав в ексикаторі протягом 15 годин в Na_2S .

ПОРОМЕТРІЯ

Контроль пористої структури (площу поверхні та загальний об'єм пор) НВМ визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77 К), отриманих з використанням приладу Quantachrome Autosorb Nova 2200 e. Перед вимірюваннями вуглецеві зразки дегазували при 180 °С протягом 18 год. Аналізуючи ізотерми адсорбції/десорбції, визначено характеристики пористої структури вуглецевих матеріалів, а саме: загальну площу поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}$), багатоточковим методом ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном віднос-

ного тиску $P/P_0 = 0.050 \dots 0.035$. Загальний об'єм пор (V_{total} , cm^3/g) розрахований за кількістю сорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1$. Об'єм мікропор (V_{micro} , cm^3/g), величини питомих поверхонь мікро- і мезопор (S_{micro}, S_{mezo} , m^2/g) визначали, використовуючи t-метод та теорію DFT.

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для вуглецевих матеріалів C_B і C_A представлено на рис. 1а.

Ізотерми (рис. 1б) характерні для полімолекулярної адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження [12]. Для всіх зразків спостерігається петля гістерезису типу H4 за класифікацією IUPAC [13], яку пов'язують з капілярною конденсацією в мезопорах. Зростання адсорбційної гілки ізотерми поблизу $P/P_0 = 1$ викликане багаторазовими процесами конденсації та випаровування азоту в мезо- та макропорах.

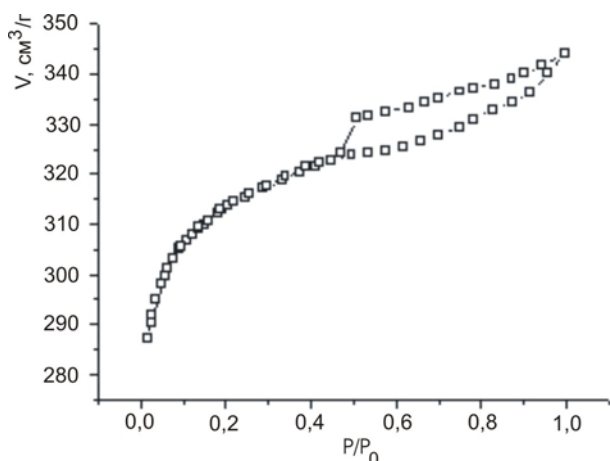


Рис. 1а. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для вуглецевих матеріалів C_B і C_A

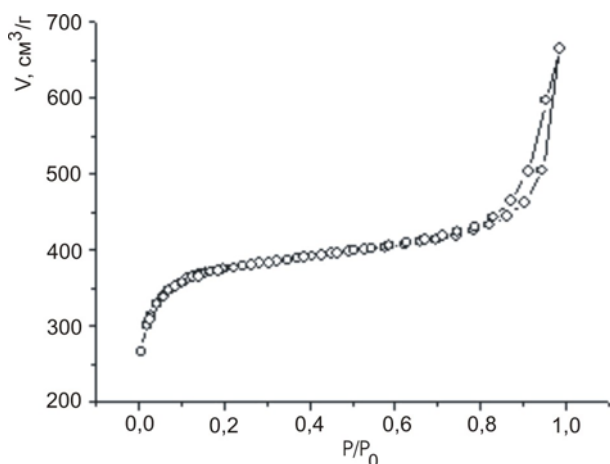


Рис. 1б. Ізотерми, характерні для полімолекулярної адсорбції в мікро- та мезопорах матеріалів органічного походження

