

УДК 544.22

I.I. Григорчак  
**Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи**  
(огляд)

*Львівське відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,  
вул. Патона, 1, м. Львів, 79000, Україна*

Проаналізовано та узагальнено експериментальні дані у галузі інтеркаляції та фізико-хімічні властивості отримуваних з її допомогою комплексів "господар-гість". Запропоновано концептуальні підходи до розвитку інтеркаляційних технологій при формуванні наноструктур в енергетичному приладобудуванні.

### ЗМІСТ

- Вступ**
- I. Питання термінології
  - II. "Господарі" і "гості"
  - III. Методи інтеркалювання
  - IV. Структурні аспекти інтеркалювання
  - V. Способи "розквартирування" інтеркалянту
  - VI. Фазові характеристики інтеркалянтів та зарядовий стан "гостьової" підсистеми
  - VII. Зонні моделі і оптичні властивості інтеркалянтів
  - VIII. Кінетичні явища та іонний перенос в сполуках інтеркалювання
  - IX. Хвилі зарядової густини в інтеркальованих кристалах. Магнітне впорядкування
  - X. Біінтеркаляція і коінтеркаляція
  - XI. Основні напрямки практичного застосування
  - XII. Перші кроки до інтеркаляційних нанотехнологій

### Вступ

З моменту відкриття поглинання водню паладієм в 1866 році і лужних металів графітом в 1926 році [1] робилися значні зусилля для досягнення розуміння механізмів впровадження чужорідних атомів чи молекул в тверді тіла. Величезний інтерес до феномена інтеркаляції зумовив бурхливий розвиток теоретичних і експериментальних робіт як у фундаментальному так і прикладному аспектах. Сьогодні зацікавленість системами впровадження вища, ніж коли-небудь, і не тільки в зв'язку з неповним розумінням цих процесів, але і завдяки багатообіцяючим можливостям практичного застосування в системах накопичення

водню, джерелах високої енергії, надграткових структурах, технології джозефсонівських контактів і т.п. Інтеркаляція, як процес "конструювання" певних видів систем "господар-гість", може відіграти роль множини технологічних підходів і конкретних операцій, що становитиме основу нового рівня фізичної технології та препаративної хімії.

Інтеркаляція – це термін, який почав використовуватися більше трьох віків тому для позначення впровадження в хронологічному аспекті (наприклад, додавання в календар кожних чотири роки додаткового дня високосного року), і тільки згодом його взяли в свій арсенал хіміки і

біологи. Саме ж явище інтеркаляції використовувалось людиною з незапам'ятних часів: в первіснообщинному мистецтві та гончарній справі. Крім цього, ряд біологічних життєво важливих процесів має інтеркаляційний характер. Однак, систематичне вивчення явища інтеркалювання бере свій початок приблизно чверть століття тому після виходу в світ робіт [2-3], присвячених проблемі експериментального підтвердження екситонного механізму високотемпературної надпровідності, що ініціювало бурхливий ріст досліджень інтеркаляційних процесів.

Аналізуючи отримані з тих пір результати, приходимо до висновку, що досягнуті успіхи не можна вважати вражаючими. Правда, стали більше зрозумілими деякі теоретичні аспекти сполук впровадження, проте у вирішальному напрямі – побудові узагальнюючого механізму інтеркаляції та закладенні експериментального базису новітніх технологій – накопичений лише незначний досвід і зроблено тільки перші кроки. Так чи інакше, не підлягає сумніву той очевидний факт, що проблемі інтеркалювання з кожним днем все більшу увагу приділятимуть вчені та інженери з різних галузей знань і техніки.

Можна констатувати, що на нинішній день невідкладними завданнями і пріоритетними напрямками окресленої проблематики є:

- 1) Систематизація та узагальнення отриманих результатів на базі критичного підходу, заснованого на найзагальніших, твердо встановлених принципах, оскільки багато літературних даних в цьому плані неповні, розрізнені, а іноді – і суперечливі.
- 2) Поглиблення наших уявлень про феномен інтеркаляції шляхом виділення загальних закономірностей, справедливих для всіх типів матеріалів-"господарів" та "гостьових" частинок, що найпереконливіше можна зробити, "спроєктувавши" інтеркаляційні явища і процеси на одну і ту ж групу амфотерних кристалічних матриць з високою чутливістю до зміни параметрів.
- 3) Сформулювати теоретико-

експериментальний базис новітньої інтеркаляційної технології та окреслити напрямки і принципи найбільш доцільного і швидкого практичного застосування.

Спроба в деякій мірі вирішити зазначену триєдину задачу і є метою даної роботи. Автор, аналізуючи і узагальнюючи відомі факти, не ставив перед собою задачу детального їх переказування, тому що цьому питанню присвячено ряд чудових оглядів, наприклад [4-20], а тільки зосередив свою увагу на процесі відбору несуперечливих, твердо встановлених результатів і їх узагальненні, а також намагався виділити найсуттєвіші нерозв'язані проблеми.

## I. Питання термінології

На сучасному етапі досягнень науки і техніки важливого значення набуває задача впорядкування раніше існуючої і нової наукової термінології. Ріст зацікавленості в цьому питанні тієї чи іншої галузі – свідчення її високого рівня розвитку. Це повною мірою стосується і інтеркаляції.

Іменник "інтеркалювання" походить від латинського дієслова "*intercalare*" – вводити, вставляти, добавляти. В науковому плані його використовують уже більше півтора сторіччя для позначення процесу впровадження в міжшарові простори або між плоскими кільцями нуклеїнових кислот. У фізико-хімії твердого тіла цей термін в основному застосовувався і застосовується для матеріалів із шаруватою кристалічною структурою, причому його і донині інколи необгрунтовано пов'язують чи з самим характером процесу (оборотність), чи з видом рушійної сили (донорно-акцепторний перенос заряду). Тому з метою узагальнення поняття інтеркаляції як унікального багатогранного процесу пропонується відоме уєбстерівське визначення – "*поміщення чого-небудь між чим-небудь іншим*" [21] – трансформувати на області фізики і хімії як "*впровадження або поміщення "гостьових" компонентів в матрицю - "господар" з наявною чи здатною до формування в ній в ході процесу системою "гостьових" позицій, що володіє дальнім порядком*". Таке визначення,

передусім, підкреслює індивідуальність феномену інтеркаляції (зокрема, неідентичність з терміном “сорбція” в його класичному аспекті), а також дозволяє виділити уявлення, справедливі для всіх типів матриць (одномірні, двомірні, тримірні), характерів процесів (оборотні, необоротні), видів рушійних сил (донорно-акцепторний перенос, дисперсійна взаємодія, конфігураційний градієнт хімпотенціалу тощо).

“Гостьовими” компонентами можуть бути іони, атоми, молекули, гідрато – чи сольвата – комплекси, довільного агрегатного стану речовини. Вважається, що за своєю природою вони повинні бути відмінними від матеріалу “господаря”, хоч сама ідея можливості існування однорідних комплексів “господар-гість” має право на життя і обіцяє бути дуже цікавою з фундаментальної і прикладної точок зору. Для їх позначення будемо використовувати термін “інтеркалянт”.

Серед усіх термінів, що стосуються речовин, отриманих в результаті інтеркалювання, як справедливо зазначено в [22], слід віддати перевагу терміну “сполуки інтеркалювання” тобто терміну, що позначає сполуки процесу. Це зумовлено тим, що вони представляють собою новий тип речовин, суттєвими відмінними особливостями яких можуть бути: ступінь заповнення міжшарових просторів інтеркалянтом, стадійність, оборотність, а також та, що на їх основі можна “сконструювати” складні структури за типом гетеропереходів, що неможливо у випадку звичайних матеріалів. На противагу більшості груп традиційних хімічних сполук, які визначаються в умовах статичності на основі співвідношень, що стосуються складу, структури або зв'язків, сполуки інтеркалювання, як група, характеризуються загальними принципами реакції, тобто процесом інтеркалювання, що веде до їх утворення. Тому надалі, застосовуючи для зручності термін “інтеркалат”, будемо наділяти його вищеописаним смисловим навантаженням.

Для позначення інших інтеркаляційних процесів будемо, згідно [22], дотримуватися

наступних термінів:

*Деінтеркаляція* – процес обернений процесу власне інтеркаляції.

*Коінтеркаляція* – одночасна інтеркаляція двома або більшим числом інтеркалянтів в одні і ті ж “гостьові” області кристалічної структури матеріалу-“господаря”.

*Біінтеркаляція* – процес інтеркалювання, при якому два різні інтеркалянти впроваджуються в різні “гостьові” області.

*Реінтеркаляція (вводиться вперше)* – інтеркаляція інтеркалянту в “гостьові” області після його попередньої деінтеркаляції з цих областей.

Згідно правил IUPAC у хімічних формулах на першому місці має стояти електропозитивна компонента. У випадку потрійних сполук, або сполук більш високого порядку подібні компоненти повинні бути представлені у алфавітному порядку (наприклад,  $Cs_{1-x}K_xC_8$ ). При сольватації –  $K(THF)C_8$ , і у випадку солеподібних сполук –  $C_{24}^+(THF)_nPF_6^-$  повинні використовуватися аналогічні символи, де абревіатура THF позначає розчинник тетрагідрофуран. Біінтеркаляція також повинна бути відображена у формулі інтеркалату (наприклад,  $CsC_8 \cdot K_2N_{1,33}C_8 \{st.I\}$ ). Формули треба приводити, якщо вони точно відомі. Однак, слід мати на увазі, що така ситуація у інтеркаляційній хімії трапляється дуже рідко. Треба пам'ятати, що в загальному випадку інтеркалати представляють собою нестехіометричні сполуки впровадження (не підпорядковуються правилам Дальтона, а нагадують, скоріше, бентоніти), з дуже важко пояснюваними структурами. Проблематичним залишається і однозначний опис їхнього складу. Останнє зумовлено тим, що:

– у матриці або інтеркалянта може бути відсутній дальній порядок – вони можуть не мати постійності складу навіть в масштабі до рівня елементарної комірки;

– навіть в тих випадках, коли інтеркалянт є впорядкованим, важко отримати монокристали достатньо великих розмірів для того, щоб мати можливість скористатися традиційними

рентгеноструктурними методиками;

– часто трапляється так, що взаємодія "господар" (Hs)-"гість" (Gs) не носить однотипного характеру: наприклад, частина одного і того ж сорту інтеркалянту знаходиться в іонізованому стані, утворюючи солеподібний характер зв'язку, а інша частина – нейтральна, яка може зв'язуватися з матрицею водневим чи ван-дер-ваальсівським зв'язком.

Спираючись на вищесказане, думається, що в загальному випадку найбільш справедливим записом формул інтеркалатів є:

$$\prod_{i=1}^n \prod_{j=1}^m (Gs)_{x_i} Hs^j (Gs)_{x_j}, \quad (1)$$

де  $x$  – кількість іонів, атомів чи молекул інтеркалянту, що припадає на одну формульну одиницю матриці-"господаря",  $n$ ,  $m$  – відповідно кількість більш електропозитивного і менш електропозитивного сорту "гостьових" компонентів по відношенню до матриці. У випадках затруднення визначення співвідношення тих чи інших компонентів (особливо це стосується молекулярних форм інтеркалянту складної структури), або несуттєвості їхньої ідентифікації у процесах, що розглядаються формула (1) може приймати більш простий вид :

$$\prod_i^n (Hs) (Gs)_{x_i}^i, \quad (2)$$

де  $n$  – кількість сортів впроваджених "гостьових" компонентів. Запропоновані форми запису формул інтеркалатів свідчать про те, що отримувані матеріали є сполуками процесу (інтеркалювання), а  $x$  – відображає характер можливої нестехіометричності. Зрозуміло, що в кожному конкретному випадку дані формули можуть бути уточнені, якщо це можливо або необхідно в рамках досліджуваної проблематики.

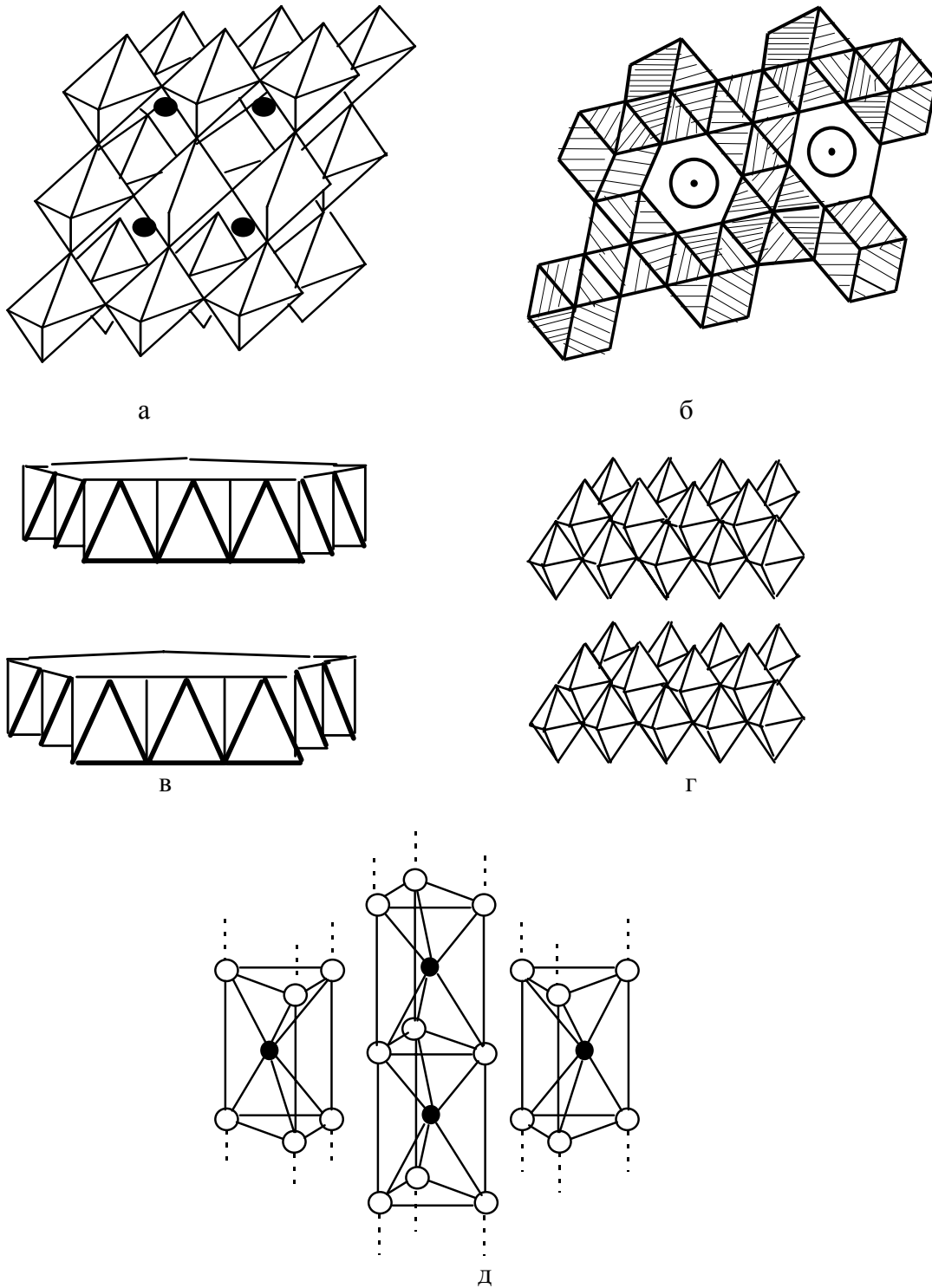
## II. "Господарі" і "гості"

Пошук кристалічних твердих тіл, придатних для їх інтеркалювання завжди знаходився і знаходиться в центрі уваги наукових і інженерних працівників, визначаючи нові

напрямки досліджень і очікуваний прогрес в даній галузі знань. В першому, тобто фундаментальному, аспекті завжди на перше місце виходило запитання: "якими властивостями повинно володіти тверде тіло, щоб його можна було використати в якості матриці-"господаря" при інтеркалюванні?". В результаті перших теоретичних і експериментальних досліджень була зроблена спроба сформулювати відповідь на поставлене запитання. Суть її полягає в тому, що інтеркалюванню піддаються тіла з різко анізотропним характером зв'язку, здатні до донорно-акцепторного обміну зарядами з "гостьовими" компонентами, що впроваджуються. При цьому, на них накладалися і додаткові вимоги:

- хімічна і термодинамічна стійкість в процесі інтеркалювання;
- топотактичність процесу;
- структурна спорідненість до симетрії "гостьових" частинок.

Як показали подальші дослідження, проведені автором а також харківськими вченими [23], вищеприведене формулювання обмежує не тільки клас можливих претендентів на роль "господаря", але і звужує різноманітність природи фізичної взаємодії, що приводить до інтеркаляції. Як виявилось насправді, здатність до інтеркалювання властива всім кристалічним твердим тілам, що володіють "гостьовими" позиціями (ступенями вільності) або здатні до їх формування; рушійною силою може служити весь відомий спектр взаємодій: від кулонівської до дисперсійної. Це практично дає інженерам невичерпну різноманітність можливостей реалізації того чи іншого технічного задуму в матеріалознавстві інтеркалатів, тому що на сьогодні поки що не видно якихось принципових обмежень на вид "гостьових" компонентів, які можуть бути впроваджені в підходящу твердотільну структуру. Зрозуміло, це не означає, що певний "гостьовий" компонент безпосередньо може інтеркалювати довільну матрицю і навпаки, остання не обов'язково слугуватиме "господарем" для довільного інтеркалюючого компоненту. Можливість



**Рис. 1.** Схематичне зображення типів кристалічних ґраток різної розмірності. Каркасні структури:  $\text{WO}_3$  (а),  $\text{Nb}_3\text{S}_4$  (б) (кружкками показано “гостьові” позиції); шаруваті структури  $\text{TiS}_2$  (в),  $\text{MoO}_3$  (г); ланцюжкова структура  $\text{NbSe}_3$ (д).

утворення тієї чи іншої сполуки інтеркалювання (конкретного виду системи “господар-гість”) визначається певними термодинамічними і кінетичними закономірностями.

Види нині відомих кристалічних ґраток

придатних до інтеркалювання можна розділити умовно на три групи:

- лінійна (наприклад,  $(\text{SN})_x$ , поліацетилен);
- двовимірна (наприклад, графіт, тригонально-призматичний  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_3\text{O}_8$ ,

Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>, NiPS<sub>3</sub>);

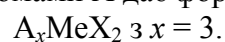
– тривимірна (наприклад, перовскіт (BaTiO<sub>3</sub>, ReO<sub>3</sub>), рутил (TiO<sub>2</sub>), гекса- і тригональний оксид вольфраму (WO<sub>3</sub>), блоковий β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)).

Їхня будова схематично зображена на рисунку 1 [24].

В тримірних ґратках рутилоподібної структури основним складовим елементом являється октаедр MeO<sub>6</sub> (Me – 3d-, 4d – і 5d-метали відповідно IVB-VIB, VB-VIIB і VB-VIII груп Періодичної системи). Октаедри мають спільні ребра й утворюють ланцюжки вздовж кристалографічної осі С. Точки октаедрів сусідніх ланцюжків поділені, внаслідок чого ланцюжки з'єднані між собою. Це утворює тетрагональну структуру. Можливі місця розміщення впроваджених атомів лежать вздовж каналів між октаедрами MeO<sub>6</sub>. Існують два типи місць: тетраедричні, оточені 4 атомами кисню, і октаедричні, оточені 6 атомами кисню. Два із шести кисневих атомів, що оточують октаедричне місце, розміщені до його центру ближче, ніж інших чотири. Віддаль атом кисню – місце для цих двох атомів менша, ніж віддаль атом кисню – місце для довільних із чотирьох атомів кисню, що оточують тетраедричне місце. Тому довільні атоми в тетраедричних позиціях повинні володіти меншою енергією, ніж в октаедричних. Крім місць розташування вздовж каналів, існують ще два типи “гостьових” позицій з тетраедричним оточенням. З цими місцями пов'язана дифузія атомів перпендикулярно до каналів. Розрахунки показали, що ці обидва види позицій мають значно вищу енергію, ніж місця в каналах [24]. У спотворених рутилах димеризація атомів металу приводить до нееквівалентності деяких позицій. Октаедричні місця поділяються на три типи в послідовності 123212321... вздовж каналу, а тетраедричні (на осі каналу) – на два, в послідовності 11221122... .

Кристалічна структура двомірних ґраток дихалькогенідів перехідних металів являє собою набір щільно упакованих площин халькоген–метал–халькоген, розташованих вздовж кристалографічної осі С. Внаслідок

слабкості ван-дер-ваальсових зв'язків між сусідніми площинами халькогенів, шари легко розділяються і багато атомів або навіть великих органічних молекул можуть бути “розквартировані” в щілинах Ван-дер-Ваальса. Елементарна комірка цих структур може вміщувати один або два X-Me-X-шари [25. 26]. Доступні для впровадження атомів позиції знаходяться між парами щільно упакованих атомних шарів. На один атом перехідного металу припадає одне октаедричне і два тетраедричних місця. Октаедричні позиції утворюють трикутну ґратку з постійною *a* (віддаль Me-Me в площині для MeX<sub>2</sub>), а тетраедричні – сотову з віддаллю між найближчими сусідами  $a\sqrt{3}$ , якщо знехтувати зміщенням почергових тетраедричних місць над і під площиною октаедричних позицій. Заповнення всіх позицій атомами А дає формулу



В деяких системах впровадження стопки X-Me-X піддаються ковзанню, що приводить до розміщення атомів халькогену в лінію вздовж осі С. Це дає пористу ґратку з двома тригональними призматичними місцями на один атом перехідного металу.

І, накінець, група лінійних ґраток характеризується наявністю “гостьових” позицій, що утворюють одномірні канали .

За хімічним складом матеріали–“господарі” можна розділити на прості, або елементарні (графіт, вісмут, сурма), бінарні (TiS<sub>2</sub>, NbSe<sub>3</sub>, PbI<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>F, MoO<sub>3</sub>, і т.п.), потрійні (NiPS<sub>3</sub>, FeOCl, β – ZnCl, TlInSe<sub>2</sub> та інші) і сполуки більш складної будови (HTiNbO<sub>5</sub>, Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> , слюди K<sub>x</sub>Ag<sub>5</sub>Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>10</sub>(OH) , а за електронною структурою на метали (наприклад, Bi, Sb), напівпровідники (ZrS<sub>2</sub>, TlInSe<sub>2</sub>, ...) і діелектрики (TiO<sub>2</sub>, глинисті мінерали. і т.п.). Вищеперелічені фактори (тип кристалічної ґратки, хімічний склад, електронний енергетичний спектр) є трьома основними чинниками, які визначатимуть здатність певного матеріалу–“господаря” до інтеркаляції тим чи іншим видом частинок–“гостей”, величину його максимального “гостьового” навантаження, оборотність, стабільність при вибраному способі впровадження.

Різноманітність сортів “гостьових” компонентів, які можуть бути впроваджені при інтеркалюванні, практично необмежена. За своєю фізико-хімічною природою це можуть бути протони, іони, атоми, молекули, гідрато-, чи сольваток комплекси, хімічні речовини довільного агрегатного стану. Їх зручно розділити на три основні групи згідно характеру і величини електронної спорідненості або енергетичної структури верхніх валентних орбіталей таким чином:

- чітко виражені донори електронів (s-елементи Періодичної системи : Li, Na, K, Rb, Ca, Ba; гідразин, аміак, луги Льюїса і т.п);

- сильні акцептори електронів (p-елементи Періодичної системи: F, Cl, Br, I; неорганічні – SbCl<sub>5</sub>, AsF<sub>6</sub> і органічні – бензонітрил);

- компоненти проміжної окислювально-відновної дії

- (d-елементи Періодичної системи – Cu, In, Co, Ni; неорганічні – AlCl<sub>3</sub>, InCl і органічні – антрацен, TCNQ – молекули а також структури з просторово розділеними донорно-акцепторними центрами (цвіттер-іони, органометали типу перилену)).

Зрозуміло, що даний поділ є досить умовним. Одна і та ж частинка-“гість” (особливо це стосується третьої групи) для одних матеріалів-”господарів” може виступати як донор, а для інших – як акцептор електронів, чи зберігати свою електронейтральність. Крім зазначених особливостей “гостьових” компонентів, на їх впроваджуваність у певну кристалохімічну структуру і властивості отримуваних інтеркалатів будуть виявляти помітний вплив також такі їхні характеристики як геометрична будова та розмір, поляризованість і поляризаційна здатність.

### III. Методи інтеркалювання

Питання про способи інтеркаляції, тобто про методи отримання інтеркальованих матеріалів, є дуже важливим в першу чергу з огляду на те, що інтеркалати – це сполуки процесу. Іншими словами, не виключається

можливість ситуації, в якій при всіх інших однакових умовах вид і властивості інтеркалатів визначатимуться способом їх отримання.

Найбільш поширені методи інтеркалювання можна розділити на три основні групи:

- термічно-експозиційну – пряме експонування кристалу-”господаря” в пароподібному чи рідинному середовищі впроваджуваної речовини-“гостя”;

- хімічно-селективну, згідно якої кристал, що інтеркалюється, поміщається в середовище (найчастіше – рідинне), яке виділяє впроваджуваний компонент, без коінтеркаляції декомпозиційованої основи;

- електрохімічну, при яких матеріал-”господар” інтеркалюється іонізованими атомами або молекулами при катодній чи анодній поляризації з твердого електроліту або його розчину.

