

УДК 538.9, 537.9; 538.951; 538.953; 538.955

УКПП 72.19.13-00.00

№ ДР 0119U100303

Інв. №

Міністерство освіти і науки України  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64/13, тел: 239-31-25

ЗАТВЕРДЖУЮ



Директор з наукової роботи  
Київського національного  
університету імені Тараса Шевченка  
проф. Ганна ТОЛСТАНОВА  
2021 р.

ЗВІТ  
ПРО НАУКОВО – ДОСЛІДНУ РОБОТУ

РОЗРОБКА ФІЗИЧНИХ ЗАСАД ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ  
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАРБОНУ,  
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ТА ПОРУВАТОГО  
КРЕМНІЮ

(остаточний)

№ 19БФ051-05

Декан фізичного факультету  
докт. фіз.-мат. наук, професор

Микола МАКАРЕЦЬ

Керівник НДР  
докт. фіз.-мат. наук, професор

Олег КОРОТЧЕНКОВ

Головний метролог  
к.т.н., с.н.с.

Володимир ГОСТЕВ

2021

Розглянуто та прийнято Вченою радою університету,  
протокол № \_\_\_\_ від “—” \_\_\_\_ 202 \_\_\_\_ р.

## СПИСОК АВТОРІВ

Науковий керівник,  
проф., докт. фіз.-мат. наук,  
професор

Відповідальний виконавець:  
старш. наук. співроб.,  
канд. фіз.-мат. наук,  
старш. дослідник

Завідувач кафедри,  
докт. фіз.-мат. наук,  
професор

Провідний наук. співроб.,  
докт. фіз.-мат. наук,  
старш. наук. співроб.

Професор,  
докт. фіз.-мат. наук, доцент

Доцент,  
канд. фіз.-мат. наук, доцент,  
старш. наук. співроб.

Доцент,  
канд. фіз.-мат. наук, доцент

Доцент,  
канд. фіз.-мат. наук, доцент

Старш. наук. співроб.,  
канд. фіз.-мат. наук



29.12.21



30.12.21



29.12.21



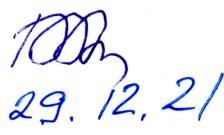
29.12.21



30.12.21



30.12.21



29.12.21



29.12.21



30.12.21

Олег КОРОТЧЕНКОВ  
(вступ, висновки,  
реферат, розділ 1, 2)

Андрій КУЗЬМИЧ  
(розділ 4, висновки)

Микола БОРОВИЙ  
(підрозділ 3.4, пункти  
3.1.3, 3.2.1-3.2.2)

Роман БУРБЕЛО  
(підрозділ 4.5-4.11)

Олег ОЛІХ  
(підрозділи 2.4, 2.5)

Тетяна ЦАРЕГРАДСЬКА  
(пункти 3.1.2, 3.2.3, 3.3.2)

Ірина ОВСІЄНКО  
(підрозділи 3.3, 3.4, пункти  
3.1.1, 3.1.2, 3.2.1, 3.2.3,  
3.2.4)

Артем ПОДОЛЯН  
(підрозділи 2.2-2.3)

Андрій НАДТОЧІЙ  
(підрозділи 1.5, 1.6, 2.1,  
2.3)

Наук. співроб.,  
канд. фіз.-мат. наук

Олеся ПОЛОВИНА  
30.12.21

Олексій ПОЛОВИНА  
(підрозділи 1.1, 1.3-1.8,  
1.10)

Наук. співроб.,  
канд. фіз.-мат. наук

Алла ГОРБ  
29.12.21

Алла ГОРБ  
(підрозділи 1.2-1.4,  
1.6-1.10)

Провідний інженер

Роман ЧУПРИНА  
30.12.21

Роман ЧУПРИНА  
(підрозділи 1.1, 1.5)

Провідний інженер,  
канд. фіз.-мат. наук

Галина САЄНКО  
29.12.21

Галина САЄНКО  
(пункти 3.1.2, 3.2.2, 3.3.1)

Інженер 1 кат.

Олександр МАЙКО  
29.12.21

Олександр МАЙКО  
(підрозділи 4.1-4.2)

Лаборант,  
канд. фіз.-мат. наук

Павло ЛІЩУК  
30.12.21

Павло ЛІЩУК  
(підрозділи 4.7-4.9)

Аспірант

Володимир ШМІД  
29.12.21

Володимир ШМІД  
(підрозділ 2.2)

Провідний наук. співроб.,  
докт. фіз.-мат. наук,  
старш. наук. співроб.

Людмила ВОВЧЕНКО  
30.12.21

Людмила ВОВЧЕНКО  
(підрозділи 3.3, 3.4)

Молодший наук. співроб.,  
канд. фіз.-мат. наук

Олена ЯКОВЕНКО  
30.12.21

Олена ЯКОВЕНКО  
(пункти 3.1.1, 3.1.2, 3.2.1,  
3.2.3, 3.2.4)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 307 с., 107 рис., 17 табл., 2 додатки, 322 джерела.

### **ГРАФЕН, КАРБОНОВИЙ НАНОКОМПОЗИТ, НАПІВПРОВІДНИКОВИЙ ГЕТЕРОПЕРЕХІД, ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ, СОНОХІМІЯ, ФОТО- ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ, СПІН-ЗАЛЕЖНИЙ ТРАНСПОРТ.**

Об'єкт дослідження: фізичні властивості нанокомпозитних систем з нанонаповнювачами на основі карбону, напівпровідників та діелектричних складових, кремній-германієві гетероструктури, поруваті матеріали на основі кремнію. Предмет дослідження – процеси керованої зміни механічних, електро- та тепло-фізичних властивостей наноструктурованих матеріалів з полімерними і напівпровідниковими матрицями та нанонаповнювачами на основі карбону, кремнію та германію, теплоємність та тепlopровідність поруватих матеріалів, спін-залежні ефекти гігантського магнітоопору та анізотропного магнітоопору,sonoхімічні ефекти на поверхнях Si та Ge.

Мета роботи: розробка фізичних зasad створення функціональних матеріалів на основі нанокарбонових структур, напівпровідниківих гетероструктур та поруватого кремнію шляхом модифікування їх структурно-морфологічних, механічних, магнітних, електро- та теплофізичних властивостей. Основні завдання – дослідження процесів переносу заряду та тепла у хімічно функціоналізованих та механічно модифікованих інтерфейсних областях зазначених структур; з'ясування закономірностей та механізмів спін-залежного транспорту у модифікованих металами карбонових нанокомпонентах.

Методи дослідження: термо-, електро-, фотоелектричні та магнітотранспортні дослідження, фототермоакустична та оптична спектроскопія, рентгеноструктурний аналіз, електронна мікроскопія, дослідження механічних та акустичних властивостей, дослідження термостійкості.

Одержане нове розуміння фізико-хімічних властивостей графен-епоксидних композитів у залежності від стану інтерфейсних областей. Вперше показано, що розміщення тонких шарів Si всередині квантових точок Ge суттєво (до 40%) збільшує коефіцієнт Зеебека. Запропоновано використовувати фототермоакустичний підхід для одночасного визначення теплоємності та тепlopровідності поруватих матеріалів. В структурах із багатостінними вуглецевими нанотрубками, модифікованими залізом та його сполуками, спостережені спін-залежні ефекти гігантського магнітоопору та анізотропного магнітоопору.

Результати НДР впроваджено: в навчальний процес фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

## ЗМІСТ

Скорочення та умовні познаки.....	11
Вступ.....	14
1   Дослідження акустичних, теплових параметрів та хімічної стійкості нанокарбон-полімер композитних матеріалів.....	18
1.1   Приготування багатошарових графенових нанопластиноок, їх функціоналізація та виготовлення зразків графен-епоксидних нанокомпозитів .....	18
1.2   Дослідження структури і властивостей отриманих графенових нанопластиноок і зразків.....	21
1.3   Експериментальні методики дослідження нанокомпозитів ..	24
1.4   Теоретичні розрахунки механічних параметрів графен-епоксидних нанокомпозитів.....	30
1.5   Дослідження акустичних параметрів графен-епоксидних нанокомпозитів.....	33
1.6   Дослідження теплових параметрів графен-епоксидних нанокомпозитів.....	37
1.6.1   Тепlopровідність графен-епоксидних нанокомпозитів....	37
1.6.2   Теплоємність графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли.....	42
1.6.3   Дослідження термостійкості графен-епоксидних нанокомпозитів .....	43
1.7   Дослідження спектрів інфрачервоного поглинання графен-епоксидних нанокомпозитів.....	57
1.7.1   Ідентифікація ліній та смуг ненаповненої смоли.....	58

1.7.2	Аналіз концентраційних ефектів у ІЧ-спектрах.....	60
1.7.3	Феноменологічна модель міжфазної молекулярної взаємодії у епоксид-графенових нанокомпозитах .....	64
1.8	Дослідження низькочастотної електропровідності графен-містких полімерних нанокомпозитів на основі епоксидної смоли.....	65
1.9	Дослідження хімічної стійкості графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли.....	72
1.10	Основні результати розділу 1.....	76
2	Дослідження основних чинників впливу зовнішнього та внутрішнього механічного навантаження на фото- та термоелектричні властивості нанокомпозитів на основі кремній-германію та тонкоплівкових фотоелектроперетворювачів.....	80
2.1	Опис моделі високочастотного ультразвукового реактора та визначення основних параметрів діючої моделі реактора.....	80
2.2	Аналіз основних чинників впливу ультразвукового механічного навантаження на характеристики тонкоплівкових кремнієвих та кремній-германієвих структур.....	88
2.3	Дослідження термоелектричного ефекту у кремній-германієвих наноструктурованих матеріалах.....	111
2.4	Аналіз основних чинників впливу зовнішнього механічного навантаження на фотоелектричні властивості тонкоплівкових фотоелектроперетворювачів .....	123
2.5	Основні результати розділу 2.....	137

3 Дослідження магніто-транспортних властивостей нанокарбон-полімер композитних матеріалів.....	139
3.1 Створення модифікованих карбонових нанотрубок, заповнених перехідним металом, та модифікованих карбонових нанотрубок та графеноподібних структур, солюбілізованих металмістними комплексами. Визначення впливу типу карбонового матеріалу, його морфологічних та структурних особливостей, а також методу модифікування, на характер розподілення металу в карбонових НСМ.....	139
3.1.1 Методи хімічної модифікації карбонового носія нанорозмірним металом.....	140
3.1.2 Теоретична модель утворенняnanoструктурного металу на поверхні різних форм карбонових НСМ .....	142
3.1.3 Експериментальне дослідження методів модифікації карбонових НСМ .....	149
3.1.3.1 Декорування карбонових НСМ наночастинками перехідних металів методом осадження з водносольового розчину.....	149
3.1.3.2 Хімічна модифікація карбонового НСМ кобальтмісткими комплексами.....	156
3.1.3.3 Модифікування багатостінних вуглецевих нанотрубок наночастинками кобальту методом двоступеневого інтеркалювання.....	162
3.2 Експериментальні та теоретичні дослідження електро- та магніtotранспортних, зокрема, спін-залежних транспортних та магнітних властивостей отриманих карбонових магнітних НСМ з різним структурно	166

морфологічним станом компонентів та різною концентрацією модифікуючого металу в широкому інтервалі температур та магнітних полів.....	
3.2.1 Методика експериментального дослідження кристалічної структури інтеркальованих сполук графіту з бромом в інтервалі температур (150–290) К.....	168
3.2.1.1 Приготування зразків інтеркальованих сполук графіту з бромом.....	168
3.2.1.2 Методика рентгенівської дифрактометрії в інтервалі температур (150–290) К.....	169
3.2.2 Визначення періоду ідентичності інтеркалянта $\text{Br}_2$ в інтервалі температур (150–290) К .....	170
3.2.3 Процеси перерозподілу інтенсивності структурних максимумів у зразках ІСГ з бромом .....	172
3.3 Встановлення енергетичних спектрів електронів провідності для магніто-впорядкованих фаз карбонових магнітних матеріалів, вивчення впливу зовнішнього магнітного поля на їх енергетичну зонну структуру та магнітний стан.....	175
3.3.1 Досліджувані зразки та методи дослідження .....	176
3.3.2 Питомий опір заповнених багатошарових вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом та його сполуками....	178
3.3.3 Магнітоопір наповнених багатошарових вуглецевих нанотрубок .....	180
3.3.4 Обговорення отриманих результатів .....	185
3.4 Основні результати розділу 3 .....	188

4	Дослідження процесів формування фотоакустичного відгуку в НСМ “поруватий кремній-гель” на основі силікатних та агарозних гелів із вмістом наночастинок .....	191
4.1	Силікатні та агарозні гелі із вмістом наночастинок та їх основні характеристики.....	192
4.2	Імпульсна методика фотоакустичного моніторингу наночастинок у гідрогелі агарози.....	195
4.3	Дифузія наночастинок у зразках гідрогелю агарози.....	201
4.4	Фотоакустичне перетворення у НСМ «поруватий кремній–рідина».....	212
4.5	Методи виготовлення та морфологія поруватого кремнію	214
4.6	Композитні системи поруватий кремній–рідина .....	222
4.7	Фотоакустичний ефект та фотоакустичні методи у вивченні поруватого кремнію .....	224
4.8	Особливості реалізації експерименту з композитами поруватий кремній–рідина.....	236
4.9	Фотоакустичні дослідження особливостей фізичних властивостей композитних систем на основі поруватого кремнію.....	240
4.10	Особливості формування прямого ФА відгуку в структурах з шарами композитних систем «поруватий кремній–рідина».....	247
4.11	Моделювання процесу формування ФА відгуку в композитній системі por-Si–рідина .....	251
4.12	Основні результати розділу 4.....	258

Висновки.....	261
Перелік джерел посилання.....	263
Додаток А Розрахунок параметрів структури.....	299
Додаток Б Перелік засобів вимірювальної техніки, що використовувалась при виконанні НДР.....	307

## СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

AI	—	Акустоіндукований
АПЦ	—	Активний поверхневий центр
БВНТ	—	багатостінна вуглецева нанотрубка
БШГ	—	багатошаровий графен
БШГН	—	багатошаровий графеновий наповнювач
БШГО	—	багатошаровий графен окиснений
ВАХ	—	вольт-ампері характеристики
ВНТ	—	вуглецева нанотрубка
ВОПГ	—	високоорієнтований піролітичний графіт
ВТ	—	високотемпературний
ГМ	—	газомікрофонний
ДГЕБА	—	дигліcidдловий ефір бісфенолу А
ДП	—	демпфована пластина
ДПАГ	—	дрібнокристалічний піролітичний анізотропний графіт
ДПМ	—	динамічний пружний модуль
ЕЕВ	—	еквівалентна епоксидна вага
ЕДРС	—	енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія
E.P.C.	—	електрорушійна сила
ІСГ	—	інтеркальована сполука графену
ІЧ	—	інфрачервоний
ККД	—	коефіцієнт корисної дії
ККТ	—	комплексна квантова точка
КЛТР	—	коефіцієнт лінійного теплового розширення
КНІ	—	кремній на ізоляторі

КР	—	комбінаційне розсіяння
КТП	—	коефіцієнт теплопровідності
ММЛ	—	макромолекулярний ланцюг
MCBI	—	мас-спектрометрія вторинних іонів
НСМ	—	наноструктурований матеріал
НТ	—	низькотемпературний
ПАЗ	—	поперековий аміновий зв'язок
ПЕПА	—	поліетилен-поліамін
ПЕСА	—	пентаетиленсекстамін
ПХОПФ	—	плазмо-хімічне осадження з парової фази
РДС	—	рентгенівська дифракційна спектроскопія
СЕ	—	сонячний елемент
СЕМ	—	скануюча електронна мікроскопія
СПЗ	—	ступінь поперекових зв'язків
СХО	—	сонохімічна обробка
ТДК	—	термодесрбційна крива
ТДМС	—	термодесрбційна мас-спектрометрія
ТЕПА	—	тетраетиленпентамін
ТЕТА	—	триетилентетрамін
TIM	—	матеріал теплового інтерфейсу
ТРГ	—	термічно розширеній графіт
УЗ	—	ультразвуковий
УЗР	—	ультразвуковий реактор
УФ	—	ультрафіолетовий
ФА	—	фотоакустичний
ХОПФ	—	хімічне осадження з парової фази

ХТ	—	хімічне травлення
ШК	—	штабельна конструкція
AIREBO	—	адаптований міжмолекулярний емпіричний потенціал міжатомної взаємодії
PCFF	—	потенціал узгодженого силового поля полімеру
PPPM	—	метод частинок в комірці

## ВСТУП

Дослідження композитних матеріалів із нанорозмірною складовою знаходять численні практичні застосування. Типовим прикладом є графен-місткі полімерні композити, що виявляють конкурентні фізико-хімічні властивості. Зокрема, засновані на таких композитах матеріали теплових інтерфейсів забезпечують ефективний відвід тепла від струмо-несучих елементів електронних пристройів різного типу. Іншим прикладами є напівпровідникові гетероструктури з низькорозмірними включеннями, а також композити на основі різних модифікацій інтеркальованого графіту, фулеренів, вуглецевих нанотрубок. Використання таких матеріалів дозволяє покращити експлуатаційні характеристики систем обробки та передачі інформації, джерел енергії, створення біомаркерів, носіїв лікарських препаратів, інструментів генної інженерії. Визначальним для властивостей матеріалу стає внесок поверхні кристалітів і кластерів різних фаз та взаємодія на їх границях. У цьому контексті корисними є композитні системи на основі поруватого кремнію (*p-Si*). Функціоналізація їх поверхні шляхом заповнення пор різними речовинами надає додаткові можливості контролю приповерхневих властивостей поруватого кремнію. Заповнення пор рідкими речовинами дозволяє сформувати композитні системи особливого типу «*p-Si/рідина*». Важливо, що композитні системи з матрицею *p-Si* можуть бути біосумісними, біонейтральними, або біоактивними.

Загальновизнаними методами впливу на міжфазні області композитів для керування їх властивостями є опромінення та термообробка. Цікавим варіантом модифікації дефектів, зокрема, розташованих біля меж поділу, є ультразвукова обробка.

Закономірності та механізми впливу низькорозмірних включень на фізичні властивості нанокомпозитних матеріалів активно вивчаються. Питанням використання графенових пластинок у композиті для забезпечення ефективного тепловідводу у електронних пристроях присвячено, зокрема,

наукові дослідження Ф. Інама, Р. Атіфа, І. Шиха з Нортумбрійського університету, Ньюкасл, Велика Британія. Встановлено, що у наноматеріалах на основі поруватого кремнію теплофізичні параметри можна варіювати зміною морфології зразків, їх пружних властивостей та модифікацією кристалітів матриці (Д.С. Пікард та Дж. Тонг в університеті Сінгапуру, Дж. Чен в університеті Тунцзи). Відомі з літератури й ефекти впливу пружних коливань на фотоелектричні властивості перетворювачів на основі CuInSe<sub>2</sub> (І. Дірнсторфер, В. Буркхардт, Б.К. Мейєр у Гісенському університеті, Німеччина, Ф. Карг з Сіменс солар у Мюнхені, Німеччина, С. Остапенко в університеті Південної Флориди у Тампі, США), InAs (А.В. Сукач, В.В. Тетъоркін в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ). Проте, питання зміни стану інтерфейсів між матрицями та нанокомпонентами при функціоналізації поверхні останніх залишається слабо вивченим. Крім того, існуюча інформація щодо ультразвукової обробки стосується, насамперед, об'ємних монокристалічних матеріалів.

Значну увагу приділено спін-поляризованому транспорту у графені, карбонових нанотрубках та багатошаровому графені. Значний внесок у цьому напрямку внесено дослідниками Каліфорнійского університету у Санта Барбари (Д. Авчалом, П. Кларк), університету Тохоку (Дж. Нітта), університету Нанджин (Е. Ксу). Виявлено, що підвищення теплопровідності композитів потребує використання теплопровідних наповнювачів (Люксембурзький інститут науки та технологій, Д. Руч, В. Тоньяззо). Вказано на можливість покращення теплових властивостей графен-містких полімерних нанокомпозитів (Нортумбрійський університет, Ньюкасл, Ф. Інам), однак відповідні результати для функціоналізованого графену відсутні. У цілому ж, проблема визначення та прогнозування змін властивостей карбонових нанокомпонентів, інкорпорованих у матриці різного складу та геометрії, залишається не вирішеною.

У випадку нанокомпозитних матеріалів на основі напівпровідникових гетероструктур та поруватого кремнію визначення впливу інтерфейсної

взаємодії на фізичні характеристики системи є не менш актуальним. Зокрема, було показано, що силікати та ортосилікати лужних та лужноземельних металів, синтезовані на поверхні монокристалічного кремнію, можуть утворювати багатофункціональну гібридну структуру з можливостями застосування у НВЧ-електроніці, використання графенових пластинок у композиті є перспективним для досягнення ефективного тепловідводу у електронних пристроях (Нортумбрійський університет, Ньюкасл, Ф. Інам). Встановлено, що у наноматеріалах на основі поруватого кремнію теплофізичні параметри можна варіювати зміною морфології зразків, їх пружних властивостей та модифікацією кристалітів матриці (Д.С. Пікард та Дж. Тонг в університеті Сінгапуру, Дж. Чен в університеті Тунцзи). Однак, існують значні прогалини знань щодо функціоналізації нанокомпозитних матеріалів через зміну стану інтерфейсів між матрицями та нанокомпонентами, що й обумовлює актуальність даної роботи.

Метою проекту є розробка фізичних зasad створення функціональних наноструктурованих матеріалів на основі нанокарбонових структур, напівпровідниковых гетероструктур та поруватого кремнію шляхом модифікування їх структурно-морфологічних, механічних, магнітних, електро- та теплофізичних властивостей. Основними завданнями дослідження було визначення фізичних закономірностей та механізмів процесів переносу заряду та тепла у хімічно функціоналізованих та механічно модифікованих інтерфейсних областях полімерних наноструктурованих матеріалів із графеновими наповнювачами та напівпровідниковых гетероструктур із кремнієвими та Ge/Si нанокомпонентами; створення ультразвукового реактора на базі високочастотного ультразвукового перетворювача для модифікації інтерфейсних областей напівпровідниковых гетеропереходів; з'ясування впливу структурно-морфологічних особливостей та типу модифікації 3d-металами графітових нанопластин, графену і багатошарових нанотрубок на фізичні закономірності та механізми спін-залежного транспорту.

Для досягнення поставленої мети використовуються методи

рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії, вимірювання електро- та магнітотранспортних характеристик, намагніченості та магнітоопору, термо-ЕРС, фототермоакустичної та раманівської спектроскопії, дослідження механічних властивостей при статичному та динамічному навантаженні, дослідження термостійкості методом термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів.

При виконанні даної роботи розроблено нову методику ультразвукової обробки інтерфейсних областей напівпровідниківих гетеропереходів з використанням створеного в роботі ультразвукового реактора. Від наявних вона відрізняється використанням високочастотного ультразвуку з досяжним верхнім частотним діапазоном у сотні кГц – десятки МГц. Запропоновано оригінальний методичний підхід до одночасного визначення теплоємності та тепlopровідності поруватих матеріалів з використанням фотоакустичної методики. Продемонстровано можливість використання фотоакустичної методики для вивчення процесів дифузії в наночастинок у гелевих сумішах.

Галузі застосування результатів роботи включають виготовлення термоелектричних пристройів на Ge/Si шляхом удосконалення внутрішньої інтерфейсної будови та селективного легування таких композитних структур, нові можливості вивчення та моделювання поведінки біологічних тканин, зокрема, процесів дифузії в біополімерах, пристрой фільтрації спінів та створення магнітних тунельних переходів до підвищеної біоактивності нанокарбонового компоненту, виготовлення нанокомпозитів із поліпшеними механічними, електричними та тепловими властивостями, а також клейові суміші або діелектричні прокладки в електроніці, клейові суміші в автомобілебудуванні, універсальні клейові суміші у побуті.

Розв'язок цих задач передбачається технічним завданням держбюджетної науково-дослідної теми НДР № 19БФ051-05 “Розробка фізичних зasad функціоналізації наноструктурованих матеріалів на основі карбону, напівпровідниківих гетероструктур та поруватого кремнію”.

# 1 ДОСЛІДЖЕННЯ АКУСТИЧНИХ, ТЕПЛОВИХ ПАРАМЕТРІВ ТА ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ НАНОКАРБОН-ПОЛІМЕР КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

З огляду на перспективність застосування нанокарбон-полімерних композиційних матеріалів (НПКМ) в якості функціональних матеріалів у різних секторах техніки, будівництва та побуту, було проведено комплексні експериментальні дослідження механічних, акустичних, теплових, електричних та хімічних властивостей та характеристик таких матеріалів. З метою з'ясування механізмів міжфазної взаємодії нанокарбонових частинок та полімерних макромолекул, а також меж керування фізико-хімічними параметрами НПКМ, вивчалися концентраційні ефекти впливу різних типів багатошарових графенових (БШГ) нанопластиночок на вищезгадані властивості та характеристики БШГ-нанокомпозитів на основі епоксидних смол. У дослідженнях використовувалися неокиснені, окиснені та функціоналізовані діоксидом титану БШГ-нанопластиинки.

**1.1 Приготування багатошарових графенових нанопластиночок, їх функціоналізація та виготовлення зразків графен-епоксидних нанокомпозитів**

У нашій роботі для одержання препаративних кількостей нанографітових структур використано електрохімічний спосіб обробки терморозширеного графіту у кислому водному середовищі [1] з наступним перенесенням дисперсій в органічні розчинники. У порівнянні з більш простим підходом диспергування графіту в органічних розчинниках з використанням лише ультразвукової обробки, ця методика дає вихід менш пошкодженого матеріалу, електронні властивості якого є не набагато гіршими у порівнянні з незайманим графеном [1].

Найбільш зручною препаративною методикою формування стабільних суспензій виявилося застосування переносу синтезованих речовин із кислого водного середовища у спирти з подальшою обробкою ультразвуком (20 кГц). Лусочки термічно розширеного графіту (ТРГ) було використано для приготування багатошарових графенових нанопластиинок (БШГ). Лусочки було відфільтровано, далі трикратно промито спочатку у дистильованій воді, а потім у етиловому спирті (етанолі) і потім висушене. Сухий матеріал було дисперговано (8 г/л) у киплячому етанолі та оброблено ультразвуком частотою 20 кГц до формування стійкої суспензії. Для запобігання окисненню, виготовлений таким чином матеріал зберігався у вигляді суспензії.

Для приготування суспензії БШГ-нанопластиинок, функціоналізованих діоксидом титану ( $TiO_2$ ), використовували наступну методику. В агатову ступку внесилася навіска (вагою 960 мг) анатазної форми діоксиду титану (середній розмір часток 30 нм). При постійному механічному перемішуванні цієї навіски у неї послідовно вливалося 5 мл хлористого метилену та 1 мл дисперсії БШГ в етанолі. Ступка з одержаною сумішшю протягом однієї години підігрівалася до 100 °C для відгонки надлишку розчинників.

Отримана однорідна в'язка маса світло-сірого кольору наносилася тонким шаром на пластину з нержавіючої сталі покриту шаром первовскіту  $CH_3NH_2PbI_3$  та висушувалася за температури 120 °C. Отриманий зразок реагував на освітлення, що свідчить про осадження анатазу на БШГ-нанопластиинки.

Для приготування графенових нанокомпозитів було використано комерційно-доступні діанові епоксидні смоли, які виготовлені на основі ДГЕБА – дігліцидінового ефіру бісфенолу А (4,4'-дігідрокси-2,2-діfenілпропан -  $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ : ЕД-20 з молекулярною вагою ~400 г/моль та епоксидним числом ~20,4 % [2] або її аналог CHS-EPOXY 520 (SpolChemie, Республіка Чехія), яка характеризується вмістом епоксидних груп (Е-індекс) 5,21–5,50 моль/кг та еквівалентною епоксидною вагою (ЕЕВ)

182–192 г/моль [3]. На рис. 1.1 зображені структурні формули повторюваної молекулярної одиниці ДГЕБА-олігомеру та молекул затверджуючих поліамінів. В якості затверджувача використовувався промисловий затверджувач ПЕПА (поліетилен-поліамін), який являє собою суміш первинних амінів різної молекулярної маси. Загальною структурною формулою останніх є  $\text{H}_2\text{N}[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-]_n\text{H}$ , де у випадку ПЕПА  $n$  набуває значень 3, 4 та 5. Відповідні аміни мають назви триетилентетрамін (ТЕТА), тетраетиленпентамін (ТЕПА) та пентаетиленсекстамін (ПЕСА).

Обидві епоксидні смоли не піддавалися ніякому додатковому очищенню перед використанням. Відношення епоксидної суміші до затверджувача підтримувалося на рівні 5:1 для усіх нанокомпозитів.

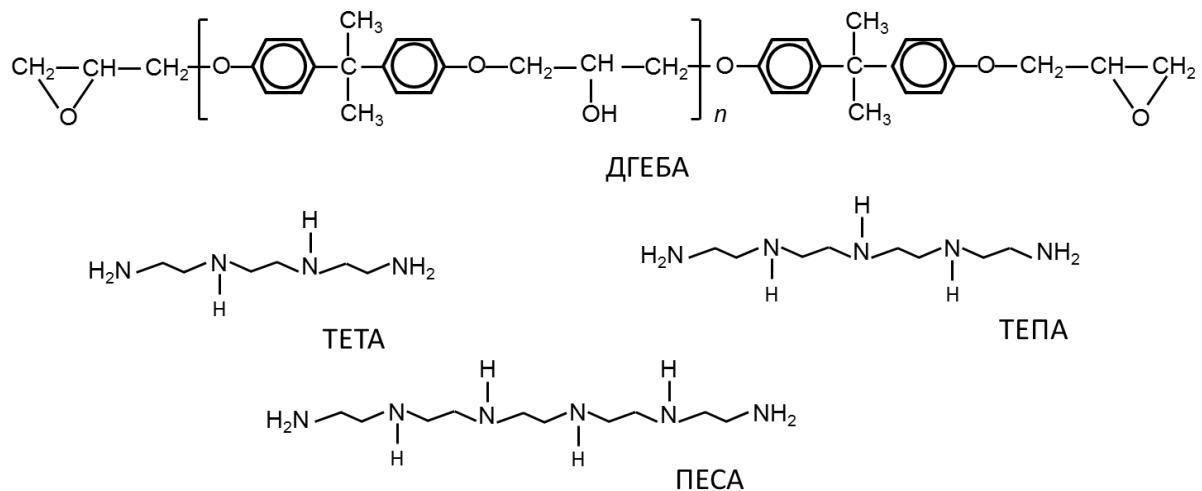


Рисунок 1.1 – Структурна формула повторюваної молекулярної одиниці ДГЕБА-олігомеру та молекул затверджуючих поліамінів

В ході полімеризації олігомерні структурні одиниці об'єднуються один з одним, утворюючи довгі епоксидні макромолекулярні ланцюжки (ММЛ). У свою чергу, ці ММЛ зазнають багаточисельних переплутувань та хімічно з'єднуються аміновими молекулами, утворюючи тривимірну сітчасту молекулярну структуру.

Також, для приготування епоксидних БШГ-нанокомпозитів не використовували жодних методик орієнтування графенових часток у вихідній рідкій суміші. Масова частка наповнювачів ( $\varphi_f$ ) у нанокомпозитах складала 0.5%, 1%, 2%, та 5%. Вихідні рідкі суміші смоли з наповнювачем змішувалися вручну до отримання однорідних суспензій, а їхня подальша полімеризація відбувалася за кімнатної температури протягом 72 годин.

## 1.2 Дослідження структури і властивостей отриманих графенових нанопластиночок і зразків

Електроннографічні дослідження, виконані методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) підтвердили, що синтезовані графенові нанопластиинки дійсно являють собою багатошарові утворення, що мають лінійні розміри приблизно  $5 \times 5$  мкм та товщину порядку 50 нм (див. рис. 1.2).

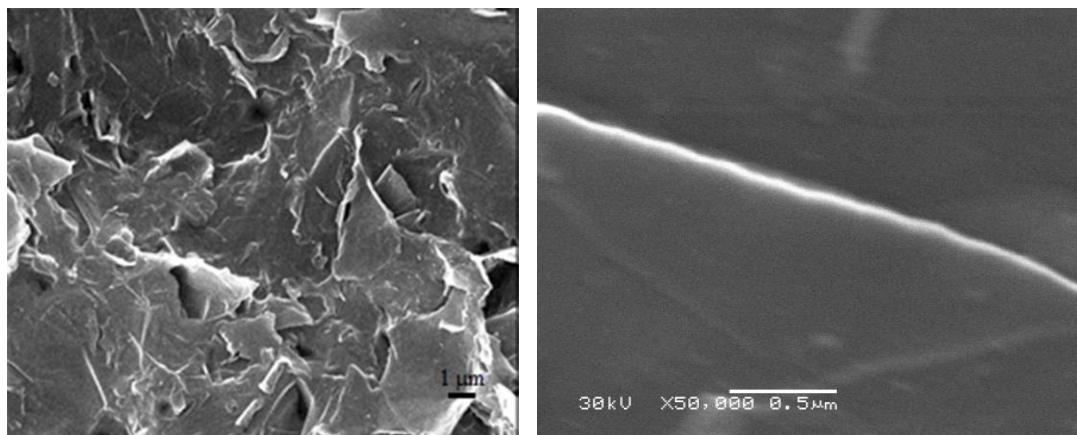


Рисунок 1.2 – СЕМ-фотографії БШГ-нанопластиночок, одержаних електрохімічним способом обробки терморозширеного графіту під дією ультразвуку у кислому водному середовищі

Також, методом рентгенівської дифракційної спектроскопії (РДС) були проведені рентгеноструктурні дослідження як вихідних лусочок графіту, так і БШГ-нанопластиночок. Ці дослідження було виконано за допомогою

дифрактометру ДРОН-4-07, з використанням випромінювання лінії  $\text{CuK}\alpha$ , відфільтрованого через Ni-фольгу. Спектри записувалися автоматично, з кроком сканування 0,02 тета за кімнатної температури (див. рис. 1.3).

Значення питомої площі поверхні для отриманих БШГ-нанопластиночок  $S_f = 790 \text{ м}^2/\text{г}$  було одержано шляхом вимірювання кількості фізично адсорбованого азоту по адсорбційно–десорбційним ізотермам стандартним методом Брунауера-Емметта-Теллера [4], за допомогою устаткування “Autosorb Station 3” фірми “Quantachrome Instruments Co” (USA) (США).

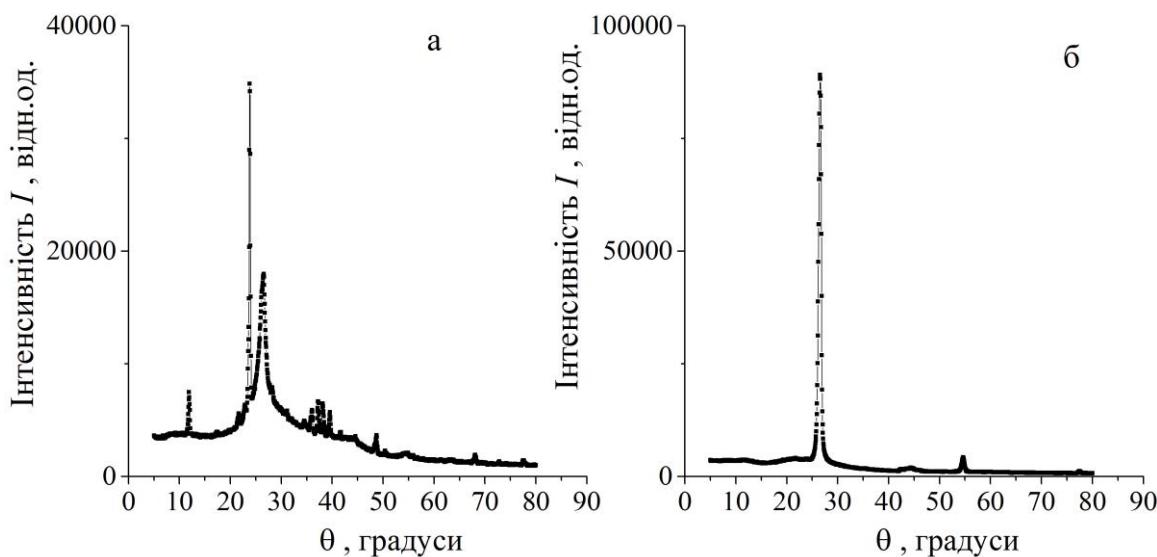


Рисунок 1.3 – Рентгеноструктурні діаграми вихідних лусочок терморозширеного графіту (а) та БШГ-нанопластиночок (б)

Ізотерми наведено на рис. 1.4. Електронні мікрофотографії шарів окисленого багатошарового графену (БШГО) наведено на рис. 1.5.