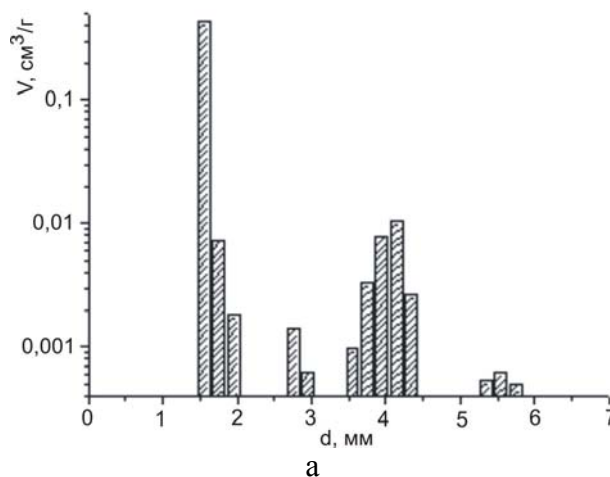
Основні параметри наноструктури вуглецевих матеріалів наведені в табл. 1.

Таблиця 1
Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Параметр	C_A	C_B
Площа поверхні Multipoint BET, $m^2 \cdot g^{-1}$	1438	1187
Загальний об'єм пор, $cm^3 \cdot g^{-1}$	1,03	0,521
Об'єм мікропор, $cm^3 \cdot g^{-1}$	0,57	0,452
Площа поверхні мікропор, $m^2 \cdot g^{-1}$	1275	1110
Середній діаметр пор, <i>нм</i>	2,86	1,76

Розподіл пор за розміром НВМ оцінювали за теорією функціонала густини (DFT) (рис. 2а). Як видно з даних табл. 1 і рис. 2б, досліджувані НВМ мають велику кількість мікропор, які істотно впливають на питому площу поверхні. У даних вуглецевих матеріалах мезопори становлять 8 – 12 % від загальної кількості пор.

На представлених зображеннях, отриманих при різних збільшеннях, чітко видно поверхневі мікротріщини та круглі або овальні пори розмірами 0,4 – 4 мкм (рис. 3а і рис. 3б). Внаслідок дії лужного активатора поверхня вуглецю стає більш шорсткою. По всій поверхні спостерігаються пори розміром 10 – 20 нм (рис. 3в і рис. 3г) і включення білого кольору, пов'язані із залишками золи та продуктів взаємодії гідроксиду калію з вуглецевим матеріалом.



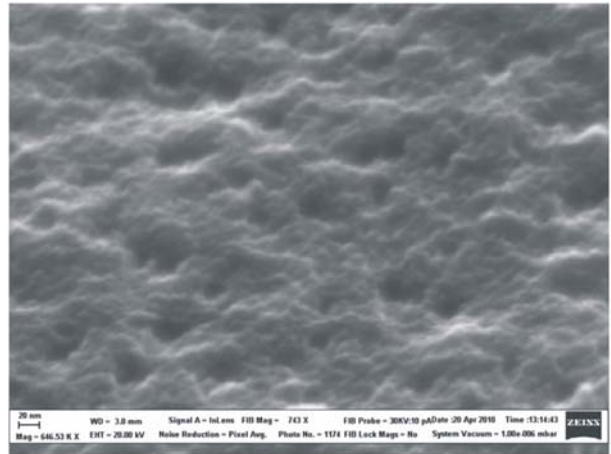
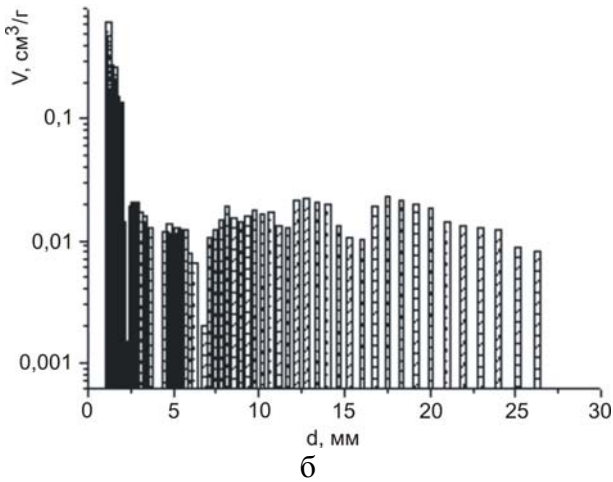
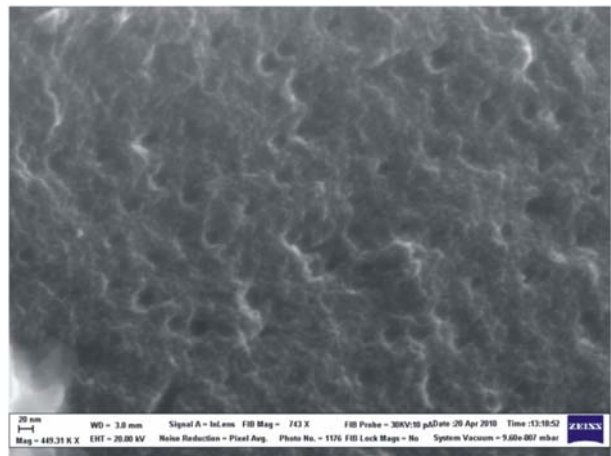