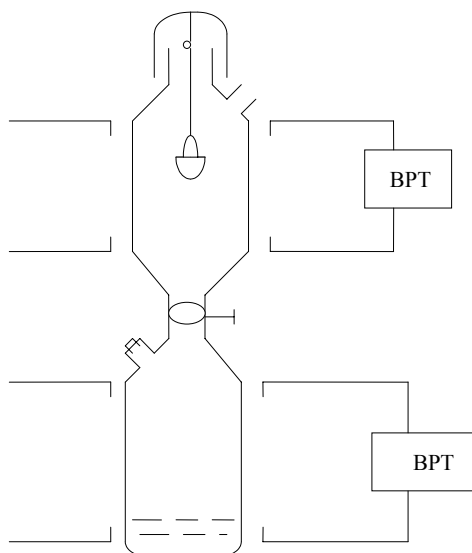
В хронологічному аспекті методи першої групи були першими, за допомогою яких отримувались сполуки інтеркалювання. Вони є досить простими, зручними в контролі за параметрами процесу і дозволяють одержувати широкий спектр сполук систем “господар-гість”. Практично, більшість відомих інтеркалатів синтезовано саме цими методами. Найпростіший їх різновид полягає в поміщенні матеріалу в рідинне чи пароподібне середовище впроваджуваної речовини, яке має однакову температуру з матеріалом. В цьому випадку параметрами процесу будуть:

- температура, яка при пароподібному середовищі визначатиме і тиск насичених парів;

- час експозиції.

З метою удосконалення вищеописаного способу, підвищення його прецезійності, що дає змогу розширювати різновиди отримуваних інтеркалатів, на систему «матриця-інтеркалянт» накладається градієнт температур. При цьому, як правило, температура зразка підтримується більш високою, ніж температура інтеркалянту, щоб запобігти конденсації його на зразку. Тут параметрами процесу будуть:

- температура інтеркалянту;



**Рис. 2.** Схема термічно-експозиційного способу інтеркалювання.

- температура зразка;
- час експозиції.

Найчастіше дану групу методів використовують для інтеркалювання органічними молекулами, сильними окислювачами, молекулами водню, чи іншими “гостьовими” компонентами з низьким тиском парів при нормальних умовах. Саме цим методом синтезовано унікальні речовини – сполуки інтеркалювання графіту з *n*-стадійним впорядкуванням [27]. Іноді додатково може використовуватися і зовнішній тиск. Схема установки цього різновиду термічно – експозиційних методів інтеркалювання показана на рисунку 2. “Підводними каменями” термічно-експозиційної групи методів можуть бути, по крайній мірі, два типи явищ, які необхідно враховувати при вивченні впливу інтеркаляції на фізичні властивості вихідних матеріалів, особливо напівпровідників. По-перше, необхідність в окремих випадках підвищувати температуру кристалу – “господаря”, щоб добитися його інтеркаляції певним видом частинок – “гостей”, не тільки накладає обмеження на величину температури його плавлення, але і зобов’язує враховувати вплив температурного відпаду на властивості “господаря” без інтеркаляції. По-друге, потрібне в більшості випадків довготривале

витримування в середовищі інтеркалянту (особливо хімічно-“агресивному”) зумовлює необхідність врахування можливих змін стану поверхні, зокрема в матеріалах з високою ступінню ненасиченості поверхневих зв’язків.

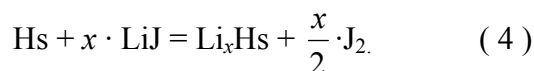
Друга група методів – хімічно селективних – також часто використовуються для отримання сполук інтеркалювання. Особливо це стосується випадків, коли небажано підвищувати температуру зразка, або коли термічно експозиційні методи не дають очікуваного результату. Суть їх полягає в тому, що матеріал, який потрібно інтеркалювати поміщають в розчин “елементогенної” речовини в основному при кімнатній температурі. Найчастіше такими середовищами, що виділяють впроваджуваний компонент виступають:

- 0,1 – 1,6 молярні розчини *n*-бутиллітію ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ) в гексані. Реакція інтеркаляції в цьому випадку описується рівнянням:



В залежності від значень *x*, час експозиції може становити від 0,1 до 24 годин. Після реакції зразки необхідно промити в чистому розчиннику (наприклад, гексані). Всі роботи проводяться в сухому боксі в атмосфері інертного газу;

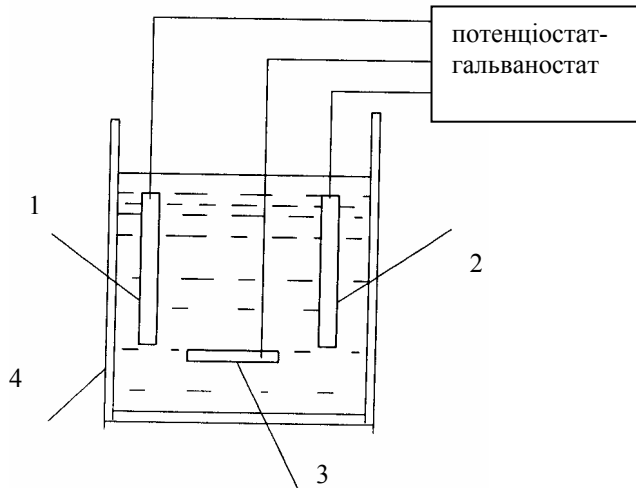
- розчин іодиду літію в чотирьоххлористому вуглеці. Реакція впровадження описується рівнянням:



Час експозиції складає 1 – 24 години. Роботи можна проводити в атмосфері безводного азоту. Йод, який виділяється в ході цієї реакції розчиняється в  $\text{CCl}_4$ . Для того щоб переконатися, що реакція завершилася з максимальним літєвим навантаженням із зони реакції забирається відстояна рідина і добавляються свіжі  $\text{CCl}_4$  і  $\text{LiI}$  з наступним перемішуванням. Процес повторюється до тих пір, поки не припиниться виділення йоду. Продукт реакції промивається великою кількістю ацетону;

- розчин бром у чотирьоххлористому вуглеці. Вперше його застосував Хенніг для





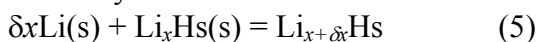
**Рис. 3.** Схеми електрохімічних способів інтеркалювання (1 – електрод з матеріалу – «господаря», 2 – допоміжний електрод, 3 – електрод порівняння, 4 – корпус комірки).

інтеркаляції графіту бромом [28].

Основними параметрами хімічно селективних методів інтеркалювання є:

- тривалість експозиції;
- концентрація елементогенного розчину;
- температура.

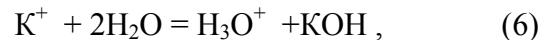
Найчастіше ці методи використовуються для інтеркалювання при кімнатній температурі атомами сильних відновлювачів (Li, Na, K, Cs, Rb) чи молекулами сильних окислювачів (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>). Одна з особливостей використання методів цієї групи полягає в селективності інтеркалюючого елемента по відношенню до окисно-відновних властивостей матеріалу-«господаря». Наприклад [29], літіювання кристала з розчину іодиду літію, що приводить до утворення Li<sub>x</sub>HS і J<sub>2</sub> можливе термодинамічно тоді, коли величина потенціалу відповідної реакції в гальванічному елементі:



більша 2,8 В. Відповідне значення при літіюванні з *n*-бутиллітію значно менше і становить ≈ 1 В. Іншою особливістю, як і в попередній групі, є необхідність відстежувати зміну хімічного стану поверхні.

Із даної групи методів окремо слід виділити такий їх різновид як іонно-обмінна

інтеркаляція. Вона застосовується для тих матеріалів, які у вихідному стані в областях «гостьових» позицій мають структурні елементи (катіони чи аніони). Це, наприклад, певні види слюд, KВіО<sub>3</sub> та інші. Іоно-обмінна інтеркаляція проводиться шляхом поміщення матеріалів-«господарів» в розчин, який дозволяє обмін іонами між ним і твердим тілом. Наприклад [30], слюди мусковіт і флогопіт при зануренні у воду можуть здійснювати обмін міжшарового іону калію на іон оксонію по схемі:



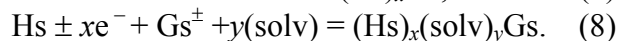
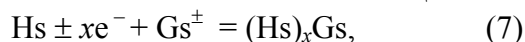
або іон калію з KВіО<sub>3</sub> може обмінюватися на іон водню в 18-молярному розчині H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [31] з утворенням, при цьому, протонного провідника.

Найпізніше за часом була науково обгрунтована третя група методів інтеркалювання – електрохімічних. Суть їх полягає в тому, що отримання інтеркалатів проводять шляхом поляризації матеріалу-«господаря» в електрохімічній комірці або при розряді гальванічного елемента, в якому один з електродів виготовлений з речовини, що інтеркалюється (рисунок 3). Це найбільш елегантні методи, які дозволяють безпосередньо пов'язувати параметри електрохімічних комірок з властивостями утворюваної сполуки інтеркалювання. Даними методами можна отримувати практично необмежений клас інтеркалатів, причому навіть при низьких (-50 ÷ -60 °С) температурах, що є їх яскравою особливістю в першу чергу в плані вивчення впливу температури вихідної матриці на процес інтеркаляції і властивості інтеркальованих матеріалів. Крім того, електрохімічними методами можна синтезувати такі сполуки, які не підвладні іншим способам. Насамперед, це відноситься до нового класу структур «господар-гість», в яких «гостьовий» компонент являє собою гідратовані чи сольватовані іони, цілі сольватоконплекси і асоціати. Уїтінгем в патентній заявці [32] сформулював режими електрохімічної інтеркаляції дихалькогенідів перехідних металів формули MZ<sub>x</sub> (M – Ti, Zr, Hf, Ta, V, Nb, Mo; Z – S, Se, Te; x = 1,05-2,05) катіонами елементів Li, Na, K, Cs, Ag з водних і неводних розчинів

електролітів. Одночасно з ним і незалежно від нього автором цієї роботи і співробітниками були сформульовані умови і режими інтеркалювання більш широкого кола матеріалів, що включали і нові сполуки “господарів”  $A^{III}B^{VI}$  і  $A_2^VB_3^{VI}$  катіонами і аніонами з водних і неводних розчинів електролітів [33]. Будучи прецезійним і чутливим способом інтеркалювання, він вимагає проводити контроль процесу за такими параметрами:

- величина струму поляризації;
- тривалість поляризації;
- концентрація розчину електроліту і його хімічний склад;
- рН і наявність сторонніх домішок в електроліті;
- температура.

Практично, “біжучими” параметрами будуть перші два, в той час як три останні можуть ввійти в постійну конкретного процесу. Електрохімічна інтеркаляція може описуватися двома видами рівнянь відповідно для впровадження десольватованих і сольватованих іонів (знак “+” відповідає катіонній інтеркаляції, а “-” – аніонній), причому позначення “solv” може включати і сольватоконплеси і асоціати:



Слід зауважити, що в якості “гостя” (Gs) можуть бути не тільки іони елементів, але і позитивно або негативно заряджені радикали і молекули. Так, в роботі [34] повідомляється про впровадження в дихалькогеніди перехідних металів радикалів TCNQ $\cdot$ .

Поскілки електрохімічні способи є найбільш “ювелірними” то, природно, на своєму шляху зустрічають і найбільше “підводних каменів”. Сформулюємо коротко основні принципи “обходу” їх:

– матеріал-“господар” повинен бути хімічно і електрохімічно індиферентний у використовуваних областях потенціалів поляризації (по крайній мірі, побічні реакції повинні бути мінімізовані). Інакше, будуть зміни хімічних і фізичних властивостей шарів, не зв’язані з їх інтеркалюванням, утруднюватиметься коректне визначення виходу по струму реакції впровадження і її

“чистого” впливу на властивості вихідних матриць;

– для запобігання в більшості випадків розкладу електроліту і тим самим усунення неоднотипності впроваджуваних частинок, густини струмів поляризації повинні бути такими, щоб потенціал електроду не перевищував потенціалу електрохімічної декомпозиції електроліту;

-в ряді випадків для забезпечення постійності заданого процесу впровадження необхідно контролювати зміну рівноважного електродного потенціалу, щоб запобігти настанню стадії газовиділення (наприклад, при інтеркаляції протонами, аніонами хлору, броду тощо);

-поскілки при електрохімічній інтеркаляції процеси можуть проходити двояким чином, що описується рівняннями (7) і (8), для ідентифікації їх, тобто для коректного визначення напряму процесу, слід належним чином контролювати концентрацію електроліту, хімічний склад його розчину, рН, температуру і пам’ятати, що:

а) входження іона “чистого”, чи в сольватованому вигляді залежить від виду матеріалу-“господаря” і концентрації електроліту. Так, наприклад [35], при інтеркалюванні TaS $_2$  із сильно розбавленого розчину H $_2$ SO $_4$  впровадження водню супроводжується коінтеркаляцією води. Остання подавляється повністю при переході до більш концентрованих розчинів, або при інтеркалюванні NbSe $_2$ . Як правило, в більш концентрованих розчинах сольватованість (гідратованість) іонів зменшується. При цьому корисно використовувати співвідношення Ноя [36], з допомогою якого можна визначати енергію десольватації (дегідратації);

б) для подолання входження сольватних оболонок слід вибирати розчинники з найменшою сольватуючою здатністю (наприклад, серед органічних один з них – тетрагідрофуран) і працювати в області невисоких густин струму;

в) хоч головною ознакою протікання електрохімічної інтеркаляції по механізму (8) є практично у всіх випадках значна зміна розмірів вихідного кристала

перпендикулярно до шарів (непружне деформаційне розбухання), все ж для коректної ідентифікації виду отриманого інтеркалату слід використовувати відомі методи фізико-хімічного аналізу: ІЧ-спектроскопію, масспектрометрію, ядерний магнітний резонанс, радіоактивне мічення і т.п.;

– матеріали електрохімічної комірки і допоміжного електроду повинні бути хімічно і електрохімічно стійкими в плані якнайменшого внесення посторонніх іонів в середовище, з якого проводиться інтеркалювання і не понижувати потенціали відновлення або окислення “гостьових” компонентів по відношенню до матеріалу-”господаря”.

Останнім часом автор запропонував [37] новий метод інтеркалювання – лазерний. Пропонується інтеркаляцію проводити шляхом імпульсного лазерного опромінення з густиною енергії 2-20 Дж/см<sup>2</sup> тонкої поглинаючої плівки “гостьового” компоненту, нанесеної на одну з граней зразка матеріалу-”господаря” з шаруватою кристалічною структурою, яка перпендикулярна цим шарам. При цьому опромінення проводиться як зі сторони нанесеної плівки, так і з протилежної сторони в тому випадку, коли матеріал-”господар” є прозорим для лазерного випромінювання. В результаті поглинання “гостьовим” компонентом лазерних променів він за 2-8 мс переходить в парогазовий стан і за рахунок різких градієнтів концентрації дифундуючих часток і температури впроваджується в “гостьові” позиції, розташовані між атомними площинами, що зв’язані слабкими ван-дер-ваальсовими зв’язками. Очевидно, що регулюючи товщину нанесеної плівки, можна легко мінімізувати теплове навантаження на матеріал-”господар”, а кількість впровадженого “гостьового” компоненту просто і ефективно контролювати кількістю лазерних опромінь та величиною густини енергії в окремому імпульсі. Крім того, поскільки попереднє нанесення плівок інтеркалянту певного сорту з заданою товщиною та їх розподіл по поверхні легко здійснюється

відомими методами, то з’являється широка можливість сканованого за зразком впровадження одного чи декількох типів домішок і, відповідно, формування складних наноструктур. Більше того, на відміну від відомих способів у багатьох випадках внаслідок лазерної стимуляції процесу усуваються кінетичні перешкоди для ефективної інтеркаляції та з’являється можливість інтеркалювати тими елементами, які відомими методами інтеркалювання в певний матеріал-”господар” не впроваджуються.

#### IV. Структурні аспекти інтеркалювання

Враховуючи велику кількість видів матеріалів-”господарів” і “гостьових” компонентів важко в обсязі даної роботи привести характеристики структур навіть найбільш відомих сполук інтеркалювання. Та, напевно, в цьому і немає крайньої необхідності. Більш доцільно узагальнити відомі результати і визначити ті основні тенденції, в межах яких можлива структурна модифікація вихідних матеріалів при інтеркалюванні. Аналогічний підхід буде застосований надалі і до висвітлення впливу інтеркаляції на фізико-хімічні властивості.

Для будь якої систематизації і узагальнення необхідна концепція, на базі якої проводиться аналіз даних. Ми будемо дотримуватися наступних концептуальних положень:

1. “Працює” визначення інтеркаляції, наведене в розділі I, тобто інтеркаляція – це процес, суть якого не детермінується кінцевим видом і властивостями продукту процесу, а навпаки.

2. Інтеркаляційний процес – це процес, який закінчується утворенням системи “господар-гість” з наданням їй певного спектру фізико-хімічних взаємодій, що і визначають кінцевий продукт процесу. Незалежно від виду і властивостей, кінцевий продукт є результатом інтеркаляції.

3. У кристалохімічному аспекті мінімізація енергії взаємодій у системі “господар-гість” може завершуватися на стадії певного виду сполуки

інтеркаляційного впровадження або призводить до часткової чи повної перебудови вихідної кристалічної структури навіть з можливістю її аморфізації або розчинення з утворенням гомогенного розчину. В усіх цих випадках утворені сполуки інтеркаляційного впровадження представляють собою попередній стан для можливого довільного виду взаємодії.

Зміна кристалохімічної структури вихідної матриці визначатиметься наступними чинниками:

- співвідношенням геометричних розмірів “гостьових” компонентів і позицій для їх “розквартирування”, а також їхніми структурними особливостями;

- характером та величиною взаємодії “гість” – “господар”;

- пружними властивостями кристалічної матриці.

Для мінімізації енергії системи

“господар-гість” необхідно, щоб кількість зв'язків “гостьових” компонентів з матрицею була максимальною, а її симетрія – найвищою. Це, в свою чергу, може в певних випадках накладати обмеження на кількість та орієнтацію “гостьових” частинок, необхідних для компенсації роботи, затраченої на зміну кристалічної структури, якщо інші вклади у зміну вільної енергії менші від структурного фактору до межі “текучості”. В протилежному випадку, спостерігатиметься менш детермінований зв'язок між “гостьовим” навантаженням, орієнтацією молекул в “гостьових” областях і зміною кристалічної структури; тут на перший план виходитимуть другий і третій чинники при збереженні також і певної ролі геометричних характеристик “гостьових” компонентів.

Таблиця 1.

Зміна відстані між шарами. в одномолярних літєвих інтеркалатах дихалькогенідів перехідних металів.

Кристал	Вихідний матеріал		Інтеркалат		
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	$\Delta c$ , Å
TiS <sub>2</sub>	3,407	1×5,696	3,455	1×6,195	0,50
ZrS <sub>2</sub>	3,665	1×5,835	3,604	3×6,250	0,42
HfS <sub>2</sub>	3,635	1×5,850	3,560	3×6,375	0,52
NbS <sub>2</sub>	3,340	3×6,000	3,342	3×6,421	0,42
TaS <sub>2</sub>	3,340	2×6,040	3,340	2×6,475	0,44
MoS <sub>2</sub>	3,160	2×6,150	-	2×6,400	0,25
WS <sub>2</sub>	3,160	2×6,180	-	-	-
TiSe <sub>2</sub>	3,535	1×6,004	3,644	1×6,480	0,48
ZrSe <sub>2</sub>	3,765	1×6,160	3,734	1×6,648	0,49
HfSe <sub>2</sub>	3,742	1×6,160	3,715	1×6,642	0,48
VSe <sub>2</sub>	3,350	1×6,100	3,584	1×6,356	0,26
NbSe <sub>2</sub>	3,450	2×6,270	3,496	2×6,772	0,50
TaSe <sub>2</sub>	3,463	2×6,348	3,477	2×6,817	0,47

Якщо абстрагуватися від впливу характеристик кристалічних матриць і електронної будови “гостьових” компонентів, то зрозуміло, що геометричні розміри останніх в основному корелюють з величиною зміни кристалічної ґратки, хоч про її характер часом судити не можна. Досить привести приклад, що малі частинки-”гості”, такі як Li, Na, K, Br<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> значно менше розширюють ту ж кристалічну решітку, ніж великі органічні молекули. Однак, в той же час, Li в дихальогенідах перехідних металів збільшує відстань між шарами, а в діоксиді

кобальту спостерігається її зменшення при зростанні ступеня літєвої інтеркаляції [38], як і при інтеркалюванні дителуриду титану сріблом [39]. Аналогічна ситуація спостерігається і при інтеркалюванні графіту – деякі донори зменшують віддаль між графеновими шарами, а ізохорні їм акцептори її збільшують [22]. Таким чином, величина і характер зміни структури в більшості випадків інтеркалювання “гостьовими” компонентами, геометричні розміри яких (з врахуванням деформаційних внутрікристалічних ефектів) менші в певних напрямках відповідних розмірів “гостьових”

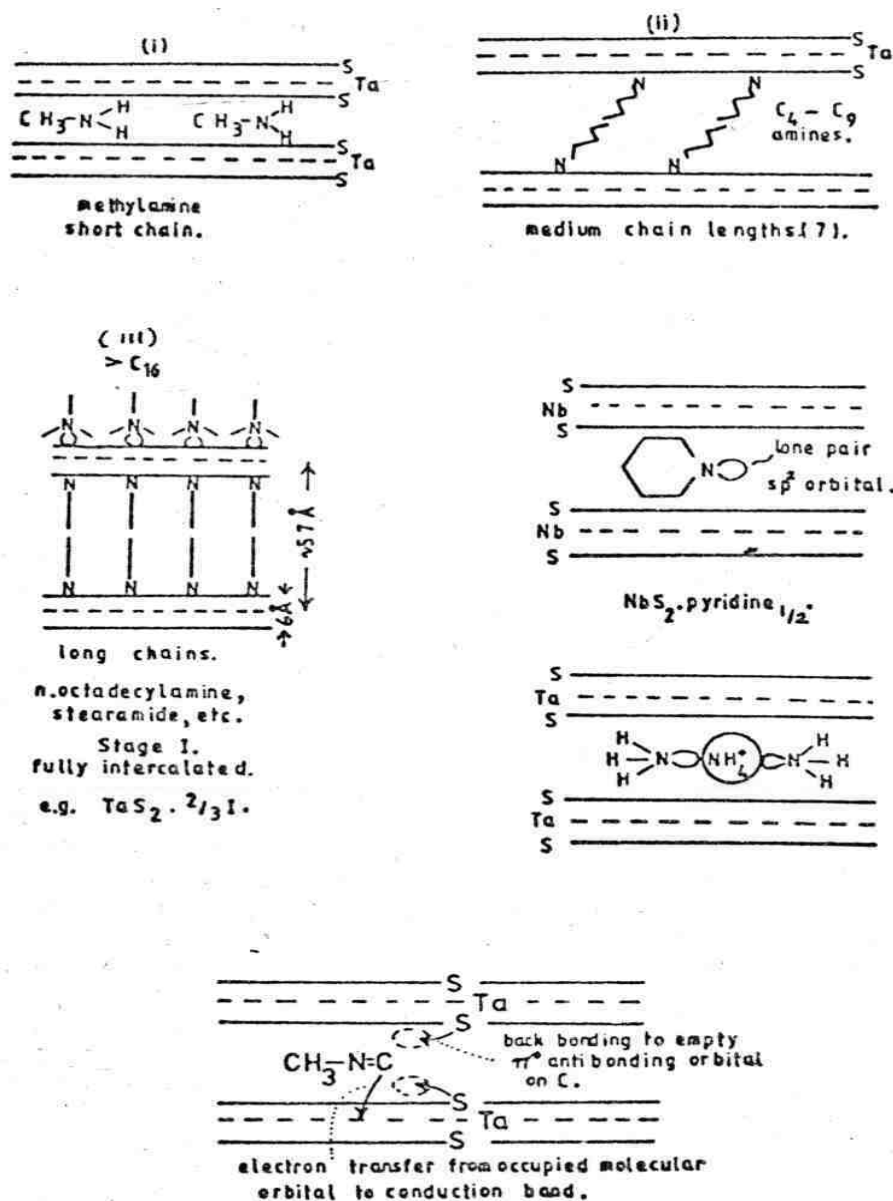


Рис. 4. Способи орієнтації органічних молекул у ван-дер-ваальсових областях шаруватих кристалів.

позицій вихідного кристала визначатимуться головним чином особливостями взаємодії “гість-господар”, зокрема, збільшенням чи зменшенням перекриття валентних орбіталей впроваджуваних частинок і суміжних зон матеріалу-”господаря”. В шаруватих структурах таку зміну спостерігати найзручніше. В них, як правило, проходить зміна тільки параметра  $C$  (перпендикулярно шарам), в той час, як зміна розмірів вздовж кристалографічної осі  $a$  практично не відбувається, а в окремих випадках – надзвичайно мала. Виключенням може служити випадок, описаний в роботі [4]. Автори назвали виявлене ними явище екстеркаляцією.