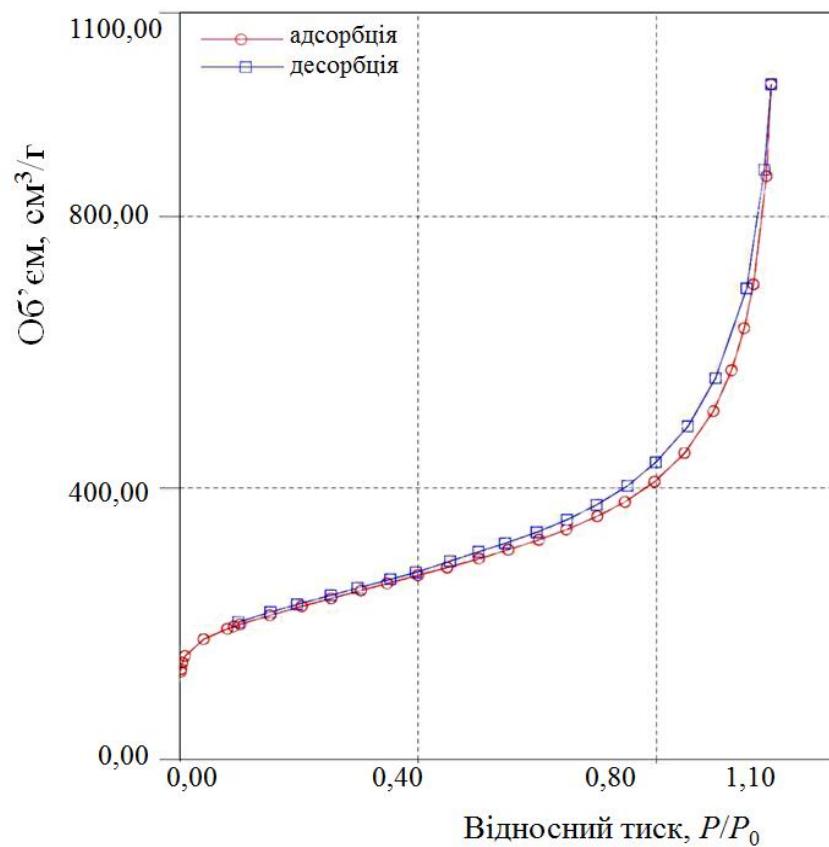


Рисунок 1.4 – Адсорбційно-десорбційні ізотерми неокиснених БШГ-нанопластиноок

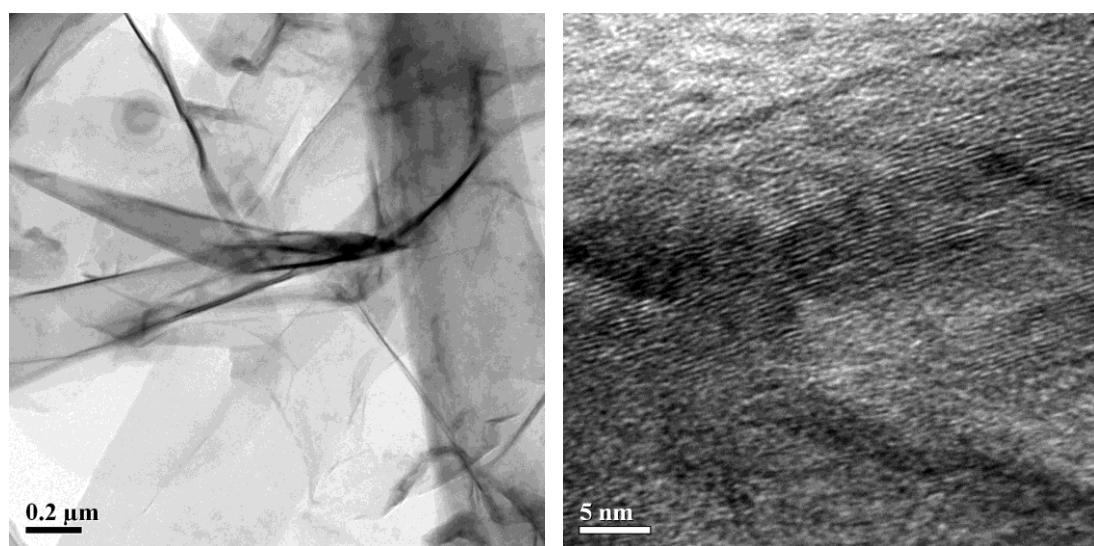


Рисунок 1.5 – Електронні мікрофотографії шарів БШГО

### 1.3 Експериментальні методики дослідження нанокомпозитів

Для експериментальних досліджень ненаповненої смоли та її нанокомпозитів використовувалися різноманітні методики, а саме: статичне механічне навантаження, фазово-частотна методика вимірювання швидкостей УЗ хвиль, методика резонансних вимірювань, теплообмінна методика, метод фотоакустичного відгуку,  $3\omega$ -метод, термодесорбційна мас-спектрометрія, комбінаційне розсіяння, інфрачервона спектроскопія, імпедансний метод.

Механічні параметри ненаповненої смоли та її нанокомпозитів визначалися по кривих «напруження-деформація», які вимірювалися в режимі стискання досліджуваних зразків.

По кривих «напруження-деформація» розраховувалися три механічні параметри - межа міцності на стискання ( $P$ ), статичний модуль Юнга ( $E_0$ ) та межа плинності ( $\sigma_F$ ). Коефіцієнт Пуассона ( $\nu$ ) розраховувався за допомогою співвідношення [5]:

$$(1 + \nu) = E_0 (1 - 2\nu) / 6\sigma_F. \quad (1.1)$$

Акустична методика 1. Вимірювання фазових швидкостей поперекової ( $V_T$ ) та повздовжньої ( $V_L$ ) ультразвукових (УЗ) хвиль здійснювали за кімнатної температури за допомогою фазово-частотної методики в режимі неперервного збудження [6]. Для збудження та приймання УЗ хвиль використовувалися п'єзоелектричні перетворювачі (окремі пари для поперекових та поздовжніх хвиль). Вимірювалися груповий час затримки ( $T_g$ ) та групова швидкість ( $V_g$ ). З метою усунення ситуації переоцінки величини  $T_g$  внаслідок поширення хвилі через збуджуючий та приймаючий перетворювачі, кожне вимірювання виконувалося на двох зразках різної товщини ( $L_1$  та  $L_2 = L_1 / 2$ ). Відносна похибка вимірювання величин  $T_g$ ,  $V_L$  та  $V_T$  не перевищувала 1%.

Виміряні груповий час затримки ( $T_g$ ) та групова швидкість ( $V_g$ ) задаються виразами:

$$T_g(\omega) = d\varphi(\omega) / d\omega, \quad (1.2)$$

$$V_g(\omega) = d\omega / dk = L / T_g(\omega), \quad (1.3)$$

де

$\varphi(\omega) = k(\omega)L$  – вимірюваний фазовий зсув;

$k(\omega)$  – хвильове число;

$L$  – товщина зразка.

За визначенням [6], фазова швидкість  $V(\omega)$  обчислюється або через  $k(\omega)$  як

$$V(\omega) = \omega^{-1}k(\omega)$$

або через розраховану за формулою (1.3) швидкість  $V_g$  за співвідношенням [6]:

$$V_g^{-1}(\omega) = V^{-1}(\omega) - [\omega / V^2(\omega)] [dV(\omega) / d\omega], \quad (1.4)$$

яке зводиться до  $V \approx V_g$  у випадку незначної дисперсії, коли  $dV(\omega) / d\omega \approx 0$ .

Оскільки кожне вимірювання фазових швидкостей виконувалося на двох зразках різної товщини ( $L_1$  та  $L_2 = L_1 / 2$ ), то замість співвідношення (1.3) ми використовували наступну формулу

$$V_g(\omega) = (L_1 - L_2) / (T_{g1}(\omega) - T_{g2}(\omega)). \quad (1.5)$$

Тут відповідні часи затримки визначалися як тангенси кути нахилу прямих ліній, якими по методу найменших квадратів апроксимувалися експериментальні залежності  $\varphi(\omega)$ .

Динамічні пружні модулі полімерної матриці та відповідних композитів (стала Ламе  $\lambda$ , модуль всебічного стиснення  $M$  та коефіцієнт Пуассона  $\nu$ ) оцінювалися за розрахованими значеннями густини ( $\rho_m$  та  $\rho_c$ )

$$\rho_c = \frac{\rho_m \rho_f}{\rho_m C_f + \rho_f (1 - C_f)} \quad (1.6)$$

та вимірюними значеннями фазових швидкостей поперекових ( $V_T$ ) та стрижневих ( $V_R$ ) ультразвукових хвиль [7]:

$$E = \rho_c V_R^2, \quad \mu = \rho_c V_T^2, \quad \lambda = \mu(2\mu - E)/(E - 2\mu),$$

$$M = \mu E(2\mu - E)/3(3\mu - E), \quad v = (E - 2\mu)/2\mu.$$

Акустична методика 2. Також ми використовували методику резонансних вимірювань. Для цих вимірювань використовувались зразки у вигляді стрижнів діаметром 6 мм та довжиною 48–50 мм. Швидкість звука  $V$  у стрижні пов'язана з модулем Юнга  $E$  та густинною  $\rho$  відомим співвідношенням  $V = \sqrt{E/\rho}$ , а виміряти її величину можна за допомогою вимірювання частоти поздовжніх коливань стрижня  $f_0$ . Тоді, знаючи довжину стрижня  $L$ , знайдемо відповідну швидкість поширення акустичних хвиль у стрижні  $V = 2L f_0$ .

Такий метод вимірювання частоти власних коливань твердого тіла відноситься до методики вимушених коливань твердого тіла, тобто коли на тіло діє зовнішня сила (рушій), а амплітуда коливань вимірюється тим чи іншим способом. Стандарт ASTM C747 не конкретизує спосіб дії на тіло та датчик амплітуди коливань, а лише дає загальні рекомендації до них. Найбільш важливою з яких є малість механічного зв'язку рушія та датчика коливань із тілом, аби мінімізувати можливі зміни частот власних коливань тіла. Тому ми використовували термопружний метод для збудження акустичних коливань, а датчиком слугував акустичний мікрофон, піднесений до одного з кінців стрижня. Схема експериментальної установки показана на рис. 1.6. Модульоване світло від світлодіоду потрапляло на середину зразка та поглиналося там із виділенням тепла. Внаслідок періодичного нагрівання та охолодження у зразку виникали знакозмінні термомеханічні напруження, які спричиняли поздовжні коливання зразка. Торець зразка має максимальну

амплітуду коливань і є джерелом звуку, який, у свою чергу, уловлюється мікрофоном. Змінюючи частоту генератора таким чином, щоб отримати максимальну амплітуду коливань, отримуємо резонансну частоту коливань зразка. Типовий діапазон власних частот коливань для наших зразків складав 18–20 кГц.

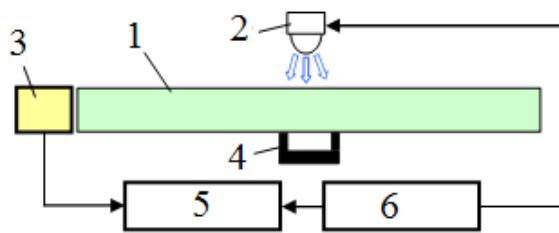


Рисунок 1.6 – Схема експериментальної установки: 1 – зразок, 2 – ультрафіолетовий світлодіод, 3 – мікрофон, 4 – опора, 5 – синхронний детектор, 6 – генератор

Теплопровідність вимірювалася з використанням стандартного обладнання, у стаціонарних умовах, відповідно до стандарту ATSM-C1114 [8]. Зразки мали форму диску діаметром 10-12 мм та товщиною близько 1,5 мм. З метою мінімізації теплових втрат з разки, охолоджуваць, нагріває та термометри розташовувалися у вакуумованій камері кріостата. Всі вимірювання проводилися на кріогенному столику CS204AEX1-AL (Advanced Research Systems, США), який був обладнаним терморегулятором Lakeshore 331S.

Дослідження теплоємності: методика 1. Для обчислення питомої теплоємності досліджуваних БШГО-нанокомпозитів використовували процес теплового обміну нагрітого зразка з холодною водою в калориметрі. На технічних терезах зразки та склянки попередньо зважували, потім занурювали у гарячу воду з температурою  $t_2$ , після цього їх занурювали у калориметр, заповнений холодною водою з температурою  $t_1$ . Через певний час після встановлення теплової рівноваги вимірювали температуру в калориметрі  $t_3$ .

(рівноважну температуру системи вода-зразок-калориметр). Для розрахунку питомої теплоємності зразка використовуємо вираз:

$$C_{P,C} = \frac{(c_e m_e + c_{ck} m_{ck} + 0,46V)(t_3 - t_1)}{m_{sp}(t_2 - t_3)}, \quad (1.7)$$

де

$c_e$  – питома теплоємність води;

$m_{ck}$  – маса склянки;

$c_{ck}$  – питома теплоємність склянки;

$t_1$  – температура навколошнього середовища;

$t_2$  – температура нагрітої води;

$t_3$  – температура досліджуваного зразка і води після теплообміну.

$m_e$  – маса води у стакані;

$m_{sp}$  – маса зразка;

$0,46V$  – водяний еквівалент термометра ( $V$  – об'єм зануреного термометра).

Теоретичні розрахунки питомої теплоємності композитів  $C_s(\varphi_f)$

проводилися за допомогою моделі теплової рівноваги за формулою [9]:

$$C_s(\varphi_f) = \frac{\rho_m C_{p,m}(1-\varphi_f) + \rho_f C_{p,f}\varphi_f}{\rho_m(1-\varphi_f) + \rho_f\varphi_f}, \quad (1.8)$$

де

$C_p$  – ізобарична теплоємність;

$\rho$  – густина;

$\varphi_f$  – об'ємна концентрація наповнювача;

індекси "m", "f" відносяться до епоксидної смоли та графену, відповідно.

Дослідження теплоємності: методика 2. Теплоємність також визначали шляхом вимірювання фотоакустичного відгуку (ФА) досліджуваних зразків, оскільки описана вище теплообмінна методика дає завищенні значення. Схему фотоакустичної комірки наведено на рис. 1.7.

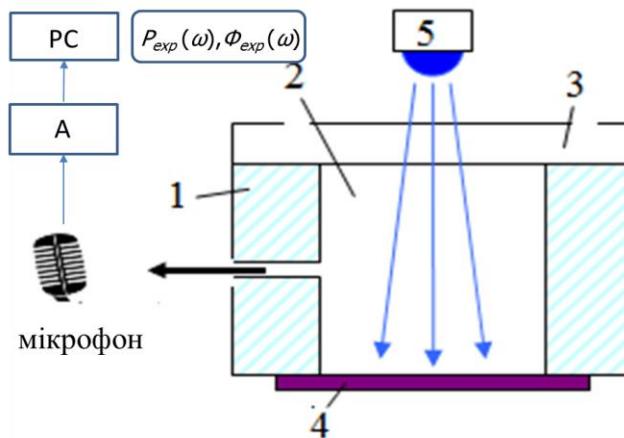


Рисунок 1.7 – Схема фотоакустичної комірки: 1 – акриловий корпус, 2 – внутрішня частина з діаметром 4 мм та висотою 4 мм, 3 – прозоре скло, 4 – зразок, 5 – світлодіод з довжиною хвилі випромінювання 395 нм

Генератор прямокутних сигналів живив світлодіод та слугував опорною напругою до синхронного детектора, на який також подавався сигнал від мікрофона. До комп’ютера записувалися амплітуда електричного ФА-сигналу та зсув фаз між опорним сигналом та ФА-сигналом. Виміри проводилися у діапазоні частот модуляції світлодіода 10–1000 Гц.

Дослідження термостійкості виконувалися на устаткуванні, оздобленому однополюсним мас-аналізатором MX 7304A. Мас-спектрометричний аналіз продуктів термічного розкладання виконувався у діапазоні 10–200  $m/z$  ( $m$  – молекулярна маса,  $z=+1$  – заряд частинки), у температурному інтервалі 25–800 °C, за тиску 0,1 Па, та швидкості нагрівання 8 °C/хв. Інші подrobiці методики вимірювання можна знайти в [10].

Спектри комбінаційного розсіяння світла досліджувалися на спектрометрі (DFS-52, LOMO) зі спектральною роздільною здатністю  $2\text{ cm}^{-1}$ . Реєстрація спектрів відбувалася за допомогою CCD-детектора з ТЕ-охолодженням (- 60 °C) (Andor iDus 420) у геометрії «оберненого розсіяння». Спектри збуджувалися твердотільними лазерами з однією поздовжньою модою на довжині хвилі 457 нм, за густини потужності на зразках меншої за

105 Вт/см<sup>2</sup>, що є достатньо низьким значення аби виключити будь-яку термічну модифікацію зразка.

Спектри інфрачервоного дифузійного поглинання реєстрували за кімнатної температури за допомогою спектрофотометра Thermo Nicolet NEXUS FTIR (США, Медісон) в діапазоні 400–4000 см<sup>-1</sup> з роздільною здатністю 8 см<sup>-1</sup> в режимі відбиття.

Температурні залежності діелектричної проникності ( $\epsilon_1$ ) та фактора діелектричних втрат ( $\epsilon_2$ ) вимірювались за допомогою керованого комп’ютером імпеданс метра Hioki IM3536 (Hioki E.E.Corporation, 81 Koizumi Ueda, Nagano, 386-1192 Japan) General Purpose LCR Meter [11].

#### 1.4 Теоретичні розрахунки механічних параметрів графен-епоксидних нанокомпозитів

Теоретичний розрахунок пружних модулів БШГ-нанокомпозитів виконувався методом молекулярної динаміки з використанням програмного пакету LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) [12]. Метод молекулярної динаміки – це чисельний метод, який застосовує класичну механіку для опису руху атомів. Стратегія методу молекулярної динаміки полягає в тому, аби передбачити макроскопічні властивості атомної системи на основі мікроскопічних даних про зміни у системі з часом. Модельована структура містила 100 молекул ДГЕБА-олігомеру, 50 молекул ТЕТА-затверджувача та графеновий шар, розміри якого варіювалась виходячи з вибраної концентрації композиту. Процес полімеризації нанокомпозиту моделювався аналогічно до того, як це описано в нашій попередній роботі. Моделювання процесу полімеризації нанокомпозиту детально описано в [13].

На першому кроці проводилася мінімізація енергії модельованої структури для отримання стабільної конфігурації. Після цього виконувались 12 серій деформування досліджуваної структури (три пари одновісних

деформацій розтягу стиснення та три пари чисто зсувних деформацій), в процесі яких одна з компонент тензора деформацій  $\varepsilon_{kl}$  набуvalа невеликих значень, а інші дорівнювали нулю. Після цього здійснювалась повторна мінімізація енергії структури без зміни розмірів модельованої комірки. Максимальна амплітуда деформації в наших розрахунках дорівнювала  $\pm 0,004$ .

За відомими значеннями тензора пружних напружень  $\sigma_{ij}$  розраховувались компоненти матриці пружних сталих  $C_{ijkl}$  як похідна  $\partial\sigma_{ij} / \partial\varepsilon_{kl}$ , після чого визначалися сталі Ламе  $\lambda$  та  $\mu$  (модуль зсуву):

$$\lambda = \frac{1}{6}(C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}) \approx \frac{1}{3}(C_{12} + C_{23} + C_{13}), \quad (1.9a)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}). \quad (1.9b)$$

Нарешті, за отриманими в такий спосіб параметрами  $\lambda$  та  $\mu$  розраховувались модуль Юнга  $E$ , об'ємний модуль (модуль всебічного стиснення)  $M$  та коефіцієнт Пуассона  $\nu$ :

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad (1.10a)$$

$$M = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad (1.10b)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (1.10b)$$

У таблиці 1.1 наведено механічні параметри для чистої смоли ЕД-20 та її БШГ-нанокомпозитів, розраховані за експериментальними даними та методом молекулярної динаміки. З таблиці 1.1 ми бачимо, що міцність БШГ-нанокомпозитів поступово зменшується зі зростанням навантаження, а модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона зростають. Таку поведінку можна зрозуміти, враховуючи просторову анізотропію БШГ-нанокомпозитів. Ця анізотропія викликана тим, що взаємодія між ММЛ та нанопластинками є відносно

слабкою по базових площинах останніх і значно сильнішою поблизу їхніх бічних поверхонь.

Таблиця 1.1 – Механічні параметри для чистої смоли ЕД-20 та її БШГ-нанокомпозитів, розраховані за експериментальними даними та методом молекулярної динаміки

Ваговий вміст напов- нювача $\varphi_f$ , %	Межа міцності на стискання, $10^9 \text{ Н/м}^2$	Статичний модуль Юнга, $10^9 \text{ Н/м}^2$	Статичний коефіцієнт Пуасона, [1]	Статичний модуль Юнга, $10^9 \text{ Н/м}^2$	Статичний коефіцієнт Пуасона, [1]
		Експеримент		Теорія	
0	$4,02 \pm 0,09$	$4,815 \pm 0,09$	$0,307 \pm 0,005$	$4,06 \pm 0,29$	$0,33 \pm 0,02$
0,01	4,27	4,895	0,296	-	-
0,1	3,82	4,855	0,322	-	-
0,5	3,63	4,975	0,341	$4,45 \pm 0,27$	$0,34 \pm 0,02$
1,0	3,33	5,096	0,367	$3,54 \pm 0,23$	$0,36 \pm 0,01$
2,0	-	-	-	$3,25 \pm 0,50$	$0,37 \pm 0,03$

У першому випадку взаємодія має переважно локальний характер, де АПЦ виступають структурні дефекти (наприклад,  $\pi$ -зв'язок). У другому випадку може відбуватися як електростатичне, так і ковалентне зв'язування фрагментів ММЛ та поперекових амінових місточків з вільними карбоновими зв'язками.

Що стосується відмінностей між експериментальними та теоретичними концентраційними залежностями модуля Юнга можна пояснити розкидом нанопластинок як за формою, так і за розмірами, наявністю локальних неоднорідностей їх розподілу в нанокомпозиті та наявністю в об'ємі смоли

областей пониженої густини внаслідок пониженої кількості поперекових амінових зв'язків [14–16].

### 1.5 Дослідження акустичних параметрів графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли

Результати акустичних вимірювань та обчислень пружних модулів зведені у таблиці 1.2. В розрахунках використовувалися наступні значення густини:  $\rho_m = 1,2 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$  [17] – для епоксидної матриці та  $\rho_f = 2,267 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$  для графенового наповнювача [18].

Таблиця 1.2 – Виміряні фазові швидкості та розраховані пружні модулі БШГ-епоксидних нанокомпозитів

$\varphi_{f,m}$	$\varphi_{f,V}$	$V_T, \text{ м/с}$	$V_L, \text{ м/с}$	$\mu_c, 10^9 \text{ Н/м}^2$	$\lambda_c 10^9 \text{ Н/м}^2$	$\nu_c [1]$	$K_c 10^9 \text{ Н/м}^2$	$E_c 10^9 \text{ Н/м}^2$
0	0	1190	2680	1,699	5,220	0,303	6,353	3,758
0,005	0,0027	1175	2670	1,664	5,265	0,306	6,379	3,703
0,01	0,0053	1187	2690	1,706	5,349	0,305	6,486	3,789
0,02	0,0107	1180	2680	1,701	5,371	0,306	6,505	3,783
0,05	0,0271	1229	2670	1,893	5,149	0,288	6,411	4.075

З таблиці 1.2 видно, що динамічні пружні модулі немонотонно зростають зі зростанням ступеня наповнення. зміни модуля зсуву та модуля Юнга мають місце за рівня наповнення  $\varphi_{f,V1}=0,027$ , в той час як стала Ламе  $\lambda_c$  та модуль всебічного стиснення  $K_c$  зазнають незначних змін у всьому інтервалі наповнення  $0 < \varphi_{f,V1} \leq 0,027$ .

Цей факт свідчить про складний характер міжфазної взаємодії у БШГ-епоксидних нанокомпозитах, тобто, про наявність декількох механізмів такої

взаємодії, які сприяють як підвищенню «жорсткості» макромолекулярного каркасу, так і її зменшенню. З точки зору практичного використання БШГ-епоксидних нанокомпозитів, немонотонні концентраційні залежності пружних модулів вказують на можливість оптимізувати механічні властивості композиту у конкретній сфері його застосування.

Дійсно, з одного боку, знання сталих Ламе ( $\lambda_c$  та  $\mu_c$ ) дозволяє оцінити внесок пружних деформацій  $d_{ij}$  у вільну енергію  $F$  нанокомпозиту, використовуючи наступне співвідношення [19]

$$F = \frac{\lambda_c}{2} \left( \sum_{i=1}^3 d_{ij} \right)^2 + \mu_c \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 d_{jk}^2, \quad (1.11)$$

З іншого боку, сталі Ламе широко використовуються для прогнозування структурної цілісності матеріалу, який функціонує в умовах знакозмінного механічного навантаження. Щодо модуля всебічного стиснення  $K_c$  та модуля Юнга  $E_c$ , то перший характеризує здатність матеріалу змінювати свій об'єм під дією всебічної механічної напруги (що важливо за умов експлуатації конструкційних технічних виробів під водою на великих глибинах, або в умовах високого тиску у барокамерах), тоді як другий характеризує здатність матеріалу стискатися чи розтягуватися вздовж напрямку дії механічної сили [7]. Нарешті, коефіцієнт Пуассона є відношенням відносного поперекового стискання до відносного поздовжнього розтягнення виробу у формі стрижня під дією механічного навантаження, прикладеного уздовж осі стрижня [7].

На рис. 1.8 порівнюються концентраційні залежності фазових швидкостей у епоксидних нанокомпозитах, наповнених «вільними» БШГ-нанопластинками та тими, поверхня яких функціоналізована шляхом осаджування анатазу.

У таблиці 1.3 наведено результати акустичних вимірювань та обчислень пружних модулів для БШГ-нанокомпозитів, в яких графенові нанопластинки функціоналізовані шляхом осаджування діоксиду титану у формі анатазу.

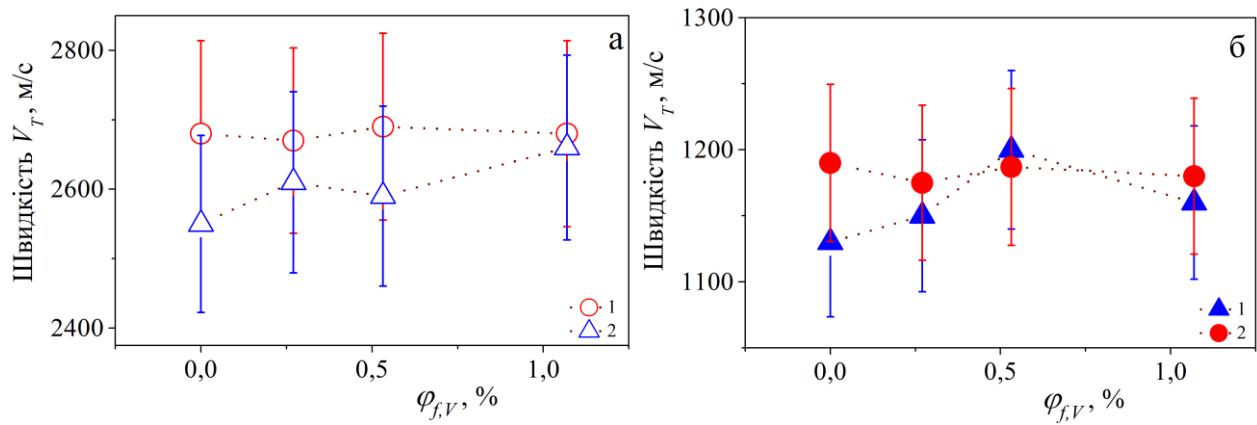


Рисунок 1.8 – Концентраційні залежності фазових швидкостей поздовжніх ( $V_L$ , відкриті точки) (а) та поперечних ( $V_T$ , суцільні точки) (б) ультразвукових хвиль у епоксидних нанокомпозитів, наповнених «вільними» БШГ-нанопластинками (круглі точки) та функціоналізованими БШГ:TiO<sub>2</sub> – нанопластинками (трикутні точки)

Тут об'ємна концентрація БШГ змінювалася у межах  $0 < \varphi_{f,V1} \leq 0,02$  за умови фіксованого вмісту анатазу  $\varphi_{f,V2} = 0,00288$  (або по масі  $\varphi_{f,m2} = 0,01$ ).

Таблиця 1.3 – Вимірюні фазові швидкості та розраховані пружні модулі БШГ:TiO<sub>2</sub> – епоксидних нанокомпозитів

$\varphi_{f,m1} + \varphi_{f,m2}$	$\varphi_{f,V1} + \varphi_{f,V2}$	$V_T$ , м/с	$V_L$ , м/с	$\mu_C$ , $10^9$ Н/м <sup>2</sup>	$\lambda_C$ , $10^9$ Н/м <sup>2</sup>	$\nu_C$ , [1]	$K_C$ , $10^9$ Н/м <sup>2</sup>	$E_C$ , $10^9$ Н/м <sup>2</sup>
0,000	0,000	1130	2550	1,532	4,738	0,304	5,760	3,393
0,015	0,0055	1150	2610	1,634	5,148	0,306	6,237	3,633
0,020	0,0082	1200	2590	1,787	4,749	0,285	5,941	3,826
0,030	0,0136	1160	2660	1,684	5,486	0,309	6,609	3,771

Порівняння даних, наведених у таблицях 1.2 та 1.3 свідчить, що осаджування анатазу на БШГ-нанопластинки підсилює вплив такого гібридного наповнювача – вони зростають до 16% зі зростанням рівня

наповнення  $\varphi_{f,V1}$  (що має місце для  $\lambda_c$  за концентрації  $\varphi_{f,m1} + \varphi_{f,m2} = 0,30$ ). Знову, як і випадку «вільних» БШГ-нанокомпозитів, немонотонним чином.

Посилений вплив БШГ: TiO<sub>2</sub> – гібридних наночастинок на молекулярну структуру епоксидної смоли можна пояснити наступними двома причинами. По-перше, зміною розподілу густини електричних зарядів на базових поверхнях графенових нанопластинок внаслідок відносно високої діелектричної проникливості наночастинок анатазу. Дійсно, відомо [20], сильна іонна поляризація частинок анатазу як мікрометричного, так і нанометричного розміру зумовлена наявністю іонів Ti<sup>4+</sup> і O<sup>2-</sup>. Недавні дослідження [21] підтвердили цей висновок: тут для частинок TiO<sub>2</sub> наночастинок розміром 13 нм було експериментально визначено, що відносна діелектрична проникливість  $\varepsilon_1$  у діапазоні частот від 10<sup>3</sup> до 5×10<sup>6</sup> Гц досягає 60 і майже не залежить від частоти за температур від 30 до 90°C.

Інша причина може бути пов'язана з тією обставиною, що осаджування діоксиду титану на БШГ-нанопластинки призводить до збільшення маси такої гібридної нанопластинки у порівнянні з «вільною». Це, у свою чергу, спричиняється до зменшення рухливості гібридної частинки у процесі затверджування рідкої нанокомпозитної суміші і, як наслідок, до зростання ефективності взаємодії між АПЦ та ММЛ. У таблиці 1.4 наведено оцінки наступних величин: 1) кількості БШГ- ( $n_1$ ) та TiO<sub>2</sub> – ( $n_2$ ) наночастинок на одиницю маси (1 г); 2) відношення  $n_2/n_1$ ; 3) масовий інкремент ( $\Delta m = m_2 n_2 / n_1$ ) для гібридної наночастинки та 4) відношення мас ( $(m_1 + \Delta m) / m_1$ ) у припущені, що наночастинки анатазу рівномірно покривають БШГ-нанопластинки. У цих розрахунках використовувалися наступні значення об'ємів частинок ( $V_1$  та  $V_2$ ) і їхніх мас ( $m_1$  та  $m_2$ ):  $V_1 = 5 \times 10^{-6} \text{ см} (5 \times 10^{-4} \text{ см})^2 \sim 1,25 \times 10^{-12} \text{ см}^3$ ,  $m_1 = \rho_{f1} V_1 \sim 2,834 \times 10^{-12} \text{ г}$ ,  $V_1 = (4\pi / 3) \times (5 \times 10^{-6} \text{ см})^3 \sim 5,23 \times 10^{-16} \text{ см}^3$ ,  $m_2 = \rho_{f2} V_2 \sim 2,100 \times 10^{-15} \text{ г}$ .

Таблиця 1.4 – Кількісні та масові характеристики БШГ-нанопластиноч,  $\text{TiO}_2$  – наночастинок та гібридних БШГ:  $\text{TiO}_2$  – наночастинок

$M_1 = \varphi_{f,m1} \times 1 \text{ г}$	$n_1, \times 10^{-9}$	$n_2, \times 10^{-12}$	$n_2/n_1$	$\Delta m, \times 10^{12} \text{ г}$	$m_1 + \Delta m \times 10^{12} \text{ г}$	$1 + m_1 / \Delta m$
0,005	1,764	4,547	2577	5,688	8,501	3,00
0,01	3,529	4,547	1289	2,834	5,668	2,00
0,02	7,058	4,547	644,3	1,417	4,251	1,50
0,05	17,64	4,547	257,7	0,567	3,401	1,20

Як бачимо з таблиці 1.4, як масовий інкремент  $\Delta m$ , так і масове відношення  $(m_1 + \Delta m)/m_1$  мають суттєві значення. Можна припустити, що обидва фактори призводять до підсилення міжфазної взаємодії. Як наслідок, міжфазні шари навколо гібридних наночастинок стають біль жорсткими і тому пружні модулі виявляють тенденцію до зростання.

## 1.6 Дослідження теплових параметрів графен-епоксидних нанокомпозитів

### 1.6.1. Теплопровідність графен-епоксидних нанокомпозитів

Розрахунок коефіцієнту теплопровідності для композитів епоксид/графен виконувався методом молекулярної динаміки з використанням програмного пакету LAMMPS [12]. Модельна структура складалася з матриці на основі молекул епоксидної смоли з дигріцеринового ефіру бісфенола (ДГЕБА), в яку вводилися графенові включення, та затверджувача ТЕТА (рис. 1.9). Деталі розрахунків наведено у Додатку А.

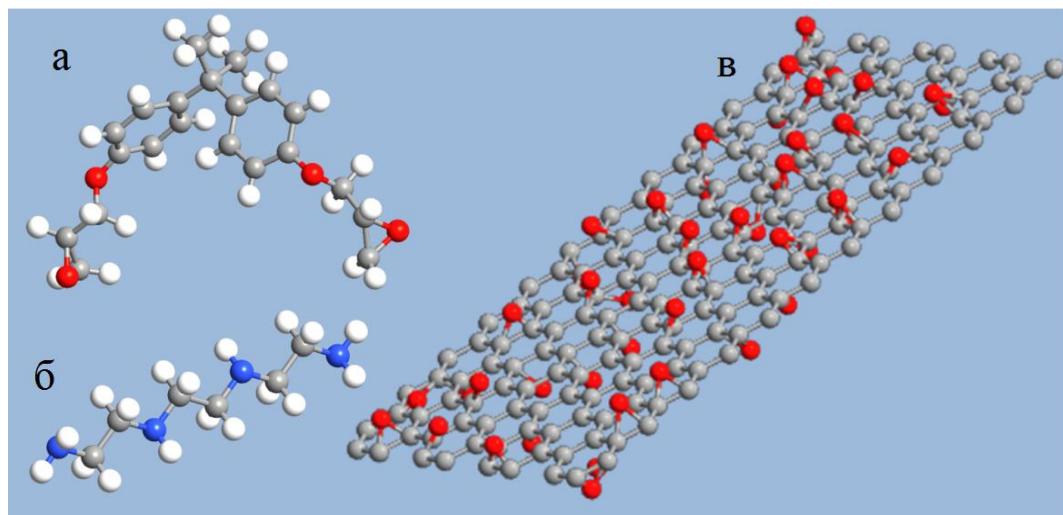


Рисунок 1.9 – Структура молекул ДГЕБА (а) та ТЕТА (б), функціоналізованого графену (в). Сірим кольором позначено атоми вуглецю, білим – водню, червоним – кисню, синім – азоту

На рис. 1.10 наведено концентраційні залежності коефіцієнту тепlopровідності епоксидних нанокомпозитів з неокисненим графеном

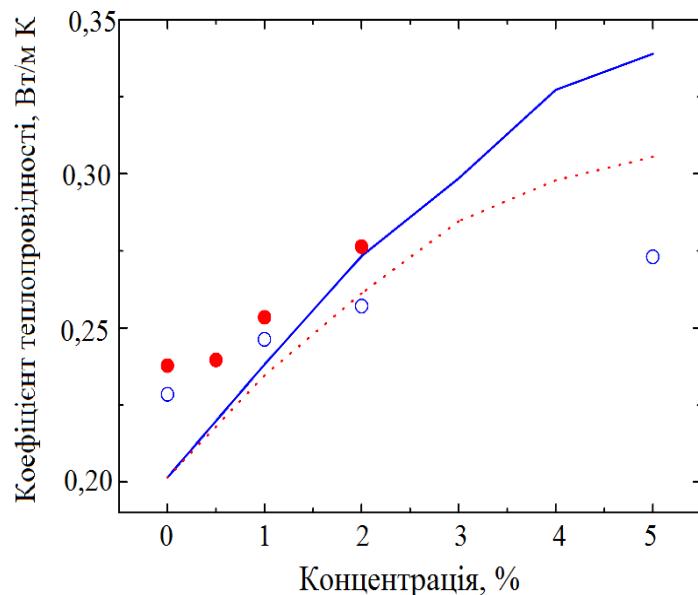


Рисунок 1.10 – Концентраційні залежності коефіцієнту тепlopровідності  $K$  БШГ-нанокомпозитів (суцільні кружечки) та БШГО-нанокомпозитів (порожні кружечки). Лінії – значення  $K$ , отримані МД-моделюванням для БШГ-нанокомпозитів (пунктирна лінія) та БШГО-нанокомпозитів (суцільна лінія)

(суцільні кружечки) та нанокомпозитів, наповнених окисненим графеном (порожні кружечки). Результати розрахунків методом молекулярної динаміки наведено лініями: для БШГ-нанокомпозитів – пунктирною, для БШГО-нанокомпозитів – суцільною лінією. З рис. 1.10 видно, що зі збільшенням концентрації наповнювача спостерігається лінійне зростання коефіцієнта теплопровідності для обох нанокомпозитів. При цьому експериментальні значення коефіцієнту теплопровідності для БШГ-нанокомпозитів є вищими і зростають вони швидше за відповідні значення для БШГО-нанокомпозитів.

Можна припустити, що збільшення кількості графенових наночастинок (як БШГ, так і БШГО) вище 2% призводить до збільшення структурних змін у епоксидній смолі, які діють як центри розсіяння тепла, і призводять до зменшення коефіцієнту теплопровідності.

Відмінності, які спостерігаються у концентраційних залежностях коефіцієнту ТП БШГ- та БШГО- нанокомпозитів, можна пояснити змінами у наступних характеристиках наповнювача та епоксидної смоли:

- теплопровідність наповнювача вздовж базисної площини нанопластинок ( $K_{\parallel}$ );
- теплопровідність графенового наповнювача в напрямку, перпендикулярному до базисної площини ( $K_{\perp}$ );
- термічний опір міжфазної границі ( $R_K$ );
- ступінь поперекових зв'язків (СПЗ) епоксидної смоли.