Рис. 2. Розподіл пор за розміром НВМ

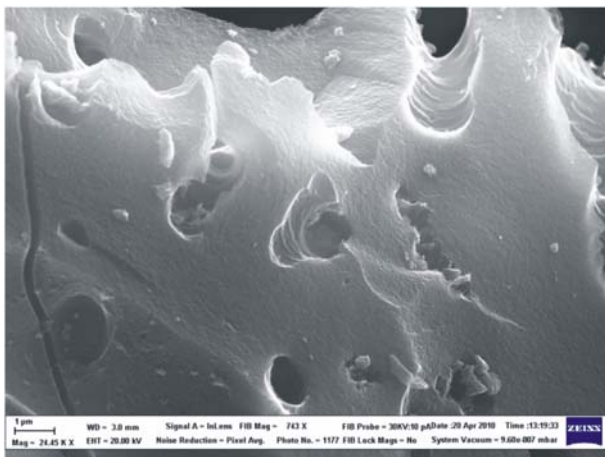
В

Результати низькотемпературної порометрії добре узгоджуються з даними електроно-мікроскопічних досліджень. Використання додаткової хімічної активації призводить до формування пористої структури в досліджуваному матеріалі С_В (рис. 3).

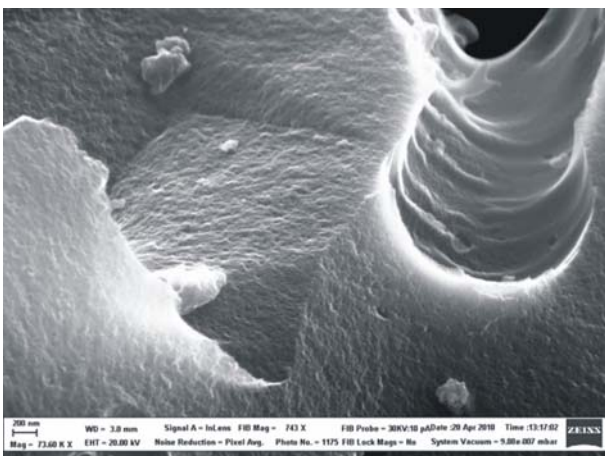


Г

Рис. 3. Фотознімки пористої структури поверхні



а



б

ОПИС ІМПЕДАНСУ

Дослідження електропровідності вуглецевого матеріалу здійснювалися за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT100 фірми «ECO CHEMIE» (Нідерланди), укомплектованого програмою FRA-2. Вимірювання дійсної Z' та уявної Z'' частин комплексного опору ($Z = Z' - jZ''$) проводилося в діапазоні частот $f = 10^{-2} \div 10^5$ Гц при напрузі 1 мВ. Значення питомих опорів визначалися з рівняння $\rho = \rho' - j\rho''$, де $\rho' = Z' \cdot S/h$ і $\rho'' = Z'' \cdot S/h$ дійсна та уявна частини комплексного питомого опору, h і S – товщина і площа поверхні зразка відповідно [14].

Значення повної питомої електропровідності матеріалів обчислювалися за формулою: $|\sigma| = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}$.