Найменше розширення кристалічних ґраток спостерігається при інтеркалюванні літієм, натрієм, калієм. Зміна параметра  $C$  для дихалькогенідів перехідних металів з літієм при одномолярному “гостьовому” навантаженні ( $x=1$ ) не перевищує 0,52 ангстрем і приймає значення, наведені в таблиці 1 [12]. Характер зміни параметра  $C$  дихалькогенідів перехідних металів з ростом концентрації лужних металів засвідчує, що найбільш швидка зміна віддалі між шарами спостерігається на початкових етапах впровадження. Це, напевно, одна із загальних властивостей інтеркаляції, що відображає взаємозв'язок структурної модифікації з характером зміни ступеня іонності впровадженого інтеркалянту. В цих структурах також спостерігається кореляція між величиною  $\Delta C$  і атомним (іонним)

радіусом впроваджених S-елементів. Аномальне розширення кристалічної ґратки при інтеркалюванні лужними металами відмічено лише у випадку термічно-експозиційного впровадження Cs в шаруваті метали вісмут і сурму. Тут відношення  $C_{\text{інт.}}/C_0$  складало 4,8 [40]. В амфотерних матрицях – таких як графіт, при інтеркалюванні лужними металами спостерігається збільшення міжплощинної віддалі такого ж порядку, як і в дихалькогенідах перехідних металів [41], проте  $p$ -елементи значно сильніше розширюють кристалічну ґратку. Так, електрохімічне впровадження аніонів фтору у високоорієнтований піролітичний графіт приводить до збільшення віддалі між графеновими шарами в 2,3 рази. Аналогічного порядку (2,4 рази) розширення зафіксовано при інтеркаляції фторводневими аніонами  $\text{HF}_2^-$  [42]. Інші акцептори, такі як  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{ICl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$  розширюють кристалічну ґратку графіту вздовж осі  $C$  у 2-3 рази [43]. Деякі характеристики кристалічних структур сполук інтеркалювання графіту приведені в таблиці 2 [22].

Ще більш суттєвих змін початкової структури кристалів-”господарів” можна добитися інтеркалюванням органічними молекулами. В залежності від їхньої орієнтації в областях Ван-дер-Ваальса міжплощинна віддаль може зростати в 2 -20 разів. Максимальне зростання характерне при впровадженні довголанцюжкових молекул. Вони розміщуються практично

Таблиця 2.

Віддаль між шарами у деяких сполуках інтеркалювання графіту.

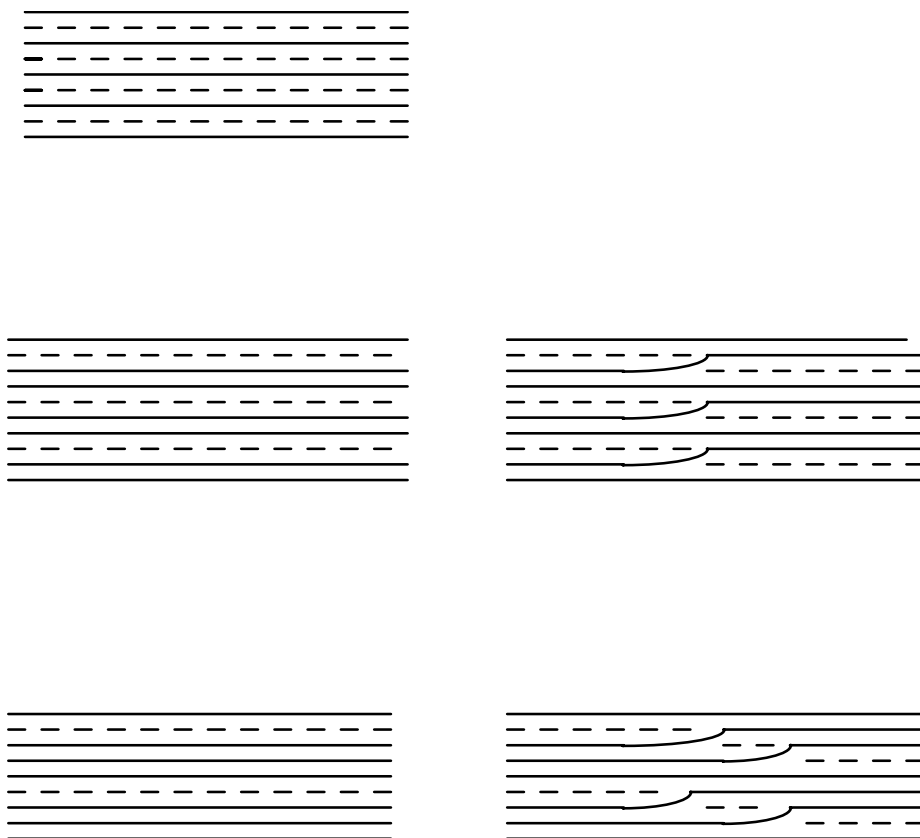
“Гість”	Віддаль між шарами, нм	“Гість”	Віддаль між шарами, нм
---	0,335	$\text{HClO}_4$	0,794
Li	0,369	$\text{CF}_3\text{COOH}$	0,820
Cs	0,594	$\text{FeCl}_3$	0,937
$\text{Br}_2$	0,714	$\text{CuCl}_2$	0,940
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,798	$\text{AlCl}_2$	0,951

перпендикулярно до шарів в декілька ярусів, що пояснюється енергетичною необхідністю упакування максимального числа молекул. Так, в гранично інтеркальованих матеріалах  $TaS_2$  і  $PbI_2$  [44] відповідно  $n$  – октадециламін і  $n$ -дециламін розміщуються в два і чотири шари, збільшуючи міжплощинну віддаля на 54 і 66,56 ангстрем. При менших значеннях довжини ланцюжка  $C_4$ - $C_9$  (наприклад, аліфатичні аміни) молекули починають орієнтуватися самі по собі під кутом до шарів акцепторів електронів, а аміни з короткими ланцюжками (метиламіни) упаковуватися так, щоб їхня довша вісь була паралельна до цих шарів (рисунок 4).

Для органічних донорних молекул іншого класу – компактних циклічних (піперидін, анілін, хінолін) – уже не спостерігається такої чіткої залежності між величиною зміни міжплощинної віддалі і “довжиною” молекули за напрямком атома азоту. Практично, незначно відрізняючись за зазначеним стеричним фактором інтеркалянтів, зміна віддалі між шарами  $PbI_2$  суттєво відмінна і становить 7,3 Å (з піперидіном), 13,04 Å (з аніліном) і 23,02 Å (з хіноліном) [44]. Це наводить на думку, що стеричний фактор може тільки опосередковано впливати на тенденцію зміни вихідної кристалічної ґратки. Судячи з усього, такий же вплив матиме і хімічна природа окремо “господарів” і окремо “гостей”. Дійсно, не знайдено якоїсь суттєвої різниці в модифікації кристалічних структур для різних типів матеріалів– “господарів” і “гостьових” компонентів : збільшення міжшарової віддалі в межах 6 – 8 Å характерно для  $SnSe$ <кобальтоцен> [45],  $CdPS_3$ <кобальтоцен> [46],  $FeOCl$ <перилен> [47], а в межах 18-20 Å – для  $Sn(HPO_4)_2$ <аліламін> [48],  $BiI_3$ <піперидін> [49] і  $Ag_2F$ <бензонітрил> [50]. Досить зауважити, що останні з двох сполук впровадження відмінні як по типу “гостей” (піперидін – донор електронів, бензонітрил – акцептор), так і по фізичній природі атомів, що обмежують шари ( $Ag$  – метал,  $I$  – яскраво виражений неметал). Таким чином, стає очевидним те, що тенденція зміни кристалічної структури матеріалів-

”господарів” визначається головним чином характером багаточастинкових взаємодій в системі “господар-гість”, включаючи явну функціональну залежність від енергії обмінної взаємодії “гість-гість”, “господар-гість” та електронних характеристик. Залежність від таких параметрів як стеричний фактор, пружні властивості вихідної матриці, окисно-відновна природа “гостьових” компонентів в основному неявна, опосередкована. Наприклад, в певному матеріалі-”господарі” різниця в характері багаточастинкових взаємодій після впровадження різних по енергетичній структурі “малих” і “великих” частинок-”гостей” приводитиме до того, що для максимальної мінімізації енергії системи перші готові будуть розміститися в декілька шарів, значно розширивши кристалічну ґратку, в той час як для других в цьому не буде потреби, залишаючи менш zdeформованою ґратку. Зауважимо, однак, що деякі неявні параметри для кінетичних характеристик процесу інтеркалювання можуть іноді ставати явними і навіть визначальними.

Аналіз літературних даних показує, що симетрія вихідної кристалічної ґратки після інтеркалювання може: а) не змінюватися; б) піддаватися політипічним і фазовим змінам; в) повністю аморфозуватися. Наприклад,  $LiTiS_2$  і всі інтеркальовані селеніди металів IV групи мають 1Т структуру, як і для неінтеркальованих систем. Однак, для  $LiZrS_2$  була виявлена структура 3R, причому мала місце фазова зміна від 1Т до 3R структури при  $x = 0,25$ . Як було запропоновано Мак Кінно, це може відбуватися за рахунок більш слабого кулонівського відштовхування між атомами металів в 3R-структурі, в якій всі сусідні атоми металів розміщені ступінчасто ( $AbC[a]BcA[b]CaB[c]AbC\dots$ ; атом лужного металу в квадратних дужках), на противагу більш сильному відштовхуванню в 1Т-модифікації, де всі атоми металу розміщені безпосередньо один над другим. Стійкість 1Т-структури в  $LiTiS_2$ ,  $LiTiSe_2$ ,  $LiZrSe_2$ , напевно, виникає внаслідок малого розміру атому  $Ti$  в першому випадку і більшого розміру атому  $Se$  в інших сполуках,



**Рис. 5.** Структура і розвиток стадій при інтеркалюванні графіту. Знизу вверх: третій, другий та перший ступені сполук.

враховуючи добре екранування атому металу оточуючим октаедром халькогена. Більш ковалентна природа  $TiS_2$  і  $TiSe_2$  також “допомагає” зменшити вплив кулонівського відштовхування [51].

Структурна реорганізація, пов’язана з переходами усередині політипу, які змінюють координацію атомів, незважаючи на термодинамічну вигоду, яка іноді виникає, імовірно буде дуже повільною через велике значення енергетичного бар’єру цього процесу. Аналогічні тенденції видозміни кристалічної будови матеріалів-”господарів” характерні і для сполук складної хімічної будови. Так, для шаруватих монтморилонітів віддаль між шарами при впровадженні одного, двох чи трьох шарів води складає відповідно 12 Å, 15 Å, 19 Å, а для кліткових або каналних цеолітових структур значної дисторсії кристалічної ґратки поки що не виявлено [15].

## V. Способи “розквартирування” інтеркалянту

Наявний спектр багаточастинкових взаємодій “гість-гість” і “господар-гість” в кожному конкретному випадку визначатиме не тільки зміну вихідної кристалічної структури, але і характер локалізації і впорядкованості “гостьової” підсистеми. В останньому аспекті помітний вплив в ряді випадків буде виявляти структурна досконалість кристала-”господаря” та методи впровадження. Можна виділити два способи локалізації впроваджених частинок-”гостей”:

- розміщення їх в міжшарових областях Ван-дер-Ваальса, клітках, чи каналах;

- локалізація після впровадження в “гостьові” позиції поза ними, тобто в шарах чи каркасі вихідної структури, причому це відноситься не тільки до випадку заміщення



за рахунок хімічної реакції в системі “господар-гість”, але може в дуже рідкісних випадках траплятися і на стадії утворення сполуки інтеркаляційного впровадження. Така незвичайна ситуація спостерігається при інтеркалюванні водню в дисульфід танталу. Введення протонів в 1T-TaS<sub>2</sub>, що приводить до утворення сполуки H<sub>0,33</sub>TaS<sub>2</sub>, атоми водню розміщені в тетраедричних позиціях зони Ван-дер-Ваальса, а в 2H-TaS<sub>2</sub>, результатом якого є H<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub> – водень займає положення всередині шару [52].

З термодинамічної точки зору не виключаються випадки і змішаної локалізації інтеркалянту. Але нині автору не відомі експериментальні роботи, в яких було б знайдено такий стан.

По способу впорядкування “гостьових” компонентів можна виділити три випадки:

- 1) Хаотичне випадкове розміщення вздовж всіх кристалографічних осей.
- 2) Впорядкування в певному напрямку.
- 3) Наявність дальнього порядку в довільній точці інтеркалату.

Зрозуміло, що для розгляду причин і явищ впорядкування, ми повинні абстрагуватися від структурної недосконалості вихідних матриць, яка в реальних випадках може значно поповнювати і так досить широкий клас систем “господар-гість” першого типу впорядкованості. До нього належать ряд сполук інтеркаляційного впровадження в яких у певних температурних інтервалах енергія взаємодії між частинками–”гостями” не носить характеру близькодіючого відштовхування, а рівень далекодіючих пружних сил – низький [35]. Звичайно, слід виключати точки сумірності в інтервалі значень  $x$ , при яких в ідеальній матриці зайняті “гостьові” позиції, кратні  $n$  (1,2,3). Через неможливість точного гарантування ідеальності вихідної структури можна тільки на основі багатьох експериментальних даних привести конкретний приклад. На його роль, насамперед, претендуватиме, мабуть, система Li-TiS<sub>2</sub> [24].

Простіша задача пошуку конкретних прикладів систем для другого і третього типу впорядкування, тому що в цьому

випадку відсутня дилема: неупорядкованість – це наслідок характеру багаточастинкових взаємодій, чи вона зумовлена недосконалістю вихідного кристалу–”господаря”. На практиці найчастіше фіксуються процеси впорядкування другого типу. Насамперед це відноситься до матриць з сильно анізотропним характером пружних далекодіючих сил і екранування кулонівської взаємодії. Особливо високий ступінь впорядкування виявлений вздовж шарів інтеркальованих сполук графіту лужними металами першої стадії. Тут проявляється сумірна (2×2) надгратка для “гостьової” підсистеми K, Rb, Cs і ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) – надгратка для Li [22]. Як правило, постійні ґратки в прошарку інтеркалянту більші гексагонального параметру  $a_0$  матриці, внаслідок того, що іонні радіуси інтеркалянту і внутрімолекулярних сил зв'язку в основному більші, ніж віддалі між атомами вуглецю в площині шарів графіту. Впорядкування в прошарку інтеркалянту дуже подібне до впорядкування його у вихідному матеріалі. Тому в більшості випадків “гостьова” підсистема і графенові шари несумірні, тобто не відповідають один одному по структурі, хоча, звичайно, і має місце локальна кореляція між атомами прошарку і пограничним шаром графіту [12].

Як правило, зайняття чітко визначених місць в структурі з відносно високими коефіцієнтами дифузії дає можливість формування впорядкованої чи неупорядкованої підсистеми інтеркалянту і досягнення переходів “порядок-безлад” у вигляді функції складу, температури або тиску. Найбільш важко досягнути спостереження надґраток в літєвих комплексах, мабуть, через не досить високі коефіцієнти дифузії та низькі значення енергії взаємодії Li – Li ( $\approx 2,5$  кТ). Більш легко досягнути впорядкування іонів срібла в дисульфіді титану, які в цій матриці характеризуються високою рухливістю : двомірна ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) $a$  надґратка виявлена при температурі дещо нижчій від кімнатної. Поява чи відсутність впорядкування великою мірою залежить від виду

впроваджуваного іону і швидкості його впровадження. Тому електрохімічний метод інтеркалювання буде дуже цікавим в цьому плані, тому що дозволяє в широких межах регулювати швидкість впровадження аніонів чи катіонів. Для інших випадків більш придатними можуть виявитися рівноважні способи впровадження. Так, термічно-експозиційні методи інтеркалювання виявилися найбільш зручними для реалізації третього способу впорядкування “гостьової” підсистеми, особливо у випадку впровадження органічних молекул. Згідно [44, 53], знаходячись у кожному міжшаровому просторі  $PbI_2$ , хінолін, ноніламін, дециламін, диметилцетиламін впорядковуються також і в гексагональних площинах, утворюючи надгратки з періодами відповідно  $4a_0$ ,  $5a_0$ ,  $6a_0$  і  $7a_0$ , де  $a_0$  – вихідний період ґратки. Молекули піридину в дисульфіді танталу утворюють надгратку вздовж осі  $C$  і  $a$  з параметрами відповідно  $9C_0$  і  $(2\sqrt{3} \times 13)a_0$  [26, 10].

“Розквартирування” інтеркалянту в тримірних шпінельних фазах  $Fe_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiTi_2O_4$  і  $LiV_2O_4$  відбувається по тривимірній сітці міжвузлів’їв, утвореній октаедрами з спільними гранями, що контактують в трьох вимірах. Автори роботи [54] вказують на існування композиційних складів  $Li_xFe_3O_4$  з можливо впорядкованою “гостьовою” підсистемою. Літій і натрій, інтеркальовані у фосфатні вольфрамові бронзи  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  і  $K(P_2O_4)_2(WO_3)_{2m}$ , розміщуються в каналах і місцях перетину їх. Дані про їх впорядкованість чи неупорядкованість відсутні [55]. В цеолітах, які представляють собою макропористі кристалічні алюмосилікати, інтеркалянт розміщується в клітках або тунелях, що мають розміри від 3 до 10 ангстрем. Яйцевидний простір, який може представляти до 50 відсотків кристалічного об’єму, після вакуумування цеоліту здатний “приймати” різні “гостьові” сполуки як неорганічної (молекулярний йод, аміак), так і органічної (алкени, ароматичні алкени) природи, нейтральні і заряджені [15].

Одним з особливих способів

“розквартирування” є “ешелонування” або стадіювання: “гість” входить тільки в деякі із доступних просторових областей між шарами кристалічної матриці. Сполуки інтеркалювання з “ешелонуванням”  $n$ -го порядку – це сполуки, в яких впровадження відбулося тільки в кожний  $n$ -ий міжшаровий простір; тобто, індекс  $n$  показує, скільки шарів кристалічної структури знаходиться між шарами інтеркалянту. Наприклад, перша стадія ( $n = 1$ ) характеризується присутністю “гостьового” компоненту в кожній області Ван-дер-Ваальса; друга стадія ( $n = 2$ ) – в областях між кожним другим кристалоструктурним шаром і т.д. (рисунок 5). Іноді співіснують декілька різних стадій, а іноді, звичайно в стані рівноваги, стадії добре впорядковані. Якщо при  $n$ -стадіюванні задана упаковка повторюється регулярно вздовж осі  $C$  і при цьому в даному напрямку спостерігається одномірний дальній порядок то така сполука називається “чистою стадією”. При кімнатній температурі більшість впроваджених “гостей” утворюють неупорядковані прошарки, а при пониженій температурі може відбутися перехід типу безлад-порядок, не змінюючи стадії сполуки.

Найбільш ґрунтовна модель, яка пояснює розвиток стадій при інтеркалюванні, була запропонована для графіту Даумасом і Херольдом в 1969 році, а теоретичні роботи Сафрана і Хаманна (1980), Дана і Хаєрінга (1982), Бака і Фергюса (1985) дають впевненість у ній. Допускається, що впроваджений “гостьовий” компонент може бути присутній в кожній ван-дер-ваальсовій області, причому має місце утворення кластерів для формування острівців або доменів внаслідок взаємодії притягування впроваджених компонентів всередині шару (рис.5). Вважається, що енергія пружної напруги являється домінуючою рушійною силою, внаслідок чого диполі внутрі шару будуть характеризуватися взаємодією притягування, але поперек шарів взаємодія повинна бути відштовхувальною. Кулонівська взаємодія також відіграватиме роль, але для графіту було показано, що

вона не так істотна за рахунок екранування Томаса – Фермі, крім випадку, де необхідно визначати кінцевий рівноважний стан. Дамуасом і Херольдом запропонована також модель унікального явища – перетворення стадій в інтеркальованому графіті, яка зводиться до доказу відсутності плоских вуглецевих шарів макроскопічних розмірів (~1 мм); тобто шари вуглецю скривлені так, що є можливість руху інтеркалянту в поперечному напрямку, пов'язаному з розповсюдженням скривлень, що і приводить до можливості переходів стадія  $n$  – стадія  $m$ . Спочатку вважалось, що утворювати сполуки інтеркалювання різних стадій здатний тільки графіт в силу “м'якості” графенових шарів. Однак подальші дослідження спростували категоричність такого твердження. Виявилось, що з наявної сукупності експериментальних даних графіт дійсно найчастіше утворює “ешелоновані” інтеркалати, проте явище стадіювання також спостерігали в деяких дихалькогенідах металів [10], шаруватих силікатах [25, 56], триоксиді вольфраму [15], а автор зі співробітниками виявили його при інтеркалюванні InSe і GaSe сегнетоелектриками ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_2$ ), а також  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  літєм тільки елементоселективним способом.

Якщо розглянути дихалькогеніди перехідних металів, то у них одиничний кристалоструктурний шар складається з трьох атомних підшарів: халькогену-металу-халькогену. Це більш жорстка система, ніж графеновий шар. Тому і рівень дальньодіючих пружних сил, які дають початок розвитку стадій високого порядку, буде нижчий. Відомо також [22], що низька густина графенових шарів сприяє дальньому порядку; індекс стадії в сполуках інтеркалювання графіту може перевищувати 10. Невисокий порядок стадій був виявлений у  $\text{Ag}_x\text{TiS}_2$  (стадія I при  $x = 0,35 - 0,42$ ; стадія II при  $0,15 < x < 0,25$ ). При інтеркалюванні дисульфиду танталу стеариновими амідом виявлено II стадію сполуки. Це пояснюється тим [10], що кінцевою групою стеаринового амиду є  $\text{CONH}_2$ , яка характеризує менш сильний

характер лугів Люїса для амідів порівняно з амінами, що приводить до сильної взаємодії з шарами  $\text{TiS}_2$ . З точки зору балансу енергій це більше, ніж компенсується для довільного можливого ланцюга за рахунок взаємодії шар – шар, як і у випадку стадії II комплексу стеаринового амиду. Ще менша тенденція до “ешелонування” спостерігається в шаруватих силікатах. В роботі [56] автори стверджують, що правильний опис стадіювання в сполуках інтеркалювання графіту, дпхалькогенідів перехідних металів та глинистих мінералів досягається підбором сил притягання і відштовхування.

Для кожного типу упорядкування – упорядкування вузлів кристалічної ґратки, решітки інтеркалянту, міжшарового розміщення та упорядкування молекулярних осей по мірі підвищення температури спостерігається перетворення “порядок – безлад”, причому кожному різновиду відповідає своя температура перетворення. Внутрішарове впорядкування легко досягається і виявляється в графітових залишкових сполуках, тоді як міжшарове впорядкування можна забезпечити тільки при найбільш строгих умовах контролю за параметрами режимів проведення процесу.

## VI. Фазові характеристики інтеркалянтів та зарядовий стан “гостьової” підсистеми

Як уже зазначалося, інтеркалянти в загальному аспекті представляють собою нестехіометричні сполуки. В області концентраційних значень існування –  $x$  – їх фазовий стан може бути або однофазним, або являти собою почергові сегменти співіснування різних фаз – так званих двофазних областей, які, крім усього, можуть бути розділені однофазними інтервалами. Під фазою сполуки інтеркалювання слід розуміти стан системи “господар-гість”, який однозначно описується сукупністю параметрів, в яку входять: хімічний склад, структура, спосіб “розквартирування” і симетрія “гостьової” підсистеми. “Рухаючись” по

концентраційному чи температурному інтервалах можна спостерігати цілий ряд фазових переходів: неперервних, першого, другого і 2,5 родів. Для їх експериментального виявлення та встановлення природи найчастіше використовують методи калориметрії, рентгенофазового аналізу та спектроскопії електродного потенціалу. Найбільш універсальним і доступним є останній, бо для першого характерна невисока точність і відносна складність експериментальних методик (не говорячи уже про те, що він повинен “співпрацювати” з другим), а рентгеноструктурні дослідження не “працюють” в аморфних інтеркальованих системах, а також у випадках, коли ретикулярна електронна густина впроваджених атомів значно менша від такої в матеріалі-“господарі” (легкі атоми в каркасі з важких елементів). В таких випадках на рентгенограмах практично не видно фазових переходів, пов’язаних із зміною стану “гостьової” підсистеми, якщо при цьому не змінюється положення важких атомів. Зрозуміло, що для остаточного визначення фазового стану, природи фазових переходів необхідно у взаємодоповнюваності використовувати зазначені способи, тим більше, що метод спектроскопії електродного може, строго кажучи, тільки вказувати на області можливих фазових переходів певного типу чи точок впорядкування, тобто особливості на  $\partial x/\partial V$  є необхідною, але не обов’язково достатньою умовою.