Літературні дані [22] свідчать, що теплові властивості БШГ-нанопластинок змінюються зі збільшенням товщини (або кількості атомних площин,  $n$ ). Зокрема, коефіцієнт теплопровідності вздовж площини сягає насичення, близького до значення об'ємного графіту у 250 Вт/(м×К) при  $n \sim 5-7$ .

Наші розрахунки методом молекулярної динаміки показали, що  $K_{\parallel}=157$  Вт/ (м×К) для вихідного шару графену і лише 22,9 Вт/ (м×К) для шару графену окисненого на 50 %. Варто зазначити, що ці значення було отримано

для шарів графену кінцевих розмірів із співвідношенням сторін близько 1,5–1,8.

Відомо [23], що шар окисненого графену є двомірною сіткою з  $sp^2$  – і  $sp^3$  – зв'язаного вуглецю, а неокиснений графен – 100 %  $sp^2$  – гібридизованого вуглецю. Зниження коефіцієнту теплопровідності одношарового листа окисненого графену відбувається внаслідок  $sp^3$  – гібридизації атомів вуглецю в базисній площині окисненого графену, яка порушує перенесення електронів та фононів, що призводить до погіршення електричних та теплових властивостей відповідно [24].

Окиснення графену буде впливати на теплопровідність в поперечному до базисної площини напрямку ( $K_{\perp}$ ) внаслідок відмінності в енергії зв'язку між шарами. Для багатошарового графену можна брати значення  $K_{\perp}$  аморфного вуглецю  $K_{\perp} \sim 6$  Вт/(м×К) [25].

Окиснення графену може збільшувати розсіяння фононів в напрямку, перпендикулярному до шарів, що призведе до зниження загальної теплопровідності БШГО-нанокомпозитів. Оскільки енергія ковалентного зв'язку С–С в шарі графену (майже 5,9 еВ) на 2 порядки вища за енергію Ван-дер-Ваальсової взаємодії (майже 50 мeВ), то можливий спосіб подолання обмеження теплопровідності між шарами графену – за рахунок зміни взаємодії між шарами графену з Ван-дер-Ваальсовых зв'язків на ковалентні зв'язки. Літературні дані свідчать [25], що  $K_{\perp}$  для чистого графену вище ніж для окисненого графену.

Якість адгезії та механізм фононної взаємодії межі поділу графен-полімер відіграє важливу та домінуючу роль у загальній теплопровідності нанокомпозитів та нанорідин [26]. Масштабними дослідженнями було підтверджено, що теплопередача вздовж наноструктурованих матеріалів може визначатися опором Капиці, а не теплопровідністю матеріалів, якщо характерні розміри систем становлять кілька нанометрів [27, 28]. Для границі неокиснений графен-епоксид опір Капиці становить майже

$3,5 \times 10^{-9} \text{ K} \times \text{м}^2 / \text{Вт}$  [29]. Окиснення графенових наношарів зменшує термічний опір Капиці на межі поділу графен-полімер [30–32].

Дослідження різних наукових груп показали, що графенові нанорозмірні наповнювачі сильно впливають на ступінь поперекових зв'язків (СПЗ) епоксидних смол. За результатами нашого МД-моделювання коефіцієнт тепlopровідності епоксидної системи ED-520-TETA становив  $K = 0,178 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$  у випадку СПЗ= 0%,  $K = 0,193 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$  у випадку СПЗ= 50 %, і  $K = 0,201 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$  у випадку СПЗ= 70%.

Оскільки БШГО-наповнювач призводить до зниження термічної стабільності епоксидної смоли, можна припустити, що наповнювач підсилює руйнування поперекових зв'язків, порівняно з БШГ-нанокомпозитами, що, в свою чергу, зменшує фактичне значення СПЗ у БШГО-нанокомпозитах порівняно з БШГ-нанокомпозитами за однакових концентрацій наповнювача.

В цілому, з того, що коефіцієнт тепlopровідності БШГ-нанокомпозитів вищий за відповідну величину для БШГО-наночастинок, можна зробити висновок про те, що для БШГО-частинок негативний влив одночасного зменшення їх  $K_{\parallel}$ ,  $K_{\perp}$ , СПЗ переважає над позитивним впливом контактного опору БШГО-епоксидна смола.

При порівнянні концентраційних залежностей коефіцієнта тепlopровідності змодельованого методом молекулярної динаміки з вимірюваними залежностями для кожного нанокомпозиту можна помітити не лише певні кореляції, але і деякі розбіжності.

По-перше, при малих концентраціях наповнювача ( $\varphi_f < 2 \%$ ) спостерігаємо гарне узгодження між теорією та експериментом для обох типів нанокомпозитів.

По-друге, тенденція до насичення (досягнення максимального значення) коефіцієнта тепlopровідності при збільшенні концентрації наповнювача до 5 % підтверджується і моделюванням, і експериментально для обох типів нанокомпозитів.

Відмінності між експериментальними даними та даними моделювання спостерігаються наступні: у експерименті  $K_{БШГ}(\varphi_f) > K_{БШГО}(\varphi_f)$ , при МД-моделюванні маємо поведінку  $K_{БШГО}(\varphi_f) > K_{БШГ}(\varphi_f)$ . Така розбіжність може бути пояснена, якщо взяти до уваги такі фактори: по-перше, моделювання передбачає, що СПЗ є сталою величиною (не залежить від концентрації  $\varphi_f$ ), а насправді, вона може бути більшою для БШГО-нанокомпозитів; по-друге, моделювання проводиться з одношаровим графеном та не враховує впливу окиснення на  $K_{\perp}$ .

### 1.6.2 Теплоємність графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли

Для чистої смоли  $C_{p,m}=1100 \text{ Дж}/(\text{кг}\times\text{К})$  [33], для неокисненого графену  $C_{p,f}=7100 \text{ Дж}/(\text{кг}\times\text{К})$  [34], а для окисненого графену  $C_{p,f}=790 \text{ Дж}/(\text{кг}\times\text{К})$  [35]. Результати розрахунків наведено у таблиці 1.4 (передостання колонка для графенового, а остання – для графен-оксидного наповнювача)

Розрахунок амплітуди тиску фотоакустичного сигналу  $P_A$  виконували в моделі, описаній в [36]. Розрахункові формули наведено у Додатку А.

Типові частотні залежності амплітуди ( $P_A$ ) та фази ( $\Phi_{P_A}$ ) фотоакустичного сигналу наведено на рис. 1.11. Для частоти  $\omega/2\pi=40,3673 \text{ Гц}$  значення  $C_{P,C}$  одержані для зразків з різним вмістом наповнювача, наведено у таблиці 1.5. З таблиці 1.5 бачимо, що теплоємність графен-оксидних епоксидних нанокомпозитів немонотонно залежить від вмісту наповнювача. Крім того, вони відрізняються від теоретично розрахованих значень  $C_{P,C0}$ . Причини такої поведінки потребують подальших досліджень.

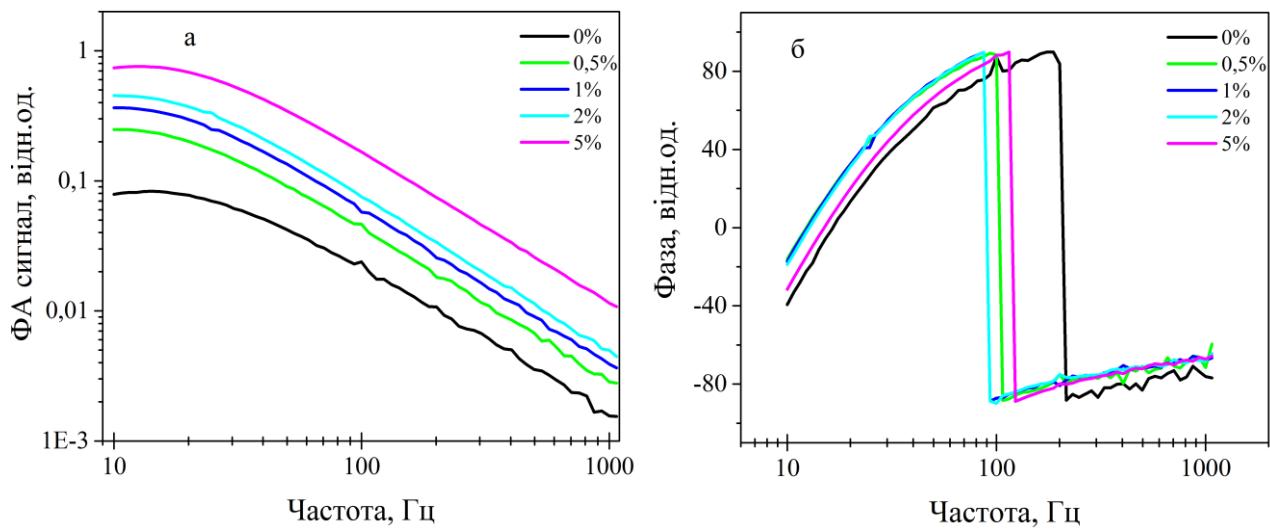


Рисунок 1.11 – Амплітудно-частотна (а) та фазово-частотна (б) залежності  $\Phi A$  сигналу чистої смоли та її БШГО-нанокомпозитів

Таблиця 1.5 – Теоретично розраховані параметри графен-містких епоксидних нанокомпозитів

$\varphi_{f,m}$	$\varphi_{f,V}$	$C_{P,C0}$ , Дж/(кг×К)	$K_C$ , Вт/(м×К)	$C_{P,C}$ , Дж/(кг×К) графен	$C_{P,C}$ , Дж/(кг×К) графен-оксид
0,0	0	1100	0,230	1100,0	1100,0
0,001	0,00053	1106	0,231	1072,1	1099,69
0,005	0,0027	1130	0,235	174,3	1098,45
0,01	0,0053	1160	0,240	322,6	1096,90
0,02	0,0107	1220	0,257	1088,2	1093,80
0,05	0,0271	1400	0,274	1089,6	1084,50

### 1.6.3 Дослідження термостійкості

На рис. 1.12 наведено термодесорбційні мас-спектри позитивно заряджених продуктів термічно-наведеної деструкції чистої смоли та її

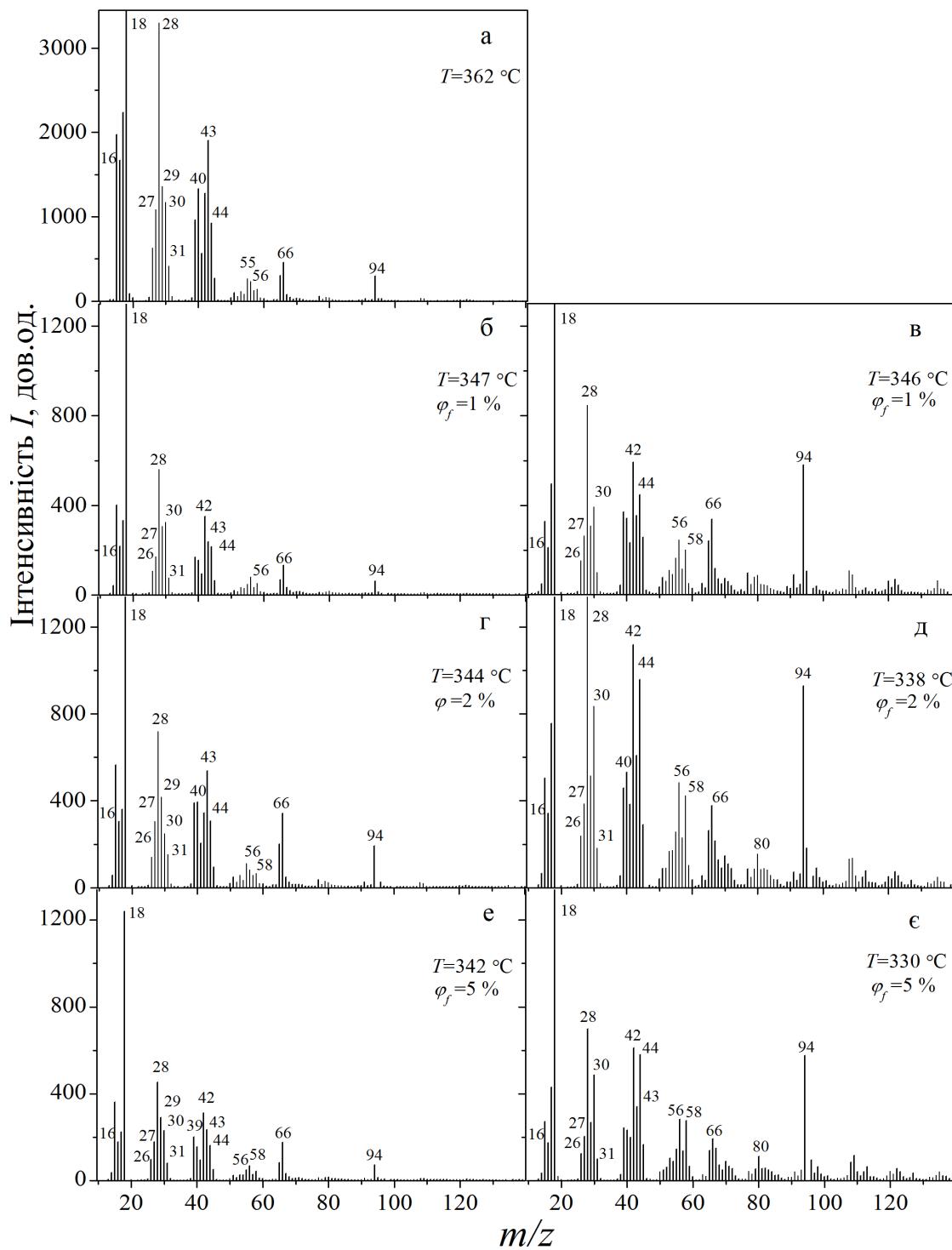


Рисунок 1.12 – Мас-спектри термічної десорбції чистої смоли (а) та ії БШГ-нанокомпозитів (б, г, е) і БШГО-нанокомпозитів (в, д, е)

БШГО-нанокомпозитів. Температури було вибрано таким чином, аби отримати максимальні інтенсивності представлених ліній. Молекулярні групи, що відповідають спостережуваним лініям, було ідентифіковано, виходячи зі

структурних формул макромолекули епоксидної смоли та амінових наповнювачів. Як видно з рис. 1.12, найбільш інтенсивні лінії спектрів чистої смоли відповідають наступним молекулярним групам:  $m/z = 14-18, 28-31, 40-45, 56-59, 65-67, 94$ . Їхні інтенсивності змінюються в межах від 225 ( $m/z=59$ ) до 4540 ( $m/z=28$ ).

На рис. 1.13 зображені типові  $\varphi_f$ -набори нормованих ТДК –  $I(\varphi_f, T) / I(0, T_{max})$  – для 17-го (а, б), 31-го (в, г), 43-го (д, е) та 56-го (е, ж) фрагментів для ненаповненої смоли та її нанокомпозитів, наповнених неокиснених (а, в, д, е) або окисненим (б, г, е, ж) багатошаровим графеном. Детальний аналіз термодесорбційних кривих ненаповненої смоли свідчить, що для більшості фрагментів температури максимальної еманації ( $T_{max}$ ) знаходяться в межах 332–338 °C, в той час як окремі фрагменти (а саме, 43-ий, 59-ий, 67-ий та 78-ий) показують  $T_{max} \sim 311-315$  °C. Усереднюючи індивідуальні значення  $T_{max}$ , отримуємо значення 324 °C, яке можна розглядати як оцінку температури розкладання ( $T_d$ ) чистої смоли.

Також потрібно відзначити, що на більшості ТДК спостерігаються два піки – низькотемпературний (НТ) та високотемпературний (ВТ). НТ-піки (які виявляються за температур  $T < 100$  °C) свідчать, що деяка частина відповідних молекулярних фрагментів є слабо-зв'язаними зі своїм найближчим молекулярним оточенням.

Порівнюючи мас-спектри чистої смоли з мас-спектрами її нанокомпозитів, бачимо, що жодних нових піків не виникає. Однак, як бачимо з рис. 1.13, наповнення смоли як БШГ, так і БШГО супроводжується істотними змінами ТДК. По-перше, в обох нанокомпозитах зникають або сильно пригнічуються НТ-піки. Цей факт свідчить про те, що слабо-зв'язані молекулярні фрагменти стають зв'язаними з активними поверхневими центрами графенових нанопластиночок.

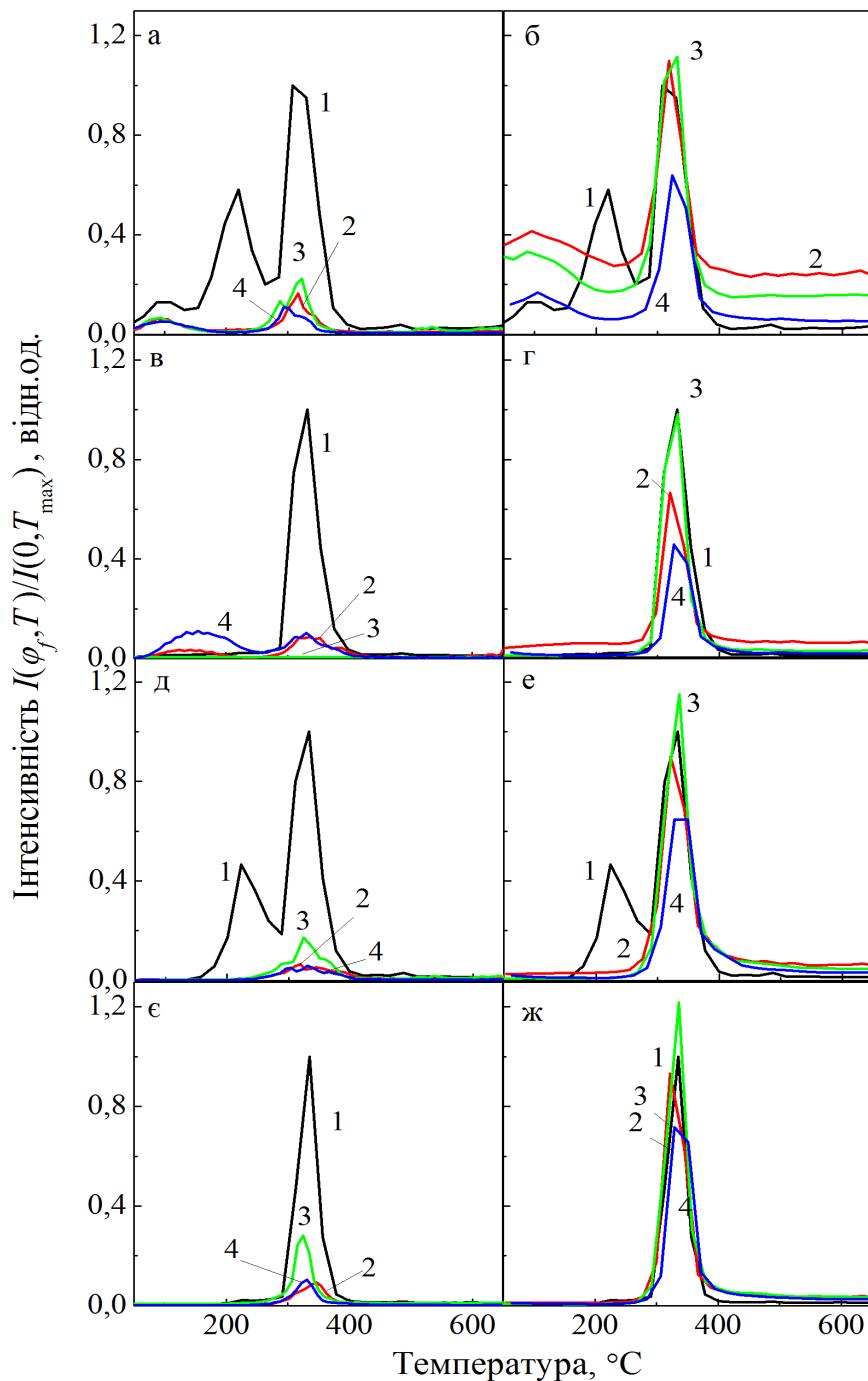


Рисунок 1.13 – Типові  $\varphi_f$ -набори нормованих

термодесорбційних кривих  $I(\varphi_f, T) / I(0, T_{\max})$  для 17-го (а, б), 31-го (в, г), 43-го (д, е) та 56-го (е, ж) фрагментів для ненаповненої смоли та її нанокомпозитів, наповнених неокисненим (а, в, д, е) або окисненим (б, г, е, ж) багатошаровим графеном: криві «1» -  $\varphi_f = 0$ , криві «2» -  $\varphi_f = 1\%$ , криві «3» -  $\varphi_f = 2\%$ , криві «4» -  $\varphi_f = 5\%$

По-друге, форма головних піків ТДК, а саме  $T_{max}$  та  $I_{max} = I(\varphi_f, T_{max})$  змінюються зі зміною вмісту нанопластинок. Ці зміни свідчать про те, що тривимірна молекулярна структура смоли зазнає певної перебудови внаслідок наповнення.

На рис. 1.14 зображені концентраційні залежності нормованих інтенсивностей  $I_{max}(\varphi_f)/I_{max}(0)$  головних піків ТДК для різних молекулярних фрагментів ( $m/z = 17, 31, 43, 56$ ) нанокомпозитів епоксидної смоли, наповненої неокисненим (рис. 1.13a) або окисненим (рис. 1.13б) багатошаровим графеном. Головні відмінності між обома типами нанокомпозитів у поведінці термодесорбції полягають у тому, що  $I_{max}(\varphi_f) < I_{max}(0)$  для БШГ-нанокомпозитів, в той час як для БШГО-нанокомпозитів виконується протилежна умова -  $I_{max}(\varphi_f) > I_{max}(0)$ . Потрібно відзначити, що інші фрагменти виявляють подібну еволюцію зі зміною

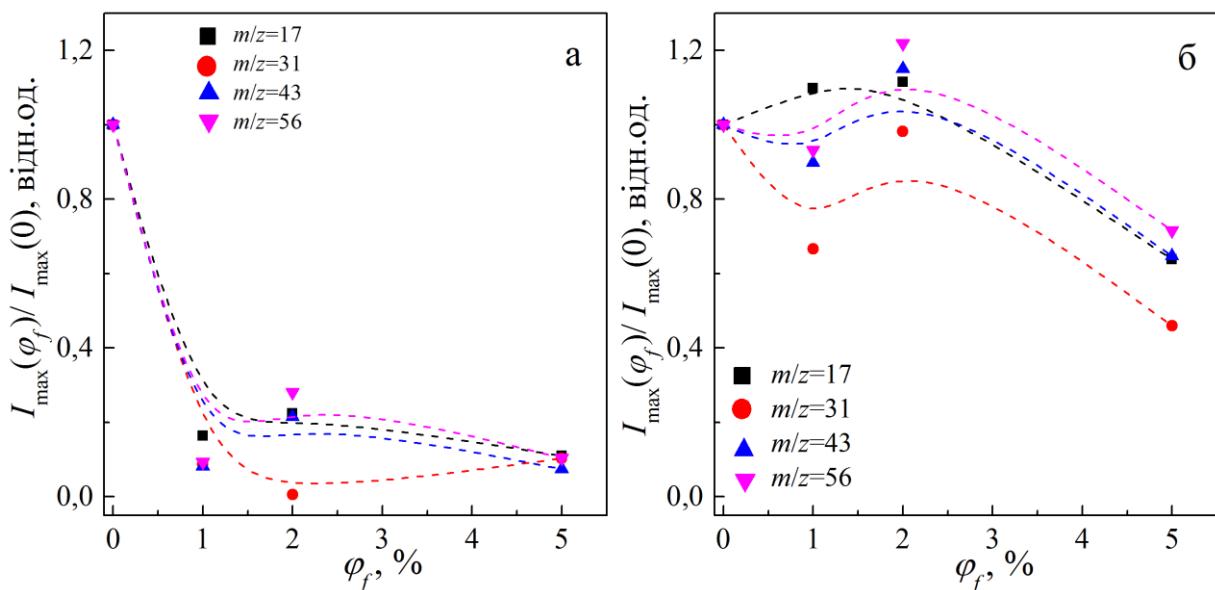


Рисунок 1.14 – Концентраційні залежності нормованих інтенсивностей  $I_{max}(\varphi_f)/I_{max}(0)$  головних піків ТДК для різних молекулярних фрагментів ( $m/z = 17, 31, 43, 56$ ) нанокомпозитів епоксидної смоли, наповненої неокисненим (а) або окисненим (б) БШГ

ступеня наповнення. Іншими словами, БШГ покращують термостійкість смоли, в той час як БШГО погіршують її.

З іншого боку, в обох типах нанокомпозитів різні фрагменти демонструють немонотонні залежності  $I_{max}$  від ступеня наповнення. У БШГ-нанокомпозитах для усіх фрагментів  $I_{max}$  зменшується для  $\varphi_f \leq 1\%$ , зростає для  $1\% < \varphi_f \leq 2\%$  і знову слабо зменшується для  $2\% < \varphi_f \leq 5\%$ . У БШГО-нанокомпозитах деякі фрагменти (30, 42, 43, 66, 77, 94) виявляють подібні залежності, але інші фрагменти (15, 17, 18, 44, 45, 75) показують монотонне зменшення  $I_{max}$  зі зростанням вмісту наповнювача. Серед останніх бачимо гідроксильні групи ( $m/z = 17$ ) та молекули води (18). Цей факт є прямим свідченням зв'язування ОН-груп з АПЦ БШГО-частинок.

В цілому, для більшості молекулярних фрагментів БШГ-нанокомпозитів зменшення інтенсивності головного термодесорбційного піку ( $I_{max}$ ) супроводжується зростанням температурного положення ( $T_{max}$ ) піку. Винятком є 43-ій та 58-ий фрагменти. На відміну від БШГ-нанокомпозитів, для більшості молекулярних фрагментів БШГО-нанокомпозитів зростання  $I_{max}$  супроводжується зменшенням  $T_{max}$  (66-ий та 77-ий фрагменти є винятками).

Виходячи з вимірюваних ТДК, кількість  $Q_n$   $n$ -того молекулярного фрагменту, яка виходить зі зразка під час його термічного розкладання, може бути розрахована наступним чином:

$$Q_n(\varphi_f, T_1) = A_0 \int_{T_0}^{T_1} I_n(\varphi_f, \tau) d\tau \quad (1.12)$$

де

$A_0$  – це розмірний параметр;

$I_n(\varphi_f, T)$  – ТДК  $n$ -того фрагменту;

$T_0 = 20$  С та  $T_1 = 600$  °С – температурні межі інтегрування.

На рис. 1.15 наведено концентраційні залежності нормованих виходів  $Q_n(\varphi_f, T_1) / Q_n(0, T_1)$  різних молекулярних фрагментів для БШГ- (рис. 1.15а) та БШГО- (рис. 1.15б) нанокомпозитів епоксидної смоли, які оцінювалися за формулою (1.12) за температури  $T_1 = 600$  °C, де всі значення  $Q_n(\varphi_f, T_1)$  є насиченими значеннями.

Для інших молекулярних фрагментів БШГ-нанокомпозитів отримані подібні залежності  $Q_n(\varphi_f, T_1)$ : зменшення в діапазоні  $\varphi_f \leq 1\%$ , зростання в діапазоні  $1\% < \varphi_f \leq 2\%$  та знову зменшення за умови  $2\% < \varphi_f \leq 5\%$ . Це дозволяє зробити висновок, що для БШГ-нанокомпозитів термостійкість зростає немонотонно: покращується за концентрацій  $\varphi_f \leq 1\%$  та  $2\% < \varphi_f \leq 5\%$  і трохи погіршується за концентрацій  $1\% < \varphi_f \leq 2\%$  (при цьому залишаючись більшою, ніж термостійкість вихідної смоли). Що стосується БШГО- нанокомпозитів,

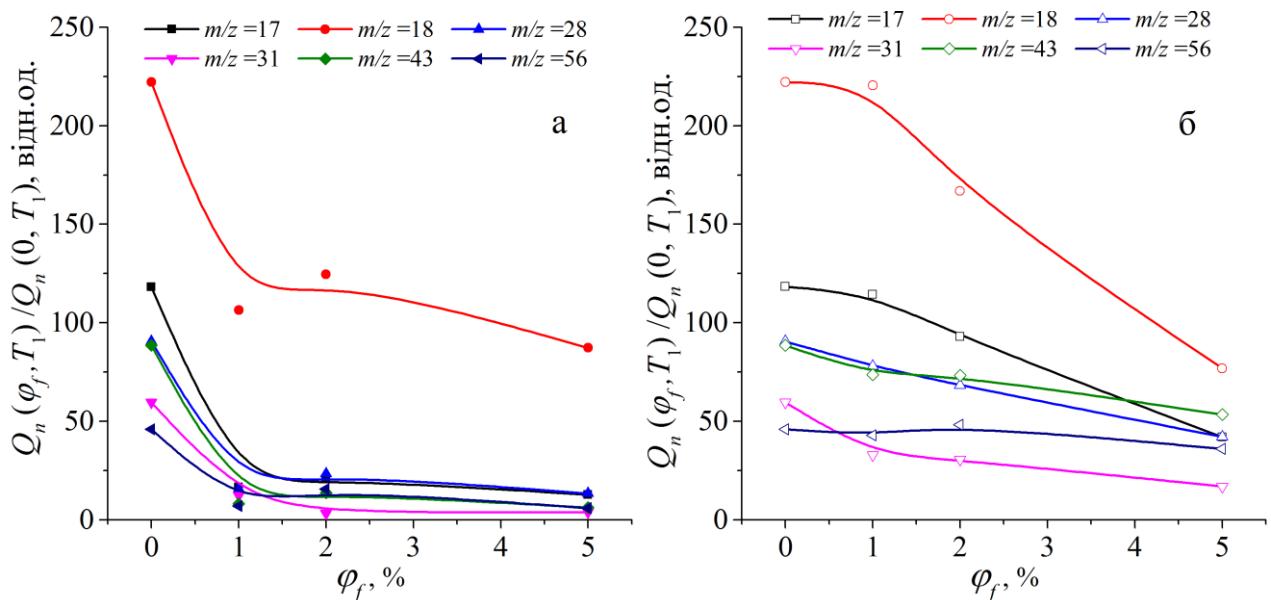


Рисунок 1.15 – Концентраційні залежності нормованих виходів  $Q_n(\varphi_f, T_1) / Q_n(0, T_1)$  різних молекулярних фрагментів ( $m/z = 17, 18, 28, 31, 43, 56$ ) для БШГ- (а) та БШГО- (б) нанокомпозитів епоксидної смоли, які оцінювалися за формулою (1.12) за температури  $T_1 = 600$  С

то вони демонструють дещо інші залежності  $Q_n(\varphi_f, T_1)$ . Хоча наведені на рис. 1.15 залежності показують покращення термостійкості в усьому дослідженому діапазоні концентрацій, інші молекулярні фрагменти показують відмінну поведінку величин  $Q_n$ , а саме: зростання в діапазоні  $\varphi_f \leq 2\%$ , яке змінюється зменшенням в діапазоні  $2\% < \varphi_f \leq 5\%$ . В цілому, можна зробити висновок, що БШГО-нанокомпозитів термостійкість погіршується за концентрацій  $\varphi_f \leq 2\%$  та покращується за концентрацій  $2\% < \varphi_f \leq 5\%$ .

Відмінності між концентраційними залежностями характеристик термодеструкції БШГ- та БШГО-нанокомпозитів пов'язані з особливостями взаємодії цих наповнювачів з епоксидними макромолекулами. Раніше проведені дослідження виявили два протилежних ефекти впливу графенових наповнювачів на термостійкість епоксидних резин:

- (1) обмеження рухливості макромолекулярних ланцюжків [37–40] внаслідок сильних міжфазних взаємодій, що призводить до підвищення термостійкості;
- (2) зменшення ступеня поперекового зв'язування (СПЗ) [38–43], що супроводжується зниженням термостійкості.

Зниження СПЗ у епоксидних нанокомпозитах, наповнених оксидом графену, може відбуватися, зокрема, внаслідок утворення ковалентних зв'язків між графен-оксидними нанопластинками та ТЕТА-молекулами затверджувача [38], або внаслідок щільного пакування між графеновими шарами через  $\pi - \pi$  зв'язок атомів вуглецю, що знаходяться у базових площинах [40]. В літературі також повідомлялося про те, що оксид графену може сприяти процесу гомополімеризації епоксидних смол [41]. Процес гомополімеризації супроводжується не лише зниженням кількості поперекових зв'язків, але і вкороченням ММЛ [44].

Беручи до уваги ці літературні дані, ефекти зростання  $T_{max}$  та зменшення  $I_{max}$ , які спостерігалися у наших експериментах для БШГ-нанокомпозитів,

можна тлумачити як прояви ефекту стабілізації [45] тривимірної молекулярної структури епоксидної смоли внаслідок хімічного та електростатичного зв'язування дипольних молекулярних груп з АПЦ нанопластиною.

Однак, для БШГО-нанокомпозитів, поряд зі стабілізацією молекулярної структури смоли в околі наночастинок, відбувається руйнування поперекових зв'язків та довгих ММЛ, що проявляється у зростанні  $Q$ . Це ефекти грають проти ефекту стабілізації, але не можуть пригнітити його повністю. Тому можна припустити, що існує інше якийсь чинник, який посилює процес термодеструкції, сприяючи зростанню  $I_{max}$  зі зростанням  $\varphi_f$ . Таким чинником може бути міграція водню (протонів) у нанокомпозиті, – ефект, який не залежить від зв'язування молекулярних фрагментів на АПЦ.

Дійсно, аналіз літературних даних показує, що ефект протонної провідності має місце уnanoшарах оксиду графену та подібних до нього гібридних структурах [46–48]. Механізм протонної провідності, який запропонував Хатакеяма та інші в [48], передбачає, що у багатошаровому оксиді графену перенос протонів може підтримуватися окремими та подвійними графен-оксидними стінками, і протони можуть «перетікати» між шарами через нанопори. Генераторами протонів можуть виступати адсорбовані молекули води через процес самодисоціації, описаний Крюером [49].

Гідрофільні, полярні кисень-місткі функціональні молекулярні групи (а саме, гідроксильна, [-OH], карбонільна [-C=O], карбоксильна [-(C=O)-OH], епоксидна [=C-O-C=]) у nanoшарах оксиду графену [50, 51] зв'язують воду та підтримують протонні потоки. Карбонільні та карбоксильні групи локалізуються на краях графен-оксидного nanoшару, в той час як гідроксильні та епоксидні групи локалізуються лише на базових поверхнях графен-оксидних nanoшарів [51]. Саме ці молекулярні групи формують рух протонів у площинах графен-оксидних nanoшарів. Протони, що мігрують поверхнями графен-оксидних nanoшарів у нанокомпозитах, можуть створювати локальну

зарядову та деформаційну нестабільність у міжфазних шарах, яка буде релаксувати внаслідок руйнування зв'язків між ММЛ та АПЦ.

### Феноменологічна модель теплопередачі на межі поділу графен-полімер

Фізичний механізм ефекту підвищення термостійкості БШГ-епоксидних нанокомпозитів можна з'ясувати в рамках феноменологічної моделі поширення теплового потоку через межу поділу-графен-полімер. Перенесення теплового потоку  $q$ , що входить до ненаповненої полімерної епоксидної матриці від зовнішнього джерела здійснюється виключно фононами, які збуджуються як у епоксидних макромолекулярних ланцюжках (ММЛ), так і у поперекових амінових зв'язках (ПАЗ). Нехтуючи дисипацією тепла на поверхневих та об'ємних дефектах (мікропорах), можна записати:

$$q \approx q_{ph,ep}. \quad (1.13)$$

Цей потік підкоряється закону Фур'є:

$$q_{ph,ep} = -k_{ph} \vec{\nabla} T_{ph}, \quad (1.14)$$

де

$k_{ph}$  – коефіцієнт теплопровідності епоксидних ММЛ;

$\vec{\nabla} T_{ph}$  – градієнт температури вздовж ланцюжків.

У БШГ-епоксидному композиційному матеріалі, тепловий потік  $q_{ph,ep}$  передається у БШГ-нанопластинки через ті ММЛ, які взаємодіють з активними поверхневими центрами (АПЦ). Цей потік розподіляється між фононною та електронною підсистемами БШГ, тобто, розділюється на два потоки –  $q_{ph,ep}$  та  $q_{el,gr}$ , відповідно. При цьому потрібно враховувати, що перерозподіл тепової енергії відбувається у відповідності із законами збереження енергії та імпульсу, тобто, залежить від маси ММЛ, зв'язаного з одним чи декількома АПЦ, та від сили утвореного зв'язку. У локальному наближенні, для межі поділу, що має температуру  $T_i$ , можна записати

$$q_{ph,ep} = \theta(q_{ph,gr} + q_{el,gr}), \quad (1.15)$$

де

$\theta$  – усереднений по межі поділу тепловий к.к.д.

При високих температурах  $T_i$ , близьких до температури деструкції ММЛ ( $T_d$ ) теплопередача відбувається в ангармонійному режимі генерації фононів, коли розсіювання локальних фононів на межі поділу є маломовірною подією і можна покладати  $\theta \approx 1$ . Тепло, яке отримує електронна підсистема графену, не повертається назад, до фононної системи смоли, внаслідок зникаюче малою власною провідністю останньої. Навпаки, у БШГ-нанопластинках нагрітий електронний газ дисипує отримане тепло у фононну підсистему внаслідок електрон-фононної взаємодії протягом певного часу релаксації  $\tau_q$  на відстані  $L_q$  від межі поділу

$$L_q = v_T \tau_q, \quad (1.16)$$

де  $v_T$  – швидкість нагрітих електронів.