Частотні залежності комплексної електропровідності були визначені із імпедансних

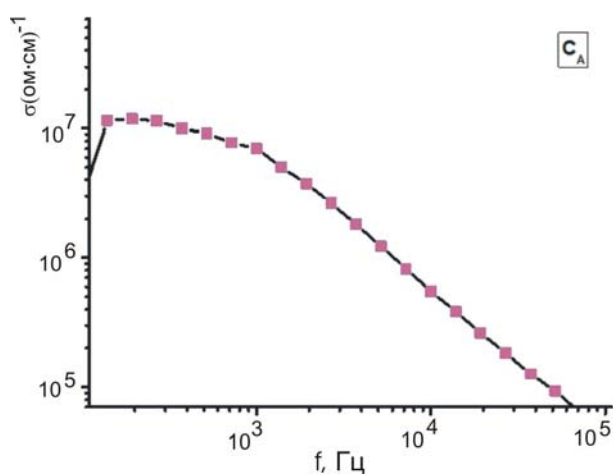
спектрів. Метод імпедансної спектроскопії в ряді випадків дозволяє розділити і визначити внески від різних елементів мікроструктури в повну електропровідність зразків та широко застосовується як у прикладних, так і у фундаментальних дослідженнях. За допомогою імпедансної спектроскопії можна отримати інформацію про транспорт носіїв заряду в композиті з урахуванням його мікроструктури. Так, можуть бути розділені і визначені вклади в електропровідність від КТ CdS і вуглецю C_B, охарактеризовані особливості транспорту зарядів в композитах, вивчений вплив домішок на електрофізичні властивості легованих матеріалів. Годограф імпедансу КТ CdS має вигляд характерний для полікристалічного зразка [15] (два послідовних незакінчені півкола, які відповідають за вклад в імпеданс міжфазної релаксації).

На рис. 4 (а, б) представлені залежності електропровідності вуглецевих матеріалів C_A та C_B відповідно.

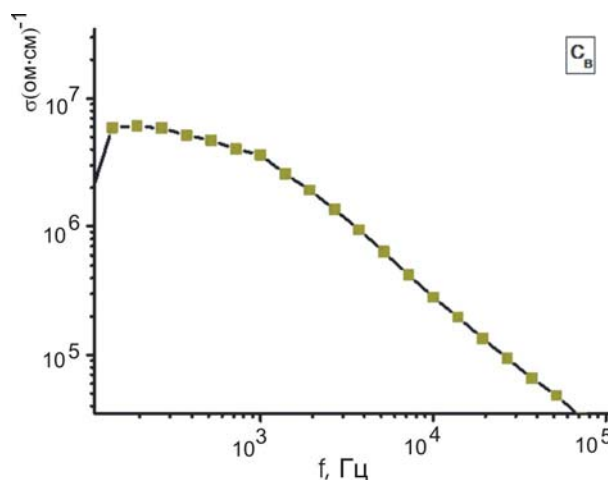
Електрична провідність НВМ залежить від способу його отримання та подальших модифікацій.

Вихідна рослинна сировина, як правило, є ізолятором. У процесі її карбонізації збільшується вміст sp² – зв'язаного вуглецю та видалення продуктів розпаду, що призводить до збільшення електропровідності карбонізованого матеріалу [16].

Для досліджених вуглецевих матеріалів у низькочастотному інтервалі, питома електропровідність залишається незмінною.



а



б

Рис. 4. Залежності електропровідності вуглецевих матеріалів C_A (а) та C_B (б) відповідно

У даному діапазоні частот змінювання питомого електроопору може відповідати особливостям розподілу стрибкових бар'єрів між провідними областями. Відсутність частотної залежності електропровідності в діапазоні $f = 10^{-2} - 10^3$ Гц можна пояснити утворенням вуглецевими частинками електропровідних сіток [17]. Для всіх зразків питома електропровідність при підвищенні частоти зменшується.