Однією з найважливіших задач теорії інтеркаляції є встановлення зв’язку між властивостями підсистем “господаря” і “гостя” та фазовими характеристиками їх “співжиття”. На жаль, на нинішній день ще недостатньо накопичено експериментальних даних для однозначної відповіді на це запитання. Можна лише припускати, що проглядається кореляція між силою зв’язку “господар”-“гість”, характером взаємодії “гість”-“гість” та фазовим станом інтеркалату. Так, при слабкій взаємодії впроваджених атомів між собою і з шарами кристалічної матриці а також при високих ступенях вільності коливального руху

“гостей” найчастіше при нормальних умовах спостерігається однорідний фазовий склад. Наприклад,  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x < 1$ ) [12];  $\text{Cu}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x < 0,7$ ) [57]; графіт, інтеркальований електрохімічно  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{F}_2$  [22]. В багатьох випадках збільшення концентрації впроваджених “гостьових” компонентів приводить до переходу від однофазної системи до двофазних. Так, для  $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  і  $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  [58] в інтервалі  $0 < x < 1$  параметри плавно змінюються з  $x$ , що вказує на те, що матеріал знаходиться в одній фазі. В цих концентраційних областях дуже добре “працює” модель “решіткового газу”. В інтервалі  $1 < x < 4$  для  $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$  встановлено чотири фази: дві ромбоєдричні, ромбоєдрична з несумірною деформацією і триклінна. Ще вужча область  $x$  – існування однофазної системи спостерігається в оксидах, в яких “гостьові” позиції “викладені” атомами кисню, слабше зв’язаними з атомами шару ніж халькоген чи галоген. Той же самий літій в літій-марганцевих шпінелях  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в більшій області –  $x$  – існування сполуки  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x_m=1,25$ ) приводить до співіснування кубічної і тетрагональної фаз при  $0,1 < x < 0,8$  [59]. Ці ж фази співіснують і в літій-залізних шпінелях  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , доповнюючи співіснування фаз впорядкованими і розупорядкованими іонами літія і заліза [54]. Ще більшу різноманітність фазових станів демонструє водень, впроваджений у  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Метод спектроскопії електродного потенціалу вказує на існування в системі  $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$  у відносно неширокій області  $0 < x < 1,7$  аж п’яти різних двофазних областей [60]. При переході в ряду лужних металів від Li до Na, K, Rb, Cs, що характеризуються більшою відновною силою, спостерігається тенденція і до звуження областей існування однорідної фазової системи. Зокрема, за даними роботи [12], K, Rb, Cs і Sr дають області співіснування різних фаз в  $\text{M}_x\text{MoS}_2$  при  $x = 0,4; 0,3; 0,3; 0,2$  відповідно, а  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  і  $\text{Na}_x\text{MoS}_2$  характеризуються однофазним станом. Не схильні утворювати однорідні фазові системи при інтеркалюванні сильно поляризуючі іони водню та срібла. В дихалькогенідах перехідних металів з H чи

Ag спостерігається існування двофазних областей, що чергуються з однофазними. Так, для сполуки інтеркалювання  $Ag_xTiS_2$  ( $0 < x < 0,4$ ) є три однофазних області:  $0,05 < x < 0,09$ ;  $0,1 < x < 0,21$  і  $0,31 < x < 0,42$ . В проміжкових інтервалах  $x$  виникають двофазні гетерогенні суміші, а при  $x > 0,42$  третя фаза співіснує з металічним сріблом [61]. Для  $Ag_xNbS_2$  ( $0 < x < 0,76$ ) спостерігаються два концентраційні інтервали, в яких фазовий склад однорідний:  $0,22 < x < 0,30$  та  $0,55 < x < 0,76$  [62]. При всіх інших  $x$  співіснують дві фази. Електрохімічно інтеркальовані моноселеніди індію і галію літієм мають однорідний фазовий склад, а  $Bi_2Se_3$  – ні. Аніони галогенів в цих структурах розбивають концентраційну  $x$  – вісь на почергові однофазні та гетерофазні ділянки.

Фазові переходи в системі “господар-гість” можуть відбуватися не тільки при зміні ступеня інтеркаляції ( $x$ ), але і при зміні температури, тиску і т.п. Наприклад, методами “X-ray absorption” встановлено [63], що в графіті, інтеркальованому молекулами бромю існує три структури: рідиноподібна ( $T > 373$  K), несумірна ( $T > 350$  K) і сумірна ( $T < 350$  K). Автори роботи [64] висловлюють думку, що модель однокомпонентної двовимірної рідини в анізотропному зовнішньому полі адекватно описує структуру системи інтеркальованого графіту.

Для повнішої характеристики систем “господар-гість” необхідно ввести такий параметр, як  $x_m$  – максимальне “гостьове” навантаження. Він позначатиме, яку максимальну кількість “гостьових” структурних одиниць можна впровадити на одну формульну одиницю матеріалу – “господаря”. При  $x > x_m$  буде співіснування фаз інтеркалянт-інтеркалянт, де останній, локалізуючись на поверхні, вестиме до різкого зменшення різниці електродних потенціалів “господар-гість” – “гість”. Зауважимо, що під  $x$  (як і  $x_m$ ) слід розуміти параметр процесу інтеркалювання, а тому в областях співіснування фаз його не слід ототожнювати зі стехіометричним коефіцієнтом певної фази, бо в двофазних областях при зміні  $x$  склад кожної фази

залишається сталим, а змінюється тільки її кількість.

Аналізуючи літературні дані, можна бачити дуже широкий інтервал значень  $x_m$ : від сотих долей – при інтеркалюванні  $NbSe_2$  молекулами TCNQ [65], до 6 – 8 – при впровадженні іонів літію у ванадієві оксиди ( $V_6O_{13}$ ). Нещодавно автором було виявлено сполуку, яка відноситься до підкласу шаруватих силікатів формули  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ,  $x_m$  (по літію) для якої перевищує 20. Природно, слід чекати, що в однакових умовах  $x_m$  повинно бути обернено пропорційне розміру “гостьових” частинок, хоч насправді строгої відповідності немає, а існує тільки загальна тенденція. Наприклад, для дисульфідів танталу досягнуте значення  $x_m$  в сполуках інтеркалювання з воднем, літієм,  $n$ -октадециламіном становить відповідно 0,87; 3; 0,66. В останньому випадку виявлено значне розширення кристалічної ґратки, компенсація роботи якого пов’язана з величиною  $x_m$ . Відносно велике літієве “гостьове” навантаження характерне для сполук класу  $Li_xMo_6S_8$  [63],  $Li_{1+x}Fe_5O_8$  [57] і  $Li_xRu_zMo_{6-z}Se_8$  [66] – 4. Дещо менше для  $UO_3$  – 1,5 і  $Li_{1+x}Mn_2O_4$  – 1,25 [59]. Найвужчими концентраційними інтервалами існування сполук інтеркалювання при незмінній матриці володіють  $Li_x(CH)_y$  ( $x_m=0,25$ ),  $(CH)_yI_x$  ( $x_m=0,25$ ),  $Li_xZrNCl$  ( $x_m=0,29$ ),  $Cu_xTiS_2$  ( $x_m=0,70$ ),  $Ag_xTiS_2$  ( $x_m=0,42$ ) [67] а також  $Ni_xTiS_2$  ( $x_m=0,5$ ) [68]. Виходячи з вищесказаного можна стверджувати, що  $x_m$  в даній області температур визначається такою його величиною, яка в сукупності з іншими параметрами мінімізує енергію системи “господар-гість”. Цікавим і важливим є те, що існують свідчення [35], які вказують на залежність величини  $x_m$  від способу отримання одного і того ж виду сполуки інтеркалювання. Цей факт, а також явна залежність максимального “гостьового” навантаження від температури синтезу до сьогоднішнього дня практично не вивчалися, хоч вони і становлять значний інтерес для кращого розуміння феномену інтеркаляції.

Одним з “наріжних” параметрів, що

описує сполуки інтеркалювання, доповнюючи її фазові характеристики і вказуючи на характер зв'язку є зарядовий стан “гостьової” підсистеми. Більше того, як впливає з [12, 22, 43, 69], можна допустити існування безпосереднього зв'язку останнього з деякими особливостями фазового стану. Процеси передачі заряду від інтеркалянту до матриці чи навпаки в багатьох випадках є рушійною силою інтеркаляції і визначають фізико – хімічні властивості сполук інтеркалювання взагалі і конкретних фаз зокрема.

При утворенні інтеркалатів після досягнення рівноважного стану “гостьова” підсистема може бути нейтральною, додатньо чи від'ємно зарядженою. Відповідно, “гостьові” компоненти не обмінюються зарядом з матрицею, а виступають донорами чи акцепторами електронів. Одна і та ж “гостьова” частинка в різних матеріалах – ”господарях” по різному проявляє свою здатність до обміну зарядами. Наприклад, атоми літія з чітко вираженими донорними властивостями повністю іонізовані при  $x_m$  в графіті ( $C_6Li$ ), де передача електронів графеновим шарам становить один електрон на один атом літія [70, 71], в той час як для  $Li_xTiS_2$  повна іонізація “гостьової” підсистеми зберігається лише до  $x=0,8$ , а при подальшому рості ступеня інтеркаляції літій залишає деяку густину  $s$ -електронів [20, 72, 73]. Автором показано [74], що передача електронів донорами шарам матриці характерна для металічних і напівметалічних фаз, а для напівпровідників і діелектриків ситуація може бути набагато складнішою, особливо якщо буде зніматися виродження енергетичних рівнів впровадженної частинки. Як правило, при інтеркалюванні дихалькогенідів перехідних металів, іодидів свинцю і вісмуту відповідно  $Li$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Ti$  [75] та донорними органічними молекулами [76] відбувається передача електронів на рівні металічних атомів матриці, компенсуючи їхній додатній заряд, а величина цього переносу залежить від відновлюючої здатності інтеркалянту, яка спадає в ряду  $Ti$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ . Крім відновлюваної здатності інтеркалянту,

ступінь іонізації “гостьової” підсистеми може визначатися місцем локалізації її компонентів, як це спостерігається при інтеркалюванні  $CdPS_3$  фероценом [46], де енергетично найнижчим вакантним станом для переданого електрону є антизв'язуюча  $p$ - $p$  орбіталь, або фазовим станом, як при інтеркаляції графіту  $AsF_5$ , де максимальна передача електронів  $-1/3$  досягається на другій ступені [77]. Заряд, переданий перилоном матриці  $FeOCl$  складає  $0,11 e^-/FeOCl$  [47]. Серед матеріалів-”господарів” деякі структури легко утворюють сполуки інтеркалювання з донорами, інші – з акцепторами; а є такі, що з однаковим “успіхом” інтеркалюються як донорами, так і акцепторами. Останні носять назву амфотерних. Це дуже цікаві об'єкти для вивчення фізики і хімії інтеркалювання. До них, в першу чергу, можна віднести графіт, халькогеніди індія, галія, вісмута та деякі шаруваті силікати. Згідно з дослідженнями [22, 70] при донорній інтеркаляції графіту ступінь передачі заряду може бути 1, в той час як для акцепторної “гостьової” підсистеми передача заряду завжди дробова ( $<1$ ). Вид і величина передачі заряду є важливими параметрами сполук інтеркалювання і поряд з  $x_m$  визначатимуть умови мінімізації енергії системи “господар-гість”.

## VII. Зонні моделі і оптичні властивості інтеркалянтів

Перед аналізом зонних модедей та оптичних властивостей інтеркалатів необхідно застановитися на застосуванні деяких положень і понять одноелектронної зонної теорії, бо в дуже багатьох випадках, особливо при високих ступенях інтеркаляції, “гостьова” підсистема не володіє дальнім порядком, а її значні флуктуації випадкового поля [78] приводитимуть до того, що квазіімпульс перестає бути “добрим” квантовим числом, а такі поняття як “ефективна маса”, “границя зони” гублять свій зміст. Таким чином, аналізу оптичних властивостей на основі одноелектронної зонної теорії піддаються лише сполуки інтеркалювання

або з малим значенням  $x$ , або з достатньо впорядкованою “гостьовою” підсистемою.

Першою робочою моделлю зонної структури сполук інтеркаляційного впровадження була модель “детермінованих зон”. Згідно з основними її положеннями (наприклад, [1]) допускається, що впроваджена частинка створює нові електронні стани в зонній структурі матриці і, можливо, зміщує енергію всіх зон в однаковій мірі, але не змінює зонну структуру “господаря” в інших відношеннях. В цьому контексті слід звернути увагу на роботу [53], автори якої вважають, що розщеплення рівнів довгоперіодичним модулюючим потенціалом інтеркальованих частинок і утворення внаслідок цього мінізонного спектру не виходить за рамки зазначеної моделі. Дана модель дуже добре “працює” для багатьох сполук інтеркалювання і до недавнього часу вважалася чи не єдиною можливою.

Історично вперше доказ достовірності такої моделі і передачі електронів від “гостьових” компонентів до  $d$ -зони металу матриці було приведено Білом і Ліангом в 1973 році в результаті вимірювання оптичного поглинання в матеріалах  $2H-NbSe_2$  до і після інтеркаляції циклопропіламіном. Спектр пропускання для гранично інтеркальованих матеріалів показує плазмовий край Друде коефіцієнта відбивання зразу нижче 1 eV від напівзаповненої  $d_z$  – підзони, а також переходи між зонами при більш високих енергіях. Після інтеркалювання край Друде, пов’язаний з відбиванням на електронах провідності, “рухається” в сторону більш довгих хвиль на 0,2 – 0,3 eV за рахунок збільшення віддалі між шарами провідності і відповідного зменшення концентрації носіїв. В наближенні, що молекули діють як діелектричний прошарок, який розсуває, але не змінює металічні шари, Бенда, Ревеллі і Філіні отримали добре співпадання експериментальних даних з вичисленими для випадку сполук з піридіном. Відмітимо в цьому ракурсі, що зменшення концентрації вільних носіїв, а отже і довгохвильовий зсув плазмового краю може

бути також зумовлений компенсацією основних носіїв заряду в напівпровідниках і “зморщуванням” рівня Фермі, яке може підсилюватися розсуванням шарів. До цих пір не було серйозних спроб розрахунку зонної структури комплексів з чергуванням шарів, утворених органічними молекулами внаслідок того, що структура нової елементарної комірки в більшості випадків невідома або надто ускладнена.

Як уже зазначалося в попередньому параграфі, лужні метали передають всі, або більшість, зовнішніх  $s$ -електронів до  $d$ -зон матеріалу матриці в дихалькогенідах перехідних металів. Дисульфід молібдену  $MoS_2$  є напівпровідником, тому після інтеркалювання натрієм переходить в добрий метал, а оптичні спектри поглинання показують зникнення рівнів екситонів при збільшенні  $x$  за рахунок екранування Томаса-Фермі вільними носіями заряду і початку відбивання при низьких енергіях фотонів [12].

Для дихалькогенідів перехідних металів основою для застосування моделі “детермінованих” зон є те, що зона провідності, сформована орбіталями  $d$ -зон на перехідних металах, локалізована в центрі багаточислової структури  $MX_2$ , так що в доброму наближенні немає змін в локальному хімічному зв’язку після інтеркалювання. Повна іонізація впроваджених частинок вимагає, щоб їх зовнішні валентні рівні лежали при енергіях значно вищих, ніж рівень Фермі. Для сполуки інтеркалювання  $LiTiS_2$ , наприклад, перекриття між сусідніми атомами лужних металів у прошарку буде приводити до утворення зони, так що “літєві” зони  $2s$  і  $2p$  будуть найбільш низьколежачими незаповненими зонами шару впровадженого металу. Гібридизація їх з  $d$ -зонами металу матриці може призводити до повної іонізації введених атомів лужного металу.

Детальніші дослідження показали, що дана модель добре “працює” для інтеркальованого аміном  $Ru_zMo_{6-z}Se_8$  [66], а також для сполук інтеркалювання  $PbI_2$  з органічними молекулами [44, 53]. В останніх спостерігається зсув краю фундаментального поглинання в

короткохвильову область, який, в принципі, можна пояснити підняттям рівня Фермі за рахунок передачі електронів в зону провідності дисульфиду свинцю ( ефект Бурштейна-Мосса). Однак, низька електропровідність цих інтеркалатів привела авторів роботи [53] до уточнення моделі, згідно з якою передача заряду призводить до повного заповнення нижньої підзони в зоні провідності, утвореної внаслідок розщеплення останньої (як і валентної) довгоперіодичним модулюючим потенціалом заряджених молекул. Впровадження піридину в  $PbI_2$  приводить до перетворення суцільного ультрафіолетового спектру в спектр, що складається з вузьких полос при 3,31 і 3,1 еВ, який автори [79] трактують як спектр двомірних френкелівських збуджень.

Беручи до уваги простоту і зручність моделі “детермінованих зон” безпідставно було надіятися, що вона носитиме універсальний характер. Експериментальні докази цього не змусили себе довго чекати. Уже в 1979 році Бен Якобі і співробітники з університету міста Оттава (Канада) виявили сильний зсув краю міжзонного поглинання в інфрачервону область в сполуках інтеркалювання  $M_xSrS_2$  і  $M_xHfS_2$  ( $M = Fe, Cu$ ) [80] в діапазоні  $0 < x \leq 0,22$ . Більша величина зсуву відповідає вищому ступеню інтеркаляції, причому для однакових  $x$  зсув і уширення смуг поглинання для заліза більший, ніж для міді. В даному випадку атоми інтеркалянту – це атоми глибоких домішкових центрів. Високе значення діелектричної проникливості понижує енергію іонізації прошарків, приводячи до утворення вузьких зон в забороненій зоні. Підтвердження утворення глибоких рівнів в забороненій зоні отримано також японськими дослідниками [81] та автором [82, 83], що добре узгоджується з термодинамічним ефектом самокомпенсації. Зокрема, в останніх роботах також виявлений зсув краю фундаментального поглинання в інфрачервону область в напівпровідникових інтеркалатах  $H_xInSe$ ,  $H_xGaSe$ ,  $Li_xGaSe$ , який зумовлюється оптичними переходами з участю хвостів густин станів в забороненій зоні і

знаходиться у відповідності з ефектом Франца – Келдиша. Крім цього, не виключається можливість взаємодії атомів прошарку із халькогеном зі зміною валентної зони. Не очікується, швидше за все, справедливості моделі “детермінованих зон” і для  $CdPS_3$  з піридином. Отримане значення ентальпії інтеркалювання і деінтеркалювання  $\sim 76,5 \pm 0,7$  кДж/моль завелике, щоб бути приписаним тільки ван-дер-ваальсовій взаємодії, повинна відбуватися також і деяка хімічна взаємодія [69]. Зміну зонної структури, пов'язану зі зміною електронної конфігурації, зафіксовано при інтеркаляції літієм і натрієм бронзи  $K(P_2O_4)(WO_3)_m$  [55].

Для дихалькогенідів перехідних металів, інтеркальованих полівалентними металами зони також не можна вважати строго детермінованими. Результати [10] свідчать, що тільки один електрон переноситься в зону провідності решітки “господаря”, а залишені “s” – електрони направляються в “s” – подібну зону провідності, сформовану з Ca, Ba в області Ван-дер-Ваальса. Аналогічна поведінка характерна для галію або індію ( $s^2, p^7$ ), а також свинцю або олова ( $s^2, p^2$ ). Для олова, яке може існувати у вигляді  $Sn^{2+}$ , один електрон знову переноситься в “d” – зону провідності, так що для  $SnTeS_2$  другий p-електрон приводить до поміщення атомів Sn між шарами в “p”-подібній зоні.

Вищенаведені основні “робочі” моделі звичайно не вичерпують всі можливі. При накопиченні експериментальних результатів вони будуть уточнюватися, доповнюватися новими. Сьогодні ми лише можемо говорити про величину спотворення зонної структури вихідних матриць: найсильніше воно проявляється для високих ступенів інтеркаляції в сполуках інтеркаляційного впровадження чи в сполуках інтеркаляційного заміщення з сильною хімічною взаємодією. На жаль, поки що невідомі експериментальні дані із дослідження зонної структури сполук інтеркалювання, рушійною силою утворення яких є не зарядовий обмін а, наприклад, дисперсійна взаємодія.



### VIII. Кінетичні явища та іонний перенос в сполуках інтеркалювання

Зважаючи на те, що сполуки інтеркалювання являють собою досить складний об'єкт для дослідження (як зазначалося вище), необхідно пам'ятати, що при аналізі кінетичних явищ потрібно:

1. Слідкувати за зміною положення рівня Фермі. Це особливо важливо для невироджених напівпровідників з невисокою густиною станів в його околі. Очевидно, що якщо нижче рівня Фермі знаходиться якраз стільки введених впровадженою частинкою станів, щоб помістити її електрони, то ми говоримо про електричну нейтральність цієї частинки; якщо ж станів більше чи менше, то впроваджений "гостьовий компонент" і матриця-"господар" обмінюватимуться електронами з перетворенням першого в додатні чи від'ємні іони.

2. Аргументовано застосовувати наближення часу релаксації і рівності одиниці Холл-фактору, бо в інтеркалатах розсіювання носіїв може бути далеко не ізотропним.

3. Враховувати той важливий факт, в якому фазовому стані (однорідному, гетерофазному) знаходиться досліджуваний зразок. На жаль, цьому питанню в літературі дуже рідко приділяється увага; а без цього інтерпретація експериментальних результатів може бути неоднозначною.

4. Оцінювати внесок іонної провідності, особливо при інтеркалюванні іонами, атомами, молекулами невеликих розмірів високоомних структур, бо за своєю природою деякі інтеркалати є іонно-електронними провідниками.

5. "Контролювати" певні температурні області можливого виникнення періодичних збурень ґратки – хвиль зарядової густини (ПЗГ – ХЗГ), які значно ускладнюють аналіз поведінки інтеркалатів.

Виходячи з загальних положень, зміна електропровідності після інтеркалювання викликана зміною концентрацій вільних носіїв  $n$  і їх рухливості  $\mu$ , які в класичній електронній теорії пов'язані

співвідношенням ( $e$  – заряд електрона):

$$\sigma = en\mu. \quad (9)$$

Перший параметр ( $n$ ) може змінюватися або лише внаслідок зміни віддалі між шарами, або лише за рахунок обміну зарядами між "господарем" і "гостем", а також може представляти собою результат дії першого і другого зазначених чинників. Що ж стосується рухливості, то в реальних випадках слід очікувати зменшення її за рахунок інтенсифікації розсіювання носіїв заряду на домішках, границях кристалітів чи міжфазних областей в мультифазних станах, росту ефективної маси і т. п. Рідше трапляється практична незмінність  $\mu$  як, наприклад, при інтеркаляції графіту не дуже сильними окислювачами [43], яку автори пов'язують із збільшенням довжини вільного пробігу в 3 – 5 разів внаслідок більшої двомеризації руху. І, накінець, не виключається можливість збільшення рухливості після інтеркалювання, механізм якого може зумовлюватися взаємодією "гість" – власна домішкова підсистема з їхнім впорядкуванням.

Тут необхідно зробити застереження стосовно необґрунтованого (як це часто трапляється в літературі) застосування формули (9) для всіх випадків. Воно пов'язане з тим, що модель детермінованих зон може задовільно описувати вплив інтеркаляції на електронні характеристики первинних матриць тільки для досить обмеженого числа систем "господар-гість" (наприклад  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ). Заміна в названій системі  $s^1$  елемента (Li) на елемент (Ag) виводить її за межі означеної моделі. Як показують багаточисельні експерименти в більшості випадків, особливо для матеріалів з не дуже вузькою забороненою зоною, спостерігається компенсація матриць, при якій природа локалізації носіїв може мати різний характер і зумовлюватися появою енергетичної щілини через модуляції поверхні Фермі іонами інтеркалянту, або захопленням рівня Фермі смугою локалізованих станів, яка, в свою чергу, появляється за рахунок екранування електронами провідності кулонівського потенціалу інтеркалянту і виникнення віртуальних зв'язаних станів чи внаслідок

утворення ковалентних квазімолекул. Ще в 1989 році автор, досліджуючи аномальну температурну залежність положень домішкових смуг поглинання інтеркальованого лужними металами GaSe, висунув припущення, що вона може бути викликана так званим колапсом поляронної зони. Нині природа локалізації у формі поляронів малого радіуса визнається властивою для ряду дихалькогенідів перехідних металів, інтеркальованих Ag, Ti, Co, Fe.

Для вивчення кінетичних явищ з ефектами компенсації застосування формалізму Максвелла – Больцмана є недоцільним, бо містить багато невизначених параметрів. Більше того, в загальному плані сполуки інтеркалювання характеризуються тими особливостями, що в багатьох з них (як, до речі, і в багатьох легованих матеріалах) градієнти внутрішньокристалічного поля перестають бути постійними по області локалізації хвильових функцій електронів, а їхня довжина вільного пробігу стає співмірною з довжиною хвилі де-Бройля. Це призводить до того, що представлення, які лежать в основі виведення кінетичного рівняння взагалі гублять свій зміст. В такому разі для аналізу змін електронної структури доцільно використовувати термодинамічний підхід

[84], позбавлений вищенаведених застережень.

Як правило, в детермінованій зонній моделі ріст концентрації вільних носіїв пов'язується з передачею електронів від “гостьових” частинок до зони провідності матриці чи їх захопленням впровадженими частинками із валентної зони, а в невідроджених напівпровідниках і діелектриках також і за рахунок росту концентрації мілких донорних чи акцепторних рівнів. У металах або сильно вироджених напівпровідниках, коли рівень Фермі знаходиться високо в зоні провідності, реально можлива ситуація, коли заповнення зони провідності відбувається повністю, фермієвська енергія значно зросла, а в кінетичних характеристиках в точці  $x$ , що відповідає повній заповненості, спостерігається перехід метал – напівпровідник, чи метал – діелектрик, в залежності від енергетичної віддалі наступної зони. Коли ж зона заповнюється частково, то спостерігається посилення металічного характеру процесів переносу. Нижче, в таблиці 3, наведено приклади реалізації таких явищ, взятих з [12]. Зменшення концентрації вільних носіїв в зазначеній моделі викликане в не сильно змінених структурах головним чином компенсацією донорних чи акцепторних

Таблиця 3.