У локальному наближенні, на міжфазній границі температура ММЛ  $T_{ph,ep}$ , пов'язана з тепловим потоком локальних фононів в об'ємі смоли, дорівнює сумі температур  $T_{ph,gr}$  та  $T_{el,gr}$ , які відповідають тепловим потокам фононів та електронів у БШГ-нанопластинках:

$$T_{ph,ep} = T_{ph,gr} + T_{el,gr}. \quad (1.17)$$

Отже, температура фононного потоку в БШГ-нанопластинках на міжфазній границі зменшується стрибком на величину  $\Delta T = T_{el,gr}$ :

$$\Delta T = T_{el,gr} = T_{ph,ep} - T_{ph,gr}. \quad (1.18)$$

У свою чергу, температурний декремент  $\Delta T$  призводить до зменшення коливальної енергії молекулярних груп, що зв'язані з АПЦ БШГ-нанопластинок, на величину  $k_B \Delta T$  (де  $k_B$  – стала Больцмана). Як наслідок, ймовірність термодеструкції цих молекулярних груп зменшується, у

порівнянні з ймовірністю термодеструкції тих груп, що знаходяться у віддалених від межі поділу ділянках смоли. Тому інтенсивність термодесорбції БШГ-нанокомпозиту в околі БШГ-нанопластиинок зменшується у порівнянні з інтенсивністю термодесорбції ненаповненої смоли (чи віддалених від нанопластиинок ділянок нанокомпозиту).

Оскільки зв'язані з АПЦ (різних типів “ $k$ ”) молекулярні групи (різних типів “ $i$ ”) мають відмінні маси та енергії взаємодії  $E_{ik}$ , де індекс “ $k$ ” визначає тип АПЦ), то і власні частоти їх коливань ( $\omega_{ik}$ ), а також швидкості ( $v_{ik}$ ) та імпульси ( $p_{ik}$ ) відповідних локальних фононів зв'язаних з різними АПЦ ММЛ є різними. Іншими словами, імпульси та енергії, що передаються від зв'язаних з АПЦ ММЛ до фононної та електронної підсистем БШГ-нанопластиинок, є також різними, залежними від  $m_i$  та  $E_{ik}$ . Тому і відповідні температурні стрибки  $\Delta T_{ik}$  є різними, залежними від  $m_i$  та  $E_{ik}$ . Усереднюючи величини  $\Delta T_{ik}$  по  $k$ , дістаємо значення  $\Delta T_i$  і:

$$\Delta T_i = \sum_{k=1}^n g_{ik} \Delta T_{ik} \cdot \left( \sum_{k=1}^n g_{ik} \right)^{-1}, \quad (1.19)$$

де

$n$  – кількість різних АПЦ на поверхні БШГ-нанопластиинок;

$g_{ik}$  – статистична вага АПЦ  $k$ -того типу, яка у випадку Больцманівського розподілу АПЦ по енергіям взаємодії  $E_{ik}$  з молекулярними групами має вигляд

$$g_{ik} = \exp\left(-\frac{E_{ik}}{k_B T}\right). \quad (1.20)$$

Величини  $\Delta T_i$  можна оцінити, порівнюючи термодесорбційні криві ненаповненої смоли та її БШГ-нанокомпозитів з наповненням  $\varphi_f = 2\%$  для певних термодесорбованих молекулярних груп “ $i$ ” за температур

$T \leq T_{max,i}(2\%)$ , де  $T_{max,i}(2\%)$  є температурне положення піку термодесорбційної кривої  $I_i(T, 2\%)$ , одержаної саме для 2 %-композиту.

Величина  $\Delta T_i$  є різницею між температурою  $T_{max,i}(0\%)$  та  $T_{max,i}(2\%)$  та температурою, яка визначається по термодесорбційній кривій  $I_i(T, 0\%)$  ненаповненої смоли на рівні  $I_i(T_C, 0\%) = I_i(T_{max,i}, 2\%)$  (дивись рис. 1.16):

$$\Delta T_i = T_{max,i}(2\%) - T_C(0\%). \quad (1.21)$$

Чисельні оцінки дають величини  $\Delta T_i \approx 34; 28,5$  та  $17\text{ K}$  для молекулярних груп, що мають масу  $m/z = 17, 43$  та  $94$ , відповідно (див. рис. 1.16). Таким чином, величини  $\Delta T_i$  зменшуються зі зростанням молекулярної ваги молекулярної групи і кількість тепла, що передається до електронної підсистеми БШГ-нанопластинок, зменшується.

Таким чином, наповнення епоксидної смоли БШГ-нанопластинками призводить до зростання термостійкості смоли у інтервалі наповнення  $\varphi_f \leq 1$  мас. % внаслідок перерозподілу теплового потоку на межі поділу смоли та графенових нанопластинок.

Спектри раманівського розсіювання окиснених БШГ-нанопластинок (рис. 1.17) показують, що ці нанопластинки складаються зі слабо зв'язаних графенових лусочок (шарів).

Ці спектри (криві 1 та 2) характеризуються наявністю G-смуги ( $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$ ), яка пов'язана з деформаційними коливаннями  $sp^2$ -гібридизованих пар вуглецевих атомів, локалізованих у бензольних кільцях. D-смуга ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ) пов'язана зі структурними дефектами у графенових шарах. Крива 3 взята з літератури [52] і відповідає моношаровим графеновим нанопластинкам.

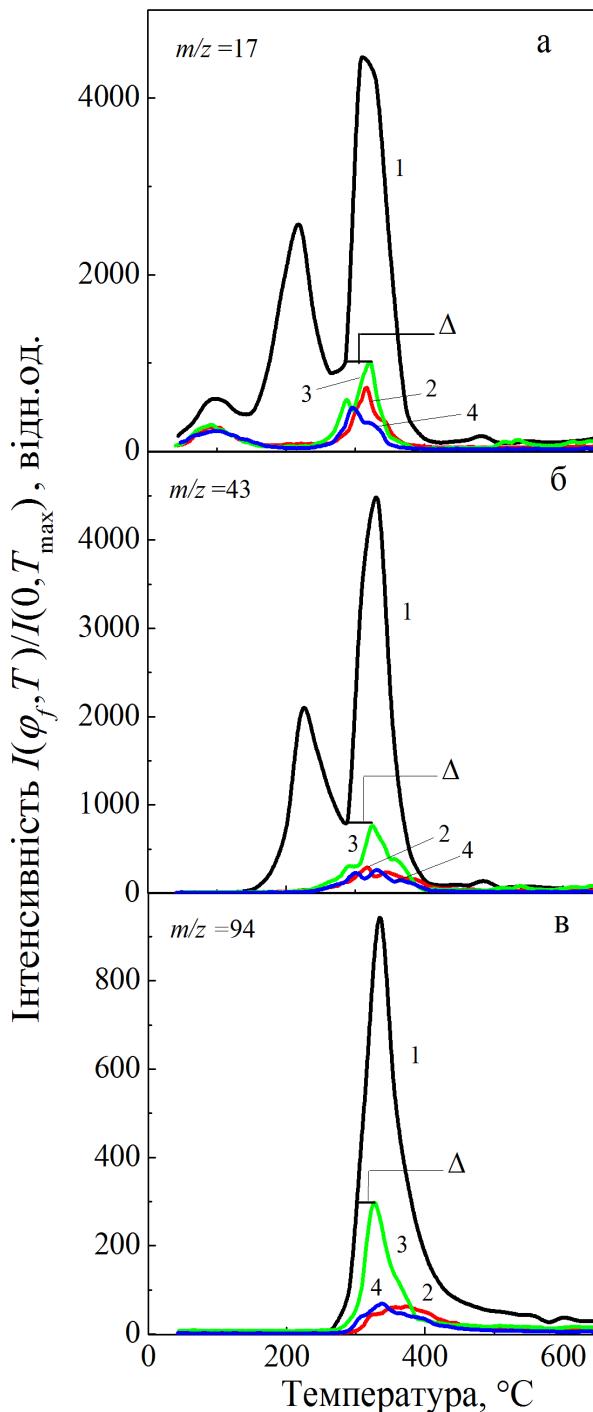


Рисунок 1.16 – Температурні залежності інтенсивності десорбції (термодесорбційні криві) для молекулярних груп з молекулярними масами  $m/z = 17$  (а), 43 (б), та 94 (в) для ненаповненої смоли (криві 1) та її БШГ-нанокомпозитів з  $\varphi_f = 1\%$  (криві 2), 2% (криві 3) та 5% (криві 4).  $\Delta T_i$  – температурні декременти, що виникають внаслідок перерозподілу тепла на міжфазних границях

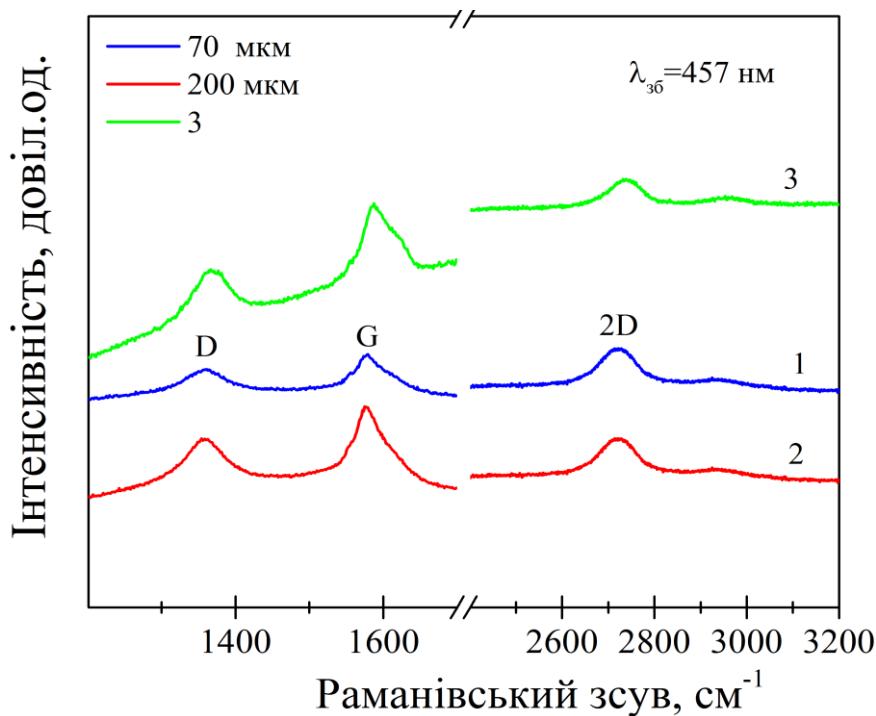


Рисунок 1.17 – Раманівські спектри окиснених багатошарових графенових нанопластинок, записані у випадках щілини спектрометра 70 (крива 1) та 200 мкм (крива 2). Спектр моношарових графенових нанопластинок (крива 3), взятий з [52]

Таким чином, дані рентгенівської та раманівської спектроскопії підтверджують структурну ідентичність моношарових та синтезованих багатошарових графенових нанопластинок.

### 1.7 Дослідження спектрів інфрачервоного поглинання графен-містких полімерних нанокомпозитів на основі епоксидної смоли

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія – один із різновидів оптичної спектроскопії, спектри яких свідчать про взаємодію досліджуваної речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ-діапазоні. На основі досліджень ІЧ-спектроскопії можна проводити кількісний та якісний аналіз речовини. При взаємодії ІЧ-потоку з досліджуваною речовиною відбувається поглинання

випромінювання певних частот, які називають характеристичними. Поглинання випромінювання характеристичної частоти обумовлене наявністю в молекулі певних функціональних груп. Аналіз ІЧ-спектрів полімерних нанокомпозитів полягав у визначенні положень максимумів характеристичних смуг, їх інтенсивності та форми. На рис. 1.18 наведено інфрачервоні спектри поглинання ненаповненої смоли та її БШГ-нанокомпозитів.

### 1.7.1 Ідентифікація ліній та смуг ненаповненої смоли

Для ідентифікації виражених на рис. 1.18 ліній та смуг, використовували структурну формулу епоксидної смоли [2] та літературні дані для ІЧ-спектрів молекулярних груп, що входять у структурну формулу [5354555657–58]. У таблиці 1.6 наведено характеристики найбільш інтенсивних ліній та смуг, що спостерігаються у ненаповненій смолі –  $k_{n,max}$  (для вузьких ліній),  $k_{n,av}$  (для широких смуг),  $S_n$  (для широких смуг) та  $E_{n,max}$ .

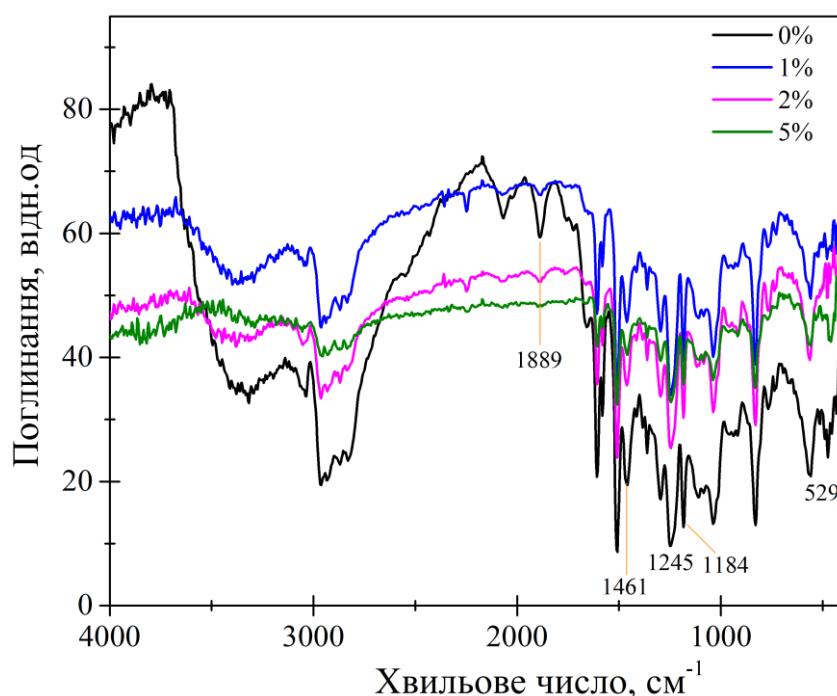


Рисунок 1.18 – ІЧ-спектри для ненаповненої смоли (крива “1”) та її БШГ-нанокомпозитів (криві “2”–“5”) для різних рівнів наповнення: 1% (крива “2”), 2% (крива “3”) та 5.0% (крива “4”)

За хвильового числа  $k = k_{n,max}$  інтенсивність лінії набуває максимального значення  $I_{n,max} = I_n(k_{n,max})$ . Для широких смуг обчислювали середні значення  $k_{n,av}$ , використовуючи співвідношення:

$$k_{n,av} = S_n^{-1} \cdot \int_{k_{n,1}}^{k_{n,2}} k \cdot I_n(k) \cdot dk, \quad (1.22)$$

$$S_n = \int_{k_{n,1}}^{k_{n,2}} I_n(k) \cdot dk. \quad (1.23)$$

Таблиця 1.6 – Характеристики найбільш інтенсивних ліній та смуг, що спостерігаються у ненаповненій смолі для деформаційних та валентних коливань

$k_{n,max}$ , см $^{-1}$	$\varepsilon$	$E_{n,max}$ , eВ	$k_{n,av}$ см $^{-1}$	$S_n$	Молекулярна група
559,26	5,3803	128,88		706,63	CH <sub>2</sub> – група
829,25		191,09		861,77	C-O-C епоксидна група
1184,01		272,84		226,35	C-O групи
1245,81		287,08		658,33	C-O групи
1461,80		336,86		343,27	коливання C-H- груп у радикалі –CH <sub>2</sub> (ножичні коливання)
1889,93		435,52		501,64	коливання епоксидної групи
2832–2962		658,08	2855,76	5203,85	коливання C-H- груп у радикалі – CH <sub>2</sub>
3300–3500		789,15	3424,54	10170,75	вторинна –OH група

Енергії  $E_{n,max}$  (у eВ) обчислювалися за загальновідомим співвідношенням:

$$E_{n,max} = \hbar k_{n,max} \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad (1.24)$$

де

$\hbar$  – стала Планка ( $\hbar = 6,58212 \times 10^{-16}$  еВ·с);

$c$  – швидкість світла у вакуумі ( $\approx 299792458$  м/с);

$\varepsilon$  – низькочастотна діелектрична проникливість смоли та її нанокомпозитів, визначена у п. 1.4. Для чисельних розрахунків ми використовували значення  $\hbar c \approx 1,239842 \times 10^{-4}$  еВ·см. За умови, що точність визначення  $k_{n,max} - \Delta k_{n,max}$  складає 8 см<sup>-1</sup>, а точність визначення  $\varepsilon - \Delta \varepsilon$  складає 0,1, а відносна точність оцінки  $E_{n,max}$  для  $k_{n,max} \sim 560$  см<sup>-1</sup> та  $\varepsilon = 2$  (чиста смола) складає  $\Delta E_{n,max} / E_{n,max} = \Delta k_{n,max} / k_{n,max} + \Delta \varepsilon / 2\varepsilon = 1/70 + 1/40 = 11/280 \approx 0,039$ .

### 1.7.2 Аналіз концентраційних ефектів у ІЧ-спектрах

Порівнюючи спектральні лінії композитів з відповідними лініями чистої смоли, насамперед, звертаємо увагу на той факт, що наповнення смоли БШГ не призводить ані до зникнення існуючих, ані до появи нових ліній у спектрі нанокомпозиту, у порівнянні зі спектром ненаповненої смоли. Цей факт свідчить про те, що міжфазна взаємодія смола-БШГ не призводить до утворення нових стійких хімічних сполук.

Детальний аналіз спектрів показує, що частотне положення піків практично не змінюється зі зміною ступеня наповнення. Точніше кажучи, частотне зміщення піків, якщо і має місце, за своєю величиною є меншим, ніж роздільна значність спектрометра, що використовувався у дослідженнях. На рис. 1.19 наведено нормовані концентраційні залежності  $k_{n,av}$  для широких смуг. У цьому випадку точність оцінки  $k_{n,av}$  складає 0,25 %.

На рис. 1.20 наведено нормовані концентраційні залежності максимальних інтенсивностей  $I_{n,max} = I_n(k_{n,max})$  окремих піків ІЧ-поглинання, що відповідають деформаційним (рис. 1.20a) та валентним (рис. 1.20б) коливанням окремих дипольних молекулярних груп, занесених до таблиці 1.6.

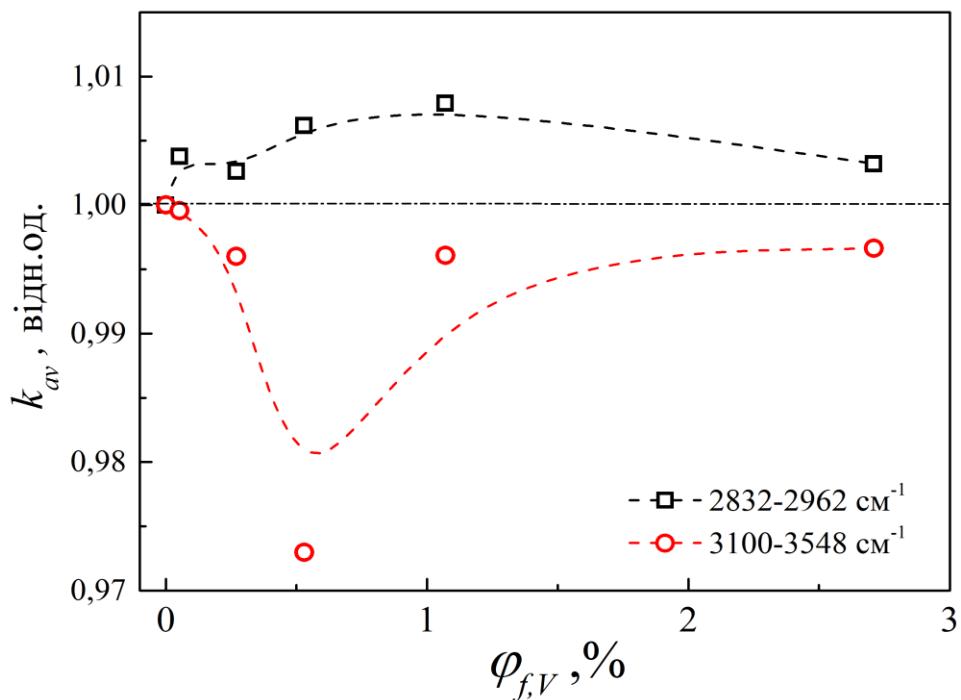


Рисунок 1.19 – Нормовані концентраційні залежності  $k_{n,av}$

для широких смуг

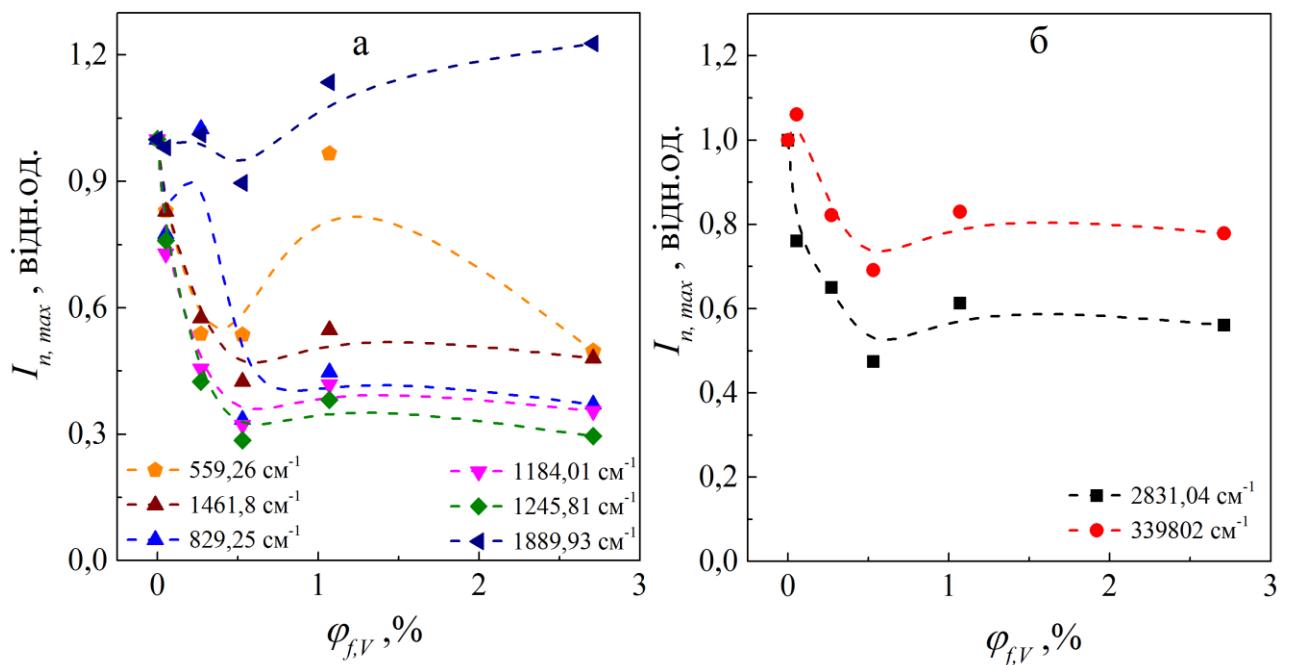


Рисунок 1.20 – Нормовані концентраційні залежності максимальних інтенсивностей  $I_{n,max} = I_n(k_{n,max})$  окремих піків ІЧ-поглинання, занесених до таблиці 1.6

Видно, що для обох типів коливань ці залежності мають немонотонний характер, досягаючи мінімальних значень в околі масової концентрації  $\varphi_{f,m} \sim 1\%$ , що відповідає об'ємній концентрації  $\varphi_{f,V} \sim 0,53\%$ .

З метою з'ясування фізичних причин немонотонного характеру отриманих концентраційних залежностей, звертаємося до теоретичних уявлень процесу поглинання світла ІЧ-діапазону у речовинах. Згідно з квантомеханічними розрахунками [59], інтенсивність  $I_n(\omega)$  кожної  $n$ -тої лінії (або смуги) ІЧ-спектру пропорційна кількості  $N_n$  відповідних поглинаючих дипольних молекулярних груп, які знаходяться в об'ємі зразка  $V$ , та квадрату матричного елемента  $|\langle \mu_n \rangle|^2$  молекулярного дипольного моменту  $\mu_n$ :

$$I_n(\varphi_f, \omega) \propto \frac{N_n(\varphi_f) \cdot |\langle \mu_n \rangle|^2}{3\epsilon_0 \cdot \hbar \cdot V} \cdot A(\omega_n - \omega), \quad (1.25)$$

де:

$\epsilon_0$  – діелектрична стала;

$\hbar$  – стала Планка;

$\omega_n$  – частота переходу;

$A(\omega_n - \omega)$  – релаксаційний параметр, що характеризує ширину лінії (смуги).

З іншого боку, квантово-механічний розрахунок [60] дає наступне співвідношення для функціональної залежності середньої динамічної молекулярної поляризованості ( $\alpha_n$ )  $n$ -тої поглинаючої молекулярної групи від її дипольного моменту:

$$\alpha_n(\varphi_f, \omega) = \frac{2}{3\hbar} \sum_{m \neq 0} \frac{\omega_{n,m0} \cdot |\langle \mu_n(\varphi_f) \rangle|^2}{\omega_{n,m0}^2 - \omega^2}, \quad (1.26)$$

де  $|\langle \mu_{n,m0} \rangle|^2 = \langle \mu_{n,m0} \rangle \cdot \langle \mu_{n,m0} \rangle$  та  $\hbar\omega_{n,m0} = E_{n,m0}^{(0)} - E_{n,0}^{(0)}$ . У співвідношенні (1.26) нижній індекс “(0)” вказує на основний (незбуджений) енергетичний

молекулярної групи, нижній індекс "m" вказує на їхній m-тий збуджений стан, а верхній індекс "0" позначає енергію, що оцінюється за відсутності ІЧ-опромінення. Потрібно відзначити, що частота  $\omega_{n,max} = (c / \sqrt{\epsilon}) \cdot k_{n,max}$ , що відповідає положенню певного ІЧ-піку є дуже близькою до частоти електронного переходу  $\omega_{n,l0}$ , оскільки саме цей перехід дає домінуючий внесок у частотну залежність відповідного піку  $I_n(\omega) = I_n(k)$ . Враховуючи (1.26), співвідношення (1.25) можна переписати у вигляді:

$$I_n(\varphi_f, \omega) \propto \frac{N_n(\varphi_f) \cdot \alpha_n^2(\omega)}{\epsilon_0 \cdot V}. \quad (1.27)$$

Таким чином, інтенсивність n-тої лінії пропорційна об'ємній густині дипольних молекулярних груп ( $N_n / V$ ) та їхній поляризованості  $\alpha_n$ . У свою чергу, у відповідності із співвідношенням (1.27), поляризованість залежить від характеристичних частот  $\omega_{n,m0}$ , які визначаються електростатичною взаємодією цієї молекулярної групи з її найближчим оточенням. Це саме та взаємодія, яка характеризується кількісно набором енергетичних рівнів  $\{E_{n,m}^{(0)}\}$ .

Враховуючи з викладених вище теоретичних міркувань, немонотонні залежності  $I_{n,max}(\varphi_{f,V})$  можна пояснити конкуренцією двох механізмів міжфазної взаємодії у композитах, відносний внесок яких змінюється зі зміною концентрації БШГ-нанопластиинок. Цими конкуруючими механізмами є електростатичне закріплення певних молекулярних груп смоли на активних поверхневих центрах (АПЦ) БШГ-нанопластиинок та руйнування довгих макромолекулярних ланцюжків смоли і поперекових амінових зв'язків між ними. Для більш докладного уявлення про цю міжфазну взаємодію у БШГ-епоксидних нанокомпозитах, можна запропонувати наступну феноменологічну модель.

### 1.7.3 Феноменологічна модель міжфазної молекулярної взаємодії у епоксид-графенових нанокомпозитах

Виходимо із загального припущення, що усі наявні у композиті дипольні молекулярні групи  $N_n$  можна розділити на три множини: вільні ( $N_n^f$ ), вбудовані у молекулярну сітку смоли ( $N_n^b$ ) та зв'язані на АПЦ ( $N_n^a$ ), та вважати їх залежними від ступеня наповнення ( $\varphi_{f,V}$ ). Отже, можна записати:

$$N_n(\varphi_{f,V}) = N_n^f(\varphi_{f,V}) + N_n^b(\varphi_{f,V}) - N_n^a(\varphi_{f,V}). \quad (1.28)$$

Цілком природньо, що цим трьом різним станам кожної  $n$ -тої молекулярної групи будуть відповідати різні значення поляризованості –  $\alpha_n^f$ ,  $\alpha_n^b$  та  $\alpha_n^a$ . Можна припустити, що  $\alpha_n^b > \alpha_n^a > \alpha_n^f$ .

Для якісного прогнозування концентраційних залежностей окремих доданків у співвідношенні (1.28), виходимо з наступних міркувань. Очевидно, що величина  $N_n^a(0) = 0$  і зростає зі зростанням  $\varphi_{f,V}$  спочатку сильно за рахунок  $N_n^{f0} = N_n^f(0)$ , а потім – дуже повільно, за рахунок  $N_n^b(\varphi_{f,V})$ , тому що вільні диполі мають більшу рухливість, ніж вбудовані, а, отже, більшу ймовірність бути захопленими на АПЦ. Іншими словами,  $N_n^a(\varphi_{f,V})$  зростає таким чином, що

$$\frac{\partial N_n^a}{\partial \varphi_{f,V}} < 0, \quad (1.29)$$

тобто величина  $N_n^a(\varphi_{f,V})$  прямує до певного сталого значення зі збільшенням  $\varphi_{f,V}$ .

Величина  $N_n^f$  повинна монотонно зменшуватися зі зростанням  $\varphi_{f,V}$ .

Тому у лінійному наближенні можна записати

$$N_n^f(\varphi_{f,V}) = N_n^{f0}(1 - k_n \varphi_{f,V}), \quad (1.30)$$

де параметр  $k_n$  характеризує ймовірність захоплення вільного молекулярного диполя на АПЦ.

Нарешті, концентраційну залежність величини  $N_n^b$  можна подати у наступному вигляді:

$$N_n^b(\varphi_{f,V}) = N_n^{b0}(1 - \varphi_{f,V}) + N_n^{b1}(\varphi_{f,V}), \quad (1.31)$$

де величина  $N_n^{b1}(\varphi_{f,V})$  пропорційна кількості розривів макромолекулярних ланцюжків (ММЛ) та поперекових амінових зв'язків (ПАЗ).

Таким чином, величина  $I_{n,max}(\varphi_{f,V}, \omega)$  «розпадається» на три доданки, що мають відмінні характеристики концентраційної залежності та різний парціальний внесок (внаслідок неоднакових значень поляризованистей та величин  $N_n^{f0}$ ,  $N_n^{b0}$ ,  $N_n^{b1}$  чим і пояснюються її спостережувані немонотонні концентраційні залежності.

Потрібно відзначити, що існує певна кореляція між концентраційними залежностями інтенсивностей ІЧ-піків та концентраційними залежностями інтенсивностей термодесорбційних піків, які досліджувалися нами раніше [13].

## 1.8 Дослідження низькочастотної електропровідності графен-місткових полімерних нанокомпозитів на основі епоксидної смоли

На рис. 1.21 наведено частотні залежності фактору діелектричних втрат  $\varepsilon_2$ , виміряні за фіксованих температур у низькочастотному діапазоні  $4 \leq \omega / 2\pi \leq 100$  Гц для епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів та згладжені за методом найменших квадратів. Пунктирними лініями зображені криві  $A(T)/\omega$ , де  $A(T) = 200\pi \cdot \varepsilon_2(200\pi, 0, T)$ .

Загальновідомий  $1/\omega$ -тренд пов'язаний із внеском  $\sigma_i/\varepsilon_0\omega$  власної провідності епоксидної смоли ( $\sigma_{ie}$ ) в частотну залежність  $\varepsilon_2(\omega)$  [61]. Власна

електропровідність епоксидних смол складає  $\sim 10^{-14}$  Сим/см [62]. Залишкові радикали, дисоціати адсорбованої води (тобто, протони, OH-групи, іони гідронію  $H_3O^+$ ) та перерозподіл густини заряду, пов'язаний з коливаннями малорухомих сегментів макромолекулярних ланцюгів можуть давати внески в  $\sigma_i$  як ненаповненої смоли, так і її нанокомпозитів. Очевидно, що в останньому випадку до  $\sigma_i$  буде додаватися власна електронна провідність графенових наночастинок ( $\sigma_{ig}$ ).

Аналіз залежностей  $\sigma_i(\omega, \varphi_{f,V}, T)$

З метою більш ретельного вивчення навантажувально-частотно-температурних залежностей провідності  $\sigma_i = \sigma_{ie} + \sigma_{ig}$ , залежності  $\varepsilon_2(\omega, \varphi_{f,V}, T)$  було перебудовано як

$$\sigma_i(\omega, \varphi_{f,V}, T) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon_2(\omega, \varphi_{f,V}, T), \quad (1.32)$$

а останні порівнювалися з розрахованими залежностями [63]

$$\sigma_i^*(\omega, \varphi_{f,V}, T) = \sigma_{i0}(\varphi_{f,V}, T) + A(\varphi_{f,V}, T) \cdot \omega^{-s(\varphi_{f,V}, T)}, \quad (1.33)$$

які зазвичай використовуються при вивченні іонно-проводідних систем. В рівнянні (1.32-1.33) позначено:  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникливість вакууму,  $\sigma_{i0}(\varphi_{f,V}, T)$  – залишкова внутрішня провідність матеріалу на сталому струмі.

Показник ступеню  $s(\varphi_{f,V}, T)$  змінюється в межах від 0 до 1, зростаючи зі зростанням температури. Зрозуміло, що у випадку нанокомпозитів усі температурно-залежні емпіричні параметри модулі ( $\sigma_{i0}$ ,  $A$  та  $s$ ) потрібно розглядати як такі, що залежать від вмісту наповнювача (навантаження)  $\varphi_{f,V}$ .

Порівняння експериментальних значень  $\sigma_i(\omega, \varphi_{f,V}, T)$  з розрахованими  $\sigma_i^*(\omega, \varphi_{f,V}, T)$  показує, що  $s(\varphi_{f,V}, T) \approx 0$ . Це означає, що густина високо рухомих, легких іонів є низькою як у ненаповненій смолі, так і у її нанокомпозитах. Іншими словами, наповнення епоксидної смоли БШГ-

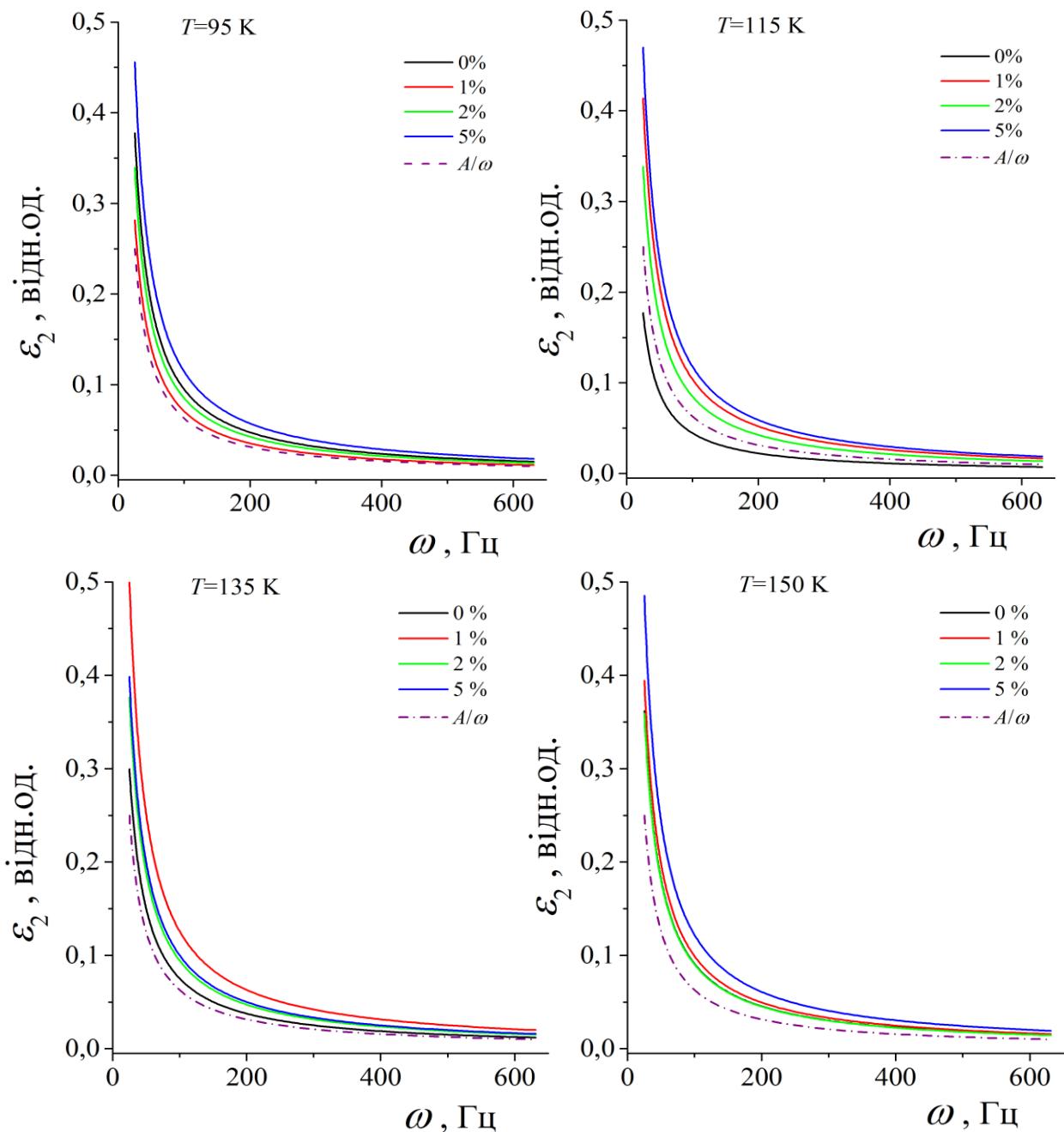


Рисунок 1.21 – Частотні залежності фактору діелектричних втрат  $\epsilon_2$ , виміряні для епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів за фіксованих температур у низькочастотному діапазоні  $4 \leq \omega / 2\pi \leq 100 \text{ Гц}$  та згладжені за методом найменших квадратів. (Пунктирні лінії – криві  $A/\omega$ )

нанопластинаками не призводить до розмножування протонів та вільних радикалів, як можливий результат взаємодії між нанопластинаками та епоксидними макромолекулярними ланцюжками або молекулами вихідних

олігомерів. Тому ми покладаємо  $A(\varphi_{f,V}, T) = 1$  та усереднюємо значення  $\sigma_i(\omega, \varphi_{f,V}, T)$  по частоті. Ці усереднені значення  $\sigma_{i0}(\varphi_{f,V}, T)$  занесені до таблиці 1.7.