Поява дисперсії електропровідності в області $f \leq 10^5$ Гц можлива внаслідок залежності глибини проникнення поля в зразок (скін-ефект). Іншою поширеною причиною виникнення дисперсії імпедансу є виконання умови $\omega \sim 1/\tau$, де τ – час релаксації. Дана залежність здебільшого характерна для напівпровідників, для яких τ може приймати досить широкий діапазон значень [18]. Високочастотне змінювання електропровідності також можливе через виникнення колективних збуджень хвильового типу густини зарядів у дрібнодисперсних системах.

Рис. 5 демонструє змінювання дійсної та уявної частин імпедансу (Z' і Z'') з частотою в різних концентраціях вмісту ацетату кадмію та сорту вуглецю у CdS. Збільшення значення Z' та зменшення Z'' зі збільшенням частоти вказує на ефект поляризації просторового заряду. Величини Z' та Z'' є максимальними для зразків 4, 5 і 6 мінімум спостерігається для 1, 2 і 3 відповідно. (QD – квантові точки).

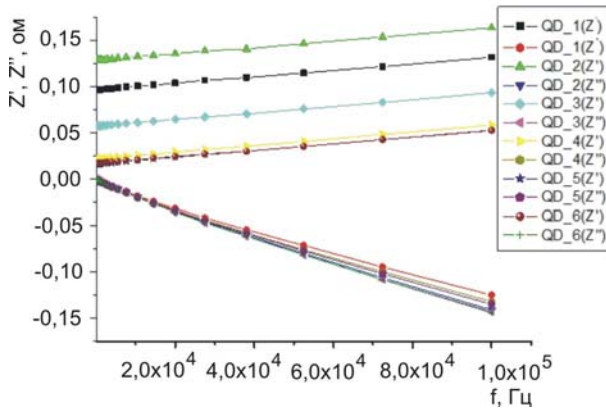


Рис. 5. Змінювання дійсної та уявної частин імпедансу

Рис. 6 представляє значення електропровідності CdS/C_A, CdS/C_B в залежності від частоти, як видно, з рис. 6 вміст ацетату кадмію та вуглецю, а також природа вуглецевого матеріалу, істотно впливають на значення електропровідності отриманого матеріалу. Для зразків (1, 2, 3) використовували вуглецевий матеріал C_A. Зразки 1, 2 висихали в атмосфері насиченою Na₂S, а зразок 3 отримували шляхом пробулькування через апарат Кіппа. Вміст ацетату кадмію у зразках 2, 3 є значно більшим у порівнянні зі зразком 1.

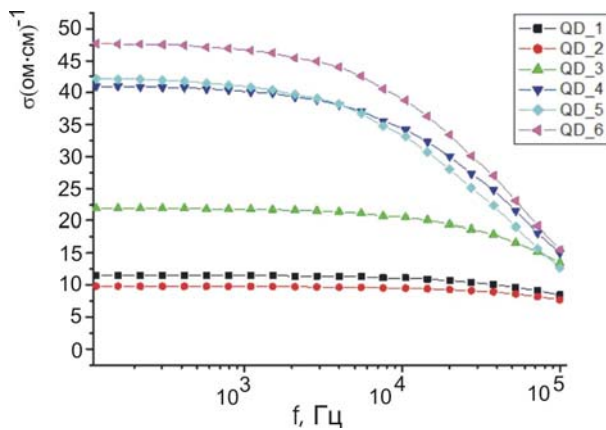


Рис. 6. Значення електропровідності CdS/C_A, CdS/C_B у залежності від частоти

У значеннях електропровідності для зразків 1, 2 не спостерігається суттєвої відмінності, а електропровідність зразка 3, значно відрізняється. Це свідчить про те, що спосіб отримання КТ CdS/C, має суттєвий вплив на електропровідність отриманого матеріалу. Аналогічно для зразків (4, 5, 6) використовувався вуглецевий матеріал типу C_B. Значення електропровідності для зразків 1, 2 практич-

но не змінюється з частотою, в той час, як для зразків 4, 5, 6 спостерігається спадання електропровідності в області високих частот.