Зміна характеру провідності при інтеркаляції.

“Господар”	“Гість”	Продукт реакції	Напрямок зміни
2H-MoS <sub>2</sub>	K	K <sub>x</sub> MoS <sub>2</sub>	н/п – метал
напівпровідник		метал	
1T – HfS <sub>2</sub>	K	K <sub>x</sub> HfS <sub>2</sub>	н/п – метал
напівпровідник з широкою забороненою зоною		метал	
2H-NbSe <sub>2</sub> метал	K	K <sub>x</sub> NbSe <sub>2</sub> метал, а при $x=1$ – виключно напівпровідник	метал – н/п при $x=1$

рівнів або локалізацією електронів (дірок) пастковими центрами. Більш широке коло причин зміни  $n$  обумовлене різними механізмами, починаючи від зміни топології домішкових рівнів внаслідок взаємодії “господар-гість” і закінчуючи радикальною перебудовою всього зонного спектру.

У сполуках інтеркалювання дихалькогенідів перехідних металів з органічними молекулами в основному спостерігається незначний ріст концентрації вільних носіїв заряду в широкому інтервалі значень  $x$  і різка зміна анізотропії електропровідності за рахунок значно сильнішого падіння рухливості після інтеркаляції перпендикулярно шарам. Так, в  $2H-TaS_2$  провідність вздовж шарів при кімнатній температурі після інтеркаляції піридіном зменшується майже в два рази в основному внаслідок двократного розширення структури, в той же час провідність перпендикулярно шарам зменшується майже на 5 порядків величини, досягаючи значення  $0,05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [12], при яких механізм руху електронів між шарами вже є стрибковим. При впровадженні гідразину ( $N_2H_4$ ) розширення структури  $TiSe_2$  незначне і спостерігається ріст концентрації вільних носіїв більш як на порядок для стехіометрії  $2/3$ . При цьому температурна залежність  $\sigma$  не змінює металічного характеру після інтеркалювання, однак нівелює властиву “чистому” диселеніду титану аномалію при  $202 \text{ K}$ , пов’язану з появою надструктури [12].

Аналогічну поведінку в дихалькогенідах перехідних металів проявляють і лужні метали. Вони передають більшість, а іноді і всі  $s$ -електрони до  $d$ -зон провідності матеріалу основи, внаслідок чого посилюється металічний характер провідності. Наприклад, напівпровідник  $MoS_2$  після інтеркаляції  $Na$  переходить в добрий метал, а сполука з калієм набуває навіть надпровідного переходу при температурі  $6,5 \text{ K}$  [26]. Стають надпровідниками після інтеркалювання також напівпровідникові сполуки  $ZrS_2$ ,  $HfS_2$ ,  $WS_2$ ,  $WSe_2$  з  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ . Рубідій і цезій забезпечують значення критичної

температури  $\cong 6 \text{ K}$ , а літій і натрій –  $\cong 4 \text{ K}$  [26]. Для металічних фаз в основному спостерігається пониження  $T_c$ .

Поведінка питомого опору і коефіцієнта Холла для  $Li_xTiS_2$  – цього найбільш вивченого представника дихалькогенідів перехідних металів – свідчить, що коефіцієнт Холла майже не залежить від температури і, як і очікувалося в моделі “детермінованих зон”, сполука інтеркалювання є провідником  $n$ -типу [38]. Концентрація електронів  $n$ , оцінена по значенню коефіцієнта Холла, чітко слідує значенню  $x$ . Температурна залежність електроопору має металічний характер, як і для  $TiS_2$ . Після інтеркаляції концентрація електронів може зростати на 2 порядки, досягаючи значення  $1,7 - 2,2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  [85] при рухливості  $1,2 \text{ см}^2/\text{В}$ . Температурно-залежна частина в електроопорі описується на основі моделі, яка враховує внутрізонне і міжзонне розсіювання електронів  $LA$ -фононами. Незалежна від температури частина  $\rho$  визначається розсіюванням на міжшарових іонізованих атомах [86].

Для сполук інтеркалювання дисульфідів титану з нелужними металами коефіцієнт Холла ( $R_H$ ) не залежить від температури, а характер температурної залежності  $\rho = \rho(T)$  такий, як і для інтеркалювання літієм. Винятком є  $Fe_xTiS_2$ , де  $R_H$  є функцією температури і величини “гостьового” навантаження, зростаючи при збільшенні останнього. При рості температури він, зменшуючись, має локальний максимум в області температури магнітного переходу [42]. Особливий випадок інтеркалювання слід віднести і до впровадження нікеля. Для  $Ni_xTiS_2$  ( $0 < x \leq 0,5$ ) питомий опір представляє собою немонотонну функцію  $x$ . Мінімум його при  $x=0,05$  і  $x=1$  автори роботи [87] пов’язують з ефектом Кондо, а немонотонність – із значною зміною зонної структури  $TiS_2$ , виводячи, таким чином, дану сполуку інтеркалювання за межі моделі детермінованих зон. Коефіцієнт Холла є також немонотонною функцією концентрації впровадженого  $Ni$ . До  $x = 0,33$  він має від’ємні значення і стає додатним при високих “гостьових” навантаженнях. Зазначена зміна знаку, на думку авторів,

зумовлена появою поверхонь р-типу, або діркових “кишень”, тобто – появою р-провідності.

При електрохімічній інтеркаляції неметалічним “гостьовим” компонентом – воднем – дихалькогенідів перехідних металів, наприклад –  $\text{NbSe}_2$ , провідність вздовж шарів при кімнатній температурі зменшується в 2 – 4 рази, а температура переходу у надпровідний стан обернено пропорційна значенню  $x$  в  $\text{H}_x\text{NbSe}_2$  [88]. Рівень Фермі зсувається відносно максимуму d-станів в сторону менших енергій і відбувається спотворення фононного спектру, яке значно зменшує вклад низькочастотних мод [89].

Для більшості напівпровідникових фаз дихалькогенідів перехідних металів ситуація більш складна і заплутана. З однієї сторони, для домішкових структур, таких як  $\text{ZrS}_2$  і  $\text{ZrSe}_2$  з металічним характером провідності, не дивно, що передача електронів в d-зону Zr покращує металічні властивості. Однак, було виявлено [12] також і різкий перехід діелектрик – метал для складу  $\text{Li}_{0,4}\text{ZrSe}_2$ . В цьому плані дані різних авторів різні, а іноді – і суперечливі. Напевно, це пов'язано з тим, що зміна кінетичних властивостей напівпровідникових і ізолюючих матеріалів дуже чутлива до властивостей вихідних матриць, однорідності інтеркалювання і т.п. На жаль, на сьогоднішній день ще недостатньо даних для узагальнення і формулювання закономірностей зміни явищ переносу в таких структурах.

Дуже цікавим матеріалом – “господарем” з точки зору аналізу кінетичних явищ є графіт. Будучи амфотерним, він дозволяє прослідкувати вплив донорних і акцепторних “гостьових” компонентів. При донорній інтеркаляції в  $\pi$ -зони графіту вводяться електрони, а при акцепторній – дірки. В багатьох випадках рівень інтеркалюючої “гостьової” компоненти лежить вище рівня Фермі графіту, що забезпечує в основному цілочисельний перенос заряду. Коли рівень Фермі графіту перетинає зону інтеркалянту, тобто “працює” модель перекриття зон, передача заряду буде дробовою. Як було зазначено вище, переважно цілочисельна передача

заряду характерна для донорів, в той час як для акцепторів – дробова. Це в свою чергу свідчить про те, що в донорних сполуках інтеркалювання графіту буде утворюватися більше заряджених центрів, ніж в акцепторних. З цим можна пов'язати той факт, що електропровідність акцепторних сполук інтеркалювання графіту, як правило, вища за електропровідність донорних головним чином за рахунок більшої (майже в 10 раз) рухливості. Густина станів поблизу поверхні Фермі для акцепторів значно менша, ніж для донорів, що вказує на більш слабку гібридизацію  $\pi$  – зон графіту з рівнями інтеркалянту для акцепторних сполук. В донорних сполуках сильна гібридизація спостерігається внаслідок того, що зони інтеркалянту або перетинають  $E_F$ , або лежать поблизу нього; в них передача заряду на одиницю інтеркалянту дробова ( $<1$ ). Низька густина станів для акцепторів поблизу  $E_F$  вказує на те, що поблизу нього немає зон інтеркалянту, зокрема, вони не перетинаються не дивлячись на те, що передача заряду є дробовою.

Тип провідності сполук інтеркалювання графіту може залежати від фазового стану і від виду впровадженної частинки – донор чи акцептор. Сполуки інтеркалювання з акцепторами  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{JCl}$  першої і другої стадій – тільки р-типу. Це відповідає моделі, коли  $\pi$ -електрони частково локалізовані в шарах інтеркалянту, а носіями струму у графенових шарах є дірки. Для сполук другого ступеня рівень Фермі перетинає тільки верхню валентну зону, а для сполук вищого порядку число валентних зон і зон провідності росте і рівень Фермі лежить нижче стелі верхньої валентної зони, а його положення залежить від номера стадії і окислювальної сили інтеркалянту [43].

Як правило, після інтеркаляції графіту його провідність збільшується, за виключенням впровадження фтору. Ріст провідності головним чином пов'язується із збільшенням концентрації вільних носіїв. Для сполук інтеркалювання графіту з трихлоридом заліза провідність вздовж шарів росте в 4 рази [90], а зі ще більш сильними окислювачами, такими як  $\text{IrF}_6$ ,  $\text{OsF}_6$ ,  $\text{XeF}_6$ , лише в 1,5 – 2 рази [91]. Останнє

автори цитованої роботи пояснюють окисненням графітової матриці і утворенням ковалентних зв'язків C – F у вуглецевих шарах. Такий механізм ще чіткіше проявляється у сполуках з фтором – найсильнішим елементарним окислювачем. У ньому утворення хімічного зв'язку C-F призводить до  $sp^3$  – гібридизації вуглецю, внаслідок чого вуглецевий вузол виключається із системи  $\pi$ -зв'язків, а отже, і провідності по шару. На основі цієї моделі в рамках теорії перколяції  $CF_x$  – діелектрик при  $x > 0,3$ ; провідник при  $x < 0,3$  з різким переходом при  $x = 0,3$  [92].

Для деяких “гостьових” компонентів, як  $AsF_5$ , провідність вздовж шарів становить  $6,0 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , що перевищує провідності міді і срібла [43]. На жаль, не існує достатньої аргументації температурної поведінки провідності і коефіцієнта Холла. В більшості літературних джерел наводяться дані, які свідчать про металічний характер температурної залежності  $\sigma$ , що не залежить від виду інтеркалянту і кількості стадій [93], в той час як, наприклад, в [94] стверджується незалежність  $\sigma$  і  $R_H$  від температури для графіту з  $SbCl_5$ , по крайній мірі при високих ступенях. Така розбіжність іноді може бути пов'язана або з різною якістю вихідних зразків, або з різними технологічними особливостями інтеркалювання.

Перпендикулярно шарам питомий опір досить високий і лежить в межах  $10^3 - 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , а коефіцієнт анізотропії  $\sigma_a/\sigma_c$  може досягати значення  $10^6$ , що майже на три порядки перевищує відповідне значення для неінтеркальованого графіту [92, 93]. Температурний коефіцієнт  $d\rho/dT$  в низькостадійних сполуках додатний, а у високостадійних – від'ємний. Зазначена аномалія може бути пов'язана або з фазовим переходом “порядок-безлад”, при якому  $\sigma_c$  різко зменшується у 2 – 3 рази, як це справедливо для сполук з  $AsF_5$  за рахунок розм'якшення фононного спектра при “плавленні” двовірних шарів [43], або з магнітним упорядкуванням, пов'язаним з появою магнітів, як це трапляється у сполуках з  $FeCl_3$  чи  $CoO_2$  [92].

Механізм провідності вздовж шарів

інтеркальованого графіту можна розглядати з точки зору больцманівського механізму переносу з чітко вираженим часом релаксації. В цьому випадку вважають, що має місце типова двовірнісна провідність металічного типу, хоч і спостерігаються процеси розсіювання носіїв, характерні для сполук інтеркалювання. В цьому випадку непоганою є апроксимація для провідності вздовж шарів C—I—C, розділених n-2 графеновими шарами співвідношенням [95]:

$$\sigma = [2\sigma_c d + \sigma_0(n-2)d] / [I_c + (n-1)d], \quad (10)$$

де  $\sigma_c$  – поверхнева провідність,  $\sigma_0$  – об'ємна провідність графіту,  $d$  – відстань між шарами,  $I_c$  – відстань між шарами, розділеними шаром інтеркалянту. Перпендикулярно шарам механізм провідності не такий зрозумілий. Питомий опір надто великий, щоб можна застосовувати формалізм Больцмана – Блоха; хвильове число в напрямку осі C уже не можна вважати повністю визначеним параметром. Тому на “арену” виходять стрибкові механізми, зумовлені фононами і домішками. Причому, в низькостадійних сполуках стрибки, пов'язані з домішками, відіграють більшу роль, ніж стрибки, зумовлені фононами, а у високостадійних сполуках – навпаки. Автори [93, 95] провідність перпендикулярно шарам пов'язують з існуванням шляхів струму наскрізь шарів, зокрема, внаслідок неідеальності структури, і з процесом, якому відповідає сукупний процес поглинання і випромінювання фононів.

Впровадження літію приводить до росту провідності ряду матеріалів – “господарів”. Так, при кімнатній температурі для  $Li_5(FeO_5)$  питомий опір на декілька порядків менший від вихідного за рахунок передачі електронів шарам [54]. Різкий ріст провідності спостерігається також в сполуках інтеркалювання  $Li_xZrNCl$ : від  $4 \cdot 10^{-7}$  до  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $x = 0,29$  [96] і поліацетилені – до  $1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $x = 0,25$  [67]. Сполуки інтеркалювання  $Li_xCoO_2$  ( $x < 0,95$ ) і  $Cu_xCu_{2-5}S$  є провідниками р-типу, причому для останнього характерна зміна концентрації дірок у валентній зоні і викликаний нею ріст електропровідності [67]. В серії робіт [97–100] досліджено

Іонна провідність деяких сполук інтеркалювання.

“Господар”	“Гість”	$x$	Енергія активації, eV	Коефіцієнт дифузії $\text{м}^2/\text{с}^{-1}$	Іонна провідність	Метод вимірювань
TiS <sub>2</sub>	Li <sup>+</sup>	1	0,3	10 <sup>-9</sup>	максим при $x=0,5$	ЯМР
	Li <sup>+</sup>	1		10 <sup>-8</sup>		електрохімічн.
	Ag <sup>+</sup>		0,4	10 <sup>-9</sup>		
NbSe <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub>	Ag <sup>+</sup>		0,4	10 <sup>-7</sup>		
CoO <sub>2</sub>	Li <sup>+</sup>	0,35		5·10 <sup>-12</sup>		

сполуки інтеркалювання TlInSe<sub>2</sub> з літієм, впровадженим електрохімічним способом. Після інтеркаляції опір перпендикулярно шарам зростає вдвічі, а фотопровідність – на порядок. Спектр fotocутливості розщеплюється зі зміщенням його максимуму в короткохвильову область. Поява нових екстремумів фотоструму після інтеркалювання пояснюється зняттям виродження внаслідок усунення перекриття хвильових функцій сусідніх шарів. Аналогічний характер змін знайдений автором і для сполук електрохімічного інтеркалювання InSe та GaSe, хоч при елементоселективному впровадженні літія він є більш складним. Для інших груп матеріалів аналіз і узагальнення на сьогоднішній день поки що проблематичні через брак даних чи їх суперечливість.

Як зазначалося на початку параграфа, в явища переносу значний вклад може вносити іонна провідність. Так, автори роботи [101] різке збільшення  $\sigma$  графіту інтеркальованого ClF<sub>3</sub> в інтервалі температур 293 – 346 К пов’язують саме з іонною складовою в провідності внаслідок зміни зв’язків Cl – F в сторону збільшення їх іонності. Вплив переносу іонів на фізичні властивості також допускається в сполуках TlInSe і TlGaSe [97-100]. Визначення іонної складової провідності в матеріалах з високою електронною провідністю є не тривіальною задачею, а тому існуючі методи часом можуть давати дещо і відмінні

результати. Слід також мати на увазі, що іонна провідність в значній мірі залежить від фазового стану сполуки інтеркалювання. Так, в Ag<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> при  $0,1 \leq x \leq 0,21$  вона становить  $7,3 \cdot 10^{-4}$

$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а в області  $0,31 < x < 0,42$ , що слідує після розділюючої гетерофазної суміші –  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [61]. Це дуже високе значення. Очевидно, що іон провідності рухається в потенціальному полі інших атомів вздовж каналів енергетичного рельєфу, який тільки по своїй симетрії зв’язаний з геометричною структурою кристалу. При цьому, на його рух впливатиме ефективність екранування електронів провідності потенціалом кристала. Для сполук інтеркалювання каналами провідності іонів виступають в основному “гостьові” позиції, ступінь розупорядкованості зайняття яких, як правило, корелює з величиною іонної провідності. В таблиці 4 приводяться дані, які характеризують явища іонного переносу в сполуках інтеркалювання.

### ІХ. Хвилі зарядової густини в інтеркальованих кристалах. магнітне впорядкування

Нагадаємо, що *періодичні збурення ґратки – хвилі зарядової густини* (ПЗГ – ХЗГ) пов’язані з наступним. Якщо на поверхні Фермі є ділянки, які можуть бути

повністю суміщені при паралельному переміщенні на деякий вектор  $\mathbf{q}_0$ , то спектр електронів задовільняє умову

$$\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{F}) = -\epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q}_0) + \epsilon_{\mathbf{F}} \quad (11)$$

Ця умова є умовою рівності енергій електрона і дірки з сумарним імпульсом  $\mathbf{q}_0$ , і вона приводить до логарифмічної особливості діелектричної проникливості  $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$  при  $\omega=0$  і  $\mathbf{q}=\mathbf{q}_0$ . Зокрема, умова (11) виконується, якщо на поверхні Фермі є плоскі паралельні ділянки. Аналогічна особливість завжди має місце в одновимірній металічній системі електронів. У тривимірному металі зі спектром (11), як і в одновимірній системі електронів, логарифмічна особливість  $\epsilon(0, \mathbf{q})$  при  $\mathbf{q}=\mathbf{q}_0$  приводить до появи синусоїдального зміщення атомів від положення рівноваги вихідної ґратки при пониженні температури нижче  $T_d$ . Зміщення характеризується хвильовим числом  $q_0$  і на плоских ділянках поверхні Фермі нижче  $T_d$  появляється енергетична щілина, що відповідає брегівським відбиванням від надструктури. Однак, ця щілина може закривати лише плоскі паралельні ділянки поверхні Фермі. Тому в загальному випадку двовимірної або тривимірної ґратки, коли поверхня Фермі складається не тільки з плоских ділянок, перехід з появою ПЗГ-ХЗГ виявляється переходом метал-метал, або метал – напівметал в залежності від площі закриваючих ділянок фермієвської поверхні.

Серед дихалькогенідів перехідних металів енергетична щілина появляється на більшій частині поверхні Фермі в структурі 1Т – модифікації. В 2Н – політипах  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{TaSe}_2$  в точці  $T_d$  закривається лише невелика частина поверхні Фермі; іншими словами – вони більш стійкі до переходів з появою хвиль зарядової густини.

ПЗГ-ХЗГ можуть в деяких випадках значно впливати при відповідних температурах на фізичні властивості інтеркалатів. Найбільш повна інформація про цей аспект є лише для сполук інтеркалювання 1Т –  $\text{TaS}_2$  з гідразином. Комплекси з  $x=1/3$  і  $2/3$  показують сильні збурення ПЗГ-ХЗГ при кімнатній температурі і нижче, що є поясненням неметалічної провідності. Аномалія

питомого опору при 280 К може відповідати фазовому переходу, пов'язаному з ПЗГ-ХЗГ [16]. Амплітуди хвиль зарядової густини в цих сполуках дуже великі, і неметалічний характер явищ переносу зумовлений значною псевдозабороненою зоною біля  $E_F$ . Згідно з результатами Сарма і ін., ширина такої зони може складати навіть 1eВ.

У таких матеріалах як  $\text{VSe}_2$  відсутні сильні ПЗГ – ХЗГ, що є наслідком дуже вузької d-зони ванадію в  $d^1$  – конфігурації. Для літєвих інтеркалатів дисульфиду титана відсутні підтвержені переконливі факти про появу хоч би незначних періодичних збурень ґратки.

Взагалі, існують два аспекти властивостей комплексів з чергуванням прошарків, які необхідно перевірити для того, щоб зрозуміти, чому ці системи не збурені, або збурені слабо. Наявна, по-перше, модифікація спектру фононів, і, по-друге, зміна в зонній структурі. Відповідно, є можливість при інтеркаляції “робити” фонони більш жорсткими, що вимагає для ПЗГ більших затрат пружної енергії та гібридизацію з неповною іонізацією за рахунок перекриття p – і s – зон лужного металу з високолежачими d-зонами перехідного металу і, крім цього, збільшення віддалі між p і d – зонами, як наслідок присутності заряджених впроваджених частинок [12]. Слід мати на увазі і таку ситуацію, при якій “гостьові” частинки змінюють період ґратки в шарі з можливим порушенням умови (11) і, крім усього, вони погіршують структуру кристалу. Це в деяких випадках призводить до того, що перехід з ПЗГ-ХЗГ взагалі може бути подавленим [102].

Не менш важливими є процеси магнітного впорядкування. Вони проявляються при інтеркалюванні 3d елементами таких сполук, як  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{NbS}_2$ . Електрони, що залишилися на 3d-іонах після передачі заряду шарам, показують магнітну поведінку. Ці електрони локалізовані і мають добре визначені локальні моменти. Однак вони слабо взаємодіють з електронами провідності в шарах матриці, і це, разом із надобміном, що включає халькоген, забезпечує взаємодію між

локалізованими спінами і при низьких температурах викликає магнітне впорядкування як феромагнітної, так і антиферомагнітної природи [10].

Для матеріалів з V, Cr, Mn феромагнітне впорядкування є переважаючим в площині шарів. Вони є феромагнітними нижче температури Кюрі і виявляють ізотропну парамагнітну сприйнятливості вище неї. Всі ж матеріали з Fe, як феромагнітні, так і антиферомагнітні, виявляють анізотропну парамагнітну сприйнятливості. Це є показником орбітального вкладу в магнітний момент на противагу тільки спіновому моменту в інших матеріалах. На відміну V, Cr, Mn – інтеркалатам зазначений момент в сполуках інтеркалювання з залізом лежить переважно вздовж осі С і при низьких температурах  $\text{Fe}_{13}\text{TaS}_2$  є твердим феромагнетиком з валикою коерцетивною силою [12]. Магнітне впорядкування в сполуках інтеркалювання графіту з  $\text{FeCl}_3$  та  $\text{CoO}_2$  супроводжується аномаліями у теплопровідності, пов'язаними з магнонами [95].

## Х. Біінтеркаляція і коінтеркаляція

У 1974 році А. Метрот, П. Лагранж і А. Херольд шляхом дії металів K, Rb, Cs на другий ступінь інтеркальованого графіту  $\text{H}_{2/3}\text{C}_8$  отримали нові сполуки. В них містяться почергові потрійні шари (одна площина атомів H між двома площинами атомів K і одиночні шари лужного металу). Автори запропонували називати їх сполуками біінтеркаляції. Через дев'ять років були описані нові сполуки інтеркаляції графіту, що містили донори двох видів: чергувалися шари Cs і K. Автори [103] запропонували називати таку фазу ще і гетероструктурою. На сьогоднішній день найбільш повно вивчені сполуки біінтеркаляції і коінтеркаляції графіту, які містять дві групи акцепторів, або дві групи донорів.

При інтеркаляції хлориду заліза ( $\text{FeCl}_3$ ) в сполуку графіт –  $\text{InCl}_3$  другої ступені було отримано, що параметр С близький до значення суми міжплощинних віддалей для відповідної сполуки інтеркалювання графіту

першого ступеня. Рентгенограма сполуки графіт- $\text{FeCl}_3$ - $\text{AlCl}_3$  відрізняється від такої для графіт- $\text{AlCl}_3$  в основному наявністю декількох піків надструктури з непарними номерами і малої інтенсивності. Автори [103] роблять висновок, що друга інтеркалююча галоїдна сполука не може зайняти вільні ділянки між острівками перших впроваджених груп. Був виявлений цікавий ефект дестабілізації однієї галоїдної частинки іншою – інтеркаляція  $\text{AlCl}_3$  в сполуку графіт- $\text{FeCl}_3$  веде до зменшення ступеня переносу заряду між  $\text{FeCl}_3$  і графеновими шарами. Якщо в сполуку графіт- $\text{CuCl}_2$  другого ступеня впровадити  $\text{ICl}$ , то отримається сполука  $\text{C}_{10}\text{CuCl}_2 \cdot 0,6\text{ICl}$ , в якій хлорид йоду займає вільні від  $\text{CuCl}_2$  мажшарові проміжки. Послідовність шарів С -  $\text{CuCl}_2$  - С -  $\text{ICl}$  - С -  $\text{CuCl}_2$  - С -  $\text{ICl}$  - С ..., а період ідентичності становить 16,56 Å [104].