Таблиця 1.7 – Значення\* низькочастотної провідності  $\sigma_{i0} \times 10^9 \text{ Сим}/\text{м}$  епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів

$\varphi_{f,V}$ , %	95 K	100 K	105 K	110 K	115 K	125 K	135 K	150 K
0	0,084	0,090	0,127	0,099	0,039	0,089	0,066	0,080
0,53	0,062	0,088	0,063	0,062	0,092	0,073	0,111	0,087
1,07	0,075	0,094	0,108	0,091	0,075	0,0504	0,083	0,079
2,71	0,101	0,073	0,083	0,089	0,104	0,086	0,088	0,107

\*відносна похибка  $\Delta\sigma_{i0}(T)/\sigma_{i0}(T)$  змінювалася в межах від 5 до 25 %

На рис. 1.22 наведено температурні залежності низькочастотної провідності  $\sigma_{i0}$  епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів. На рис. 1.23 наведено концентраційні (навантажувальні) залежності низькочастотної провідності  $\sigma_{i0}$  епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів.

### Аналіз залежностей $\sigma_{i0}(\varphi_{f,V}, T)$

Для того, щоб проаналізувати навантажувальні залежності  $\sigma_{i0}(\varphi_{f,V}, T)$ , наведені на рис. 1.23, ми припускаємо, що взаємодія між носіями заряду та нанопластинками може бути описана за допомогою простої феноменологічної моделі:

$$\begin{aligned} \sigma_{i0}(\varphi_{f,V}, T) &= \sigma_{ig}(\varphi_{f,V}, T) + \sigma_{ie}(\varphi_{f,V}, T) = \\ &= e n_{ig}(\varphi_{f,V}, T) \cdot \mu_g(T) + e n_{ie}(\varphi_{f,V}, T) \cdot \mu_e(T), \end{aligned} \quad (1.34)$$

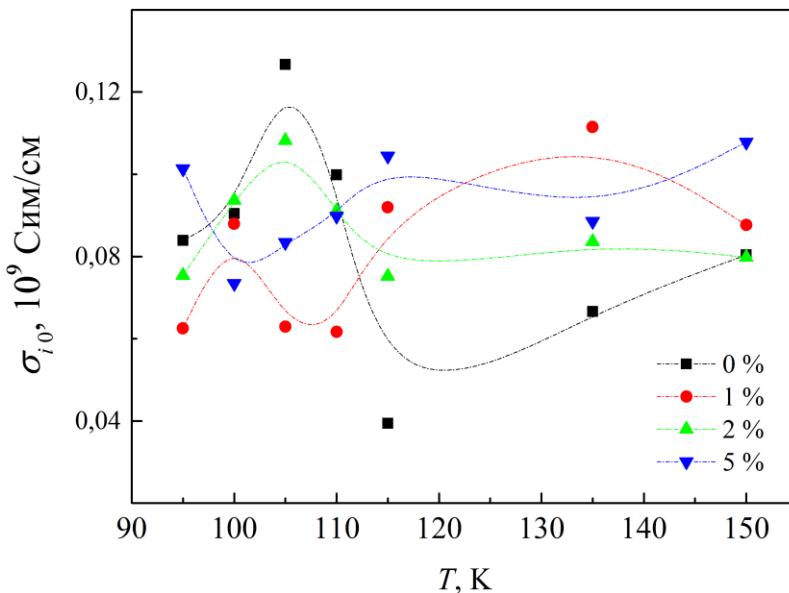


Рисунок 1.22 – Температурні залежності низькочастотної провідності  $\sigma_{i_0}$  епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів

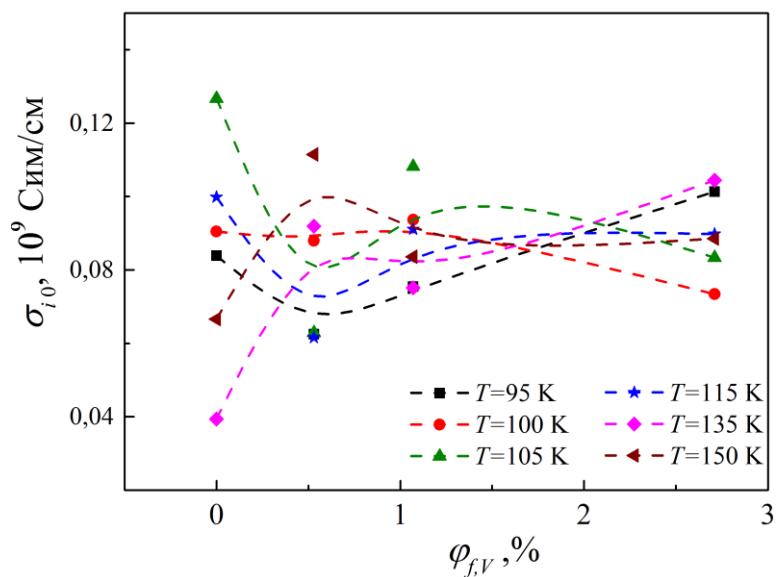


Рисунок 1.23 – Концентраційні (навантажувальні) залежності низькочастотної провідності  $\sigma_{i_0}$  епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів, одержані за різних температур

де перший ( $\sigma_{g_e}$ ) та другий ( $\sigma_{m_e}$ ) доданки відповідають провідностям графену та смоли, відповідно,  $n_{ig}$  та  $n_{ie}$  відповідні густини зарядів,  $\mu_g$  та  $\mu_e$  відповідні рухливості, а  $e$  – це заряд електрона. Залежність як густин так і рухливостей від температури пов'язана з активаційним характером процесів

«розмноження» та вивільнення-захоплення носіїв у епоксидній матриці, графенових нанопластинах та у міжфазних ділянках композитів враховувати тому, що [64]. Далі, залежності параметрів  $n_{ge}$  та  $n_{me}$  від об'ємної концентрації БШГ  $\varphi_{f,V}$  можуть бути виражені наступними співвідношеннями:

$$n_{ge}(\varphi_{f,V}, T) = n_{ge0}(T) \cdot \varphi_{f,V}, \quad (1.35a)$$

$$n_{me}(\varphi_{f,V}, T) = n_{me0}(T) \cdot (1 - \varphi_{f,V}) \cdot \left[ 1 - \sum_j n_{ass,j} \cdot S_j(T) \cdot P_j(T) \cdot \varphi_{f,V} \right], \quad (1.35b)$$

де

$n_{ass,j}$  – густота активних поверхневих центрів (АПЦ)  $j$ -того типу, локалізованих на БШГ-нанопластинах, які діють як пастки, що можуть захоплювати носії заряду;

$S_j$  – поперекові перерізи захоплення;

$P_j$  – ймовірності захоплення.

Множник у квадратних дужках у співвідношенні (1.35б) описує взаємодію носіїв заряду з АПЦ.

БШГ-нанопластиинки характеризуються цілою низкою різних дефектів, які можуть захоплювати носії заряду. Ці дефекти включають вакансії [65] як структурні дефекти, та так звані топологічні дефекти, такі як дефекти Стоуна-Троулера-Уолса [66], дислокації та дисклінації [67]. Усі ці дефекти можна розглядати як потенціальні ями, що характеризуються певною енергетичною глибиною  $E_j$  та поперековим перерізом захоплення  $S_j$ . Процес захоплення носіїв заряду у ці потенційні ями є ймовірністю процесом, який характеризується ймовірністю  $P_j$  та відбувається за температур  $E_j < kT$ . З і зростанням температури пастки інтенсивно спустошуються, вивільняючи захоплені носії, коли  $kT \geq E_j$ .

Підставляючи (1.35а) та (1.35б) в (1.34), після деяких алгебраїчних перетворень знаходимо:

$$\sigma_{i0}(\varphi_{f,V}, T) = \alpha(T) \cdot \varphi_{f,V}^2 + b(T) \cdot \varphi_{f,V} + c(T), \quad (1.36)$$

де позначено

$$\begin{aligned}\alpha(T) &= en_{me0}(T) \cdot \mu_m(T) \cdot f_{ass}(T), \\ b(T) &= en_{ge0}(T) \cdot \mu_g(T) + en_{me0}(T) \cdot \mu_m(T) \cdot [1 - f_{ass}(T)], \\ c(T) &= en_{me0}(T) \cdot \mu_m(T), \\ f_{ass}(T) &= \sum_j n_{ass,j} \cdot S_j(T) \cdot P_j(T).\end{aligned}\quad (1.37)$$

Суцільна лінія на рис.1.24 є кривою (1.36), параметри якої  $\alpha(T)$ ,  $b(T)$  та  $c(T)$  визначені шляхом підгонки за методом найменших квадратів до експериментальних точок, отриманих при  $T = 95$  К. З і зростанням температури відносний вклад різних пасток у розсіювання носів заряду

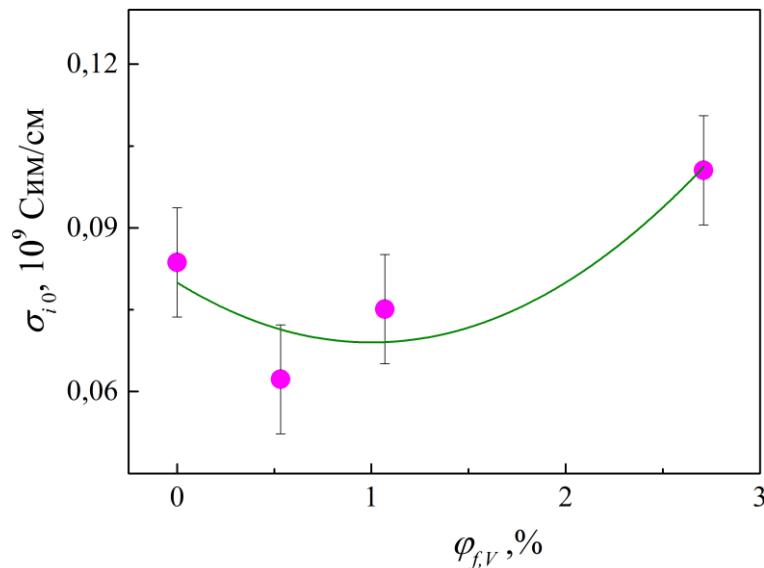


Рисунок 1.24 – Концентраційна (навантажувальні) залежність низькочастотної провідності епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів: точками – експериментальні величини, отримані при  $T = 95$  К, суцільна лінія – значення, отримані апроксимацією за методом найменших квадратів до експериментальних точок

змінюється і рівняння типу (1.36) потрібно записувати для кожного типу дефектів-пасток окремо. Тому форма інтегральної кривої  $\sigma_{i0}(\varphi_{f,V}, T)$  буде змінюватися зі зростанням температури, що і засвідчує рис. 1.23.

### 1.9 Дослідження хімічної стійкості графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли

Для вивчення набрякання використовувалися зразки у формі таблеток діаметром 7–8 мм з товщиною 1 – 2 мм. Хімічну стійкість нанокомпозитів визначали за набуханням зразків у агресивних розчинниках. Розчинниками для полімерних нанокомпозитів були: суміш ацетон-етилацетат у співвідношенні 1:1 слабокислотне середовище з  $pH=6,1$  та 25 % розчин азотної кислоти  $HNO_3$ , сильно кислотне середовище з  $pH=1,2$ . Така концентрація азотної кислоти обиралася з метою зменшення хімічної взаємодії кислоти з епоксидним полімером. Набрякання зразків вивчалося при температурі 20°C, у закритих бюксах з агресивною рідиною.

Дослідження набрякання проводилося на графенових нанокомпозитах двох типів, які відрізнялися часом витримки суміші рідкого полімеру та наважування дисперсного графену при кімнатній температурі. За такого реакційного стану композиції витримувалися протягом 20-25 діб (НК-1), а інший - близько 6 годин (НК-2). Витримані композиції додавали та ретельно перемішували до епоксидної смоли із затверджувачем. В цьому випадку подальша полімеризація відбувалася за кімнатної температури протягом 120 годин, з наступним відпалом при 60°C протягом 6 годин задля видалення слабозв'язаної води.

На рис. 1.25 наведено часові залежності ступеню набрякання чистої смоли та її багатошарових графенових нанокомпозитів у розчині ацетон-етилацетат. Ступінь набрякання визначався за співвідношенням:

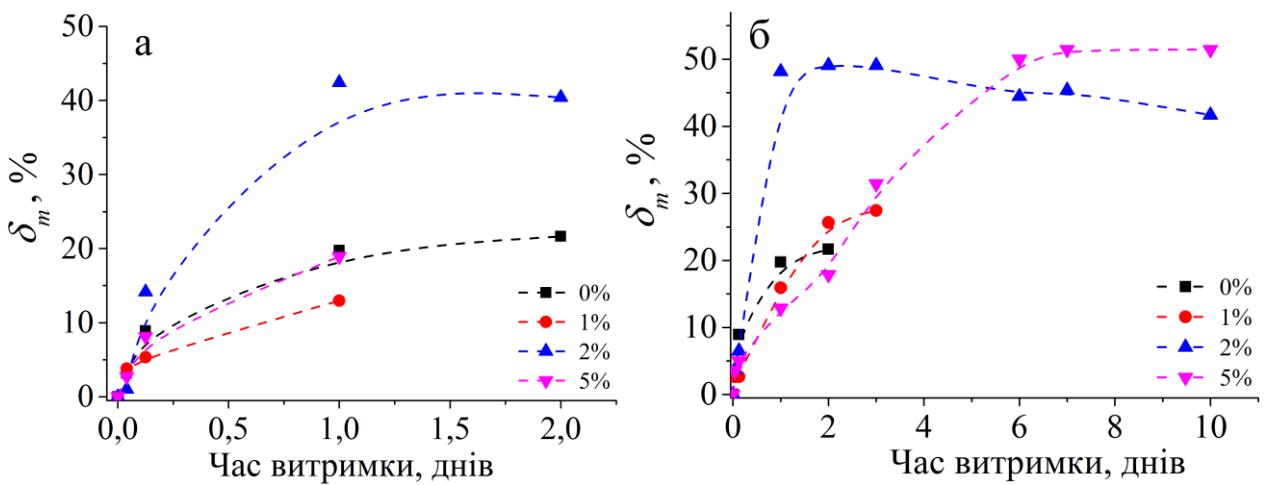


Рисунок 1.25 – Часові залежності ступеню набрякання  $\delta_m$

чистої епоксидної смоли та її БШГО-нанокомпозитів НК-1 (а) та НК-2 (б) у розчині ацетон-етилацетату

$$\delta_m = (m - m_0) / m_0, \quad (1.38)$$

де

$m_0$  – маса вихідного зразка;

$m$  – маса зразка, що прореагував.

З рис. 1.25 видно, що набрякання зразків чистої епоксидної смоли в розчині ацетон–етилацетат швидко зростає. Через 24 год величина  $\delta_m$  збільшується на 20 %, з'являються дефекти поверхні, такі як шорсткість та крайові відколи. Після перебування в розчині протягом 48 год зразок чистої епоксидної смоли повністю деградує та розпадається на окремі частини.

Порівнюючи часові залежності ступеня набрякання для БШГО-нанокомпозитів НК-1 (рис. 1.25а) та НК-2 (рис. 1.25б) бачимо, що зі збільшенням концентрації наповнювача поведінка відповідних залежностей відрізняється. Різна витримка зразків НК-1 та НК-2 під час їх виготовлення в рідкому стані дозволяла варіювати час хімічної реакції між поверхневими центрами графенових частинок та епоксидним полімером. Це, в свою чергу, вплинуло на структуру макромолекули, створивши «дефектне середовище» з більшим вільним об’ємом.

Величина набрякання для БШГО-нанокомпозитів НК-1 змінюється немонотонно і досягає максимуму при наповненні нанокомпозиту  $\varphi_f = 2\%$ , а час їх деградації до повного руйнування слабо залежить від концентрації графену (див. рис. 1.25а).

Час деградації зразків БШГО-нанокомпозитів НК-2 зі збільшенням концентрації наповнювача зростає істотно. При  $\varphi_f = 2\%$  та  $\varphi_f = 5\%$  руйнування зразків відбувається не менше ніж 10 діб. При цьому спостерігається зменшення хімічної стійкості, оскільки до руйнування величина набрякання зразків з часом плавно зростає до значень  $Q = 40 - 50\%$  (див. рис. 1.25б).

Отже, БШГО-нанокомпозити НК-1 зі сформованою полімерною структурою характеризуються підвищеною хімічною стійкістю до органічного розчинника (розчин ацетон-етилацетат), та їх поведінка слабо змінюється зі зміною концентрації наповнювача у нанокомпозитах.

В процесі набрякання в органічному розчині БШГО-нанокомпозитів НК-2, які мають недостатньо сформовану структуру через менш сформовані атомні зв'язки або їх відсутність між атомами макромолекули та графену, виділяються два процеси зі зростанням концентрації наповнювача  $\varphi_f$ . Перший це – зростання міцності композитів до руйнування при малих концентраціях графену, другий – подальше зменшення їх хімічної стійкості і зростання набрякання. Оскільки, міцність полімерних ланцюгів в нанокомпозиті підвищується при входженні та локалізації малої концентрації молекул розчинника і не залежить від вмісту графену в епоксидній матриці, то поліпшення полімерної структури відбувається за участі атомних груп молекул розчинника. Можна припустити, що між атомами макромолекули та графену за участі атомних груп молекул розчинника встановлюються водневі зв'язки. При цьому разом із перебудовою полімерної структури збільшується вільний об'єм матриці, що призводить до зростання набрякання.

На рис. 1.26 наведено часові залежності ступеню набрякання чистої смоли та її багатошарових графенових нанокомпозитів у агресивному середовищі – 25 % розчині азотної кислоти.

Видно, що процес набрякання в БШГО-нанокомпозитах характеризується поступовим збільшенням величини  $\delta_m$  до 10–13 % з часом витримки в кислоті (рис. 1.26). Збільшення концентрації  $\varphi_f$  наповнювача у нанокомпозитах призводить до послаблення їх хімічної стійкості.

Порівняння часових залежностей ступеня набрякання для БШГО-нанокомпозитів НК-1 (рис. 1.26а) та НК-2 (рис. 1.26б) показує, що немонотонна поведінка  $\delta_m$  характерна для обох нанокомпозитів, в значення  $\delta_m$  для НК-2 значно перевищує відповідну величину для нанокомпозитів НК-1, при цьому для  $\varphi_f > 1\%$  значення ступеня набрякання  $\delta_m$  зменшується.

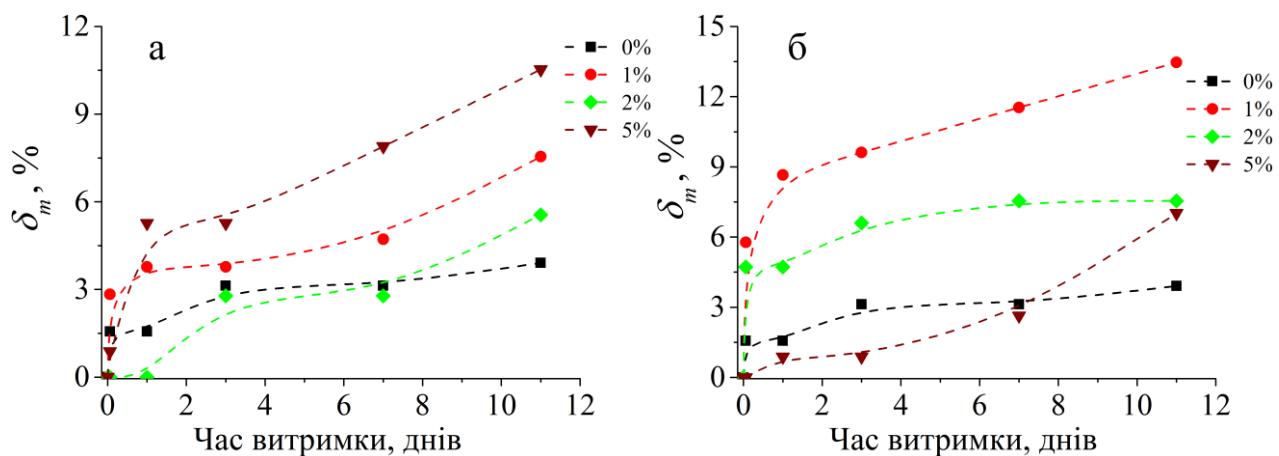


Рисунок 1.26 – Часові залежності ступеню набрякання  $Q$  чистої епоксидної смоли та її БШГО-нанокомпозитів НК-1 (а) та НК-2 у розчині азотної кислоти

Також потрібно зазначити, що в розчині кислоти максимальне значення  $\delta_m$  для БШГО-нанокомпозитів НК-1 досягається при  $\varphi_f = 2\%$ , а збільшення стійкості БШГО-нанокомпозитів НК-2 спостерігається при  $\varphi_f > 1\%$ .

Отже, БШГО-нанокомпозитів НК-1 та НК-2 мають більшу стійкість до набрякання в розчині азотної кислоти.

Властивість набрякання залежить, переважно, від величини поверхневого бар'єру та коефіцієнту дифузії молекул розчинників в полімерній структурі. Поверхневий бар'єр нанокомпозитів в розчинниках різний через відмінність в значеннях  $pH$  та поверхневому електричному полі, що створюється сольватацийними шубами на поверхні композитів і реакційністю азотної кислоти. Остання дещо змінює хімічний склад поверхні розподілу полімер–розчинник та, очевидно, збільшує величину поверхневого бар'єру в процесі набрякання. Величина коефіцієнту дифузії органічних молекул значно перевищує відповідне значення для молекул  $\text{HNO}_3$ . Крім того, входження органічних молекул в полімер супроводжує збільшення вільного об'єму в матриці, що також могло сприяти зростанню коефіцієнта дифузії органічних молекул.

Отже, величина насичення  $\delta_{msat}$  органічними молекулами в розчинниках обумовлений різницею в значеннях величини поверхневого бар'єру на межі розподілу розчинник – полімер та коефіцієнтів дифузії органічних та неорганічних молекул в об'ємі епоксидного полімеру.

### 1.10 Основні результати розділу 1

1. Дані, отримані методикою статичного механічного навантаження свідчать, що межа міцності на стискання епоксидної смоли, наповненої неокисненими графеновими нанопластинками, зростає лише за дуже малих концентрацій наповнювача ( $\varphi_f \leq 0,01\%$ ) і зменшується. Разом з тим, статичний модуль Юнга таких нанокомпозитів поступово зменшується зі зростанням вмісту наповнювача у всьому дослідженному інтервалі концентрацій ( $\varphi_f \leq 5\%$ ).

2. Отримані концентраційні залежності фізичних параметрів можна пояснити конкуренцією двох ефектів – ефекту руйнування довгих епоксидних макромолекулярних ланцюгів (ММЛ) і амінових поперекових зв'язків між ММЛ та ефектом зв'язуванням окремих молекулярних груп, що входять до

складу цих ланцюгів, і самих амінових зв'язків з активними поверхневими центраторами багатошарових графенових нанопластинок (як окиснених, так і неокиснених).

3. Експериментальні вимірювання свідчать, що у БШГ-епоксидних нанокомпозитах динамічні пружні модулі (ДПМ) зростають зі збільшенням вмісту наповнювача за рівнів наповнення, що не перевищують поріг перколоції.

4. Теоретичні розрахунки, виконані в рамках відомої з літератури моделі трифазних нанокомпозитів, показують, що зміни пружних сталих та ДПМ у графен-містких нанокомпозитах пов'язані не лише з утворенням міжфазних шарів навколо наночастинок, але й з перебудовою молекулярної структури епоксидної матриці у віддалених від наночастинок ділянках нанокомпозитів.

5. Експериментальні вимірювання коефіцієнту теплопровідності (КТП) за методом З-омега, свідчать, що теплопровідність епоксидних нанокомпозитів, наповнених як БШГ, так і БШГО, зростає лінійно зі збільшенням вмісту наповнювача; при цьому темп зростання виявився більшим для БШГ-епоксидних нанокомпозитів.

6. Теоретичні розрахунки, виконані методом молекулярно-динамічного моделювання, також показують лінійне зростання КТП зі збільшенням вмісту наповнювача. Однак, на відміну від експериментальних даних, КТП виявився вищим (за однакових рівнів наповнення) саме для БШГО-містких нанокомпозитів. Наявні розбіжності між експериментом та теорією можуть бути обумовлені ефектом руйнування поперекових хімічних зв'язків між епоксидними макромолекулами; який є більш ефективним саме у БШГ-містких нанокомпозитах і спричиняється до погіршення КТП.

7. Експериментальні вимірювання коефіцієнту температуропровідності графен-містких епоксидних нанокомпозитів фотоакустичним методом свідчать, що у БШГ-епоксидних нанокомпозитах

цей коефіцієнт лінійно зростає зі зростанням ступеня наповнення. Така поведінка свідчить про зростання теплоємності цих композитів.

8. У нанокомпозитах епоксидної смоли, наповненої як неокисненими (БШГ), так і окисненими (БШГО) багатошаровими графеновими нанопластинками, спостерігаються немонотонні концентраційні залежності термічної стійкості. Для БШГ-нанокомпозитів термостійкість зростає за концентрацій  $\varphi_f \leq 1\%$  та  $2\% < \varphi_f \leq 5\%$ . Для БШГО-нанокомпозитів термостійкість зменшується за концентрацій  $\varphi_f \leq 2\%$  зростає за концентрацій  $2\% < \varphi_f \leq 5\%$ .

9. З досліджень спектрів поглинання ІЧ-випромінювання епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів можна зробити наступні висновки:

- 1 – міжфазна взаємодія епоксидних макромолекулярних ланцюжків (ММЛ) та багатошарових графенових нанопластинок (БШГ) не призводить до утворення нових хімічних сполук;
- 2 – головними механізмами міжфазної взаємодії є закріplення дипольних молекулярних груп ММЛ та груп зі складу амінових поперекових зв'язків (АПЗ) між ММЛ на активних поверхневих центрах (АПЦ) та руйнування ММЛ і АПЗ. Перший механізм домінує за низьких концентрацій БШГ (менше 0,5 об'ємних %);

10. З досліджень частотно-температурних залежностей епоксидної смоли та її БШГ-нанокомпозитів у діапазоні низьких частот (4–100 Гц) можна зробити наступні висновки:

- 1 – міжфазна взаємодія епоксидних макромолекулярних ланцюжків (ММЛ) та багатошарових графенових нанопластинок (БШГ) не супроводжується зростанням концентрації протонів та легких вільних радикалів в об'ємі нанокомпозиту хімічних сполук;
- 2 – власна електропровідність (ВЕП) БШГ-епоксидних нанокомпозитів за ступенів наповнення, що не перевищують переколяційного порогу

визначається остаточною провідністю смоли та електропровідністю БШГ-нанопластиноч;

З – на основі аналізу температурних залежностей ВЕП запропоновано феноменологічну модель концентраційно-температурної залежності ВЕП нанокомпозитів, що описує взаємодію остаточних носіїв заряду смоли з АПЦ БШГ-нанопластиноч і якісно узгоджується з вимірюними низькотемпературними концентраційними залежностями ВЕП БШГ-епоксидних нанокомпозитів.

11. Хімічна стійкість графен-містких епоксидних нанокомпозитів експериментально досліджувалася методом вимірювання ступеня набрякання ( $\delta_m$ ) зразків у агресивних розчинниках ацетон-етилацетату та 25%-розчині азотної кислоти за кімнатної температури. БШГО-нанокомпозити зі сформованою полімерною структурою характеризуються підвищеною хімічною стійкістю до органічного розчинника (розчин ацетон-етилацетат), а величина  $\delta_m$  слабо змінюється зі зростанням ступеня наповнення.

12. Разом з тим, хімічна стійкість БШГО-нанокомпозитів до азотної кислоти у порівнянні з ненаповненою смолою зменшується за концентрацій  $\leq 1$  мас.% і зростає лише за концентрації 5 мас.%. Різниця і дії різних розчинниках полягає, зокрема, в тому, що за однакового часу експозиції величина насичення  $\delta_{msat}$  органічними молекулами приблизно в три рази перевищує  $\delta_{msat}$  неорганічними молекулами азотної кислоти.

## 2 АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ЧИННИКІВ ВПЛИВУ ЗОВНІШНЬОГО МЕХАНІЧНОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ФОТО- ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КРЕМНІЙ-ГЕРМАНІЮ ТА ТОНКОПЛІВКОВИХ ФОТОЕЛЕКТРОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

### 2.1 Опис моделі високочастотного ультразвукового реактора та визначення основних параметрів діючої моделі реактора

Для того, щоб застосуватиsonoхімічні ефекти в практичних фізико-хімічних процесах, є важливою розробка ефективних та контролюваних ультразвукових реакторів (УЗР). Сonoхімічна ефективність УЗР залежить не тільки від середовища в якому відбувається реакція, а також і від умов її проведення, таких як частота ультразвуку та потужність, об'єм рідини в реакторі. На sonoхімічну ефективність також впливає поведінка кавітації та поле потоків рідини. Промисловість в основному випускає перетворювачі для ультразвукових мийок та диспергаторів у діапазоні частот 20–40 кГц [71]. У той же час було показано [72], що найбільш ефективним діапазоном частот ультразвуку для проведення sonoхімічних реакцій у воді є частоти від 300 до 500 кГц. Так само із літератури відомо, що підвищення частоти ультразвуку призводить до зменшення діаметру кавітуючої бульбашки та характеру її дії на тверду частку, що знаходиться на поверхні твердого тіла. Руйнівна дія кавітації на поверхню зменшується, в той самий час акустичні потоки рідини посилюються, що значно збільшує тягову силу, яка діє на частку та, відповідно, момент відриваючої сили.

Сonoхімічний реактор складається з трьох частин: камери, де відбувається хімічна реакція, джерела ультразвуку, системи охолодження або терmostату. Розглянемо більш детально спосіб підводу ультразвукової енергії до камери реактора. В загальному випадку можна сказати, що ультразвукова хвиля підводиться до sonoхімічної камери, як до резонатора, що коливається

на певній частоті, а далі вже енергія ультразвуку передається до рідини. В заповненій рідиною ультразвуковій ванні типовим джерелом ультразвуку є електроакустичний перетворювач, прикріплений до ванни, і який коливається на частоті  $f$ , продукуючи поздовжню хвиллю. Акустична енергія потім через стінки камери передається до рідини. Однією із можливих конструкцій УЗР є система, схематично показана на рис. 2.1: 1 – скляний стакан, 2 – перетворювач, 3 – металева пластина. Усі ці конструктивні елементи утворюють складений вібратор зі своїм набором резонансних частот, на яких може працювати ультразвуковий реактор.

Для збудження потужних акустичних коливань в промисловості знаходять застосування різноманітні електроакустичні та гідродинамічні перетворювачі. В побудовіsonoхімічних реакторів в основному використовуються п'єзоелектричні перетворювачі. П'єзоелектрик з нанесеними на нього металевими електродами утворює п'єзоелектричний перетворювач. На рис. 2.2 показано будову п'єзоелектричного перетворювача поздовжнього типу, коли електричне поле прикладається до п'єзоелектрика вздовж його осі поляризації (вісь  $z$ ). Відповідно механічні коливання поверхні перетворювача (4 на рис. 2.2) також відбуваються вздовж осі  $z$ .

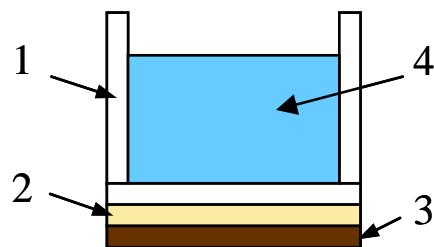


Рисунок 2.1 – Спрощена схема ультразвукового реактора.

1 – скляний стакан, 2 – п'єзоелектричний перетворювач, 3 – металева пластина, 4 – вода

Вібратор, у якому до елемента з п'єзоелектричного матеріалу приєднаний додатковий елемент із пружного матеріалу для того, щоб можна було керувати його коливальними характеристиками, наприклад резонансною частотою, називається складеним вібратором.

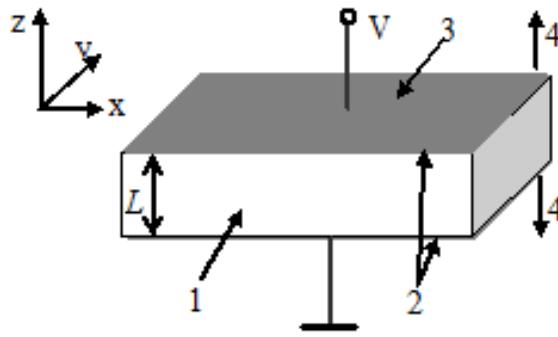


Рисунок 2.2 – П’єзоелектричний перетворювач поздовжнього типу. 1 – п’єзоелектрична пластина, 2 – електроди, 3 – робоча поверхня перетворювача, 4 – напрямок коливання поверхні перетворювача,  $L$  – товщина пластини,  $V$  – електрична напруга. Вісь поляризації направлена вздовж осі  $z$

Для того, щоб створити вібратор поздовжнього типу з необхідною резонансною частотою використовують тонку п’єзокерамічну пластину, яку вклеюють між двома пасивними пружними пластинами, так що резонансна частота залежить уже не від товщини п’єзокерамічної пластини, а від загальної товщини вібратора. Якщо товщина вібратора достатньо мала порівняно з поперечними розмірами, то до нього можна застосувати теорію вібратора в одновимірному наближенні, яку розглянемо більш детально.

В загальному випадку коливання п’єзоелектричного тіла описується сукупністю рівнянь до яких входять рівняння руху (2.1), рівняння Пуассона (2.2) та рівняння стану (2.3–2.4) [73]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial D_i}{\partial x_i} = 0, \quad (2.2)$$

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + e_{mij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_m}, \quad (2.3)$$

$$D_i = e_{ikl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} - \varepsilon_{ij}^S \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}, \quad (2.4)$$

де

$u_i$  – вектор механічних зміщень;

$\varphi$  – електростатичний потенціал;

$T_{ij}$  – тензор механічних напружень;

$D_i$  – вектор електричної індукції;

$c_{ijkl}$  – тензор пружних сталих;

$e_{ijkl}$  – тензор п'єзоелектричних коефіцієнтів;

$\varepsilon_{ij}^S$  – тензор діелектричної проникності;

$\rho$  – густина.

Розглянемо поширення акустичних хвиль у п'єзоелектричній пластині товщиною  $L$  у напрямку осі  $z$  (рис. 2.2). Тоді в одновимірному випадку, коли до уваги беруться тільки хвилі, що розповсюджуються вздовж осі  $z$ , будемо шукати розв'язок рівнянь (2.1)–(2.4) у вигляді плоских хвиль:

$$u_i = u_{0i} \exp(i k z + i \omega t), \quad (2.5)$$

де

$u_{0i}$  – амплітуди механічних зміщень;

$k$  – хвильове число;

$\omega$  – кругова частота хвиль.

Важитимемо, що хвильове число  $k$  є комплексною величиною  $k = k' + ik''$ . В подальшому для спрощення вилучимо вираз  $\exp(i \omega t)$  з формул для зміщення та потенціалу та вважатимемо, що перетворювач не є вільним, а робочими поверхнями сполучений з іншими матеріалами у загальному випадку також п'єзоелектриками. Підставивши рівняння (2.5) у рівняння (2.1)–(2.4), можна знайти розв'язки, що відповідають поздовжнім хвилям та двом поперечним. У нашому випадку нас цікавлять тільки розв'язки для поздовжніх (уздовж осі  $z$ ) хвиль із швидкістю  $v_l = \sqrt{C_{33} / \rho}$ . Для поздовжньої хвилі маємо два розв'язки, тобто одна хвilia з амплітудою  $a_1$  рухається у бік

осі  $z$ , а на зустріч їй рухається хвиля з амплітудою  $b_1$ . Також тільки компонента  $E_3(z)$  електричного поля буде відмінною від нуля. Отже, маємо такі вирази для механічного зміщення та електричного потенціалу

$$u_1 = a_1 \exp(-ikz) + b_1 \exp(ikz), \quad (2.6a)$$

$$\phi = - \int E_3 dz, \quad (2.6b)$$

Струм через перетворювач буде  $I = i\omega A D_3$ , де  $D_3$  – компонента електричної індукції в напрямку осі  $z$ ,  $A$  – площа перерізу перетворювача.

Таким чином механічне зміщення в  $i$ -тому шарі можна записати у вигляді

$$u_i = a_i \exp(-ik_i(z - z_i)) + b_i \exp(ik_i(z - z_i)). \quad (2.7)$$

Механічні напруження у  $i$ -тому шарі будуть:

$$T_i = c_i ik_i (-a_i \exp(-ik_i(z - z_i)) + b_i \exp(ik_i(z - z_i))) - e_i E_{3i}. \quad (2.8)$$

Тут  $c_i = c_{33}^E$  для  $i$ -го шару. Різницю потенціалів  $V_i$  на  $i$ -тому перетворювачі знайдемо проінтегрувавши компоненту електричного поля  $E_3$  в залежності від  $z$  на інтервалі від  $z_i$  до  $z_{i+1}$

$$V_i = - \int_{z_i}^{z_{i+1}} E_3 dz = \frac{e_i}{\varepsilon_i} (a_i (\exp(-ik_i L_i) - 1) + b_i (\exp(ik_i L_i) - 1)) + \frac{i I_i L_i}{\omega A \varepsilon_i}, \quad (2.9)$$

де

$k_i$  – хвильове число;

$e_i$  – п'єзоелектричний коефіцієнт у  $i$ -му шарі;

$\varepsilon_i$  – діелектрична проникливість у  $i$ -му шарі;

$I_i$  – струм через  $i$ -й шар;

$L_i = z_{i+1} - z_i$  товщина  $i$ -го шару.