ВИСНОВКИ

Розроблено спосіб отримання НВМ для інкорпорації КТ CdS в його матрицю шляхом гідротермальної карбонізації вихідної сировини рослинного походження та наступної термохімічної активації. Показано, що термохімічна активація дозволяє отримати НВМ з питомою площею поверхні 1100 м²/г, сумарним об'ємом 0,5 см³/г. В отриманих вуглецевих матеріалах мезопори становлять до 15 % від загальної кількості пор.

Досліджено електрофізичні властивості комплексу НВМ – КТ CdS, виявлено, що природа та концентрація НВМ спричиняють значний вплив на електропровідність отриманого матеріалу. У низькочастотному інтервалі питома електропровідність залишається незмінною, в той час як в області високих частот спостерігається спадання електропровідності.

Показано, що в залежності від способу отримання КТ CdS в матриці вуглецю, залежність дійсної та уявної частини імпедансу від частоти змінюється. Зі збільшенням частоти значення Z' збільшується, при цьому зменшується Z''.

ЛІТЕРАТУРА

1. Alivisatos A. P. Perspective son the physical chemistry of semiconductor nanocrystals // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, No. 31. – P. 13226-13239.
2. Alivisatos A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // Science – 1996. –V. 271, №5251. – P. 933-937.
3. Brus L. E. Electron-electron and electron-hole interaction sinsmall semiconductor crystallites: the size dependence of the lowes texcited electronicstate // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 80. – P. 4403-4409.
4. Colvin V. L., Alivisatos A. P., Tobin J. G., Superlattices Microstruct // Phys. Rev. Lett., – 1991. – Vol. 66. – P. 2786.
5. Goldstein A. N., Echer C. M., Alivisatos A. P. // Science. - 1992. – Vol. 256. – P. 1425-1427.
6. Hikmet M., Talapin V., Weller H. Study of conduction mechanism and electroluminescence

- in CdSe/O^zZnS quantum dot composites // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – P. 3509-3514.
7. Huynh W.V., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid nanorod-polymer solarcells // *Science.* – 2002. – Vol. 295, No. 5564. – P. 2425-2427.
 8. Brus L.E. Quantum crystallites and nonlinear optics // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 1991. – Vol. 53, No. 2283. – P.465-474.
 9. Burova L. I., Pelukhov D. I., Eliseev A. A. Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silicamatrix // *Superlattices and Microstructures.* – 2006. – Vol. 39. – P. 257-266.
 10. Shvets R. Ya., Grygorchak I. I., Borysyuk A. K., Shvachko S. G., Kondyr A. I., Baluk V. I., Kurepa A. S., and Rachiy B. I. New Nanoporous Biocarbons with Iron and Silicon Impurities: Synthesis. Properties. and Application to Supercapacitors // *Physics of the Solid State.* – 2014. – Vol. 56, No. 10. – P. 2021-2027.
 11. Rachiy B. I., Nykoliuk M. O., Budzulyak I.M., Kachmar A. I. Ultrasonic modification of carbon materials for electrochemical capacitors // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. – Vol. 12:79. DOI 10.1186/s11671-017- 1842-1
 12. Marsh H. Rodriguez-Reinos of Activatedcarbon // Amsterdam: Elsevier. – 2006. –542 p.
 13. Fitzer E., Kochling K., Boehm H., Marsh H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid // *International union of pure and applied chemistry.* – 1995. – Vol. 67, No. 3. – P. 473-506.
 14. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б., Елкін В. В. Електрохімічний імпеданс // *Наука*, 1991. – 336 с.
 15. Bobnar V., Lunkenheimer P., Paraskevopoulos M., Loidl A. Separation of grainboundary effects and intrinsic properties in perovskite-like Gd_{0.6}Y_{0.4}BaCo₂O_{5.5} using high-frequency dielectric spectroscopy. // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – P. 184403-184403.
 16. Biniak S., Swiatkowski A., Pakula M., Radowic R. Chemistry and physics of carbon. // New York: Marcel Dekker. – 2001. – Vol. 27. – P. 125.
 17. Лебовка М., Гончарук А., Бойко Ю. Міжфазові взаємодії та електрична провідність в композитах вуглецеві нанорурки/рідкий кристал // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 701-715.
 18. Орешкин П. Т. Фізика напівпровідників и діелектриків // Москва: Высшая школа. – 1977. – С. 448.