Сполука біінтеркаляції  $\text{C}_{15}\text{CuCl}_2 \cdot 12\text{ICl}$  з послідовністю шарів С –  $\text{CuCl}_2$  - С -  $\text{ICl}$  - С -  $\text{ICl}$  - С -  $\text{CuCl}_2$  - С - ... і періодом ідентичності отримується аналогічним чином із сполуки графіт –  $\text{CuCl}_2$  третього ступеня. В роботі [105] доведено, що синтез інтеркальованого графіту з використанням легких гетерокомплексів дигалогеніду металу ( $\text{CoCl}_2$ ) і газоподібного димеру  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  значно збільшує швидкість впровадження хлориду кобальта, але, водночас, супроводжується впровадженням (коінтеркаляцією) значної кількості  $\text{AlCl}_3$ . Вивчення мікроструктури авторами цитованої роботи свідчить про розділення  $\text{CoCl}_2$  і  $\text{AlCl}_3$  в різні домени, співіснування яких в одному шарі  $\text{AlCl}_3$  і  $\text{FeCl}_3$  неможливе, як зазначено вище. Причина такої відмінності в поведінці  $\text{CoCl}_2$  і  $\text{AlCl}_3$  поки що не з'ясована. Фази з почерговими шарами  $\text{CoCl}_2$  і  $\text{AlCl}_3$  можуть бути отримані методом біінтеркаляції, тобто впровадженням наступного виду “гостьового” компоненту в структуру графіту, що містить перший компонент. Ці результати наводять на думку про те, що різниця між біінтеркаляцією і коінтеркаляцією в технологічному аспекті в ряді випадків залежатиме від способу отримання. А саме, якщо термодинаміка не



забороняє співіснування двох видів компонентів в одному міжшаровому просторі, то при одночасному впровадженні двох компонентів утворюються коінтеркалати, а при почерговому – переважно біінтеркалати.

Для сполук бі – і коінтеркаляції графіту з двома донорами характерна пильна увага до спільного впровадження калію і водню. Інтеркалат графіт – лужний метал поглинає водень двома способами – фізичною та хімічною сорбцією. Фізична сорбція протікає при низьких температурах (<200K) і молекули водню стабілізуються з утворенням двомірної конденсованої фази між графеновими шарами з концентрацією абсорбованих водневих молекул у відношенні  $H_2$ /лужний метал, рівному 2. Спостерігається сильний ізотопний ефект і розбухання ґратки вздовж вісі С. Активність хемосорбції водню приводить до переносу заряду від основи до водню. Насичені воднем сполуки графіт – калій містять потрійні шари  $K^+ - H^- - K^+$  між графеновими шарами із слабкою металічною природою [106]. В роботі [107] показано, що в  $KC_8H_{2/3}$  при  $0,41 < x \leq 0,667$  спостерігаються дві фази: 1 ступінь  $KC_8$  і  $KC_3H_{2/3}$ , причому остання утворюється в приповерхневих областях.

Цікаво відмітити, що методи бі – і коінтеркаляції придатні не тільки для отримання нових сполук, але можуть бути використані з методологічною і пошуковою метою. Наприклад, автори [108] таким способом вирішили прояснити ситуацію із зарядовим станом “гостьової” підсистеми лужних металів в графіті (нагадаємо, що одні автори вважали, що відбувається часткова гібридизація між s-станами лужного металу і  $\pi$ -станами графіту, інші – що всі атоми лужних металів повністю іонізовані і утворюють шар інтеркальованих катіонів між від’ємно зарядженими графеновими шарами). Для цього вони вводили пробний атом в шари лужного металу (наприклад, талій) з хімічними властивостями, подібними до властивостей зазначеного інтеркалянту (стійке  $1^+$  – окислення), і наявністю декількох рівнів атомного складу, чутливих до хімічного

оточення. Суттєва різниця в спектрі валентної зони рідкого талію і його твердої фази повинна дозволити отримати інформацію про локальне геометричне оточення пробного атома. Таким чином, вивчають також вплив бі – і коінтеркаляції на електронну структуру вихідного інтеркалату. Потрібна сполука отримувалась зануренням графіту в рідкий сплав  $RbTl_2$ . Продукт взаємодії мав срібний блиск і характеризувався як суміш  $\alpha$  і  $\beta$  фаз першого ступеня. По краях зразка (~0,5 мм) спостерігалася різниця між вмістом Rb і Tl. Ширина зони провідності в  $RbC_8$  рівна 1,7 eV, а в  $\langle Rb-Tl \rangle C_8$  вона значно більша – 2,6 eV. Талій знаходиться в регулярному геометричному оточенні, як і в його кристалічних модифікаціях. Автори вважають, що інтеркалянт володіє системою валентних електронів, відмінною від такої для вільного металу, що інтеркаляція рубідієвого інтеркалату 1 ступеня талієм сильно змінює його електронну структуру. В грубому наближенні, атоми талію розчиняють атоми рубідію в сполуці 1 ступеня і атом Tl не взаємодіє безпосередньо з графітом, тобто змішування зон між Tl і графітом відсутнє. Розчинення змінює взаємодію між графітом і Rb так само, як це відбувається при переході від першого ступеня до більш високого. Тернаризація приводить до утворення інтеркалату першого ступеня в структурному відношенні, але в електронному – це сполука 2 ступеня. Виявлено сильну взаємодію між Tl і Rb в шарі коінтеркалату – рубідій віддає частину валентних електронів талію. Описувані процеси стабілізують структурні співвідношення між графітом і інтеркалатом. Автори відкидають гіпотезу повної іонності важкого лужного металу в графіті; вони говорять про модель чутливого збалансованого розподілу заряду між “господарем” і “гостями”: валентні електрони металу не залишаються повністю на його атомах, але і не переходять всі в антирозпушуючі стани валентної зони графіту. Цей висновок цілком збігається з висновком для легких лужних металів у дихалькогенідах перехідних металів.

Розподіл заряду являється легко збуреним шляхом структурних (тернаризація, безпорядок) або хімічних модифікацій.

Значний інтерес являють собою сполуки бі- або коінтеркалювання графіту з чітко вираженою парою донор – акцептор. В експериментах [108] вихідними сполуками служили акцепторні інтеркалати графіт –  $\text{CdCl}_2$  і графіт –  $\text{CoCl}_2$ , а донорним елементом – лужний метал, який впроваджувався із пароподібної фази. Автори допускають найімовірнішим почергове розміщення шарів  $\text{CdCl}_2$  і К, хоч і не було виявлено рентгенівського відбивання від шарів останнього, мабуть, через відсутність дальнього порядку в його розташуванні в площині. У сполуці графіт- $\text{CdCl}_2$  четвертого ступеня з натрієм на один шар графіту припадає три шари Na, тоді як з бромом – лише один шар Br.

В роботі [109] розроблена технологія отримання сполук коінтеркалювання графіт – калій – тетрагідрофуран, що являє собою новий різновид сполук інтеркалювання – інтеркалатні сольватоконплеси. Отримано стехіометричні фази  $\text{K}(\text{TГФ})_{2,5}\text{C}_{24n}$  і  $\text{K}(\text{TГФ})_{1,7}\text{C}_{24n}$ , де n – стадія інтеркаляції (1,2,3). Коли в інтеркальований лужними металами графіт впроваджується органічна молекула, іони лужних металів екрануються і їх зв'язок з площинами графіту порушується. Сполуки  $\text{KC}_8$ ,  $\text{KC}_{24}$ ,  $\text{KC}_{48}$  і  $\text{KC}_{72}$  коінтеркалюються тетрагідрофураном шляхом приєднання ампул, в яких вони знаходяться до посудини з ТГФ. Щоб не було конденсації, температури  $\text{KC}_n$  і ТГФ склали  $20^\circ\text{C}$  і  $10^\circ\text{C}$ . Встановлено, що в цьому випадку ступінь інтеркаляції не впливає на структуру впровадженого шару. В сполуках, збагачених тетрагідрофураном –  $\text{K}(\text{TГФ})_{2,5}\text{C}_{24}$  іони  $\text{K}^+$  скоординовані двома або трьома молекулами ТГФ, вертикально розташованими між графеновими площинами, і володіють певним, важко ідентифіковуваним рухом. В  $\text{K}(\text{TГФ})_{1,7}\text{C}_{24}$  іони калію скоординовані лише однією або двома молекулами ТГФ, що розташовані горизонтально між шарами графіту без руху. У збагачених тетрагідрофураном сполуках віддаль між шарами  $8,9 \text{ \AA}$ , а у збіднених –  $7,15 \text{ \AA}$ . На жаль, фізичні властивості бі – і

коінтеркалювання дуже слабо вивчені. Згідно наявних у нас літературних даних, питомий електроопір після бі – і коінтеркаляції акцептор – акцепторними парами змінюється не сильно. Так, після впровадження  $\text{GaCl}_3$  або  $\text{AlCl}_3$  у другий ступінь графіт- $\text{FeCl}_3$   $\rho$  зменшується всього на 10%. При впровадженні донор – акцепторних пар відмічено уже сильнішу зміну електропровідності. Впровадження калію в другий ступінь сполуки графіт- $\text{CdCl}_2$  супроводжується ростом питомого опору майже в 3 рази [103].

Здається, одним з перших повідомлень про бі- і коінтеркаляцію відразу двома лужними металами дихальогенідів перехідних металів є робота [110], а парою лужний метал – перехідний метал – [111]. Згідно останньої, сполуки  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{TiS}_2$  (M=Ti, Fe, Ni) одержували реакцією n – бутиллітія з  $\text{M}_y\text{TiS}_2$ . Величина x знаходиться в оберненій залежності до y, причому,  $x+y < 1$ ; тобто не всі октаедричні позиції зайняті. Автори припускають, що склад  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{TiS}_2$  визначається зонною структурою, а саме кількістю прийнятих електронів атомами титану матриці. А поскільки Fe і Ni віддають по два електрони, то зрозуміло, що в цій системі  $x+2y \approx 1$ . В цих матеріалах “гостьова” система не впорядкована і атоми перехідного металу проявляють стягуючий ефект, тобто зменшують розширення ґратки порівняно з  $\text{LiTiS}_2$ .

Якщо помістити  $\text{LiTiS}_2$  в пари води в атмосфері аргону, то за три години віддаль між шарами збільшується до  $11,2 \text{ \AA}$ , що відповідає утворенню фази з гідратованими катіонами між шарами [111]. Зовсім інакше ведуть себе сполуки  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{TiS}_2$ . В аналогічних умовах міжшарова віддаль в них не зростає, а зменшується, навіть при малих значеннях y (0,15). Наприклад, пропускання парів  $\text{H}_2\text{O}$  в аргоні приводить до зменшення міжплощинної відстані у  $\text{Li}_{0,75}\text{Ni}_{0,15}\text{TiS}_2$  від  $6,11$  до  $5,7 \text{ \AA}$  за одну добу, що свідчить не про гідратацію  $\text{Li}^+$ , а деінтеркаляцію. Коли ж помістити  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{TiS}_2$  у воду, то вона гідратує аналогічно як і  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  до  $d = 11,3 \text{ \AA}$ , але на відміну від останнього, гідратована форма не стабільна на повітрі. Міжшарова віддаль

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{TiS}_2$  швидко зменшується до значення меншого, ніж для вихідного  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{TiS}_2$ . Подібні сполуки коінтеркаляції дисульфиду титана з аміаком і європієм можна синтезувати із розчину останніх при  $-40^\circ\text{C}$  [112]. Отримувані матеріали є сполуками із змінною валентністю, в яких  $\text{Eu}^{3+}$  і  $\text{Eu}^{2+}$  можуть змінюватися як функція часу відпалу і його температури. Природа цих продуктів сильно залежить від способу приготування.

Сполуки коінтеркалювання нової групи –  $\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  і  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  отримані і досліджені авторами роботи [113]. Зроблено висновок, що якщо хімічний потенціал однієї з компонентів прямує до нуля (по відношенню до цієї компоненти у вільному стані) при якомусь значенні  $x$  або  $y$ , то така сполука не стабільна за цим компонентом. Наприклад, літій виштовхує мідь з  $\text{Li}_x\text{Cu}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$  при  $x + y = 4$ . Пропонується сполуки з двома коінтеркалянтами представляти як псевдотрикомпонентні системи, а фазові діаграми представляти на трикутнику Гіббса.

## **XI. Основні напрямки практичного застосування**

Інтеркаляція як феномен привертає до себе увагу не тільки фундаментальної науки, але з кожним днем стає об'єктом досліджень все ширшого кола прикладних галузей знань. Успіхи останніх ще не можна вважати вражаючими, проте вже немає сумнівів в перспективності і багатогранності інтеркаляції як технологічної бази нового рівня розвитку. Саме за практичним значенням того чи іншого явища судять про його значимість для розвитку техніки і технологій, тобто визначають його цінність для прогресу в загальнолюдському вимірі. Проте, саме цьому аспекту інтеркаляції в наявних літературних джерелах відводиться найменше уваги. Тільки в дуже рідкісних випадках автори, розкриваючи певну фундаментальну особливість інтеркаляційного процесу, акцентують увагу на умовах її практичної реалізації. Головно, відсутні систематизація і узагальнення досвіду по застосуванню інтеркаляції в

прикладних сферах діяльності. В цьому параграфі зроблено спробу в деякій мірі заповнити вищевказану прогалину.

В найзагальнішому плані можна виділити два аспекти практичного застосування:

- інтеркаляції як процесу;
- сполук інтеркалювання.

На сьогоднішній день найбільшого поширення набув перший з них, найяскравішими прикладами якого є джерела живлення з інтеркаляційним механізмом струмоутворюючих процесів [18] та способи розщеплення графіту [22]. Вони впевнено закріпилися в наявному арсеналі технологій і особливих проблем тут не існує.

Щодо другого аспекту, то нині найбільш повно вирішені задачі застосування інтеркалатів як каталізаторів. В цій сфері найбільш поширеними є сполуки інтеркалювання графіту з калієм, цезієм, фтористим цезієм – як каталізатори реакцій органічного синтезу [114]. Каталітичними властивостями володіють також такі групи інтеркалатів як  $\text{FeOCl}$  з периленом [47] та шаруваті силікати [15].

На основі ефектів зміни кольору вихідного кристала під час інтеркаляції або на базі електрохромного ефекту в інтеркальованих сполуках цілий ряд інтеркалатів використовується в цьому прикладному напрямі. Наприклад, в елементах оптичної пам'яті можна використати  $\text{Cu}_{6-x}\text{PS}_5\text{I}$  [115], а в електрохромних пристроях –  $\text{Li}_x\text{ZrNCl}$ , в якого оборотня зміна кольору від світлого жовто-зеленого до чорного спостерігається при зміні напруги в області 2 – 1В [96].

Цікавою є можливість використання синтетичних металів на базі інтеркальованого графіту з провідністю, більшою від провідності міді і навіть золота, хоч автори [91] встановили, що нагрівання їх навіть до порівняно невисоких температур супроводжується окисненням графенових сіток з утворенням зв'язків С-С і зниженням провідності до 20 разів.

Ще один напрямок практичного застосування інтеркальованих матеріалів полягає у використанні високої іонної

провідності впроваджених аніонів або катіонів, а отже – в створенні нових класів іонних та електронно-іонних провідників. Автори [116] вказують, що поява електронно-іонної провідності завжди пов'язана з нестехіометрією твердофазних сполук змінного складу бінарної, потрійної і більш складної хімічної будови. До такого типу сполук якраз і відносяться інтеркалати.

З вищесказаного стає очевидним, що чільною задачею на сьогоднішній день є розкриття нових областей можливого практичного застосування інтеркаляції. Нижче буде показано, яким чином вирішується дана проблема автором цих рядків.

## **ХІІ. Перші кроки до інтеркаляційних нанотехнологій**

На сьогоднішній день ситуація в автономній енергетиці, яка забезпечує працездатність всієї портативної радіоелектронної апаратури, енерго-незалежність електротехнічних пристроїв та систем, і стан справ в мікроелектроніці, електротехнічній схемотехніці характеризується, насамперед, виникненням принципових суперечностей між всезростаючими вимогами технічного прогресу та можливостями задоволення їх традиційними підходами та технологіями. В рівневому ракурсі останнє означає, що нинішня ера – ера мікротехнологій, яка забезпечила створення об'єктів в межах одного мікрону ( $10^{-6}$  м), вичерпала себе і закономірно повинна бути замінена новою – ерою нанотехнологій, задача яких полягає в розробці методів керованого розміщення атомів при побудові складних молекулярних структур. Саме нанотехнології покликані створювати задані складні атомно-молекулярні комплекси, користуючись певною послідовністю хімічних реакцій. Є підстави вважати, що з допомогою нанотехнологій можна будувати матеріали та системи такі ж досконалі і в такому ж масштабі, як і їхні прообрази, що бездоганно функціонують у живій клітині. Тому потрібно зробити перші кроки для накопичення необхідного теоретичного і експериментального

матеріалу з метою закладення основ зазначеної наукової будівлі.

Особливо важка ситуація нині в енергетиці. За даними Прістонської лабораторії фізики плазми людство не зможе покрити енергетичні витрати протягом наступних п'ятдесяти років, використовуючи для виробництва електроенергії технології, що ґрунтуються на розщепленні ядра. Більше того, висока енергозатратність та матеріалоемність більшості виробництв, загрозливий вплив на біосферу роблять безальтернативними нанотехнології, з допомогою яких можна по новому розглянути проблеми сонячної енергетики чи нових методів генерування та накопичення енергії. Тому очевидною стає необхідність розв'язання двоєдиної задачі: розробка принципово нових методів значного підвищення енерговіддачі чи функціональних можливостей одиниці маси та одиниці об'єму речовини при одночасному забезпеченні мінімального впливу на навколишнє середовище.

Тепер практично не викликає сумнівів обґрунтованість концептуального підходу, згідно з яким розв'язання вищесформульованої задачі можна здійснити методами інтеркаляційних нанотехнологій. Вони передбачають не тільки цілеспрямовану зміну вихідної атомно-молекулярної структури та силових полів матеріалів-“господарів”, синтез у їхньому внутрікристалічному полі хімічних речовин, але і формування на атомно-молекулярному рівні певних структур, а в майбутньому і цілих функціональних блоків.

Інтеркаляційні нанотехнології однією з важливих своїх задач мають сформувати операційну базу кристалоінженерії (аналога генної інженерії в біології). При цьому нами основний акцент пропонується перенести на введення в реєстр матеріалів-“господарів” нових речовин, екологічно нешкідливих природних мінералів, широко розповсюджених в земній корі і легкодоступних. Останнє, в свою чергу, передбачає розробку і застосування новітніх інтеркаляційних методик та операцій.

Значення нанотехнологічних підходів до

приладобудування в різноманітних сферах сучасної науки і техніки важко переоцінити. Ці результати у фундаментальному аспекті можуть доповнити базу для розвинення нового наукового напрямку – фізика і хімія регулярних комплексів “господар-гість” і розширити знання про можливості їх практичного застосування. Сформульовані принципи інтеркаляційних нанотехнологій дозволять надалі приступити до підготовки основ по реалізації ідей Фейнмана-Дрекслера (електронна і мікропроцесорна техніка) та наших (енергетичне приладобудування) і забезпечити нанотехнологічні підходи, що дозволить:

- розташовувати реагуючі молекули з точністю до 0.1 нм ;

- здійснювати механічний супровід хімічного синтезу з параметром більшим ніж  $10^6$  операцій /приладс;

- реалізувати логічні вентиля, що займають об’єм порядку  $10^{-26}$  м<sup>3</sup> та переключаються зі швидкістю  $10^{-10}$  с;

- отримати наносистеми, що оперують з частотами  $>10^9$  Гц;

- приступити до розробки комп’ютерів, що виконують  $10^{16}$  операцій/Втс.

Однак, найшвидша практична реалізація інтеркаляційних нанотехнологічних підходів очікується в галузі пристроїв генерування та перетворення енергії – найбільш важливого на сьогоднішній день для людства (за даними програми “Форсайт” серед семи глобальних технічних проблем в новому тисячолітті, чотири відводиться питанням енергетики). Експериментальні зразки, які будуть отримані, служитимуть прообразом для технологічного і конструкторського доведення їх до серійного виробництва. Очевидно, що на базі отриманих результатів доцільно одночасно розвивати і нові схемотехнічні рішення для силових енергетичних установок (наприклад, однокорпусні трьохкаскадні енергетичні установки для електромобілів чи нафто-газових магістралей).

Сьогодні використання інтеркаляції для приладобудування базується головним чином на її властивостях як “інструменту” для розвинення дуже великої внутрішньої

поверхні шаруватих кристалів чи забезпечення специфічних струмотворчих реакцій, а також привнесення нею нових ефектів і унікальних явищ, що приводять до утворення принципово нових матеріалів. Але на можливості її використання можна подивитися і з іншого боку. Для цього важливо відмітити, що шаруваті монокристали, окрім великої кількості “гостьових” позицій, характеризуються періодично впорядкованою упаковкою окремих шарів. А це дозволяє надіятися на можливість створення за допомогою інтеркаляції структур всередині кристалу на атомно-молекулярному (нано-) рівні, в яких можна буде здійснити розділення зарядів або забезпечити інші процеси, що специфічно можуть проявитися інтегруванням на весь макрокристал. Певно, більшість із нижченаведених застосувань мають таку природу.

**Спосіб перетворення-накопичення сонячної енергії.** В напрямку пошуку екологічно “чистих” джерел енергії велику увагу викликає використання енергії Сонця. З цією метою необхідно розробляти високоефективні перетворювачі сонячного випромінювання в електрику, а також, що дуже важливо, здатних одночасно акумулювати перетворену енергію. Останнє і стало об’єктом вивчення в різних країнах. Сьогодні відомі фотогальванічні комірки, призначені для перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну енергію, які здатні накопичувати перетворену енергію і працювати як джерела струму у відсутності освітлення. Вони складаються із системи електродів, що знаходяться один від одного на порівняно великій відстані (співмірній з макроскопічними розмірами комірки), розмішених в прозорому для видимого проміння корпусі, заповненому розчином електроліту. Електроди з’єднані між собою за допомогою зовнішнього навантажувального опору. В якості фотоактивного аноду використовувався халькогенідний напівпровідник CdS. Накопичення перетвореної в електричну енергію сонячного випромінювання здійснюється за допомогою спеціально

виготовленого електроду накопичення, вибраного з врахуванням складу електроліту. Розчин електроліту може бути як водним, так і органічним, що містить халькогенідну редокс – пару [117]. Як видно, конструкція і принцип їх дії передбачає принципові труднощі мініатюризації з одночасним підвищенням питомих характеристик. Крім цього, застосування в якості фотоактивного аноду сульфіда кадмія, який володіє великою поверхневою рекомбінацією носіїв заряду, призводить до зниження коефіцієнту корисної дії таких систем.

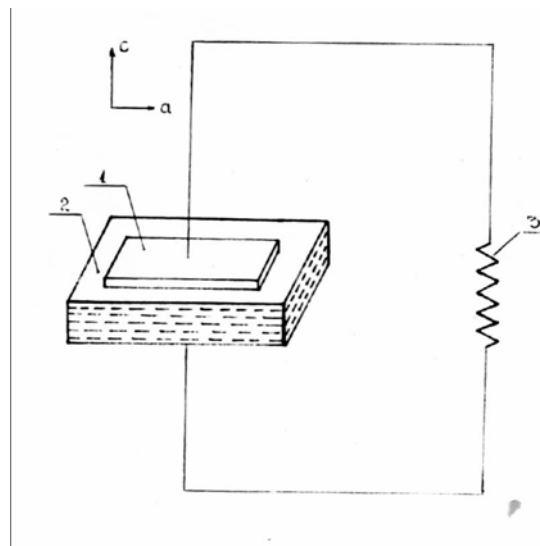
Подолати вищезазначені недоліки нам, головним чином, дозволила інтеркаляція електролітом моноселеніда індію, що володіє оптимальною шириною забороненої зони ( $\sim 1,2\text{eV}$ ) і низькою поверхневою рекомбінацією в силу замкненості зв'язків всередині шарів. Далі, якщо на одній з граней перпендикулярних кристалографічній осі С такого зразка, що являє собою почергову (на молекулярному рівні) гетерофазну систему шарів напівпровідника і електроліту, сформувати гетероперехід методом посадки на оптичний контакт р-GaSe (чи довільним іншим способом), то при освітленні інтегральним світлом з боку р-GaSe (прозорого у видимій області спектру) буде виникати фотоелектрорушійна сила на утвореному гетеропереході (він може формуватися і перед інтеркаляцією). Під дією фото-ЕРС протікатиме струм по зовнішньому навантажувальному опору, під'єднаному за допомогою струмовідводів: один – до утворюючого гетероструктуру тонкому сколу р-GaSe на одній грані коінтеркальованого зразка n-InSe і другим – до протилежної грані, яка співпадає з площиною сколу (рис. 6). Струм, який виникає під дією фото-ЕРС струм протікає через коінтеркальований електролітом зразок перпендикулярно його шарам, в результаті чого, як встановлено [118], відбувається заряд фотогальванічної комірки за рахунок розділення зарядів на почергових різнофазних границях розділу всередині монокристалічного зразка. Безперервна робота, коли відсутнє

освітлення, забезпечується за рахунок накопичуваної в ньому перетвореної сонячної енергії при освітленні.