Ми можемо знайти усі властивості перетворювача використовуючи метод імпедансних матриць [73]. Для цього запишемо граничні умови для  $i$ -го шару:

$$\begin{aligned} u_{ai} &= u_{i-1}|_{x=x_i} = u_i|_{x=x_i}; u_{bi} = u_i|_{x=x_{i+1}} = u_{i+1}|_{x=x_{i+1}} \\ T_{ai} &= T_{i-1}|_{x=x_i} = T_i|_{x=x_i}; T_{bi} = T_i|_{x=x_{i+1}} = T_{i+1}|_{x=x_{i+1}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Граничні умови (2.10) та рівняння (2.9) утворюють систему 3 лінійних рівнянь:

$$\begin{bmatrix} T_{ai} \\ T_{bi} \\ V_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{c_i k_i}{\tan(k_i L_i)} & \frac{c_i k_i}{\sin(k_i L_i)} & \frac{i e_i}{\omega A \varepsilon_i} \\ -\frac{c_i k_i}{\sin(k_i L_i)} & \frac{c_i k_i}{\tan(k_i L_i)} & \frac{i e_i}{\omega A \varepsilon_i} \\ -\frac{e_i}{\varepsilon_i} & \frac{e_i}{\varepsilon_i} & \frac{i L_i}{\omega A \varepsilon_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{ai} \\ u_{bi} \\ I_i \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

де

$$c_i = c_{33}^E + e_{33}^2 / \varepsilon_{33}^S, \quad e_i = e_{33}, \quad \text{та} \quad \varepsilon_i = \varepsilon_{33}^S.$$

Квадратна  $3 \times 3$  матриця є трьох-портовою імпедансною матрицею. Кожен порт має два полюси, тому імпедансу матрицю також називають шестиполюсником (рис. 2.3).

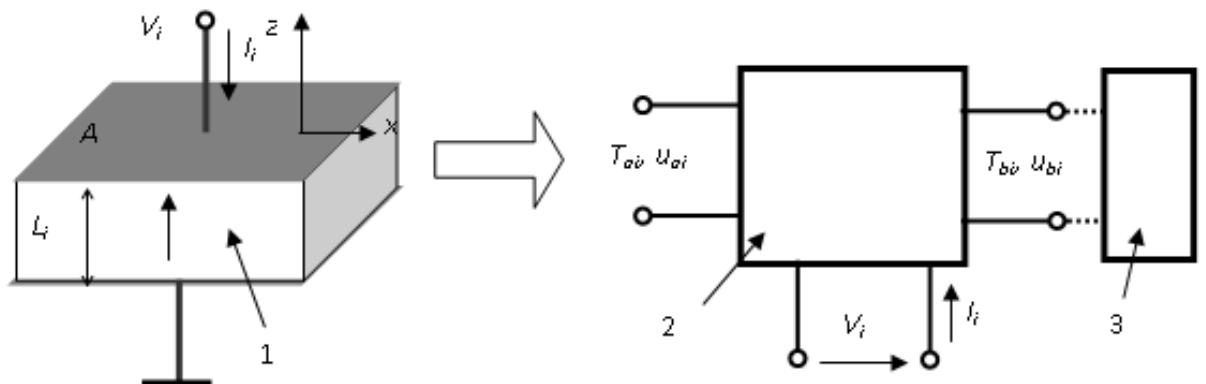


Рисунок 2.3 – Модель шестиполюсника (2) для п'єзоелектричного перетворювача (1); 3 – акустичне навантаження

Шестиполюсник має два акустичних порти та один електричний. Якщо речовина не є п'єзоелектриком, то електричний порт зникає і залишається два акустичних порти. Тобто шар твердого тіла скінченої товщини є чотирьохполюсником. При збільшенні довжини шару до нескінченності він перетворюється у двохполюсник, тобто є поглиначем акустичної хвилі. На краю поглинача амплітуда зворотної хвилі дорівнює нулеві, тому залишається зв'язок між механічними напруженнями та зміщеннями у вигляді  $T_b = Z_b u_b$ .

Якщо шестиполюсник  $p$  справа та зліва (рис. 2.3) акустично з'єднаний з двополюсниками  $Z_a$  та  $Z_b$ , то можна легко отримати опір акустично-навантаженого п'єзоелектричного перетворювача у вигляді

$$R = p_{3,3} + \frac{p_{3,1}(Z_b p_{1,3} + p_{1,2} p_{2,3} - p_{1,3} p_{2,2}) + p_{3,2}(Z_a p_{1,3} + p_{1,3} p_{2,1} - p_{1,1} p_{2,3})}{Z_a Z_b - Z_a p_{2,2} - Z_b p_{1,1} + p_{1,1} p_{2,2} - p_{1,2} p_{2,2}}. \quad (2.12)$$

Чотириполюсник  $q$  при приєднанні до нього двополюсника  $Z_b$  справа перетворюється у двополюсник за формулою

$$Z_a = \frac{Z_b q_{1,1} - q_{1,1} q_{2,2} + q_{1,2} q_{2,1}}{Z_b - q_{2,2}}. \quad (2.13)$$

Чотириполюсник  $q$  при приєднанні до нього двополюсника  $Z_a$  зліва перетворюється у двополюсник за формулою

$$Z_b = \frac{Z_a q_{2,2} - q_{1,1} q_{2,2} + q_{1,2} q_{2,1}}{Z_a - q_{1,1}}. \quad (2.14)$$

Таким чином, використовуючи формулі (2.13) та (2.14) будь яку кількість шарів механічно сполучених з перетворювачем можна звести до двополюсників та з (2.12) знайти опір складеного вібратора. Для практичної реалізації УЗР в діапазоні частот 300–500 кГц були обрані такі складові. Скляний стакан діаметром близько 40 мм і товщиною дна 1,3 мм, п'єзоелектричний перетворювач діаметром 40 мм, товщиною 1,2 мм та стальна пластина діаметром 40 мм, товщиною 2 мм.

Розрахунки комплексного опору утвореного вібратора показали, що на частоті в околі 400 кГц утворився резонанс, пов'язаний з коливаннями складеного вібратора (крива 1 рис. 2.4) як цілого, на відміну від коливань вільного п'єзоелектричного перетворювача. Тобто на цій частоті можлива робота УЗР. На рис. 2.4 (крива 2) також показано експериментально вимірюну залежність від частоти повного опору УЗР.

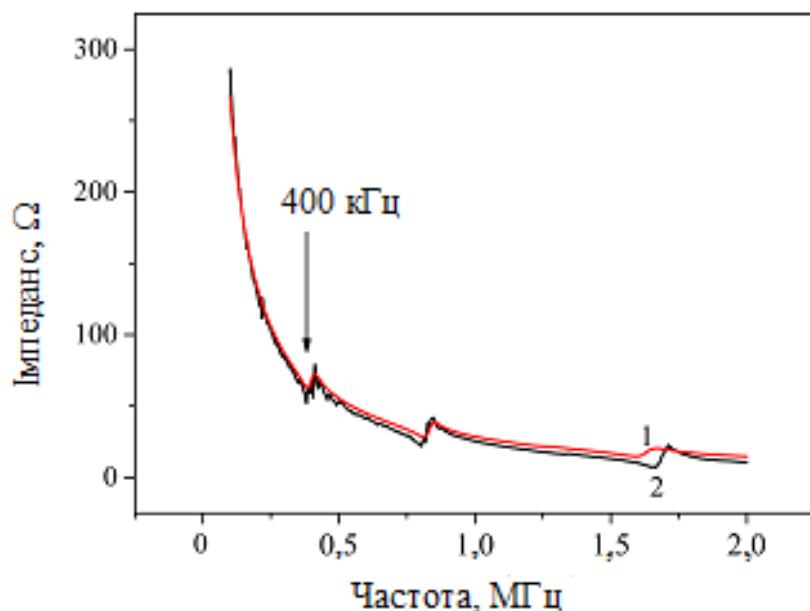


Рисунок 2.4 – Модуль повного опору УЗ реактора: 1 – розрахунок, 2 – експеримент

З рис. 2.4 видно, що розрахунок досить добре описує експериментальні дані. Практична робота реактора перевірялася шляхом додавання до нього води, при цьому на частотах в околиці основного резонансу спостерігалося інтенсивне перемішування рідини та утворення бульбашок, що свідчить про наявність кавітації, необхідної для проходженняsonoхімічних реакцій. Таким чином, в результаті проведеної роботи було виготовлено ультразвуковий реактор з робочою частотою в діапазоні 400 кГц.

## 2.2 Аналіз основних чинників впливу ультразвукового механічного навантаження на характеристики тонкоплікових кремнієвих та кремній-германієвих структур

Велику увагу дослідників привертає до себе проблема впливу механічного навантаження на фотоелектричні властивості нанокомпозитів на основі кремній-германію. При цьому природа такого навантаження може бути різною в залежності від технології виготовлення, методів обробки в процесі виготовлення або експлуатації напівпровідникових приладів в певному навколошньому середовищі. Зокрема, ультратонкі мікросхеми, виготовлені з тонких кремнієвих пластин демонструють хороший рівень гнучкості без збоїв у роботі та вважаються ідеальними для використання в гнучкій електроніці [74, 75]. Важливими є також матеріали на основі кремнію, такі як SiGe, які сумісні з мікрообрібленими кремнієвими пластинами та використовуються як тонкі плівки в надшвидких біполярних комплементарних металооксидних напівпровідникових (BiCMOS) каналах і низькоомних контактах [76, 77]. Крім того, наномембрани Ge є гарною альтернативою органічним напівпровідникам для застосування в гнучкій електроніці [78]. Через невідповідність граток Si та Ge ці системи Si-Ge утворюють сполуки з високим рівнем деформації, що забезпечує можливість згинання та розтягування на поверхнях пластин та в областях розділу [79]. Використовуючи цю нову, здатну до розтягування напівпровідникову платформу в Si-наноструктурованому транзисторі, рухливість носіїв заряду може бути збільшена за рахунок пасивації поверхні, створюючи таким чином перспективний шлях до високої щільноті, високопродуктивної мікроелектроніки, що розтягується [80]. Тонкі сонячні батареї на основі кремнію, виготовлені з використанням оптимальної пасивації поверхні, демонструють більш високу напругу холостого ходу, оскільки фотоіндуковані носії заряду можуть бути краще зібрані, перш ніж вони врешті-решт рекомбінують. Для отримання гетерогенно інтегрованих електронних пристрій необхідно досягти низьких поверхневих та

інтерфейсних щільностей пасток разом із покращеним міжшаровим зв'язком. Великий інтерес у цьому відношенні представляє нанесення пасиваційної плівки на поверхні Si та Ge, що впливає на швидкості рекомбінації носіїв заряду на поверхнях [81].

Пасивація поверхні передбачає досягнення досить тривалого ефективного часу життя неосновних носіїв заряду ( $\tau_e$ ) у часовому масштабі мілісекунд, на який впливає внесок як поверхні, так і об'єму ( $\tau_b$ ) [82]:

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{2S_{eff}}{W}; \quad (2.15)$$

де

$S_{eff}$  – ефективна швидкість поверхневої рекомбінації;

$W$  – ширина пластини.

Очевидно, що збільшення об'ємного часу життя  $\tau_b$  носія робить рекомбінацію на поверхнях пластини, що описується  $S_{eff}$ , основним фундаментальним обмеженням у  $\tau_e$ . Умови тривалого часу життя і малих значень поверхневої рекомбінації легко виконуються в товстих високоомних пластинах кремнію, виготовлених за допомогою зонної плавки (FZ-Si), коли поверхневі ефекти мінімізовані. Наприклад,  $\tau_e \approx 20$  мс спостерігалося в товстому FZ-Si [83], а в більш тонких та з меншим питомим опором пластинах  $\tau_e$  було значно менше [82–84].

Було виявлено, що значний ефект пасивації створюють тонкі діелектричні плівки, наприклад  $SiO_2$  [82],  $Al_2O_3$  [85] і  $TiO_2$  [86], гідрогенізований  $SiN_x:H$  [87] та аморфний кремній ( $a-Si:H$ ) [88]. Для процесів пасивації та функціоналізації поверхонь необхідні безоксидні поверхні кремнію покриті моношаром водню. Для цього були розроблені різні хімічні підходи. Однак їх реакційна здатність часто недостатня та вимагає тривалого часу реакції (2–18 год) або використання ультрафіолетового світла (10–30 хв) [89]. В той же час, використовувані стандартні високотемпературні

етапи пасивації, засновані на окисленні при  $\approx 1000$  °C, зменшують час життя носіїв заряду.

Методи пасивації кремнієвих поверхонь мають також велике значення у технологіях сонячних елементів [90]. Це пояснюється тим, що стандартні схеми високотемпературної пасивації поверхні, засновані на окисленні поверхні кремнію при температурах близько 1000 °C, зменшують час життя носіїв заряду у полікристалічних кремнієвих матеріалах і, крім того, є небажаними з міркувань вартості та продуктивності виробництва. В останні роки поверхнева пасивація кремнієвих сонячних елементів за допомогою плазмо-хімічного осадження із парової фази (ПХОПФ) плівок нітриду кремнію ( $\text{SiN}$ ), виготовлених при низькій температурі ( $<400$  °C), виявилася надзвичайно ефективним методом пасивації поверхні [90–96]. Покращена якість пасивації була отримана для збагачених кремнієм плівок  $\text{SiN}$  [94, 95]. На додаток до сприятливих електронних властивостей, плівки  $\text{SiN}$  також діють як дуже ефективне антивідбивне покриття на кремнії [90, 91]. Унікальне поєднання чудових електронних та оптичних властивостей насичених кремнієм плівок  $\text{SiN}$  привело до створення двоповерхневих кремнієвих сонячних елементів із фронтальним коефіцієнтом корисної дії (ККД) понад 20 % та тиловим ККД понад 18% [97]. Однак, незважаючи на їх успіх, існує кілька проблем, пов’язаних з високим вмістом кремнію в цих плівках  $\text{SiN}$ . Одна з яких, це погана травимість, що заважає локальному відкриттю  $\text{SiN}$  за допомогою хімічного травлення, яке зазвичай використовується при виготовленні високоефективних сонячних елементів. Друга проблема, це високе поглинання в УФ-діапазоні сонячного спектру, що зменшує струм короткого замикання елементів.

Хоча Ge, як і Si, є елементом групи IV, його швидкість травлення часто може суттєво відрізнятися від швидкості травлення Si. Одна ключова відмінність полягає в тому, що Si утворює тонкий пасивуючий оксид  $\text{SiO}_2$  в окислювальних розчинах перекису водню  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Після чого, цей шар  $\text{SiO}_2$

обмежує швидкість травлення Si у розчинах, що не містять HF.  $\text{GeO}_2$  є водорозчинним, так що одночасне окислення Ge та травлення  $\text{GeO}_2$   $\text{O}_2$  призводить до сіткового травлення Ge. Як приклад, Si по суті не травиться в перекису водню, а навпаки, утворює пасивуючий шар  $\text{SiO}_2$ , який насичується при товщині 1–1,2 нм. Однак у подібному розчині Ge травиться зі швидкістю 4 нм / хв. Крім того, Si по суті не травиться у гарячій воді,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ , тоді як Ge травиться у всіх цих рідинах. Таким чином, безпечні для обробки кремнію розчини не завжди є безпечними для Ge.

Раніше розглядалися різні аспекти поверхневої пасивації в Si та SiGe [94–102]. Зокрема, було показано, щоsonoхімічна обробка хлороформом ( $\text{CHCl}_3$ ) значно покращує фотоелектричний відгук [103]. Значно більший час загасання та більші сигнали foto-E.P.C. спостерігались у тонких шарах SiGe та аморфних Si/SiGe, вирощених на Si.

У цій роботі було вивчено можливості використання іншого вуглецевомісткого органічного розчинника – дихлорметану ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) як середовища для sonoхімічної обробки з метою пасивації поверхні в процесах виготовлення сонячних елементів на основі Si та SiGe, а також ультразвукове навантаження з підвищеною робочою частотою біля 400 кГц.

Структуру, морфологію та хімічний склад зразків було визначено за допомогою рентгенівської дифракції (РДС), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), а також за даними енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС). Зразки мали форму прямокутних паралелепіпедів з поперечними розмірами  $10 \times 10$  мм і товщиною 300 мкм. Зразки, в яких досліджувалась поверхня кремнію, виготовляли зі стандартної пластини монокристалічного кремнію ( $c\text{-Si}$ ) орієнтації (100). Зразки з шаром SiGe вирощували на підкладці 300 мкм. Безпосередньо перед проведенням sonoхімічних обробок поверхні всіх зразків протравлювали протягом 5 хвилин в 40 % розчині HF. В результаті такої процедури з поверхні зразка видалявся шар окислу і забезпечувався однаковий стан поверхні перед відповідним

етапомsonoхімічної обробки. Щоб виключити утворення окислу на поверхні після травлення в HF і після проведеннем sonoхімічної обробки, зразки після рідинної обробки висушувались в потоці аргона і до початку вимірювань зберігали в атмосфері аргона.

Рентгенівські дифракційні дослідження, проведені на не монохроматизованому  $\text{Cu}_{\alpha}$  випромінюванні, підтверджують, що орієнтація підкладки Si є (100). Дослідження в інтервалі кутів дифракції ( $2\theta$ )= $25$ – $100^{\circ}$  ніяких дифракційних максимумів, крім дифракційного максимуму (400) кремнію, не виявляють. На рис. 2.5 зображені фрагменти дифрактограми в околі кутів ( $2\theta$ )= $67$ – $72^{\circ}$ , де чітко видно досить інтенсивний дублет, що належить цьому дифракційному максимуму Si. Походження такого дублету обумовлено наявністю в характеристичному спектрі  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  складових з довжинами хвиль  $\lambda_1=0,15405$  нм та  $\lambda_2=0,15443$  нм, відповідно. Визначений за положенням складових цього дифракційного максимуму параметр комірки Si складає  $a=0,54299$  нм, що лише на  $8 \times 10^{-5}$  нм відрізняється від табличного

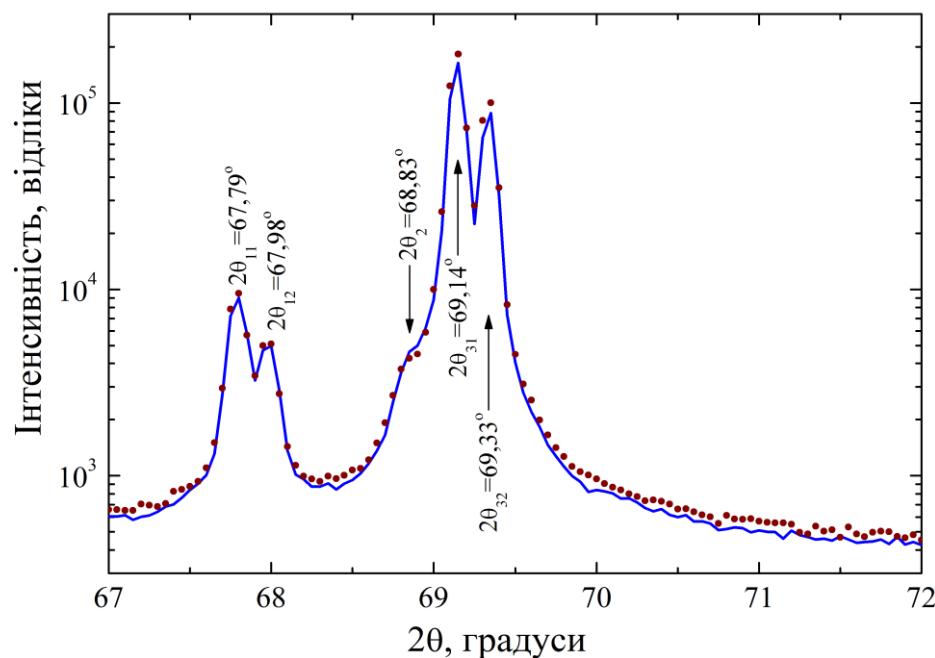


Рисунок 2.5 – РДС-діаграми навколо найінтенсивніших ліній SiGe на плівках Si, зроблених до (лінії) та після (точки) sonoхімічної обробки

значення параметру комірки кремнію ( $a=0,54307$  нм). Такі відмінності узгоджуються як з експериментальними похибками при визначені положення, так і можуть бути обумовлені впливом легувальних добавок. На цьому ж фрагменті видно ще один дублет, значно меншої інтенсивності (майже на два порядки), та "наплив" біля основи дифракційного максимуму (400)Si, який можна розглядати як наслідок накладання ще одного дублету на інтенсивний максимум від підкладки. Підтвердження такої структури (наявність трьох окремих максимумів) досить добре видно на "природно" монохроматизованому  $\beta$  випромінюванні (для Cu  $\lambda_{\beta}=0,13922$  нм), що завжди наявне в характеристичному спектрі елементів. Фрагмент дифракційної картини в околі максимуму (400)Si, що виникає в цьому випромінюванні, зображене на рис. 2.6.

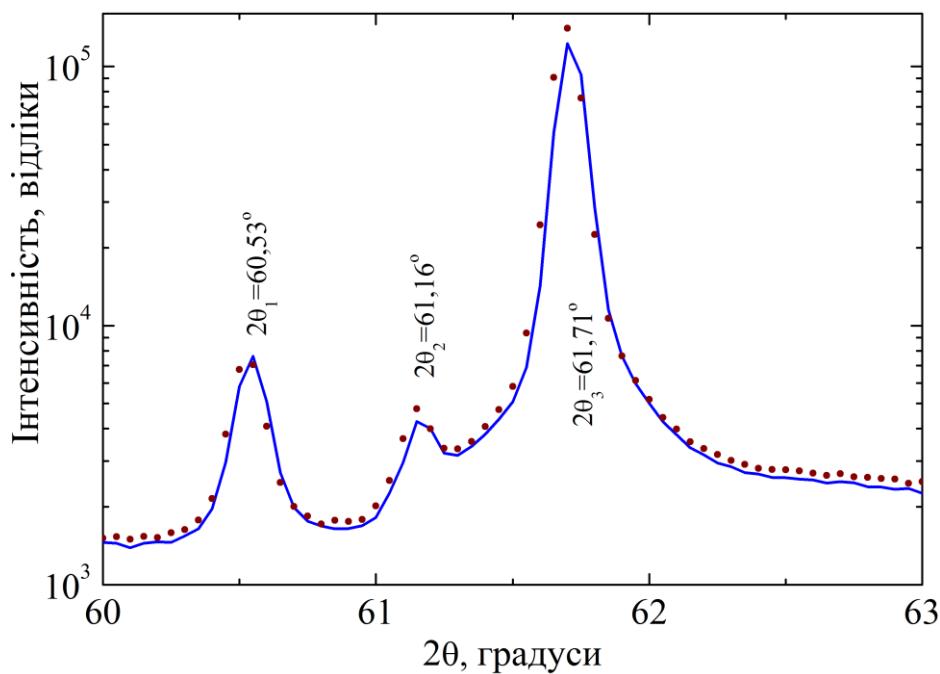


Рисунок 2.6 – РДС-діаграми з використанням монохроматичного  $\beta$ -випромінювання навколо найінтенсивніших ліній SiGe на плівках Si, зроблених до (лінії) та після (точки) сонохімічної обробки

Як видно рис. 2.6, в цьому випадку досить чітко видно наявність трьох дифракційних максимумів з відносними інтенсивностями, що узгоджуються з відносними інтенсивностями  $\alpha$ -складових.

Отже, поряд з чітким дифракційним максимумом монокристалічного Si, два інших максимуми виникають від плівки Ge. В припущення, що порядок дифракційних піків від плівки є такими ж, як і від Si (тобто (400)), параметри структур плівки за оцінками складають  $a_1=0,55247$  нм та  $a_2=0,54531$  нм.

Значення  $a_1=0,55247$  нм є меншим значення, ніж параметр комірки Ge ( $a_{\text{Ge}}=0,56576$  нм), а значення  $a_2=0,54531$  нм лише дещо більше за значення параметру комірки Si ( $a_{\text{Si}}=0,54307$  нм). Зваживши на те, що система Si-Ge утворює ряд неперервних твердих розчинів у всьому концентраційному інтервалі можна припустити, що структура з параметром  $a_1$  є твердим розчином Si в Ge, а структура з параметром  $a_2$  – твердий розчин Ge в Si.

Оскільки за даними рентгенівської дифракції зміна параметрів комірки в системі Si-Ge може бути наблизено описана правилом Вегарда (незначними відхиленнями будемо нехтувати), можна провести оцінки компонентів: структура з параметром  $a_1$  повинна містити приблизно 59 ат.% Si, а структура з параметром  $a_2$  повинна містити наблизено 90 ат.% Si.

Після ультразвукової обробки положення дифракційних максимумів та їх відносні інтенсивності залишаються практично тими ж, а ті незначні відмінності, зокрема незначний зсув всіх максимумів на величину кроку сканування, може бути віднесений на рахунок незначної розорієнтації зразка при зміні його положення при повторному кріпленні після ультразвукової обробки. Потрібно відмітити, контрольний зразок, що не відкріплювався з тримача, дає одинаковий результат при повторних дифракційних дослідженнях.

Загальновідомо, що сигнал фото-Е.Р.С. визначається складом та концентрацією електрично активних дефектів на поверхні напівпровідника. Слід очікувати, що після хімічного травлення (ХТ) таsonoхімічної (СХО) обробки поверхонь зразків склад та концентрація електрично активних

поверхневих дефектів повинні суттєво змінюватись. Отже, і фото-Е.Р.С. повинна зазнавати суттєвих змін. В процесі роботи, після кожного етапу модифікації поверхні зразків проводились виміри кривих загасання фото-Е.Р.С., оскільки і швидкість загасання і амплітудне значення сигналу фото-Е.Р.С. повинні зазнавати суттєвих змін. Вимірювання кінетики загасання фото-Е.Р.С. проводилося за стандартною методикою [104]. Для забезпечення приповерхневої генерації нерівноважних носіїв заряду використовувалися імпульси світла тривалістю 5 мкс від світлодіода з піковою довжиною хвилі  $\lambda = 405$  нм.

Як зазначалося вище, перед кожним етапом сонохімічної обробки поверхні зразків травили в 40% розчині HF. Щоб переконатися, що така обробка стабільно забезпечує одинаковий стан поверхні, проводилися тестові вимірювання кривих загасання фото-Е.Р.С. на зразках Si та SiGe/Si, циклічно протравлених декілька разів в 40% розчині HF. Виміряні після кожного такого травлення криві загасання фото-Е.Р.С. відтворювались з високою точністю для кожного зі зразків.

Криві загасання сигналу фото-Е.Р.С., зареєстровані з поверхні монокристалічного Si, наведено на рис. 2.7. На даному рисунку крива 1

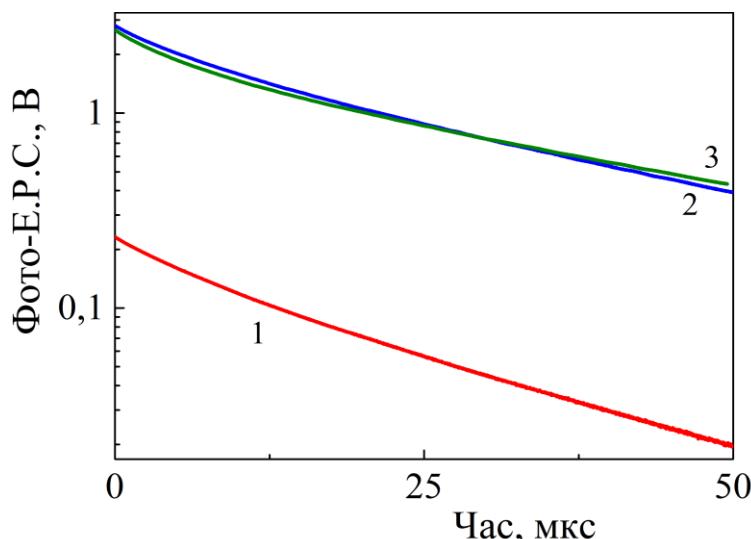


Рисунок 2.7 – Криві спаду фото-Е.Р.С. з поверхонь Si, протравлених HF (1) та сонохімічно оброблених у дихлорметані протягом 1,5 (2) та 5 (3) хвилин

відповідає зразку монокристалічного Si, поверхня якого зазнала лише травлення в 40% розчині HF протягом 5 хв. Однак якщо поверхня зразка зазнавала наступноїsonoхімічної обробки в дихлорметані протягом 1 хв (крива 2), амплітуда сигналу foto-E.P.C. суттєво збільшується. В той же час збільшення тривалості sonoхімічної обробки в дихлорметані до 5 хв (крива 3) призводить до практично тих самих змін амплітуди сигналу foto-E.P.C. Отримані криві були проаналізовані шляхом апроксимації двома загасаючими експонентами згідно з виразом

$$U_{pv} = U_1 \cdot \exp(-t / \tau_1) + U_2 \cdot \exp(-t / \tau_2) + U_0 \quad (2.16)$$

Параметри апроксимації експериментальних кривих наведено у таблиці 2.1. Аналіз отриманих даних показує, що sonoхімічна обробка в дихлорметані як протягом 1 хв., так і протягом 5 хв., викликає збільшення амплітудного значення сигналу foto-E.P.C. більш ніж в 10 разів з незначним сповільненням швидкості загасання сигналу foto-E.P.C.

Таблиця 2.1 – Параметри апроксимації експериментальних кривих загасання foto-E.P.C., наведених на рис. 2.7

	(1) Si ХТ 5 хв	(2) Si СХО 1 хв	(3) Si СХО 5 хв
$\tau_1$ , мкс	23,4	28,9	27,0
$\tau_2$ , мкс	6,29	6,32	4,50
$U$ , В	0,23	2,80	2,66

На рис. 2.8 наведено криві загасання сигналу foto-E.P.C., зареєстровані з поверхні шару SiGe. На даному рисунку кривою 1 представлена кінетика загасання сигналу foto-E.P.C. у зразку з шаром SiGe, лише протравленим в 40% розчині HF протягом 5 хв. На відміну від монокристалічного Si наступна sonoхімічна обробка поверхні даного зразка в дихлорметані протягом 1,5 хв (крива 2) призводить до незначної зміни амплітуди сигналу foto-E.P.C. При

збільшенні ж тривалості сонохімічної обробки в дихлорметані до 5 хв (крива 3) амплітуда сигналу фото-Е.Р.С. взагалі не змінюється.

Отримані криві для даного зразка також аналізували шляхом апроксимації двома загасаючими експонентами згідно з виразом (2.16).

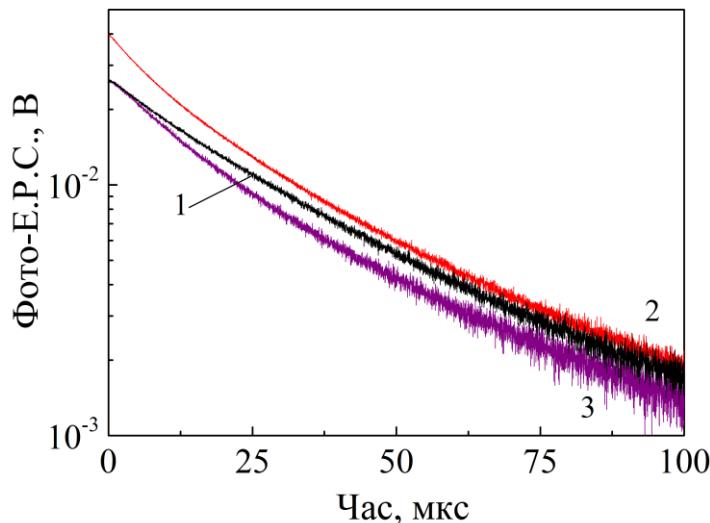


Рисунок 2.8 – Криві спаду фото-Е.Р.С. з поверхонь SiGe, протравлених HF (1) та сонохімічно оброблених у дихлорметані протягом 1,5 (2) та 5 (3) хвилин

Параметри апроксимації експериментальних кривих наведено у таблиці 2.2. На відміну від монокристалічного Si, у зразку з шаром SiGe сонохімічна обробка як протягом 1,5 хв, так і протягом 5 хв, призводить до пришвидшення короткочасової компоненти та до сповільнення довгочасової компоненти сигналу фото-Е.Р.С.

Таблиця 2.2 – Параметри апроксимації експериментальних кривих загасання SPV, представлених на рис. 2.8

	(1) SiGe ХТ 5 хв	(2) SiGe CXO 1,5хв	(3) SiGe CXO 5 хв
$\tau_1$ , мкс	27,3	30,6	43,7
$\tau_2$ , мкс	27,3	8,13	14,8
$U$ , мВ	26,3	39,8	25,8

Дані на рис. 2.7 і рис. 2.8 можна пояснити наступним чином. Як було зазначено вище, швидкість пасивації поверхонь Ge і Si досить істотно відрізняється одна від одної. Як наслідок, отриманий сигнал фото-Е.Р.С. у зразках Si та SiGe виявляє різну поведінку при обробці у дихлорметані. Можна припустити, що атоми вуглецю, що виділяються з молекул дихлорметану під часsonoхімічної дисоціації, пасивують лише обірвані зв'язки кремнію. Таким чином, поверхня SiGe залишається набагато менш пасивованою під часsonoхімічної обробки.

В подальшому, атоми вуглецю можуть утворювати зв'язки з атомами Si, утворюючи таким чином довголанцюгові сполуки на твердих поверхнях Si/Ge. Про це свідчать зображення скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, наведені на рис. 2.9.

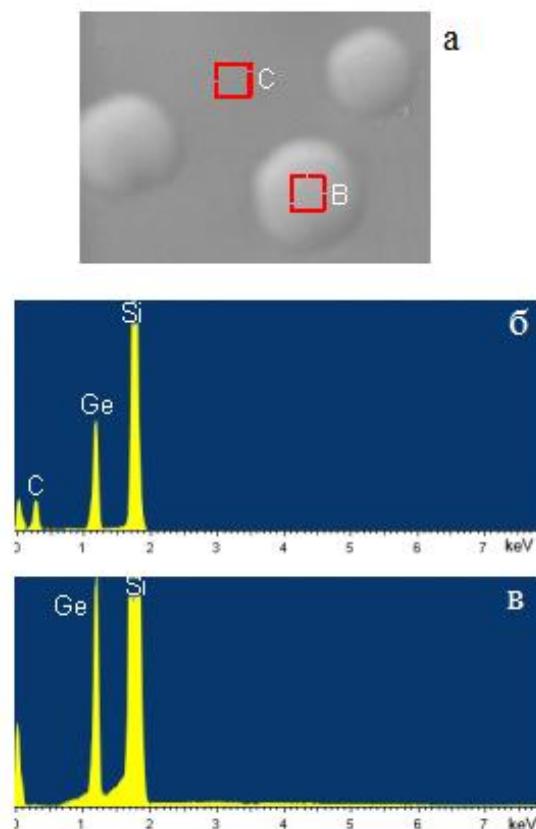


Рисунок 2.9 – Зображення СЕМ, зроблене на поверхні SiGe (а); та спектри ЕДРС, виміряні відповідно в зонах поверхні В (б) та С (в), позначених у (а)

Видно, що значна кількість вуглецю представлена на рис. 2.9б, яка береться в зоні В на СЕМ зображенні рис. 2.9а, міститься в одній з поверхневих вуглецевомісних сполук. На поверхнях Si і Si/Ge спостерігається підвищений поверхневий сигнал фотоелектричної напруги (на порядок), який супроводжується тривалим часом загасання (до ~50%). Ефект не спостерігається у дистильованій воді, що вказує на те, що CH-сполуки містять радикали, що скоріше за все відповідають за спостережувані поліпшення. Імовірно, що реактивні обірвані зв'язки Si, виявлені на поверхні сплавів Si і Si/Ge, насичуються вуглеводневими сполуками, що призводить для пасивації поверхні.

Подібний вплив може мати також сонохімічна обробка в хлороформі. На рис. 2.10 та рис. 2.11 подано оброблені сигнали фото-Е.Р.С., зняті у різних точках поверхні зразків серій А та В. Обробка кінетики спаду фото-Е.Р.С. полягала в тому, що після апроксимації за формулою (2.16), були побудовані усереднені амплітуди  $U = U_1 + U_2$  та ефективні часи загасання у вигляді  $\tau = (1/\tau_1 + 1/\tau_2)^{-1}$ .

На цих графіках зразок серії А включав шар  $Ge_xSi_{1-x}$  товщиною 100 нм, нанесений на підкладці  $p$ -Cz-Si (питомий опір 10 Ом×см) методом ХОПФ. Вміст германію у сплаві  $Ge_xSi_{1-x}$  складав ≈30 ат.%, що було підтверджено методом пошарової Оже-спектроскопії, питомий опір складав ≈0,03 Ом×см. Поверхню деяких зразків було вкрито шаром аморфного шару кремнію (a-Si) товщиною 10 нм з використанням методу ХОПФ низького тиску. Зразки такої серії зі сформованим інтерфейсом a-Si / SiGe позначались як зразки серії В.