REFERENCES

1. Alivisatos A. P. Perspective son the physical chemistry of semiconductor nanocrystals // *J. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 100. No. 31. – P. 13226-13239.
2. Alivisatos A. P. Semiconductor clusters. nanocrystals. and quantum dots // *Science* – 1996. –Vol. 271. No. 5251. – P. 933-937.
3. Brus L. E. Electron-electron and electron-hole interaction sinsmall semiconductor crystallites: the size dependence of the lowes texcited electronicstate // *J. Chem. Phys.* – 1984. – Vol. 80. – P. 4403-4409..
4. Colvin V. L., Alivisatos A. P., Tobin J. G., Superlattices Microstruct // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – Vol. 66. – P. 2786.
5. Goldstein A. N., Echer C. M., Alivisatos A. P. // *Science.* – 1992. – Vol. 256. – P. 1425-1427.
6. Hikmet M., Talapin V., Weller H. Study of conduction mechanism and electroluminescence in CdSe/O^zZnS quantum dot composites // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 93. – P. 3509-3514.
7. Huynh W.V., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid nanorod-polymer solarcells // *Science.* – 2002. – Vol. 295. No. 5564. – P. 2425-2427.
8. Brus L. E. Quantum crystallites and nonlinear optics // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 1991. – Vol. 53. No. 2283. – P.465-474.
9. Burova L. I., Pelukhov D. I., Eliseev A. A. Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silicamatrix // *Superlattices and Microstructures.* – 2006. – Vol. 39. – P. 257-266.
10. Shvets R. Ya., Grygorchak I. I., Borysyuk A. K., Shvachko S. G., Kondyr A. I., Baluk V. I., Kurepa A. S., and Rachiy B. I. New Nanoporous Biocarbons with Iron and Silicon Impurities: Synthesis. Properties. and Application to Supercapacitors // *Physics of the Solid State.* – 2014. – Vol. 56, No. 10. – P. 2021-2027.
11. Rachiy B. I. Nykoliuk M. O., Budzulyak I.M., Kachmar A.I. Ultrasonic modification of carbon materials for electrochemical capacitors // *Nanoscale Research Letters.* – 2017. – Vol. 12:79. DOI 10.1186/s11671-017- 1842-1.
12. Marsh H. Rodriguez-Reinos of Activatedcarbon // Amsterdam: Elsevier. – 2006. –542 p.
13. Fitzer E., Kochling K., Boehm H., Marsh H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid // *International union of pure and applied chemistry.* – 1995. – V. 67. № 3. – R. 473–506.
14. Stoynov Z. B., Grafov B. M., Savova-Stoynova B., Elkin V.V. Elektrokhimicheskiy impedans // *Nauka* – 1991. – 336 s.

15. Bobnar V., Lunkenheimer P., Paraskevopoulos M., Loidl A. Separation of grainboundary effects and intrinsic properties in perovskite-like $Gd_{0.6}Y_{0.4}BaCo_2O_{5.5}$ using high-frequency dielectric spectroscopy // *Phys. Rev. B* – 2002. – Vol. 65. – P. 184403-184403.
16. Biniak S., Swiatkowski A., Pakula M., Rado-
vic R. Chemistry and physics of carbon //
New York: Marcel Dekker. – 2001. – Vol. 27. –
P. 125.
17. Lebovka M., Goncharuk A., Boyko Yu.
Mizhfazovi vzaemodii ta elektrichna providnist
v kompozitakh vugletsevi nanorurki/ridkiy
kristal // *Nanosistemi. nanomateriali.
nanotekhnologii.* – 2009. – T. 7. № 3. – S. 701-
715.
18. Oreshkin P. T. Fizika poluprovodnikov i dielek-
trikov // Moskva: Vysshaya shkola. – 1977. – С.
448.