Виготовлений за такою методикою фотоакумулятор являє собою зразок розмірами  $(8 \times 8 \times 0,5)$  мм<sup>3</sup> з одного боку якого посередині грані був сформований гетероперехід методом посадки на оптичний контакт шаруватого напівпровідника р-GaSe розмірами  $(5 \times 5 \times 0,4)$  мм<sup>3</sup>. При освітленні потужністю  $\sim 0,1$  Вт/см<sup>2</sup> напруга відкритого кола дорівнювала 0,5 В. При виключенні освітлення (після 10-хвилинного попереднього освітлення замкнутого через резистор кола) вона досягала 0,44 В, і такий фотоакумулятор міг віддавати накопичену енергію. Встановлена стійкість до багаторазових циклів "заряд - розряд".

#### Фотоелектретний генератор струму.

Ідея використання інтеркальованого (з почерговими прошарками) зразка в області джерел струму в якості твердотільного



**Рис.6.** Схема побудови фотоакумулятора з наноструктурою (1 – тонкий скол р-GaSe, 2 – інтеркалатна наноструктура, 3 – опір навантаження).

однокристалічного елемента (без рідиннофазної підсистеми) виникла після аналізу фотополяризаційних процесів в інтеркальованому літієм моноселеніді галію. Отримавши новий клас електретних і фотоелектретних інтеркалатів, акцентуємо одну варту уваги їх властивість – вони в порівнянні з відомими електретами володіють на три-чотири порядки меншим

опором, що, природно, дає підстави для підвищення потужнісних характеристик пристроїв на їх основі. Стало зрозуміло, що експериментально виявлені після інтеркалювання електретний і фотоелектретний стани з однією з областей термодеполаризації в області кімнатних температур можуть бути використані для генерування струму і фотоструму, при яких розділення зарядів відбувається всередині кристалу на почергових границях шарів реального чи гетерозаряду. При освітленні такого інтеркалату перпендикулярно шарам відбувається поступове збільшення ЕРС. Найбільше значення зростання електрорушійної сили  $\Delta E$  при опроміненні спостерігаються при тих же ступенях інтеркаляції, що і для значень темної ЕРС ( $E_T$ ) (рис.7, крива1). При цьому, значення величини  $\Delta E$  регулюється тривалістю освітлення (рис.8). Максимальне значення електрорушійної сили

$E = E_T + \Delta E$  сягало 1,25 В при опроміненні потужністю 0,1 Вт/см<sup>2</sup> через тепловий фільтр впродовж 50-60 хвилин. Після виключення освітлення  $\Delta E$  незначно (на 5-10%) зменшившись в момент виключення, зоставалась постійною [119]. Після віддачі в зовнішнє коло енергії, накопичуваної при освітленні, вона може бути поповнена подальшим опроміненням сонячним світлом. Деградація параметрів при цьому, не була помічена. Саморозряд в режимі фотоакумулятора (накопиченої енергії сонячного випромінювання) становив ~ 4% на добу. Результати вивчення температурної залежності темної ЕРС вказують на важливий з практичної точки зору факт, який полягає в тому, що величина  $E_T$  майже не змінюється при пониженні температури аж до -123°C (рис 9). Враховуючи те, що низькотемпературна границя працездатності відомих хімічних джерел струму не сягає нижче - 60° - - 70°C, стає явним, що запропонований напрямок є багатообіцяючим в технології джерел енергії нового покоління, особливо в області наднизьких температур.

**Монокристалльний суперконденсатор.** В наш час відомі способи виготовлення накопичувальних конденсаторів, які

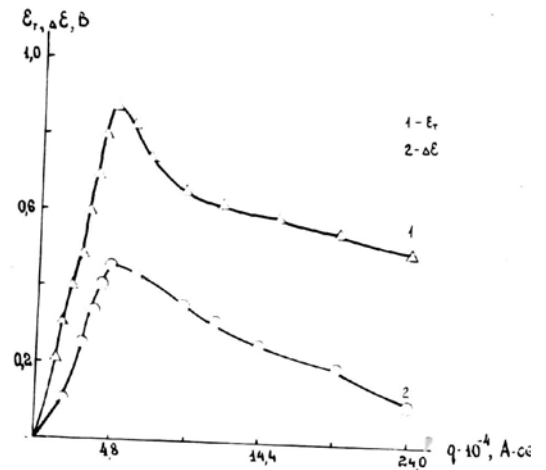


Рис. 7. Залежності темної електрорушійної сили  $E_T$  (1) і її збільшення  $\Delta E$  при освітленні (2) від кількості “гостьового” літію.

базуються на явищі поляризації об'ємного заряду подвійного електричного шару, що виникає на межі розділу електроліту з електродами рознесеними на відстань, співмірну з макроскопічними розмірами конденсатора. Не дивлячись на новітність такого роду пристроїв, класична схема їх побудови – два електроди, що розділені електролітом з необхідним корпусуванням і принцип роботи передбачають обмеження певним ступенем мініатюризації, а також

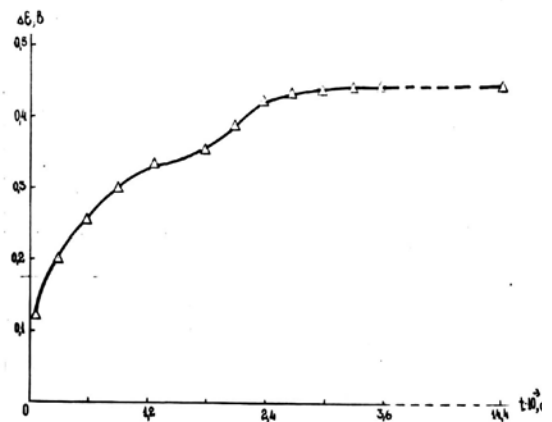
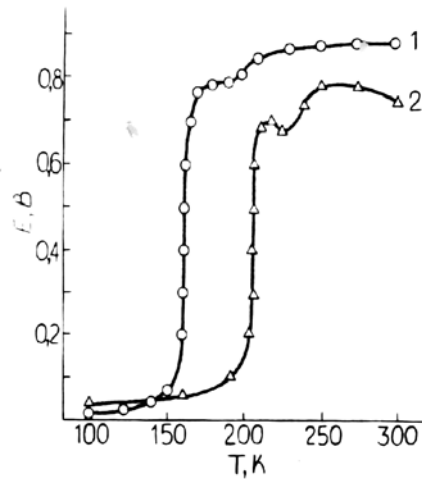


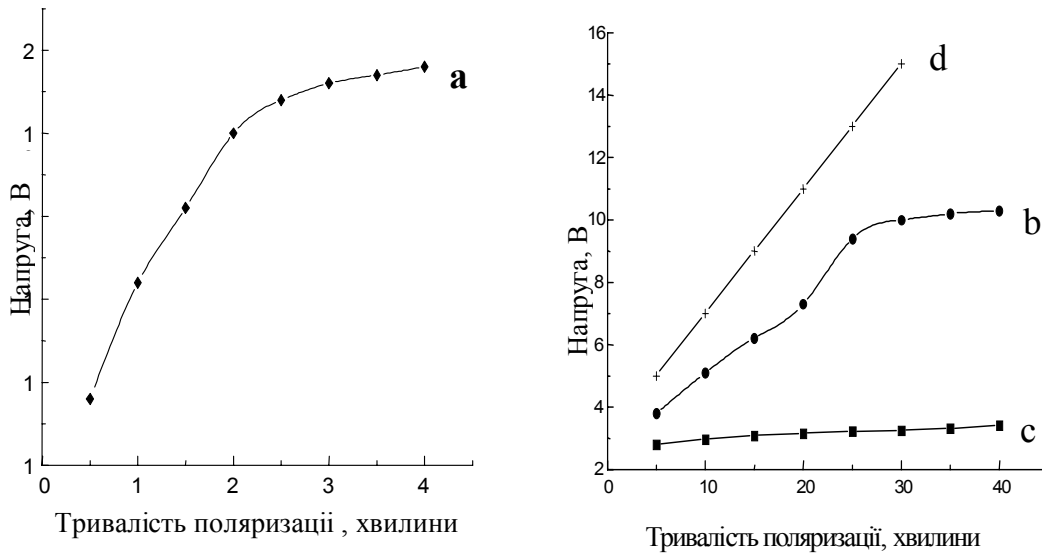
Рис. 8. Зміна фото-ЕРС при освітленні нано-структурного генератора струму.

відносно низькі значення питомої ємності і робочої напруги одиничного елемента. З метою усунення зазначених недоліків вивчалися процеси накопичення заряду інтеркальованими матрицями. Для цього зразок інтеркалату з почерговими прошарками напівпровідника і сегнетоелектрика поляризувався вздовж осі С в гальваностатичному режимі. Встановлено [120], що напруга зростає до деякого значення з тенденцією виходу на насичення. Після припинення поляризації реєструється напруга відкритого кола в цьому ж кристаллографічному напрямку. Вид зарядних кривих для кожного типу наноструктури представлений на рисунку 10. Розраховані за цими кривими ємності зведені в таблицю 5, де також вказані отримувані значення питомої ємності при кулонівській ефективності циклів  $\sim 85\%$ . Враховуючи при цьому, що зарядка їх проводилась і при значеннях напруги, що досягали 10 В, важко не побачити, що вони можуть ознаменувати зовсім інший, нетрадиційний підхід до проблеми створення високовольтних накопичувачів енергії. Як показують продовжувані нині експерименти, аномальне накопичення



**Рис. 9.** Температурна залежність ЄРС інтеркалатної наноструктури при концентрації “гостьового” літія  $5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$  (1) та  $2,5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  (2).

зарядів в зазначених наноструктурах (механізм якого до кінця ще не вияснений) залежить не тільки від складових системи “гість – господар”, але і від структури нанопрошарків сегнетоелектричної фази.



**Рис. 10.** Гальваностатичні (1mA) поляризаційні криві інтеркалатних наноструктур GaSe <NaNO<sub>2</sub>> (a), InSe<KNO<sub>2</sub>> (b), InSe<KNO<sub>2</sub> + HCONH<sub>2</sub>> (c), і InSe<KNO<sub>2</sub> +HCONH<sub>2</sub>> (d).



**Наноструктури напівпровідникових оксидно-конденсаторів (ОНК).**

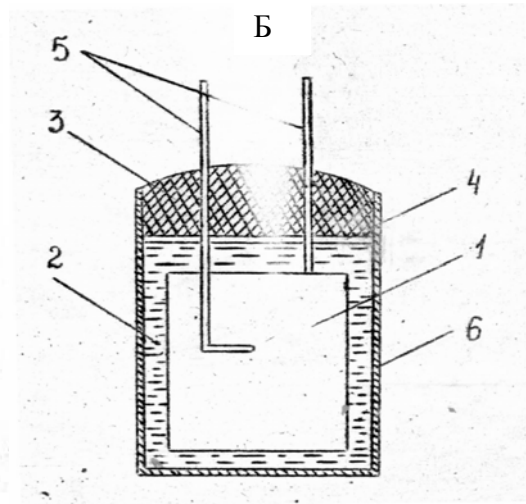
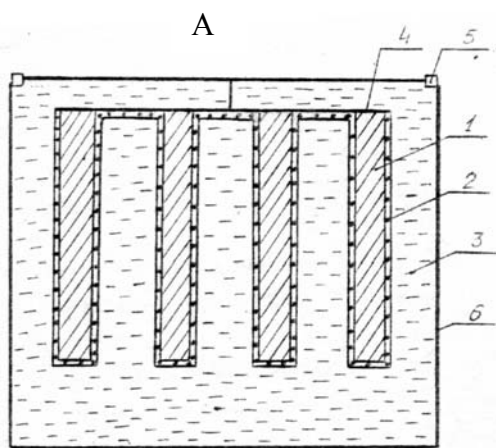
Відомо, що одним із способів підвищення питомої ємності оксидно-напівпровідникових конденсаторів є збільшення активної поверхні електродів. В цьому напрямку в наш час розвиваються так звані об'ємно – пористі ОНК. Окрім того, що такий шлях має свої принципи обмеження по ефективному розвиненні поверхні, виготовлення їх поєднується із значними технологічними труднощами і суттєвими матеріально-енергетичними затратами. Ліквідувати ці недоліки можна шляхом запровадження інтеркаляційних нанотехнологічних методик, які полягають в наступному.

1. В якості базового матеріалу вибираються шаруваті напівпровідники, наприклад, InSe або GaSe, які ефективно інтеркалюються як іонами, атомами або молекулами, так і розчинами електролітів. При цьому були опечі опору впродовж 12 – 20 хвилин, в залежності від потрібного значення товщини діелектричної плівки Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. І, накінець, піролітичне оксидування полягає в

встановлені умови оборотного введення "гостьових" компонентів, тобто показана можливість їх деінтеркаляції. Неважко помітити, що такі процеси дуже ефективні для використання (активування) великої "внутрішньої" поверхні шаруватих кристалів.

2. Інтеркаляційно активовані зразки підлягають далі оксидуванню. Обґрунтуванням цього процесу виступають наявні три методи оксидування моноселенідів індію і галію: електрохімічний, термічний і піролітичний. В першому випадку використовують водний розчин сульфаноїлової кислоти концентрації 50 г/л. Режими оксидування: напруга ~ 100 В, густина струму – ~ 0,5 А/дм<sup>2</sup>, тривалість – 0,5-0,75 години. Термічне окислення проводять на повітрі при температурах, що не перевищують 450 °С шляхом розміщення зразків у звичайній електр

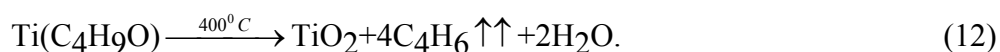
осадженні, наприклад, диоксида титану шляхом піролітичного розкладу реінтеркальованого тетрабутоксититану за схемою:



**Рис.11.** Схематичне зображення фрагмента наноструктури ОН – конденсаторів : 1 – монокристалічна матриця; 2 – оксидна плівка; 3 – електроліт; 4 – металічний струмовивід (А) та одного з варіантів макроскопічного виконання : 1 – активна конденсаторна наноструктура; 2 – рідинний струмовивід; 3 – компанд; 4 – прокладка; 5 – металічний струмовивід; 6 – корпус (Б).

Параметри монокристалльних суперконденсаторів.

Інтеркалатна наноструктура	Ємність, Ф	Густина ємності, Ф/см <sup>3</sup>
GaSe < NaNO <sub>2</sub> >	4,8•10 <sup>-3</sup>	
InSe < NaNO <sub>2</sub> >	9,62	300
InSe < KNO <sub>2</sub> +HCONH <sub>2</sub> >	3,2	800
InSe < KNO <sub>2</sub> >	0,23	92
InSe < KNO <sub>2</sub> +CuSO <sub>4</sub> >	0,16	39,5



3. Друга обкладка конденсатора формується по рідинному варіанту шляхом інтеркаляції розчину електроліта в окисовані зразки. Вибір його залежить від типу окисної плівки і здійснюється за відомими канонами.

4. Завершальною стадією є розміщення всієї системи в герметичний корпус. Наочно вищеописаний принцип побудови нового покоління ОН-конденсаторів представлений на рисунку 11.

Тепер оцінімо, в яку величину виллється можливе значення питомої ємності. Для

цього скористаємось експериментальними даними з визначення питомої ємності планарного конденсатора, виготовленого у вигляді пластинки GaSe, на поверхні якої термічно сформована діелектрична плівка Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отримано, що на даному етапі розробки можливо досягнути значення 0,01 мкФ/см<sup>2</sup>. Тоді, приймаючи до уваги, що кубічний сантиметр шаруватого кристалу містить близько 2х10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>, і враховуючи явище розсування шарів, при активуванні отримаємо величину густини ємності

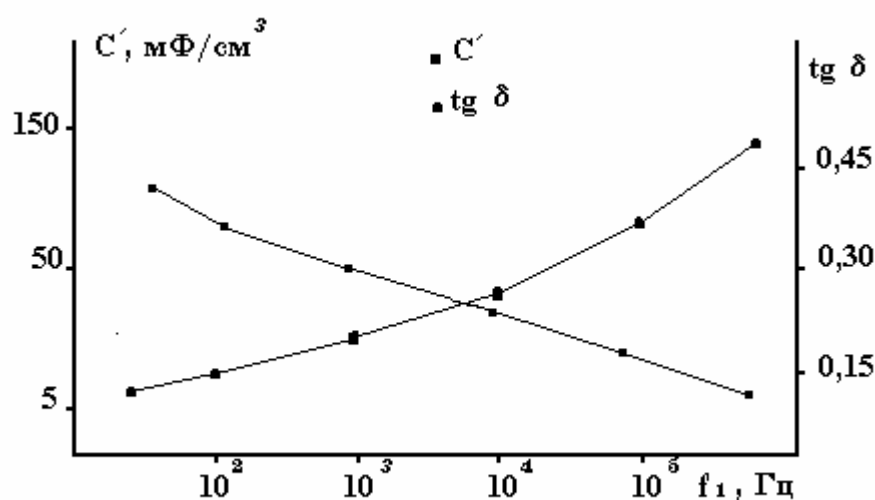


Рис. 12. Частотні залежності параметрів конденсатора з ОН-наноструктурою.

$\sim 0,2 \text{ Ф/см}^3$  (це, в принципі, і в кілогерцовому і в мегагерцовому діапазонах!). Ще більшого значення можна досягнути, якщо утворити діелектричну плівку з великим значенням діелектричної проникності. Наприклад,  $\epsilon(\text{TiO}_2)/\epsilon(\text{Ga}_2\text{O}_3) \sim 10$ . При цьому двома струмовиводами служить в якості однокристалного датчика тиску. При необхідності може проводитися його корпусування. Принцип дії запропонованого датчика [121] заснований на функціональній залежності величини ЕРС, яка виникає після інтеркаляції перпендикулярно шарам, від величини тиску. Таким чином, вказане рішення дозволяє використовувати монокристалічні чутливі елементи для безпосереднього вимірювання малого абсолютного всебічного тиску. При цьому підвищується вихідна потужність електричного сигналу перетворювача за рахунок значного зменшення його вихідного опору, що спрощує його реєстрацію і не потребує використання вторинної апаратури з великим вхідним опором. Основні технічні характеристики датчика були наступними:

Границі виміру тиску становлять 10-760 мм рт.ст.

Ефективні розміри зразка –  $(0,9 \times 0,4 \times 0,08) \text{ см}^3$

Робочий інтервал температур  $-50^\circ \text{C}$  –  $+140^\circ \text{C}$

Вихідний опір у вказаному інтервалі температур  $\sim 5,0 \cdot 10^7 \text{ Ом}$

Чутливість  $\sim 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ мм. рт.ст.}$

**Акумулятор водню.** Важливість проблеми акумулювання водню твердими тілами для науки і техніки (особливо енергетики) важко переоцінити. Вона очевидна і не потребує додаткових коментарів. На сьогоднішній день відомо багато твердих речовин, здатних оборотно поглинати водень. Всі зусилля дослідників в цьому плані спрямовані на збільшення сорбційної ємності матеріалів і зниження енергетичних витрат на десорбцію водню. Ось тут може виявитися перспективним застосування шаруватих кристалів, зокрема InSe, GaSe, які, як встановлено, можуть бути інтеркальовані воднем. Для реалізації цієї гіпотези інтеркальовані зразки складу

Таблиця 6.

Параметри наноструктур ОН – конденсаторів.

№ зр	Наноструктура	Струмовивід	C, мкФ	tg $\delta$
1	In   GaSe   Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	3,6	0,48
2	In   GaSe   Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	3,6	0,4
3	In   GaSe   Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	15,5	0,82
4	In   GaSe   ДМФ	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	4,3	0,57
5	In   GaSe   ДМФ	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	5,2	0,49
6	In   GaSe   ДМФ	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	4,9	0,57
7	In   GaSe   МФ	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	2,7	0,41
8	In   GaSe   МФ	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	9,3	0,7
9	In   GaSe   МФ	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	4,6	0,7
10	Ag   InSe   TiO <sub>2</sub>	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	42,8	3,2
11	Ag   InSe   TiO <sub>2</sub>	Ni   KOH(25% в H <sub>2</sub> O)	3,6	0,88

$H_{1,82}InSe$  і  $H_{1,77}GaSe$  розмішувались по черзі в герметичний автоклав із нержавіючої сталі, який під'єднувався до газоаналізуючої системи на основі хроматографа ЛХМ-80. Система відкачувалася і продувалася аргоном. Потім автоклав нагрівався до початкової температури  $50^{\circ}C$  з наступним підвищенням температури до  $90^{\circ}C$  на протязі 30-120 хвилин. На основі даних

аналізу встановлено, що в зразках  $H_{1,82}InSe$  концентрація виділеного водню на одну формульну одиницю матеріалу складає величину  $x=1,7 \pm 0,12$ , а в зразках  $H_{1,77}GaSe$  –  $x=1,65 \pm 0,12$  [122]. Для порівняння, у розповсюджених водень – акумулюючих матеріалів максимальний вміст "оборотнього" водню складає  $x=0,87$ .

- [1] W.R.McKinnon, R.R.Haering Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*. – New York. –**15**. – P. 235–261 (1983).
- [2] F.R.Gamble, F.J.DiSalvo, R.A.Klemm, T.H.Geballe Superconductivity in layered structure organometallic crystals // *Science*. –**168**(3931). – P. 568–570 (1970).
- [3] F.R.Gamble, J.H.Osiecki, F.J.DiSalvo Some superconducting intercalation complexes of  $TaS_2$  and substitution pyridines // *J. Chem.Phys.* –**551**(7). – P. 3525–3530 (1971)
- [4] V.M.Koshkin, Y.N.Dmitriev Chemistry and physics of compounds with loose crystal structure // *Chemistry Review*. –**19**. – P. 1 – 138 (1994).
- [5] M.S.Whittingham. Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts // *Progress in Solid State Chemistry*, **12**, pp. 41–99 (1978).
- [6] H. Selig, L.B. Ebert. Graphite intercalation compounds // *Advantage in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, New York, **23**, pp. 281–327 (1980).
- [7] R. Shöllhorn. Electrochemical intercalation: basic aspects and applications // *Proc. International Symp. on Electrochem.* **34**, Erlangen (1983).
- [8] R. Shöllhorn. Intercalation reactions of solids by electron/ion transfer // *Proc. International Conf. on Phys. Intercalation Compounds*, Trieste, pp.33–42 (1981).
- [9] J.V. Acrivos. LDS intercalation with donor and acceptor molecules // *Proc. NATO Advantage Study Institute*, Dordrecht (Holland), pp. 479–520 (1984).
- [10] J. Rouxel, R. Brec Low-dimensional chalcogenides as secondary cathode materials: Some geometrical and electronic aspects // *Annu. Rev. Matter. Sci.* Palo Alto, pp. 137–162 (1986).
- [11] N. Watanabe, H. Touhara, T. Nokajima, N. Bartlett, T. Mallouk, H. Selig. Fluorine Intercalation Compounds of Graphite // *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*, Orlando pp. 331–369 (1983).
- [12] R.H. Friend, A.D. Yoffe. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides // *Adv. Phys.*, **1**, pp. 1–94 (1987).
- [13] U. Ritter. Hydrogen intercalation compounds // *Z. Phys. Chem. (BRD)*, **151**(1–2), pp. 51–67 (1987).
- [14] S.A. Safran. Stage ordering in intercalation compounds // *Solid State Physics: Adv. Res. and Appl.* **40**, pp. 246–312 (1987).
- [15] T. Enoki, S. Miyajima, M. Sano, K.Inokuchi. Hydrogen-alkali-graphite ternary intercalation compounds // *J. Matter. Res.* **5**(2), pp. 435–466 (1990).
- [16] Б.М. Воронин, Г.П. Приходько, С.А. Кирилова. Слоистые соединения в системах металл - фосфор - халькоген. – К.: Наукова думка, 225с. (1991).
- [17] J.M. Thomas. Physico - chemical aspects of intercalation phenomena // *Proc. NATO Advantage Study Institute*, Dordrecht (Holland) pp. 521–543 (1984).
- [18] М. Дрессельхаус, Д. Дрессельхаус. Рассеяние света в интеркалированных соединениях графита // *Рассеяние света в твёрдых телах*, М.: Мир, сс. 10–71 (1985).
- [19] В.М. Кошкин. Интеркаляционные соединения полупроводников и диэлектриков // *Изв. АН Латв. ССР*, **6**, сс. 90–98 (1981).
- [20] M.S. Whittingham. Intercalation chemistry and energy storage // *J. Solid State Chem*, **29**(3), pp. 303–310 (1979).
- [21] I. I. Grigortchak. To a question about intercalation's nature // *Proc. International school - conference of physical problems in material science of semiconductors*, Chernivtsi ( Ukraine ), pp. 107 (1995).
- [22] И.П. Черныш, И.И. Карпов, Г.П. Приходько, В.М. Шай. Физико-химические свойства графита и его соединений, К.: Наукова думка, 200 с. (1990).