З рис. 2.10 видно, що спочатку широкі розподіли амплітуди фото-Е.Р.С. та  $\tau$  у зразку А стають вужчими через осадження a-Si (зразок В). Однак, тонкий шар аморфного Si призводить до швидшого спаду фото-Е.Р.С., ніж шар  $Ge_xSi_{1-x}$  (нижні гістограми на рис. 2.10), і зменшує відгук фото-Е.Р.С. (амплітуди розпаду на рис. 2.10). Це свідчить про суттєве збільшення кількості

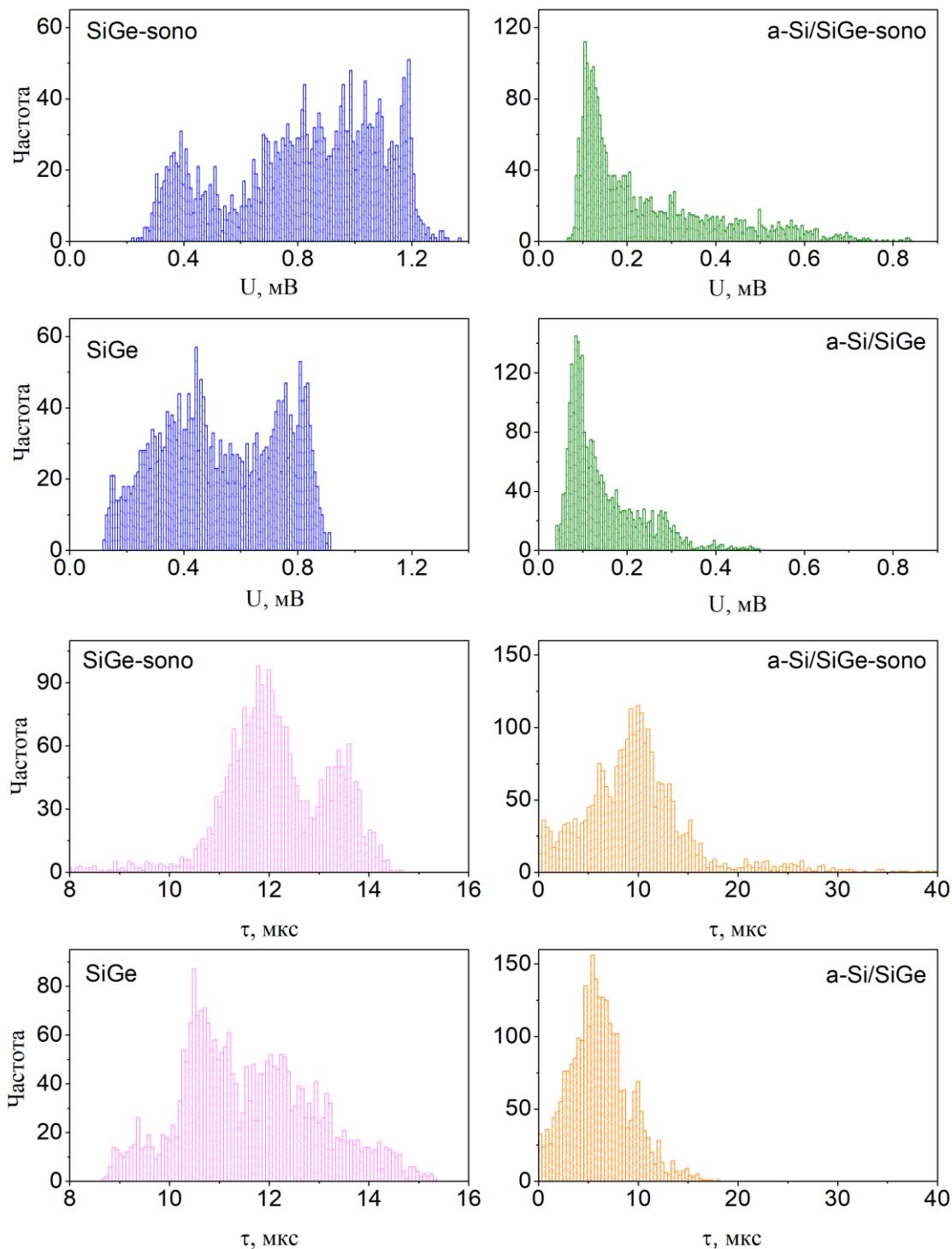


Рисунок 2.10 – Гістограми поверхневого розподілу амплітуди (верхня половина рисунку) та ефективного часу загасання фото-Е.Р.С. (нижня половина рисунку) у зразку А (ліві гістограми) та зразку В (праві гістограми). Розподіли, позначені „sono”, проводилися після сонохімічної обробки хлороформом протягом 1 хв

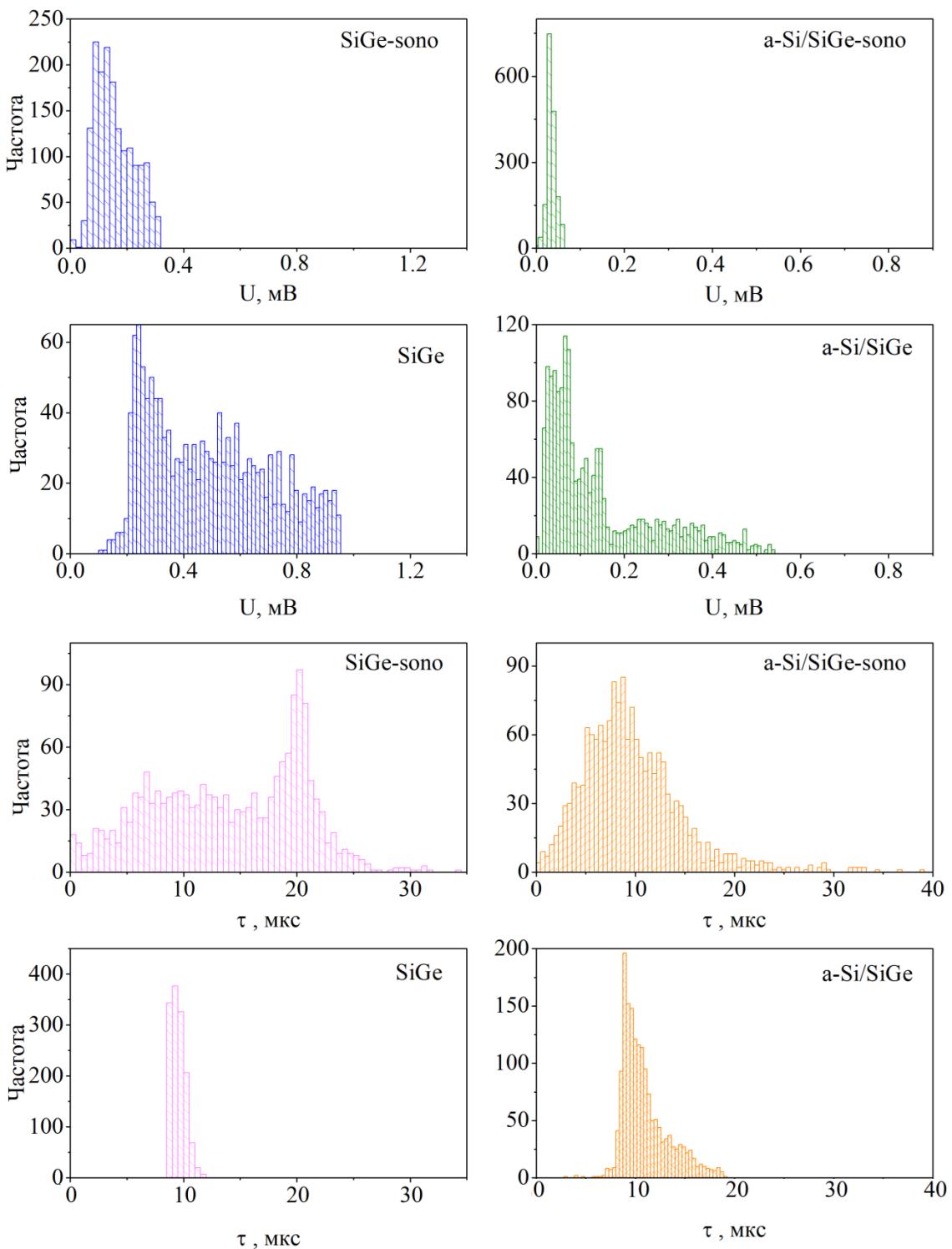


Рисунок 2.11 – Гістограми поверхневого розподілу амплітуди (верхня половина рисунку) та ефективного часу загасання фото-Е.Р.С. (нижня половина рисунку) у зразку А (ліві гістограми) та зразку В (праві гістограми). Розподіли, позначені „sono”, проводилися після сонохімічної обробки у дистильованій воді протягом 1 хвилини

центрів швидкої рекомбінації у зразку В, що призводить до зменшення тим самим сигналу фото-Е.Р.С.

Показники фото-Е.Р.С. значно покращуються після обробки зразків в ультразвуковому реакторі із хлороформом за рахунок йогоsonoхімічного розкладання. Набагато довші часи загасання та збільшенні (до 50%) амплітуди можуть бути реалізовані у зразках B-sono та A-sono, як це видно на відповідних гістограмах рис. 2.10.

Це різко контрастує із спостережуваними ефектами при ультразвуковій обробці зразків у дистильованій воді, що показано на рис. 2.11. Хоча розподіли амплітуди звужуються, сигнал фото-Е.Р.С. різко падає (верхня гістограма на рис. 2.11), з майже подібними тенденціями розподілу  $\tau$  для обох середовищ ультразвукової обробки (нижні гістограми на рис. 2.10 і рис. 2.11).

Для порівняння низько- (25 кГц) та високо- (400 кГц) частотного механічного навантаження було використано дві серії зразків. Перша серія була виготовлена із пластин кремнію  $p$ -типу, вирощених за методом Чохральського (Cz-Si) та легованих бором, товщиною  $330 \times 25$  мкм та питомим опором від 1 до  $20 \Omega \text{cm}$ . Друга серія зразків була виготовлена із таких самих пластин кремнію, як і перша серія на які, за допомогою метода хімічного осадження з парової фази (ХОПФ), було нанесено 100-нм шар зі сплаву  $\text{Si}_{0,75}\text{Ge}_{0,25}$ . Другу серію зразків в подальшому будемо називати SiGe зразками. Низько- та високочастотна sonoхімічна обробка зразків кремнію проводилася на частотах приблизно 25 і 400 кГц відповідно, використовуючи таке саме обладнання, що й у [105]. Кінетика загасання поверхневої фото-Е.Р.С. вимірювалася за допомогою конденсаторної методики описаною у [104]. У якості джерела світла використовувався світлодіод із довжиною хвилі світла 405 нм. Рентгенодифракційний аналіз кристалічної структури проводили за допомогою дифрактометра ДРОН.

Спочатку зразки промивали дистильованою водою протягом кількох секунд, а потім сушили на повітрі приблизно 0,5 год. Безпосередньо перед

наступною сонохімічною обробкою зразки занурювали в розведену HF на 5 хв. [106]. Відомо, що отримана пасивована воднем поверхня зазвичай стабільна протягом наступних 30 хвилин після завершення етапу очищення у HF [107], під час якого проводилися вимірювання. Після описаної вище обробки в HF проводили ультразвукову обробку в дихлорметані (DCM)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  протягом 1, 2, 3 або 5 хв у різних зразках.

На рис. 2.12 і рис. 2.13 показано кінетику загасання фото-EPC, виміряних у зразках Si та SiGe відповідно.

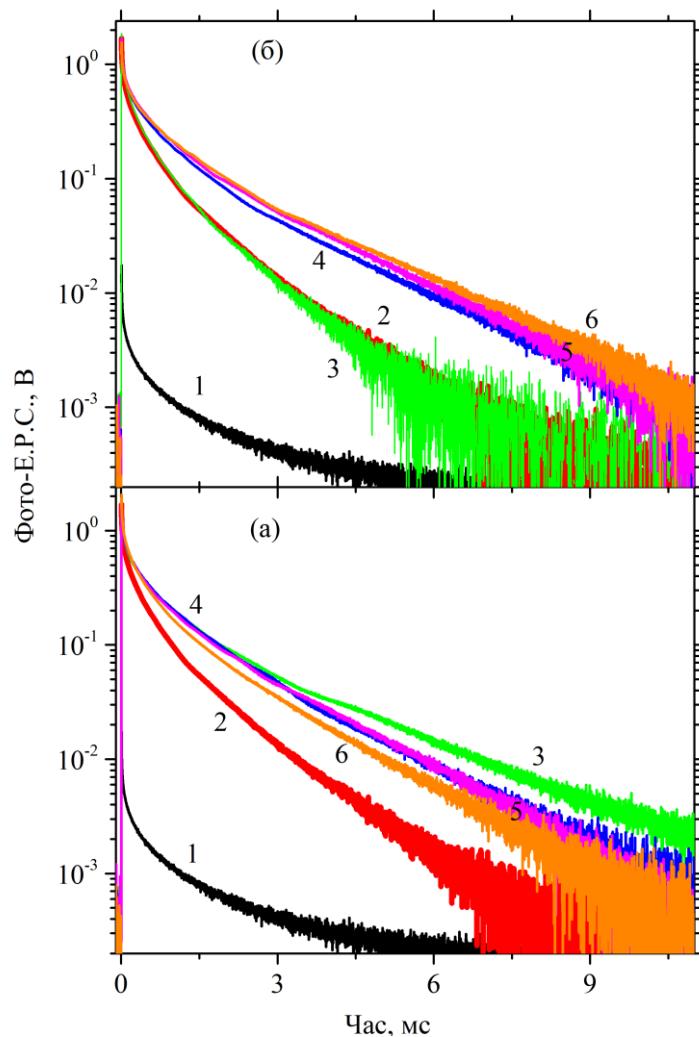


Рисунок 2.12 – Кінетика загасання фото-EPC у зразках Si промитих дистильованою водою (крива 1), після занурення у розбавлений розчин HF (крива 2) та оброблені ультразвуком при 25 (а) і 400 (б) кГц протягом 1 (крива 3), 2 (крива 4), 3 (крива 5) і 5 (крива 6) хв.

Як видно з рис. 2.12 та рис. 2.13, обробка в HF посилює сигнал фото-ЕРС з поверхні Si, з одночасним його уповільненням (крива 2 порівняно з кривою 1 на рис. 2.12). Дещо у меншій мірі, подібний ефект спостерігається з поверхнями SiGe (криві 1 і 2 на рис. 2.13). Відомо, що травлення Si у водному розчині HF видаляє поверхневий оксид і залишає за собою поверхню кремнію, вкриту атомарним воднем [107].

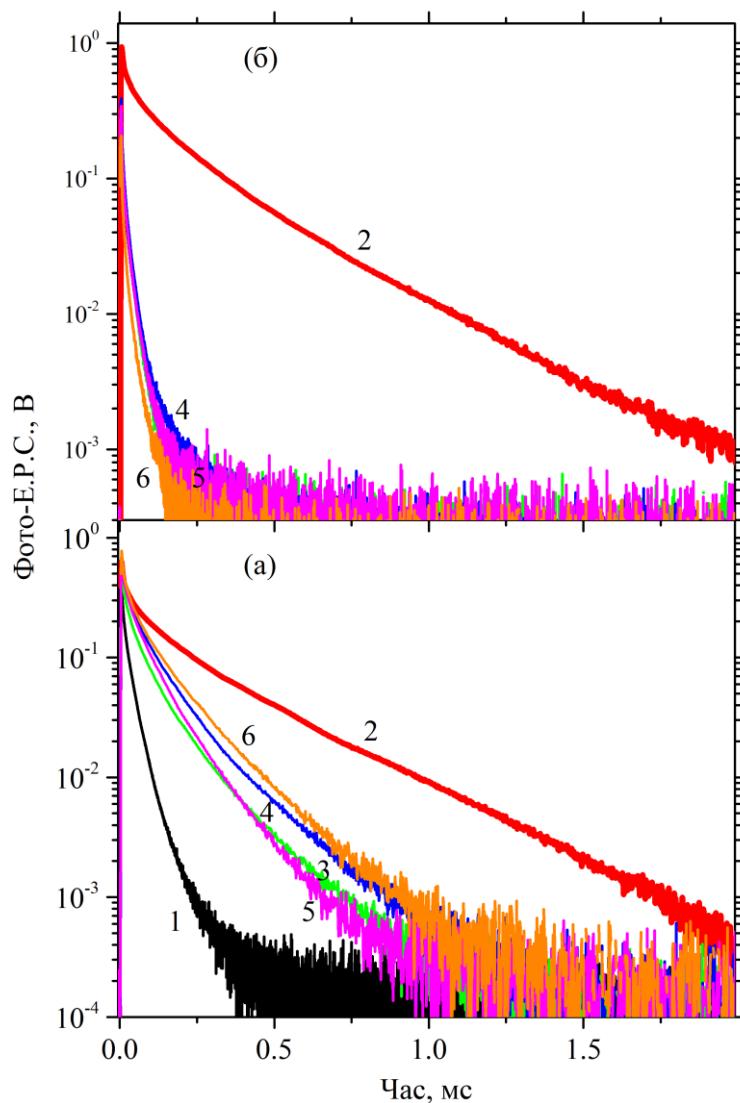


Рисунок 2.13 – Кінетика загасання фото-Е.Р.С. у зразках SiGe промитих дистильованою водою (крива 1), після занурення у розбавлений розчин HF (крива 2) та оброблені ультразвуком при 25 (а) і 400 (б) кГц протягом 1 (крива 3), 2 (крива 4), 3 (крива 5) і 5 (крива 6) хв.

Таким чином, поверхня Si покрита ковалентними зв'язками Si-H, внаслідок чого відбувається компенсація поверхневих обірваних зв'язків, які можуть діяти як центри рекомбінації [83]. Це збільшує сигнал фото-Е.Р.С. і збільшує час загасання фото-Е.Р.С., що спостерігається на рис. 2.12, криві 1 і 2. Для вивчення окислення поверхні  $Si_{1-x}Ge_x$  було проведено значну кількість експериментальних досліджень, які довели, що як Si, так і Ge окислюються з утворенням змішаного оксиду ( $SiO_2 + GeO_2$ ) [108]. Крім того, окислення Si є більш енергетично вигідним. Отже, оскільки потік Si до межі розділу окислення значний, є можливою заміна Ge в оксиді на атоми Si. Тому оксиду Ge утворюватись не буде, внаслідок чого, межа розділу оксид/ $Si_{1-x}Ge_x$  буде збагачуватись Ge. Однак, це накопичення Ge припиняється в процесі окислення, яке відбувається при низькій температурі, високому тиску або при високому вмісті Ge в сплаві  $Si_{1-x}Ge_x$ . Вони дають змішаний оксид, який складається з  $(GeO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$  [108–110] що, як можна припустити, відбувається у наших зразках SiGe.

Виходячи з відносних величин посиленого сигналу фото-Е.Р.С. в момент часу  $t=0$ , відтвореного в Si та SiGe (криві 2 у порівнянні з кривими 1 на рис. 2.12 і рис. 2.13), HF травлення має менший вплив на збагачені Ge оксидовану поверхню SiGe. Це чітко узгоджується з попередніми повідомленнями про травлення Ge у HF, що призводить до поверхні Ge покритою атомарним воднем, кількість якого залежить від концентрації HF. Однак, навіть при високих концентраціях HF, ідеальну покриту моношаром водню поверхню Ge (100) неможна отримати через природу цієї поверхні [111].

На рис. 2.12 і рис. 2.13 також видно, що вплив ультразвуку на загасання фото-Е.Р.С. в Si (рис. 2.12) помітно відрізняється від поведінки, що спостерігається в SiGe (рис. 2.13). Значення амплітуд фото-Е.Р.С., виміряні на рис. 2.12а і рис. 2.13а, зібрані в таблиці 2.3, з якої видно, що сигнал фото-

Е.Р.С. в Si поступово збільшується зі збільшенням часу обробки ультразвуком на нижчих частотах, тоді як посилення фото-Е.Р.С. у SiGe дещо менша.

Крім того, очевидно, що ефект обробки ультразвуком різний при процедурах обробки з нижчою івищою частотою, про що свідчить порівняння даних, показаних на вкладках (а) і (б) на рис. 2.12 і 2.13. Криві загасання на рис. 2.12 можна розділити на швидкі ( $\tau_1$ ) і повільні ( $\tau_2$ ) компоненти.

Таблиця 2.3 – Значення амплітуд фото-Е.Р.С. ( $U$ ) у Si та SiGe в момент часу  $t = 0$ , отримані для кривих, показаних на рис. 2.12а і рис. 2.13а

Крива №	Зразок	$U$ , В	Зразок	$U$ , В
1	Si	$17,3 \times 10^{-3}$	SiGe	0,57
2		1,69		0,63
3		1,78		0,62
4		1,81		0,72
5		1,91		0,73
6		2,07		0,77

На рис. 2.12 видно, що ультразвукові обробки на них впливають слабко. Однак амплітуда компоненти  $\tau_2$  значно змінюється при зміні часу обробки ультразвуком. Оскільки в режимах низької та високої частоти (криві від 3 до 6 на рис. 2.12) значно відрізняються, загальна тенденція полягає в тому, що збільшення часу обробки ультразвуком призводить до збільшення амплітуди компоненти  $\tau_2$ . Це, у свою чергу, передбачає посилене захоплення вільних носіїв заряду у поверхневі пастки, беручи до уваги той факт, що простий подвійний експоненціальний переходний процес розпаду носіїв заряду може спостерігатися внаслідок їх захоплення [107].

Спостережена поведінка SiGe при обробці ультразвуком істотно відрізняється від одночасної різкої зміни в сонохімічних обробках нижчих і вищих частот, як показано кривими 3-6 на рис. 2.13а і б. Початковий спад на кривій 1 є майже одноекспоненційним, тоді як HF травлення робить його,

здавалося б, подвійним (крива 2 на рис. 2.13), хоча відносна амплітуда фото-Е.Р.С. компоненти менша, ніж у Si (крива 2 на рис. 2.12). Найважливішим є те, що низькочастотна обробка ультразвуком гасить повільну ( $\tau_2$ ) компоненту, таким чином повертаючи розпад у майже одноекспоненційну форму, як це спостерігається на кривих 3-6 на рис. 2.13а.

Ця тенденція ще більш виражена під час високочастотної обробки ультразвуком, оскільки вона переміщує загасання фото-Е.Р.С., задані кривими 3-6 на рис. 2.13б, у початкову форму (крива 1). При інтерпретації цих експериментальних результатів слід брати до уваги, що тонка плівка SiGe, поміщена у кавітуюче середовище, може в принципі механічно розслаблятися, маючи на увазі жорсткі деформації та температурні умови, які зазвичай виникають у локальному середовищі поверхні/колапсуючої бульбашки, згаданої вище. Це особливо важливо для використання можливостей ультразвукової обробки в гнучкій електроніці, оскільки релаксація пружної деформації може забезпечити додатковий механізм для контролю мобільності носіїв і зміщення зони провідності [112], але може суттєво погіршити характеристики гнучких пристрій після сильного локального вигину. Відсоток Ge у нашому шарі сплаву  $Si_{0,75}Ge_{0,25}$  товщиною 100 нм відповідає майже емпіричній кривій Піпла–Біна [113]. Тому плівку SiGe можна вважати метастабільною і, отже, вона може релаксувати під час обробки при високих температурах. Це, у свою чергу, може привести до великої кількості дефектів укладання, які діють як центри швидкої рекомбінації. Це різко зменшує  $\tau_e$  і може природно пояснити прискорення загасання фото-Е.Р.С., що спостерігається на рис. 2.13а,б.

Для детальнішого вивчення цього питання, була використана рентгенівська дифракція. На рис. 2.14 показані рентгенограми наших зразків SiGe. Базовий аналіз показує, що дифрактограмами рентгенівських променів формуються структурами з орієнтацією площин (100) паралельно площині поверхні зразка. На рис. 2.14 наведено фрагмент дифрактограми, отриманої

для  $\beta$  – компоненти Си-випромінювання ( $\lambda=1,39217$  Å). Подібні закономірності спостерігаються і для  $\alpha$  – компонентів, але наявність обох компонентів  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$ , що мають невелику різницю в довжинах хвиль та сильну інтенсивність, робить аналіз цих результатів досить складним.

На рис. 2.14 наведено криві трьох зразків SiGe, початкових (лінія), оброблених ультразвуком на частоті 25 кГц (точки) та 400 кГц (трикутники).

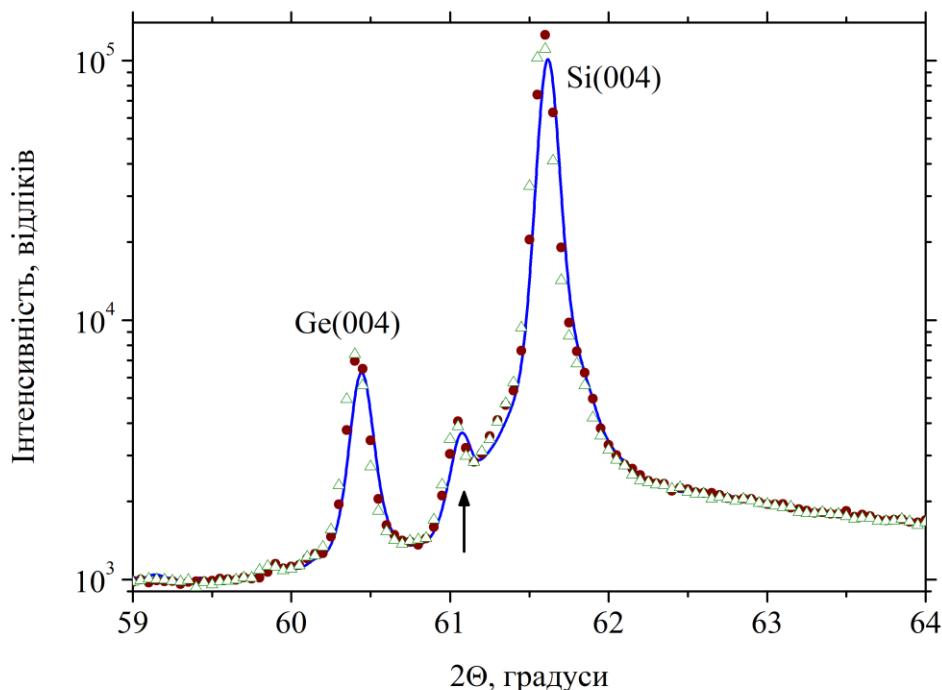


Рисунок 2.14 – Рентгенівська дифрактограма для плівки SiGe на підкладці Si, вирощеної (лінія), обробленої ультразвуком на нижчих (точки) і вищих (трикутники) частотах

У всіх трьох спектрах спостерігаються три піки, які розташовані під кутами  $2\theta \approx 60,45^\circ$ ,  $61,07^\circ$  і  $61,71^\circ$ . Останній пік на рівні близько  $61,71^\circ$ , позначений Si(004), має максимальну інтенсивність і зумовлений підкладкою Si, що відповідає параметру решітки кремнію  $5,43088$  Å (з літературним значенням  $5,4307$  Å). Перший пік при  $2\theta \approx 60,45^\circ$  відповідає  $d$  – відстані  $1,3828$  Å. Це, у випадку максимуму (004), відповідає параметру решітки  $a = 5,531$  Å. Оскільки  $a = 5,6576$  Å в чистому Ge, можна припустити, що цей пік обумовлений сплавом SiGe. Лінія Si (004) також демонструє нижчий пік при меншому куті

(показаний стрілкою на рис. 2.14), який може бути віднесений до збільшення постійної решітки в напрямку, перпендикулярному до підкладки, за рахунок деформації стиснення в напрямку паралельному площині пластини [114]. Інше можливе пояснення цього бічного піку ґрунтуються на тому факті, що менша концентрація Ge або висока щільність планарних дефектів можуть виникати на межі розділу [114], утворюючи таким чином спостережуваний пік.

З рис. 2.14 видно, що дифракційні криві залишаються по суті незмінними при дії ультразвукових полів на шар SiGe. Це дозволяє зробити висновок, що шар не релаксує під час обробки ультразвуком. Тому ми вважаємо, що спостережувані ефекти ультразвукової обробки пов'язані з активними реакційними ділянками на межі між поверхнями Si або SiGe і кавітуючими бульбашками. Така можливість походить від того факту, що обробка ультразвуком та лазерна абляція, сприяють хімічним реакціям між  $\text{SiH}_x$  та органічними молекулами, які також можуть утворювати різні типи вуглецевих наноструктур [115, 116].

Використовуючи дихлорметан  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , можна очікувати, що зв'язки Si–H і C–Cl можуть реагувати з утворенням C–H груп. Це нагадує відомий процес хлорування/алкіловання, який використовується для перетворення Si–H в Si–алкіл у формі  $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ( $n \geq 1$ ), що забезпечує низькі швидкості поверхневої рекомбінації за рахунок алкільних ланцюгів, які модифікують поверхню Si [117]. Таким чином, за допомогою процесу хлорування/алкіловання можна отримати ефективну пасивацію поверхонь Si [118]. Крім того, поверхні  $\text{CH}_3\text{-Ge}$  виявляють набагато більшу стійкість до окислення в умовах навколошнього середовища, ніж поверхні H–Ge [119]. Також було виявлено, що концентрація поверхнево-зв'язаного вуглецю на поверхнях  $\text{CH}_3\text{-Ge}$  та  $\text{CH}_3\text{-Si}$  близька одна до одної, тоді як інші методи пасивації були менш ефективними [119, 120].

Спираючись на отримані дані, можна запропонувати модель пасивації поверхні Si та SiGe – рис. 2.15. При екстремальних температурі та тиску

всередині кавітаційної бульбашки зв'язки Si–H на поверхні руйнуються, формуючи реакційно активні обірвані зв'язки Si– та Ge–, як вказано на рис. 2.15а. Ці обірвані зв'язки швидко реагують з активованими молекулами з дихлорметану, які теж зображені на рис. 2.15а.

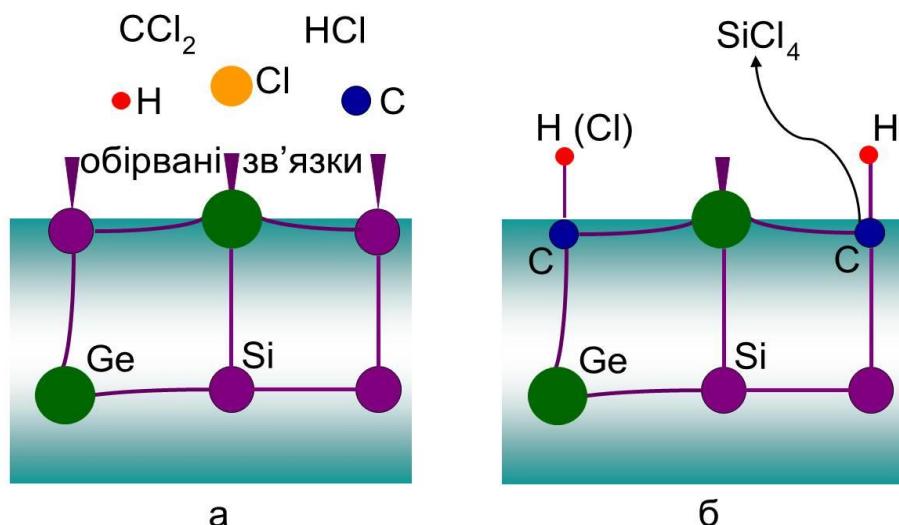


Рисунок 2.15 – Запропонована схема пасивації поверхні SiGe, що використовує похідні розчину дихлорметану (H, Cl, C,  $\text{CCl}_2$ , HCl) для заміщення поверхневих атомів Si карбоном (C) та насичення обірваних зв'язків на поверхні

Таким чином, після того, як  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  зруйнувався в околиці кавітаційної бульбашки, атоми молекулярного гідрокарбону та атоми хлору залишаються на поверхні Si чи SiGe, як вказано на рис. 2.15б. Частина поверхневих атомів Si здатна видалитись з поверхні завдяки присутньому додатковим атомам карбону, звільненим з дихлорметану (хвиляста стрілка на рис. 2.15б). По мірі звільнення атомів Si з поверхні більшість атомів карбону біля поверхні утворює зв'язки Si–C і обірвані карбонові зв'язки, які згодом насичуються атомами H та Cl. Деякі з них можуть зустріти карбон-місткі молекули, формуючи зв'язки Si–C. Пасивація воднем атомів Ge також може відбуватися, що, однак, не показано на рис. 2.15б.

### 2.3 Дослідження термоелектричного ефекту у кремній-германієвих наноструктурованих матеріалах

Завдяки щільній упаковці, виділення тепла в мікросхемах силової електроніки може досягати  $\sim 50 \text{ Вт/см}^2$ , що знижує надійність електронних компонентів на основі кремнію із-за нерівномірного розподілу температури з перегрітими гарячими точками від  $5^\circ\text{C}$  до  $30^\circ\text{C}$  [121–123]. Використовуючи ефект Зеебека ці гарячі точки можна перетворити на генератори електроенергії, одночасно забираючи зайве тепло з електронних компонентів. Завдяки зворотному ефекту Пельтьє було досягнуто охолодження мікросхем у тонкоплівкових мікро-холодильниках Si/SiGe, що дозволяє ефективно контролювати температуру на мікросхемі [123].

Термоелектричний ККД найзручніше визначається показником термоелектричної добротності,  $Z = S^2 / k\rho$ , де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $k$  – тепlopровідність, а  $\rho$  – електричний опір. Кращі термоелектричні показники можна отримати при більших  $Z$ , що вимагає більших  $S$  і менших  $k$  і  $\rho$ . Пошук ефективних термоелектричних матеріалів є складним через безліч суперечливих вимог щодо властивостей, які повинні бути одночасно задоволені, що пояснюється тим, що коефіцієнти  $S$ ,  $\rho$  і  $k$  зазвичай пов'язані один з одним і не є взаємовиключними [124]. На рис. 3.16 порівнюються зміна  $S$  і  $Z$  як функції електричного опору. З рис. 2.16 видно, що збільшення  $\rho$  підсилює коефіцієнт Зеебека. В той самий час, значно менші оптимальні електричні опори, що відповідають концентраціям легуючих речовин приблизно  $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$  максимізують показник термоелектричної добротності. Поліпшення коефіцієнта Зеебека дуже актуально для численних застосувань, що використовують тонкі плівки та досягнення їх високої термоелектричної чутливості [122, 125]. Загальний підхід до збільшення  $S$  полягає в посиленні розсіювання фононів, яке як правило залежить від інтерфейсу та меж в наноструктурованих матеріалах [122, 126–128].

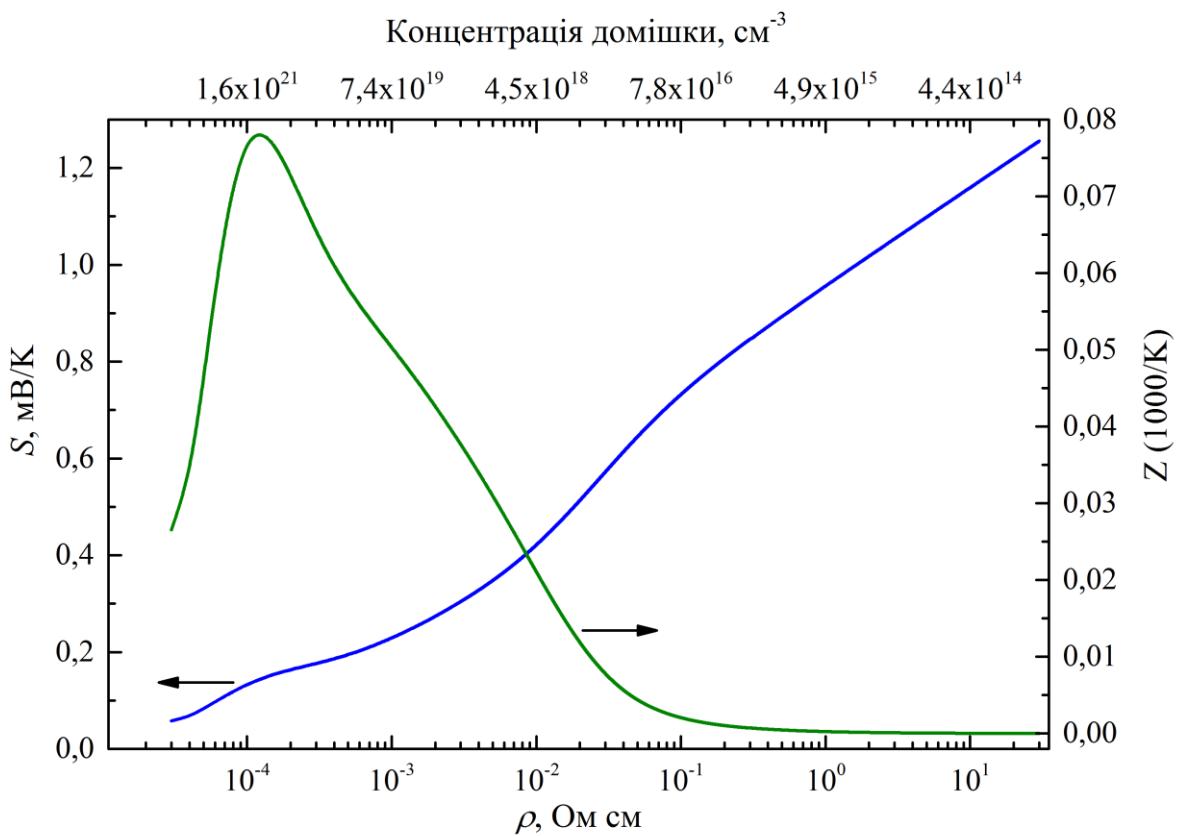


Рисунок 2.16 – Зміни коефіцієнту Зеєбека  $S$  та термоелектричної добротності  $Z$  зі зміною питомого електричного опору для об'ємного Si при  $T = 300$  К. Теорія – згідно [129, 130]

У роботах [131, 132] було показано, що Ge/Si композитні квантові точки утворені на Si можуть ефективно розсіювати фонони завдяки системі менших точок Si, що утворюються всередині квантової точки, тим самим зменшуючи  $k$  у Ge/Si композитах.

У цьому дослідженні, реалізовано новий підхід до збільшення коефіцієнту Зеєбека, заснований на оптимізації інтерфейсного розсіювання фононів і електронів у наноструктурах Ge/Si. Це було зроблено за допомогою багаторівневих Ge/Si комплексних квантових точок (ККТ) з тонкими шарами кремнію, розміщеними всередині квантової точки германію. Наші експерименти показали, що цей ККТ–матеріал може проявляти значно посиленій ефект Зеєбека. Спостережуване посилення було змодельоване

шляхом точного врахування розсіювання фононів на внутрішніх межах та фільтрації носіїв заряду включеннями ККТ. Застосування такого підходу моделювання було незалежно перевірено за допомогою плівок GeSi легованих атомами бору, які дозволяють точно контролювати розсіювання фононів. Щоб точно оцінити внесок фононного інтерфейсного розсіювання в комплексних квантових точках і зменшити вплив домішок на розсіювання фононів, були використані нелеговані шари ККТ.