- [23] Ю.И. Долженко. Способность к интеркаляции как универсальное свойство рыхлых структур с “гостевой” степенью свободы // *Тезисы докладов II Всесоюзной школы по физике и химии рыхлых и слоистых кристаллических структур*, Харьков: Харьковский политехнический институт, сс. 36 (1988).
- [24] R. Shollhorn. Geometrical and electronic constraiuble in redox intercalation systems // *Proc. NATO Advantige Researche Work*, Dordrecht (Holland), pp. 323–340 (1986).
- [25] М. С. Бродин, И. В. Блонский. *Экситонные процессы в слоистых кристаллах*, К.: Наукова думка, 256 с. (1986).
- [26] Л.Н. Булаевский. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений // *Успехи физических наук*, **116**(3), сс. 449–483 (1975).
- [27] А. Вест. *Химия твердого тела. Часть 2*. Пер. с англ, Мир, 336 с. (1988).
- [28] S. A Shimamura. Model for C– axis electrical conduction in graphite intercalation compounds // *Synth. Metals*, **12**(1–2), pp. 365–370 (1985).
- [29] P.G. Dickens, S.D. Lawrence, M.T. Weller. Lithium insertion into  $\alpha$ -UO<sub>3</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> // *Mat. Res. Bull*, **20**(6), pp. 635–641. (1985).
- [30] М.С. Мецик. *Физика расщепления слюд*, – Иркутск: Восточно-Сибирское книжное издательство, 278 с. (1967).
- [31] Q. Le Thi, J.P. Besse, M Chevalier. Study of the proton conductor H(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>BiO<sub>2</sub> // *Mater. Chem. and Phys.* **15**(2), pp. 167–172 (1986).
- [32] Пат. 4040917 США, МКИ С 25 В 1/100. *Preparation of intercalated chalcogenides* / Whittingham M.S. (США);
- [33] А.с. 845683 СССР, МКИ Н 01 L 21/265. *Способ интеркалирования слоистых полупроводников* / И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, К.Д. Товстюк, С.П. Юрценюк ( СССР ).- №2873477 /18-25; Заявлено23.01.80; Опубл. 4.06.81; Бюл. № 2. - 7 с.
- [34] М.А. Оболенский, Х.Б. Чашка, В.И. Белецкий, Д.Д. Балла, В.А. Стародуб. Критические параметры монокристаллов 2H–NbSe<sub>2</sub>, чистых и интеркалированных молекулами TCNQ // *Физика низких температур*, **8**(2), сс. 174–179 (1982).
- [35] D.W. Murphy, F.J. DiSalvo, G.W. Hull. Properties of H<sub>x</sub>TaS<sub>2</sub>: Correlation between T<sub>c</sub> and electronic instability in layered compounds // *The Journ. of Chem. Phys.* **62**(3), pp. 967–972 (1975).
- [36] *Справочник по электрохимии* // Под ред. А. М. Сухотина. - Л.: Химия, Ленинград. отд - ние, 488 с. (1981).
- [37] А. с. 845683 СССР, МКИ Н 01 L 21/265. *Способ интеркалирования слоистых полупроводников* / И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, К. Д. Товстюк, С. П. Юрценюк ( СССР ). - № 2873477/18-25; Заявлено 23.01.80; Опубл. 04.06. 81, Бюл. № 8 . - 7 с.
- [38] A. Honders, J.M. Kinderen, A.H. Heeren, J.H.W. Wit, G.H. Broers. The thermodynamic and thermoelectric properties of Li<sub>x</sub>TiS<sub>2</sub> and Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> // *Solid State Ionics* **4**(3) pp. 205–216 (1984).
- [39] А.Н. Титов. Фазовая диаграмма и электронные свойства дителлурида титана, интеркалированного серебром // *Неорганические материалы*, **33**(5) сс. 534 - 538 (1997).
- [40] И.Г. Гварцинели, А.Г. Каландарашвили, Е.Г. Кашия. Внедрение цезия в слоистую решетку сурьмы // *Изв. АН СССР: Неорганические материалы*, **20**(5), сс. 780–782 (1984).
- [41] Б.А. Файфель, Л.А. Грибов, А.С. Дмитриенко, А.Ф. Большаков. Электронная структура литиевых интеркалатов графита и нитрида бора // *Кристаллография*, **31**(5), сс. 837–843 (1986).
- [42] A. Chenite, A. Metrot, D. Billaud, A. Herold. Electrochemical intercalation of nitromethane solvated F<sup>-</sup> anion into pyrographyte // *Synth. Met.* **7**(3–4), pp. 201 (1983).
- [43] А.Б. Брандт, В.В. Авдеев, С.Г. Ионов, В.А. Муганов, К.Н. Семененко, В.И. Костиков, А.Г. Коточенов, С.В. Кувшинников. Исследование электронного энергетического спектра у соединениях внедрения в графит акцепторного типа низких ступеней // *Журн. exper. и теор. Физики*, **91**(3), сс. 1121–1135 (1986).
- [44] В.М. Кошкин, В.В. Куколь, А.П. Мильнер, Ю.Р. Забродский, К.А.Катрунов. Кристаллическая структура и некоторые физические свойства интеркалированных кристаллов PbJ<sub>2</sub> // *Физ. тверд. тела*, **19**(6), сс. 1608–1612 (1977).
- [45] L. Benes, J. Votinsky, P. Lostak, J. Kalusova, J.Klikerka. Cobaltocene intercalate of the layered SnSe<sub>2</sub> // *Phys. Status Solidi*, **1**. **A89**(1), pp. K1–K4 (1983).
- [46] V. Bal, S. Ganguli, M. Bhattacharya.. Intercalation of ferrocene in CdPS<sub>3</sub> // *Physica* **133 B**(1), pp. 64–70 (1985).

- [47] J.P. Bringley, B.A. Averill. An aromatic hydrocarbon intercalate: FeOCl(perylen) // *Chemical communications* **6**, pp. 399–400 (1987).
- [48] M.J. Hudson, S. Pani, E. Rodrigues-Castellon. Intercalation of monomers into alpha- tin (IV) hydrogen phosphate and the effects of high pressure on intercalation // *Solid State Ionics*, **55**(1–2), pp. 73–77 (1989).
- [49] В.М. Кошкин, А.П. Мильнер, В.В. Куколь, Ю.Р. Забродский, Ю.Н. Дмитриев, Ф.И. Бринцев. Новые интеркалированные кристаллы  $PbI_2$  и  $BiI_3$  // *Физ. тверд. тела*, **2** сс. 609– 611 (1976).
- [50] В.М. Кошкин, Э.Б. Ягубский, А.П. Мильнер, Ю.Р. Забродский. Новый тип интеркалированных слоистых соединений // *Письма в ЖЭТФ*, **24**(3), сс. 129–132.
- [51] J.A. Wilson. Modelling the Contrasting Semimetals Characters of  $TiS_2$  and  $TiSe_2$  // *Phys. Status Sol. B*, **86**, pp. 11 – 36 (1978).
- [52] R. Shollhorn. Intercalation Chemistry // *Physica* **1. 99B**, pp. 89 – 99.
- [53] К.А. Катрунов, В.М. Кошкин, А.П. Мильнер, С.И. Шевченко. Явление расщепления энергетических зон в интеркалированных диэлектриках // *Физика низких температур*, **4**(4), сс. 531–535 (1978).
- [54] C.J. Chen, M. Greenblat, J.H. Waszczak. Lithium insertion compounds of  $LiFe_3O_8$ ,  $Li_2FeMn_3O_8$ ,  $Li_2ZnMn_3O_8$  // *J. Solid State Chemistry*, **64**(3), pp. 240–248 (1986).
- [55] E. Wang, M. Greenblat. Lithium and sodium insertion reactions of phosphate tungsten bronses // *J. Solid State Chemistry*, **68**(1), pp. 40–44 (1987).
- [56] J.C. Schon, D. Adler, G. Dresselhaus. Theory of staging in intercalation compounds // *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**(33), pp. 5395–5614 (1988).
- [57] A. Padula, M. Patriarca, B. Scrosati. Intercalation electrodes in copper solid state cells // *Solid State Ionics*, **8**(4) pp. 305–310 (1983).
- [58] W.R. McKinnon, J.R. Dahn. Structure and electrochemistry of  $Li_xMo_6S_8$  // *Phys. Rev. B: Condensed Matter*. **31**(5), pp. 3084–3087 (1985).
- [59] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough. Lithium insertion into manganese spinels // *Mat. Res. Bull.* **18**(4), pp. 461–472 (1983).
- [60] M.G.S.R. Thomas, P.G. Bruce, J.B. Goodenough. AC impedance analysis of polycrystalline insertion electrodes: application to  $Li_{1-x}CoO_2$  // *Electrochemical Society*, **132**(7), pp. 1521–1528 (1985).
- [61] Е.А. Укше, Н.Г. Букун, А.Е. Укше, Л.П. Шерстнова, В.Н. Коваленко. Свойства электродов на основе интеркалированных соединений  $Ag_xTiS_2$  // *Электрохимия*, **20**(9), сс. 1246–1250 (1984).
- [62] H.J.M. Bouwmeester. The thermodynamic and kinetic properties of silver intercalated niobium disulphide // *Solid State Ionics*, **16**(21–22), pp. 163–169 (1985).
- [63] J.L. Feldman, W.T. Elam, A.C. Ehrlich, E.F. Skelton, D.D. Deminguer, D.D.L. Chung, F.W. Luttle. Polarized X-ray absorption studies of graphite intercalated-bromine compounds // *Phys. Rev. B: Condens. Mater.* **33**(12), pp. 7961– 7982 (1986).
- [64] Z.M. Chen, O.A. Karim, O.M. Pittitt The free energy of intercalation. Structure of graphite intercalated compounds // *Proc. Int. Meet. on Phys. Chem. and Biophys*, Amsterdam (Holland), pp. 103–106 (1990).
- [65] М.А. Оболенский, Х.Б. Чашка, В.И. Белецкий, Д.Д. Балла, В.А. Стародуб. Критические параметры монокристаллов  $2H-NbSe_2$ , чистых и интеркалированных молекулами TCNQ // *Физика низких температур*, **8**(2), сс. 174–179 (1982).
- [66] W.R. McKinnon, L.S. Selwyn. Ionic and electronic contribution to the Li chemical potential in  $Li_xRu_zMe_{6-z}Se$  // *Phys. Rev. B:Condens. Mater.* **35**(13), pp. 7275–7278 (1987).
- [67] Е.А. Укше. Процессы электрохимической инжекции в твердые электроды // *Труды Всесоюзного симпозиума "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах"*, Тарту (Эстония), сс. 331–333 (1985).
- [68] M. Inoue, M. Koyano, H. Negishi, Y. Ueda. Electronic properties of intercalation compounds  $Fe_xTiS_2$  // *J. Physical Society of Japan*, **55**(4), pp. 1400–1402 (1986).
- [69] S.L. Randzio, J. Boerio-Geates. Nonisothermal calorimetric studies of pyridine intercalation in  $CdPS_3$  // *J. Phys. Chem.* **91**(8), pp. 2201–2206 (1987).
- [70] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Charge transfer mechanism in acceptor GIGs // *Synth. Metals*. **12**(1–2), pp. 72 – 84 (1985).
- [71] В.Л. Першин, Е.И. Оверчук. Теоретические исследования электронной структуры интеркалированного соединения графит +  $LiNH_2$  методом MNDO // *Журн. структурной химии*, **32**(2), сс. 12–16 (1991).

- [72] L. Bernard, N. Glaunsinger, P. Colombet. Magnetic investigation of the intercalation compounds  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  // *Solid State Ionics*, **17**(1), pp. 81–89 (1985).
- [73] B.G. Silbernagel, M.S. Whittingham. An NMR study of the alkali metal intercalation phase  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ : relation to structure, thermodynamics and ionicity // *J. Chem. Phys.* **64**(9), pp. 3670–3683 (1976).
- [74] И.В. Минтянский, И.И. Григорчак З.Д. Ковалюк, С.В. Гаврилюк. Возникновение электретного состояния в слоистых интеркалированных монокристаллах GaSe // *Физ. тверд. тела*, **28**(4), сс. 1263 - 1265 (1986).
- [75] Р.А. Баринский, Е.П. ОШевченко, И.М. Куликова, А.С. Голубь, Ю.Н. Новиков, М.Е. Вольпин. Рентгеноспектральное исследование электронного строения титана в соединениях внедрения  $\text{M}_x\text{TiS}_2$  // *Долады АН СССР*, **274**(6), сс. 1381–1384 (1984).
- [76] К.А. Катрунов, В.М. Кошкин, В.М. Кулаков. Перенос заряда и люминесценция интеркалированных монокристаллов  $\text{PbI}_2$  // *Укр. физ. журн.* **27**(2), сс. 226–229 (1982).
- [77] M. Lang, A. Philipp, K. Seeger. Galvanomagnetic properties of  $\text{AsF}_5$  - intercalated graphite // *J. Mater. Sci.* **22**(1), pp. 223–232 (1997).
- [78] В.Л. Бонч-Бруевич. Квазиклассическая теория движения частиц в случайном поле // *Статистическая физика и квантовая теория поля* / Под ред. Н. Н. Боголюбова. М.: Наука. сс. 337 - 391 (1973).
- [79] А.И. Рыбалка, В.К. Милославский. Ультрафиолетовые спектры тонких пленок  $\text{PbI}_2$ , интеркалированных пиридином // *Оптика и спектроскопия*, **41**(2), сс. 252–256 (1976).
- [80] B.G. Yacobi., F.W. Boswell, J.M. Corbett. Intercalation induced shift of the absorption edge in  $\text{ZrS}_2$  and  $\text{HfS}_2$  // *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12**, pp. 2189–2196 (1979).
- [81] T. Iwasaki, N. Kuroda, Y. Nishina. Effects of iron intercalation on the electronic structures of  $\text{ZrS}_2$  and  $\text{HfS}_2$  // *Synth. Met.* **6**(2–3), pp. 157–163 (1983).
- [82] И.В. Минтянский, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.В. Гаврилюк. Возникновение электретного состояния в слоистых интеркалированных монокристаллах GaSe // *Физ. тверд. тела*, **28**(4), сс. 1263 – 1265 (1986).
- [83] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский. Фотополяризационные процессы в интеркалатах  $\text{Li}_x\text{GaSe}$  и  $\text{Li}_x\text{InSe}$  // *Физ. тверд. тела*, **31**(2), сс. 222 -224 (1989).
- [84] А.Н. Титов, А.В. Долгошеин. Особенности термодинамики электронной подсистемы интеркалированных дихалькогенидов титана // *Физ. тверд. тела*, **4**(1), сс. 1187 – 1189 (1998).
- [85] C. Julien, O. Gorochov, A. Ghoraeuev. Investigation of lithium - intercalated  $\text{TiS}_2$  in IR-section of spectrum // *J. Mater. Sci. and Eng. B.* **14**(4), pp. 418–421 (1992).
- [86] P.C. Klipstein, R.H. Friendt. Transport properties of  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x < 1$ ) : a metal with a tunable Fermi level // *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**(26), pp. 4169–4179 (1987).
- [87] L. Bernard, W. Glannsinger, P. Colombet. Magnetic investigation of the intercalation compounds  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  // *Solid State Ionics*, **17**(1), pp. 81–89 (1985).
- [88] Д.Д. Балла, Л.С. Головки, В.Н. Колесников, М.А. Оболенский, Х.Б. Чашка. Влияние интеркалирования водородом на температурную зависимость электросопротивления  $2\text{H} - \text{NbSe}_2$  // *Физика низких температур*, **4**(5), сс. 617–621 (1978).
- [89] Х.Б. Чашка, М.А. Оболенский, В.И. Белецкий, В.Н. Бейлинсон. Теплоемкость системы  $\text{NbSe}_2$  - водород // *Физика низких температур*, **12**(8), сс. 865–869 (1985).
- [90] Z.D. Wang, M. Inagaki. Intercalation of  $\text{FeCl}_3$  into graphite films in molten salts // *Synth. Met.* **44**(2), pp. 165–176 (1991).
- [91] К.Н. Семененко, В.В. Авдеев, В.А. Муханов. Электропроводность соединений внедрения сильных окислителей в графит // *Изв. АН СССР : Неорган. матер.* **22**(6), сс. 1119–1121 (1986).
- [92] О.И. Ломовский, Е.Ф. Гаврилов, В.Г. Макотченко. Перколяционный подход к рассмотрению электропроводности соединений графита с фтором // *Изв. Сиб. отд. АН СССР : Серия химическая*, **2/1**, сс. 29–31 (1983).
- [93] S. Shimamura. A model for c-axis electrical conduction in graphite intercalation compounds // *Synth. Met.* **12**(1–2), pp. 365–370 (1985).
- [94] Е.И. Харьков, Л.Л. Рювченко, Л.Ю. Мацуй. Явления переноса в интеркалированных  $\text{SbCl}_3$  соединениях мелкокристаллического графита // *Укр. физ. журн.* **29**(8), сс. 1236–1239 (1984).
- [95] A. Kinnani, L. Piroux, V. Bayot, J.P. Ivri, P. Pernot, R. Vangelisti. Electro- and thermoconductivity of graphite intercalated compounds with magnetic guests // *J. Chim. Phys. et Phys.* **88**(10), pp. 2001–2006 (1991).

- [96] S. Yamanaka, M. Ohashi, M. Suminara, M. Hattori. Lithium intercalation and electrochromism in  $\beta$ -ZrNCl layered crystals // *Chem. Letters*, **4**, pp. 1403–1406 (1984).
- [97] G.D. Guseinov, S.N. Mustafayeva, E.F. Bagirzade, M. Abdullayev, S.G. Guseinov. *Photoelectrical properties of lithium intercalated TlInSe<sub>2</sub> chain crystals*.
- [98] Г.Д. Гусейнов, Э.Ф.Багирзаде, Н.З. Гасанов, С.Н. Мустафаева. Релаксация темнового и фототока в интеркалированных литием монокристаллах TlGaSe<sub>2</sub> // *Физ. и техн. Полупроводников*, **20**(6), сс. 1127–1129 (1986).
- [99] Г.Д. Гусейнов, Э.Ф. Багирзаде, С.Н. Мустафаева, Э.Г. Абдуллаев. Электрические и фотоэлектрические свойства интеркалированных литием кристаллов TlInSe<sub>2</sub> // *Изв. АН СССР: Неорган. материалы*, **22**(10), сс. 1739–1741 (1986).
- [100] G.D. Guseinov, S.N. Mustafayeva, R.G. Guseinov, E.G. Abdullayev. The nature of electric memory in lithium-intercalated chain structure TlInSe<sub>2</sub> single crystals // *Phys. Stat. Solidi*, **A95**(2), pp. K159–K164 (1986).
- [101] Ю.И. Никоноров, Н.Г. Хайновский, Э.Ф. Хайретдинов. Низкотемпературные аномалии электропроводности соединений графита с трифторидом хлора // *Изв. АН СССР : Неорган. материалы*, **21**(11), сс. 1952–1954 (1985).
- [102] Л.С. Красавин, А.Н. Титов, В.Н. Антропов. Влияние интеркаляции серебром на состояние с волной зарядовой плотности в TiSe<sub>2</sub> // *Физ. Тверд. Тела*, **40**(12), сс. 2165 – 2167 (1998).
- [103] A. Herold, G. Furdin, D. Guerard, L. Hashim, M. Lelaurain, N. Nadi, R. Vangelisti. New biintercalation compounds // *Synth. Met.* **12**(1–2), pp. 11–17 (1985).
- [104] В.Я. Аким, В.Н. Давидов, В.А. Кульбачинский, О.М. Никитина. Энергетический спектр гетероинтеркалированных соединений внедрения в графит акцепторного типа // *Письма в ЖЭТФ*, **45**(12), сс. 568–571 (1987).
- [105] P. Pernot, R. Vangelisti. Structural and transport studies for ternary graphite intercalated phases (CoCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>) // *Z. Naturforsch. B.* **44**(7), pp. 761–766 (1989).
- [106] T. Enoki, S. Miyajima, M. Sano, H. Inokushi. Hydrogen – alkali – graphite ternary intercalation compounds // *J. Mater. Res.* **5**(2), pp. 435–466 (1990).
- [107] G.L. Doll, P.C. Eklund. In situ optical and structural studies of H<sub>2</sub> chemisorption in C<sub>8</sub>K // *J. Mater. Res.* **2**(5), pp. 638–644 (1987).
- [108] R. Schlogl, V. Geiser, P. Oelhafen, H.–J. Geviterodt. Photoemission from C<sub>8</sub>Rb and C<sub>4</sub>RbTl<sub>1.5</sub>. Effects of ternarization in donor graphite intercalates // *Phys. Rev.* **35**(12), pp. 6414–6422 (1987).
- [109] M.F. Qunton, A.P. Legrand. Structure of the intercalated layer in graphite–potassium–tetrahydrofuran compounds // *Synth. Met.* **14**(3), pp. 179–188 (1986).
- [110] W.L. Worrel. Alkali metal intercalation in ternary and multinary compounds // *Nuovo Cim.* **D20**(6), pp. 1983–1987 (1983).
- [111] А.С. Голубь, Ю.Н. Новиков, М.Е. Вольпин. Соединения внедрения TiS<sub>2</sub> с литием и переходными металлами Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>TiS<sub>2</sub> ( M= Ti, Fe, Ni ) // *Изв. АН СССР : Сурья химическая*, **3**, сс. 478–483 (1987).
- [112] P. Colombet, M. Danot, J. Rouxel, W.S. Glaunsinger. Investigation of intercalated compounds of titanium disulphide europian–ammonium // *J. Less. Common Metals*, **156**(1–2), pp.413–421 (1989).
- [113] J.R. Dahn, W.R. McKinnon, C.H. Jui. Interpreting compounds with two intercalated species as pseudoternary systems // *Synth. Met.* **11**(4–5), pp. 177–182 (1985).
- [114] С.А. Альфер, А.С. Скоропанов, Г.Н. Шнитко, В.И. Ланилкин, И.Л. Середикин. Физико – химические исследования графитового материала с фторидом цезия // *Труды 7 Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов*, Душанбе: Наука, с. 37 (1987).
- [115] G. Betz, H. Tributsch, S. Fiechter. Photointercalation and optical information storage using Cu<sub>6-x</sub>PS<sub>5</sub>I // *J. Electrochem. Soc.* **131**(3), pp. 640–644 (1984).
- [116] Ю.Д. Третьяков, А.В. Попов. Некоторые аспекты химии, кристаллохимии, термодинамики электронно–ионных проводников и процессы переноса в оксидных бронзах со смешаной литий–ионной и электронной проводимостью // *Труды III научного семинара “Ионика твердого тела”*, Вильнюс, сс. 24–27 (1984).
- [117] Пат. 4064326 США, МКИ Н 01 М 6 / 36. *Photo - electrochemical cell containing chalcogenide redox couple and having storage capability* / J. Manasson, G. Hodes, D. F Cahin (USA); Yeda Research and development Co.- № 771317; Заявлено 23. 02. 77; Опубл. 20. 12 77; НКИ 428 / 111, 8с.



- [118] А. с. 1009253 СССР, МКИ Н 01 L 31/00, Н 01 М 6/36. *Полупроводниковый фоточувствительный аккумулятор* / И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, К. Д. Товстюк (СССР). - № 3315168 / 18-25; Заявлено 10. 07. 81; Оpubл. 01. 12. 82, Бюл. № **12**, 5 с.
- [119] А. с. 1094532 СССР, МКИ Н01М 2/00. *Источник тока и способ управления его параметрами* / И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, К. Д. Товстюк, С. П. Юрценюк (СССР). - № 3433284 / 21 ; Заявлено 28. 04. 82; Оpubл. 22. 01. 84, Бюл. № **5**, 6 с.
- [120] Пат. 2059024 Російської Федерації, МКИ С 30 В 11 / 02. *Способ изготовления накопительных конденсаторов* / И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, В. В. Нетяга, Г. Ф. Гордиенко, В. Л. Шустер (Україна). - № 5064598 ; Заявлено 01. 07. 92; Оpubл. 27. 07. 96, 3 с.
- [121] А. с. 1170852 СССР, МКИ G 01 L 7 / 02. *Датчик давления* / И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, И. В. Минтянский, К. Д. Товстюк ( СССР ). - № 3630196 / 18-25; Заявлено 29. 07. 83; Оpubл. 01. 04. 85, Бюл. № **28**, 7 с.
- [122] А. с. 1483834 СССР, МКИ С 01 В 6 / 24. *Способ получения слоистого материала* / И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, И. Д. Козьмик, К. Д. Товстюк ( СССР ). - № 4185161 / 31-26; Заявлено 21. 01. 87; Оpubл. 01. 02. 89, Бюл. № **3**, 3 с.

I. I. Grygorchak

**Intercalation: achievements, problems, outlook**  
(Review)

*Institute of Material Problems NAS Ukraine, Lviv Department,  
Paton str., 1, Lviv, 79000, Ukraine*

The both, the experimental data in the field of an intercalation and the physical and chemical properties of the "host-visitor" complexes, received with its help, are analyzed and generalized.