Було досліджено три набори зразків. Зразки з набору №1 були отримані з використанням технології кремній на ізоляторі (КНІ) шляхом нанесення шару сплаву  $Ge_xSi_{1-x}$  товщиною 100 нм на  $p$ -легованій (001) КНІ пластині, яка складалася з 55 нм Si, 150 нм  $SiO_2$  буфера і 500 мкм Si підкладки. Товщина шару Si пристрою ( $10 \text{ Ом} \times \text{см}$ ) зменшувалася до приблизно 10 нм шляхом мокрого окислення та травлення в HF. Плівки  $Ge_xSi_{1-x}$  отримували при температурі  $500^\circ\text{C}$  методом хімічного осадження з парової фази (ХОПФ) за допомогою  $SiH_4 / GeH_4 / H_2$  при тиску газу 200 Па. Концентрація Ge у вирощених плівках SiGe становила близько 30%, питомий опір  $0,03 \text{ Ом} \times \text{см}$ , що виходить із рівня легування бором близько  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Цей набір зразків був використаний для оцінки надійності наших вимірювань і розрахунків коефіцієнту Зеебека.

Другий набір №2 був виготовлений за допомогою атомно-контрольованого легування (ALD) домішки бору в плівці  $Ge_xSi_{1-x}$  товщиною 450 нм, дотримуючись методики, описаної в [133]. Епітаксійний ріст багатошарового, легованого бором  $Ge_xSi_{1-x}$  виконувалося за допомогою поперемінного використання  $B_2H_6$  і  $SiH_4/GeH_4$  у  $H_2$ . У цьому випадку зростання основного матеріалу  $Ge_xSi_{1-x}$  припиняли і температуру встановлювали на рівні  $400^\circ\text{C}$ . Під час цього переривання росту поверхня зразка піддавалася впливу  $B_2H_6$ . Після цього зростання  $Ge_xSi_{1-x}$  було продовжено. Вміст Ge в отриманих плівках  $Ge_xSi_{1-x}$  становив близько 25%,

питомий опір 0,04 Ом×см. Типовий профіль домішки бору поданий на рис. 2.17.

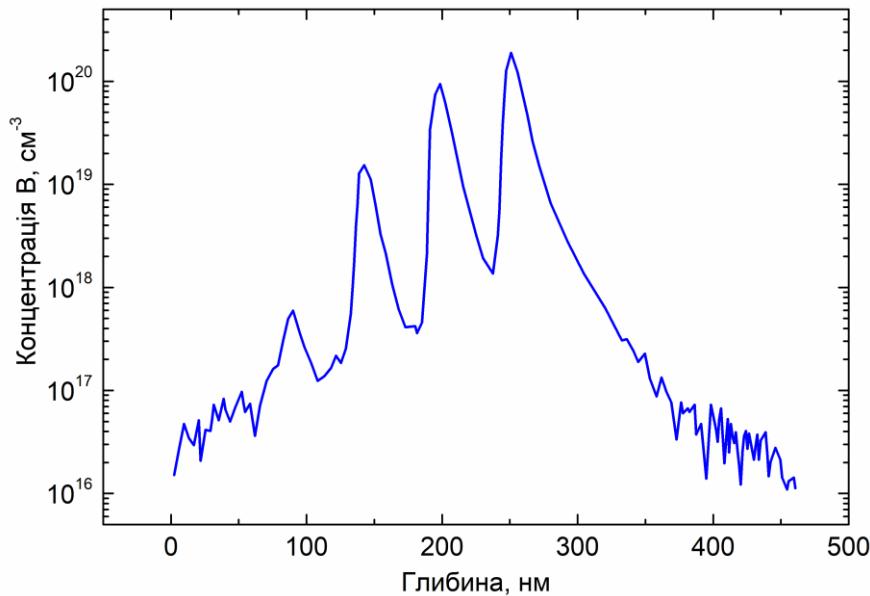


Рисунок 2.17 – Профіль концентрації бору у чотирьох шарах модульовано-легованої В епітаксійної плівки  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ , виміряний методом мас-спектрометрії вторинних іонів (MCBI). Піки легування сформовані різними парціальними тисками  $\text{B}_2\text{H}_6$

Третім набором зразків була серія багатошарових, БШ, Ge/Si/Ge з різною термоелектричною функціональністю, що пояснюється різною товщиною вставленого Si та кількістю Ge підшарів. Вони були вирощені методом хімічного осадження з парової фази (ХОПФ) на (001)-орієнтованих пластинах  $p$ -Si (10–25 Ом×см) діаметром 150 мм з ізоляційним шаром  $\text{SiO}_2$  товщиною 0,15 нм, який використовувався для електричної ізоляції штабелів від підкладки. Температуру росту встановлювали на рівні 600 °C. Тут було порівняно два набори зразків, які називають 2-кратними та 3-кратними БШ Ge/Si. Двократні БШ Ge/Si складаються з послідовності шарів Ge (12,6 моношарів) / Si (2 нм) / Ge (12,6 моношарів), тоді як у 3-кратних БШ Ge/Si послідовність шарів була такою Ge (12,6 моношарів) / Si (2 нм) / Ge (12,6 моношарів) / Si (2 нм) / Ge (12,6 моношарів). Як показано на рис. 2.18а для вирощування тонкоплівкового матеріалу, товщиною ~1,5 мкм, для

термоелектричних вимірювань вирощували 40-кратні багатошарові структури. Кожен шар у багатошаровій структурі Ge/Si був відокремлений 20-нм проміжними шарами Si.

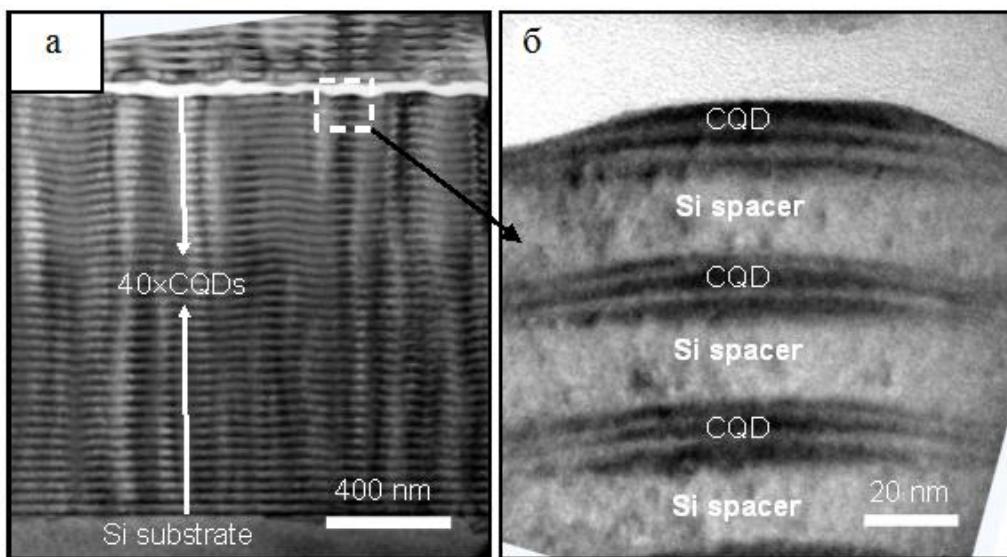


Рисунок 2.18 – Електронномікроскопічна фотографія 3-кратної БШ структури Ge/Si (40 періодів шарів Ge/Si) (а); збільшений фрагмент прямокутної області, позначеной пунктиром на (а), (б)

Коефіцієнт Зеебека вимірювали за методикою, наведеною у [134]. Автоматизована вимірювальна установка схематично зображена на рис. 2.19. При протіканні струму через нагрівач із опором  $R$  (1 на рис. 2.19), встановленим на зразку, температура підвищується на стороні нагрівача зразка. Протилежний бік зразка приєднувався до тепловідводу кріостата із регульованою температурою (рис. 2.19). У свою чергу, різниця температур  $\Delta T = T_2 - T_3$  створюється між діодами 2 і 3, що визначають температуру, а термоелектрична напруга  $\Delta V$  вимірюється між контактами 4 і 5. Перед вимірюванням датчики температури були відкалибровані по температурі кріостата. Кріостат із закритим циклом (CS204, Advanced Research Systems) використовувався для зміни температури зразка.

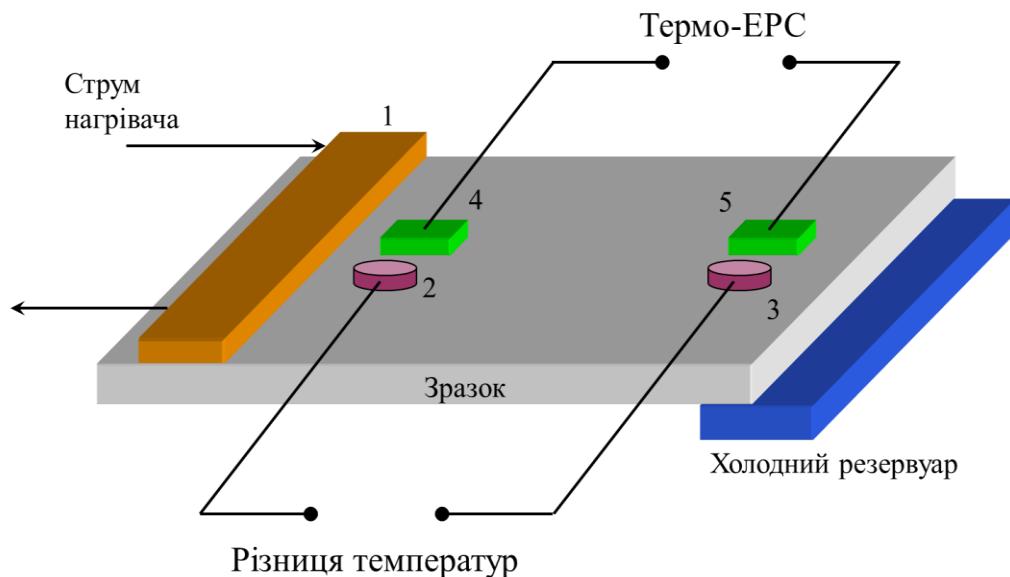


Рисунок 2.19 – Схема установки для вимірю коефіцієнту Зеєбека. 1– нагрівач (100-Ом SMD резистор), 2 і 3– датчики температури (діоди BAP64-02NXP), 4 і 5– металеві омічні контакти (InGa)

Для лінійної зміни температури нагрівача з часом, напруга яка прикладається до нагрівача змінюється пропорційно квадратному кореню часу. У цьому випадку як електрична потужність  $I_R^2 R$ , так і температура, що вимірюється діодами 2 і 3, збільшуються з лінійною залежністю від часу. Така залежність наведена на рис. 2.20а. У момент  $t = 0$  регулятор температури кріостата встановлюється на  $5^\circ$  більше попереднього значення температури, тому показання діода змінюються в часі, як показано на кривих 2 і 3 рис. 2.20а.

Після того, як показання насичуються і температура стабілізується при більшому значенні  $T$  (горизонтальна частина кривих 2 і 3 при  $t \geq 40$  с на рис. 2.20а), напруга подається на нагрівач 1 на рис. 2.19 при  $t = 90$  с (стрілка “Нагрів” на рис. 2.20а). При подачі напруги на нагрівач (1 на рис. 2.19) відбувається підвищення температури позаду нагрівача, що дає різницю температур  $\Delta T$  між датчиками (2 і 3), які знаходяться на поверхні зразка.

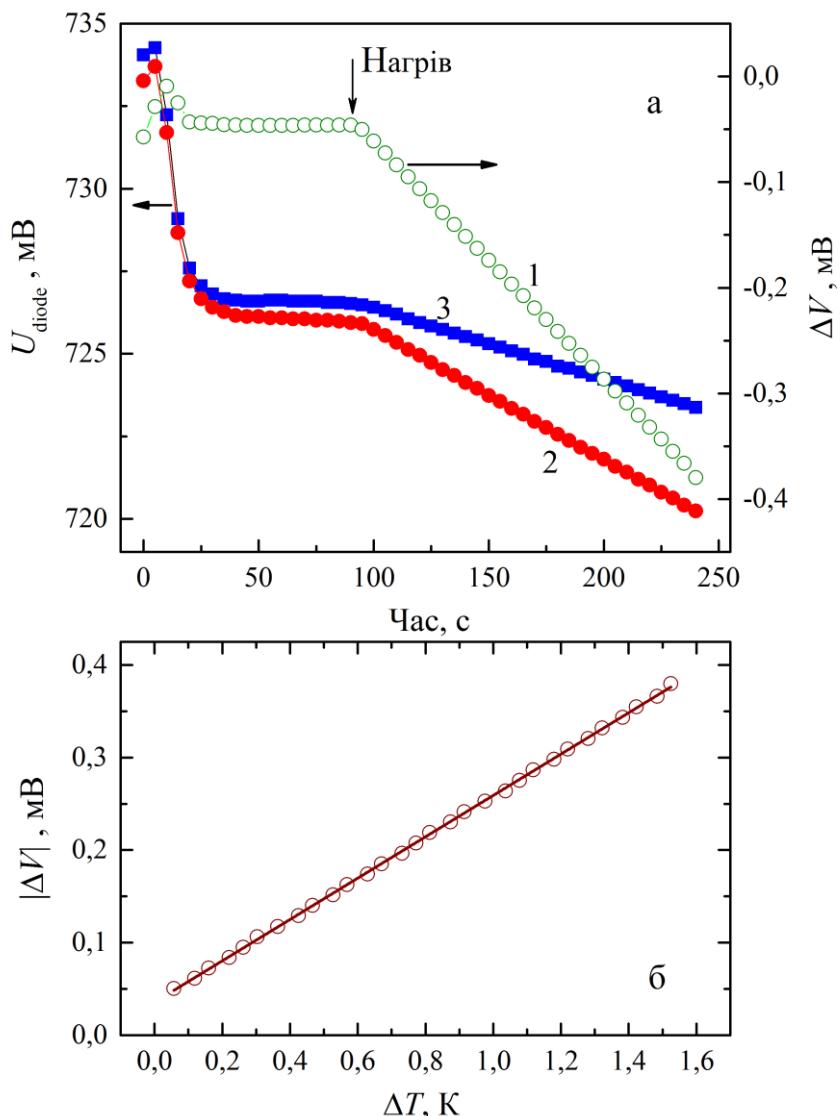


Рисунок 2.20 – Напруга на діодах-датчиках температури (2 і 3 на рис. 2.19) після включення нагрівача 1 (на рис. 2.19) в момент часу  $t = 90$  с (а). Напруга  $\Delta V$  для виміру коефіцієнту Зеебека в досліджуваних зразках при  $T = 243$  К (б). Кружечки – експериментальні дані. Лінія – лінійна апроксимація даних, з якої одержується значення коефіцієнту Зеебека  $S = 0,223$  мВ/К

Отже, криві 2 і 3 на рис. 2.19а поступово розходяться за час, більший за той, який позначений стрілкою "Тепло". Зростаюча з часом різниця температур  $\Delta T$  створює термоелектричну напругу  $\Delta V$  (крива 1 на рис. 2.19а), яка реагує на зміни  $\Delta T$ . Рисунок 2.19б показує лінійну апроксимацію залежності  $\Delta V$  від  $\Delta T$ , яка має нахил 0,223 мВ/К, що дорівнює значенню коефіцієнта Зеебека.

Спектри комбінаційного розсівання світла зразків наведено на рис. 2.21.

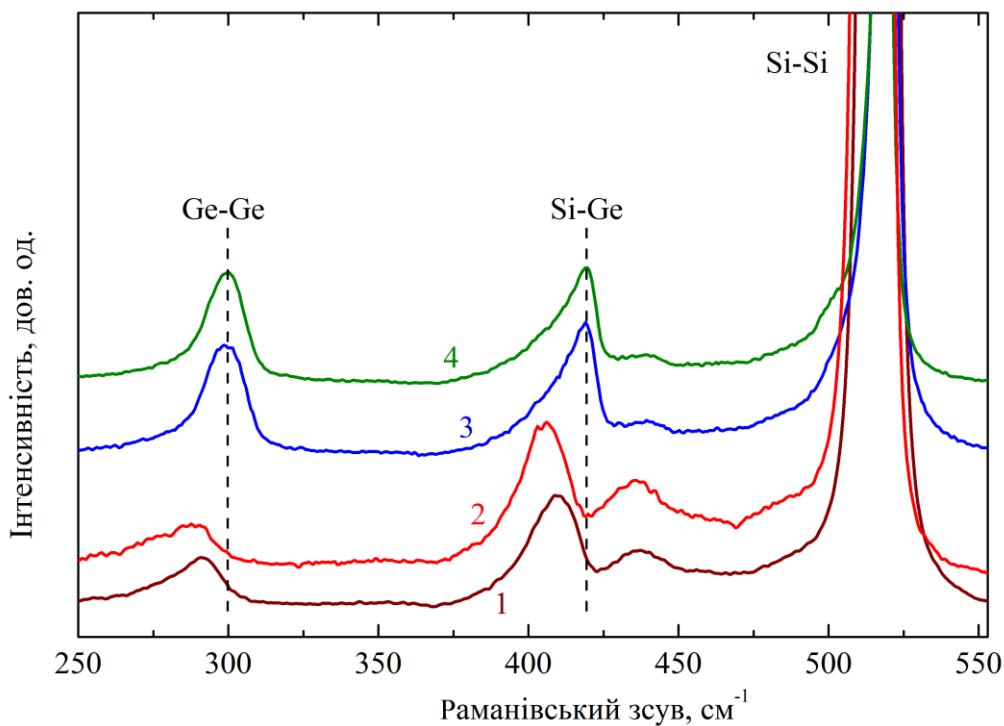


Рисунок 2.21 – Спектри комбінаційного розсівання світла зразків №1 (1), №2 (2), 2-кратна (3) та 3-кратна (4) структури ШК. Вертикальні пунктирні лінії демонструють зміни частот фононних мод Ge-Ge та Si-Ge в зразках

На спектрах чітко розрізнено три фононні моди сплаву  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ , що відповідають коливанням Ge-Ge (з частотою  $\omega_1$ ), Si-Ge ( $\omega_2$ ) та Si-Si. Ці частоти залежать від складу  $x$  та механічної деформації  $\langle S \rangle$  як [135]:

$$\omega_1 = 284 + 5x + 12x^2 + b_1 \langle S \rangle, \quad (2.17)$$

$$\omega_2 = 400 + 29x + 95x^2 - 170x^4 + b_2 \langle S \rangle, \quad (2.18)$$

де

$b_1$  та  $b_2$  – деформаційні коефіцієнти зсуву фононних мод  $\omega_1$  та  $\omega_2$ .

Оцінка даних рис. 2.21 за формулами (2.17) та (2.18) дає концентрацію атомів Ge в усіх шарах зразків БШ Ge/Si біля 55%, що демонструє ефект перемішування Si та Ge в процесі вирощування. Відзначимо, що таке

перемішування є типовим при кристалізації багатошарових структур Si/Ge [136, 137].

Виміряні температурні залежності коефіцієнта Зеебека для різних зразків показані точками на рис. 2.22. Ці дані свідчать про те, що  $S$  спадає зі зменшенням електричного опору наших зразків ( $\approx 0,09 \text{ Ом} \times \text{см}$  у БШ,  $0,04 \text{ Ом} \times \text{см}$  у №2,  $0,03 \text{ Ом} \times \text{см}$  у №1, що відповідає загальному тренду, поданому на рис. 2.21.)

Теоретичні розрахунки, проведені для опису експериментальних даних рис. 2.22 в рамках кінетичного рівняння Больцмана, спирались на розрахункову модель, представлена в роботі [138]. Порівняння теорії з експериментом проводилось із врахуванням внесків дифузійної термо-EPC  $S_d$  та фононної компоненти  $S_p$  у коефіцієнт Зеебека  $S$ .

У зразку №1 був модельований однорідно легований шар  $\text{Ge}_{0,34}\text{Si}_{0,66}$  із комбінацією різних механізмів розсіювання для одержання результуючого фононного ( $\tau_p$ ) та електронного ( $\tau_e$ ) часів релаксації. Фононний ( $\tau_p$ ) час релаксації враховує фонон-фононне розсіювання та Umklapp-процеси, сплавне (alloy) та інтерфейсне розсіювання. Електронний ( $\tau_e$ ) час релаксації враховує розсіювання електронів на домішках та фононах. Сумарний час релаксації одержано з використанням правила Маттіссена.

Фононний час релаксації  $\tau_p$  було розраховано для кремнію (не SiGe) за вище наведеною процедурою. При цьому, для врахування сплаву кремнію та гарманію, ізотопне розсіювання було замінено на сплавне розсіювання у  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  зі значенням  $x=0,55$ , отриманим з аналізу спектрів на рис. 2.16. Електронний ( $\tau_e$ ) час релаксації було одержано саме для сплаву  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  з використанням підходу та чисельних параметрів, поданих у роботі [129]. Суцільна лінія 1 на рис. 2.22 є результатом розрахунку для зразка №1 і демонструє гарну відповідність експериментальним даним, позначеним суцільними точками.

Однак цей підхід не може бути прямо застосований до зразків №2 та ШК, як це проілюстровано кривими 2' та 3' на рис. 2.22. Видно, що аналогічно змодельовані криві  $S(T)$  для включення  $\tau_p$  та  $\tau_e$  виявляють

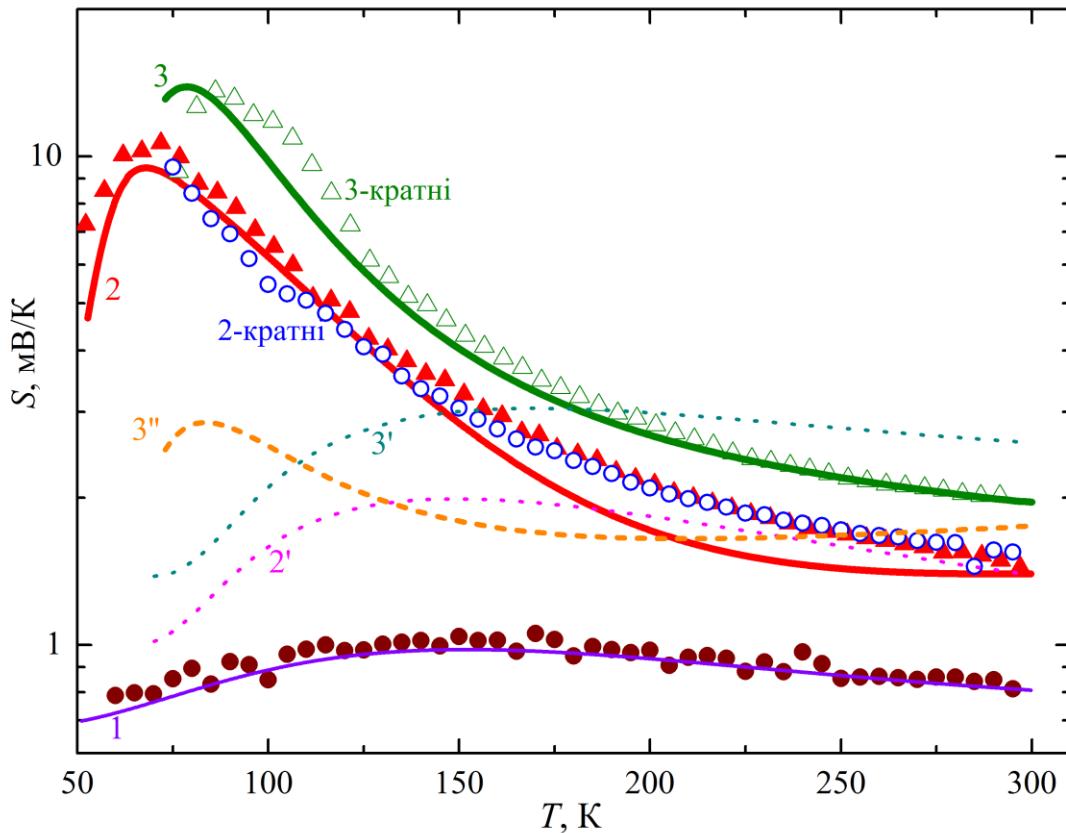


Рисунок 2.22 – Температурні залежності  $S$  для зразків №1, №2, 2-кратної та 3-кратної структури БШ Ge/Si, зняті експериментально (точки) та розраховані теоретично (лінії)

помітну розбіжність між очікуваними (криві 2' та 4') та вимірюваними (закриті та відкриті трикутники на рис. 2.22, відповідно) значеннями  $S$ . Тому ми можемо зробити висновок, що в наших зразках №2 та БШ Ge/Si слід враховувати посилення розсіювання фононів за рахунок внутрішніх меж шару  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  та підшарів Ge/Si/Ge.

На рис. 2.22 видно, що підйом  $S$  найбільш виражений у зразках №2 та БШ Ge/Si (відкриті кола та трикутники). Зниження  $S$  при подальшому зниженні температури природно може бути пояснено внеском розсіювання

фононів на границях [139, 140]. Як і очікувалося, збільшення кількості вбудованих розсіювачів може зробити цей ефект більш помітним, що також спостерігається на рис. 2.22 (світлі трикутники у порівнянні зі світлими кружечками).

Тому для моделювання залежності  $S(T)$  в зразках №2 та БШ Ge/Si було включено два додаткових релаксаційних процеса – розсіювання на внутрішніх інтерфейсних областях у часі релаксації  $\tau_p$  та фільтрація носіїв заряду при розрахунку електронного  $\tau_e$ . При цьому розрахунок  $\tau_p$  включав параметр дзеркальності інтерфейсу  $\alpha$ . Для дзеркального відбивання фононів  $\alpha = 1$ , при повністю дифузійному розсіюванні на інтерфейсі  $\alpha = 0$ .

Для знаходження коефіцієнту Зеєбека кожний шар квантових точок товщиною  $d$  розбивався на певну кількість  $N$  підшарів товщинами  $d_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ). Товщина кожного з таких підшарів складала від 15 до 25 нм. Розрахунки проводились за методикою, викладеною в роботі [139]. При цьому вимірюється значення  $S$  є середньозваженим від  $mN$  значень термо-ЕРС, генерованих у кожному з підшарів загальною кількістю  $m$ :

$$S = \frac{\sum (S_{d,i} + S_{p,i}) \sigma_i d_i}{\sum \sigma_i d_i} . \quad (2.19)$$

Суцільна лінія 2 на рис. 2.22 моделює трикутні експериментальні точки для зразка №2. Видно, що розрахункова крива 2 гарно описує експеримент при температурах нижче за  $T \approx 150$  К та біля  $T = 300$  К. Видно також, що врахування інтерфейсного розсіювання (крива 2 на рис. 2.22) значно краще описує експеримент, порівняно із кривою 2', що не враховує таке розсіювання.

Навпаки, у зразках БШ Ge/Si моделювання у тому самому підході, що дає криву 2 для зразка №2, прогнозує залежність, подану кривою 3" на рис. 2.22. Видно, що розбіжність з експериментальними значеннями  $S(T)$  значна (світлі трикутники). Виявилося, що експериментальну залежність  $S(T)$  (світлі трикутники на рис. 2.22) можна правильно описати, враховуючи

додатковий внесок фільтрації носіїв заряду з енергією, меншою за висоту баре'ру (крива 3 на рис. 2.22).

Прогнозований внесок шорсткості інтерфейсних областей в спостережуване значення коефіцієнту Зеебека незалежно перевірявся дослідженнями інфрачервоного пропускання зразками №2 та БШ Ge/Si – рис. 2.23.

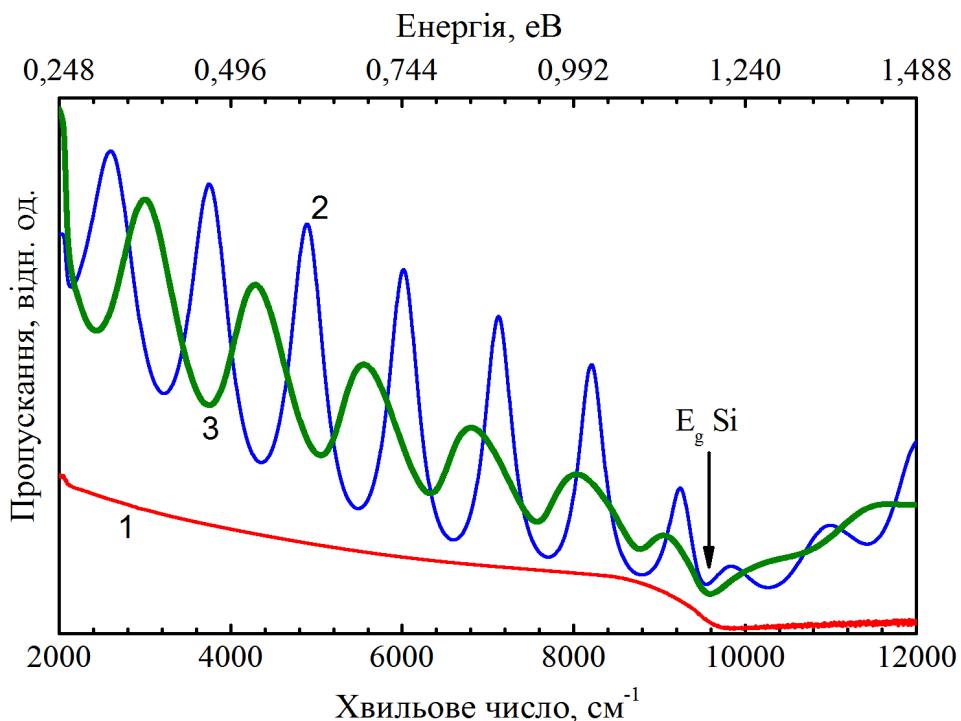


Рисунок 2.23 – Спектри інфрачервоного пропускання зразків №2 (1), 2-кратної (2) та 3- кратної (3) БШ структур Ge/Si

Спектри 2 і 3 на рис. 2.23 виявляють чіткі осциляції Фабрі-Перо, що виникать внаслідок інтерференції хвиль, відбитих від внутрішніх меж поділу в зразках БШ Ge/Si. Навпаки, таких осциляцій не спостерігається в зразку №2 (спектр 1 на рис. 2.23), оскільки в ньому період модуляції легування не співставний довжині інфрачервоної хвилі.

Важливим є той факт, що амплітуда інфрачервоного світла, що проходить скрізь зразок, швидко спадатиме зі збільшенням шорсткості внутрішніх інтерфейсних областей [140]. У свою чергу, збільшення шорсткості призводитиме до зростання коефіцієнту Зеебека, що

підтверджується наведеними вище теоретичними міркуваннями. У повній відповідності з цим очікуванням, зменшення амплітуди осциляцій Фабрі-Перо у спектрі 3 на рис. 2.23 для зразка 3-кратної ШК у порівнянні зі спектром 2 (2-кратної ШК) супроводжується зростанням коефіцієнту Зеєбека (дані для 3-кратної БШ структури Ge/Si на рис. 2.22 порівняно з даними для 2-кратної БШ структури Ge/Si).

#### 2.4 Аналіз основних чинників впливу зовнішнього механічного навантаження на фотоелектричні властивості тонкоплівкових фотоелектроперетворювачів

Загальнозвизнаними методами зовнішньої модифікації функціональних дефектів для керування властивостями напівпровідникових структур є опромінення та термообробка, які, проте, суттєво впливають і на стан кристала загалом. Іншим варіантом зміни дефектної підсистеми є збудження у кристалі пружних коливань, причому такий спосіб характеризується вибірковістю впливу саме на області з порушеннями періодичності, цілком реалізований при кімнатних температурах і може викликати динамічні (оборотні) зміни властивостей. З літератури відомі ефекти впливу пружних коливань на фотоелектричні властивості перетворювачів на основі CuInSe<sub>2</sub> [141], InAs [142], Si [143]. Проте існуюча інформація стосується, насамперед, монокристалічних об'ємних пристройів, тоді як ефекти впливу ультразвуку на тонкоплівкові структури залишаються практично поза увагою. Представлені результати спрямовані на вивчення акустостоїндукованих (AI) ефектів саме в тонкоплівкових напівпровідникових фотоелектроперетворювачах.

У дослідженнях використовувалися структура CuS<sub>1.8</sub>–CdSe, схема якої представлена рис. 2.24а. При її виготовленні на полікристалічний шар селеніду кадмію (7 мкм) шляхом напилення у вакуумі осаджено шар селенід міді CuS<sub>1.8</sub>. Товщиною 15 нм. Для створення омічного контакту використовувався

молібден. Товщина плівки Mo складає 0,1–0,2 мкм, поверхневий опір – 1 Ом / см<sup>2</sup>. Концентрація дірок в CuS<sub>1,8</sub>  $p = 5 \times 10^{-21}$  см<sup>-3</sup>, концентрація електронів в CdSe  $n = 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

В роботі проводилося вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) вказаної структури як при освітленні, так і втемряві у діапазоні температур 295~340 К. Для освітлення (з боку CuS<sub>1,8</sub>) використовувалось монохроматичне світло з довжиною хвилі 400 нм. Джерелом слугував світловипромінюючий діод PM2B-1LLE. Для забезпечення сталої величини світлового потоку підтримувалися постійне значення сили струму через діод ( $200 \pm 0,1$  мА) та його температура ( $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ), за допомогою терmostату W1209). Типові ВАХ показано на рис. 2.25. У якості параметрів фотоелектричного перетворення розглядалися величини струму короткого замикання ( $I_{SC}$ ) та напруга холостого ходу ( $V_{OC}$ ).

На рис. 2.24б наведено схему ультразвукового (УЗ) навантаження. Для збудження УЗ використовувався п'єзоелектричний перетворювач, виготовлений з ніобату літію. Між п'єзоперетворювачем та зразком розташовувався алюмінієвий звукопровід спеціальної форми, який дозволяв

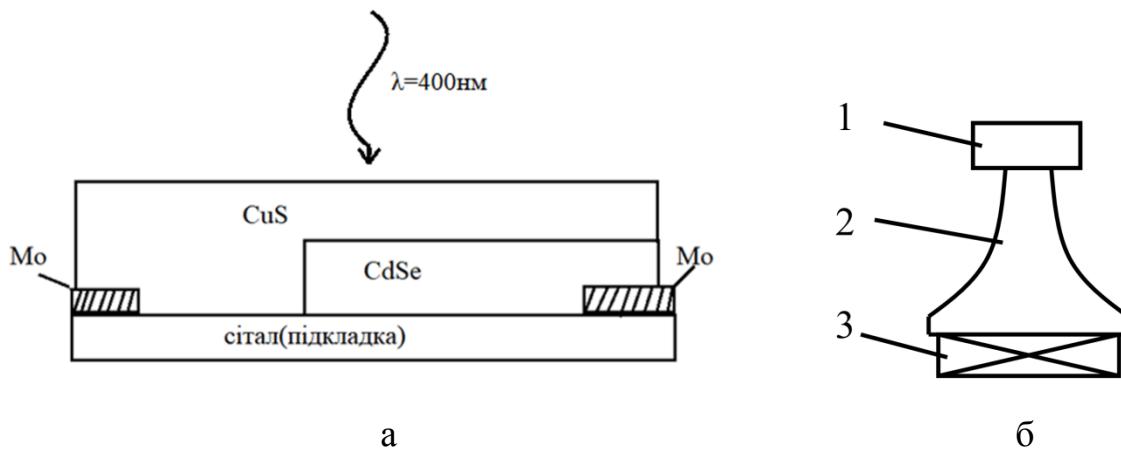


Рисунок 2.24 – Схеми фотоперетворювача CuS<sub>1,8</sub>–CdSe (а)

та ультразвукового навантаження (б). 1 – зразок, 2 – звукопровід, 3 – п'єзоелектричний перетворювач

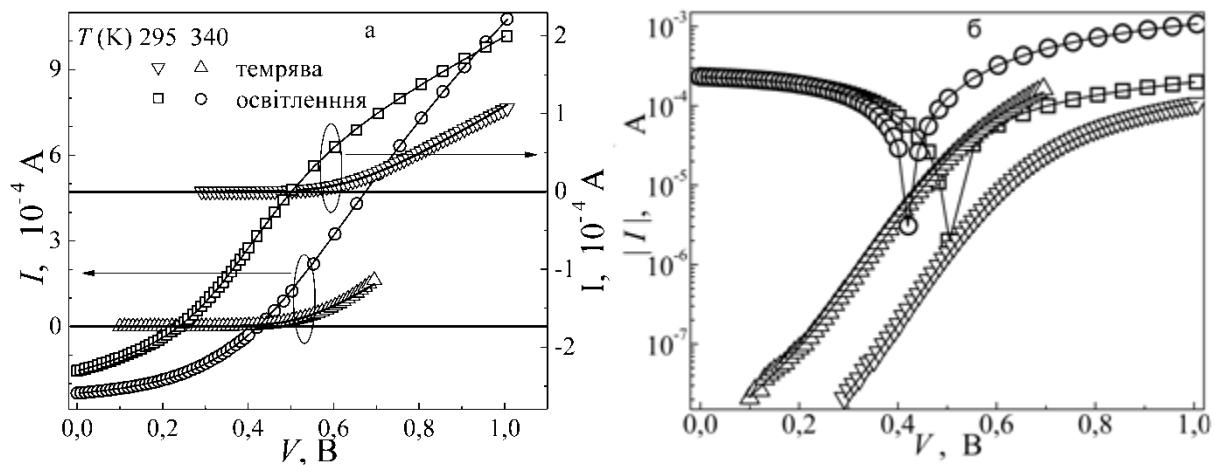


Рисунок 2.25 – Темнові (трикутники) та світлові (кола та квадрати) ВАХ структури Cu<sub>1.8</sub>S–CdSe. Точки – експеримент, лінії – апроксимація

а) забезпечити екраниування бар'єрної структури від п'єзоелектричних полів; б) сфокусувати акустичні хвилі та підвищити інтенсивність введеного ультразвуку. В структурах збуджувались повздовжні акустичні коливання частотою  $f_{US} = 4,1$  та  $13,6$  МГц, що відповідає основному товщинному резонансу перетворювача та третій гармоніці, відповідно. Акустичний контакт створювався за допомогою вакуумного масла. Інтенсивність збудженого ультразвуку в зразках  $W_{US}$  залежала від амплітуди змінної напруги на електродах п'єзоперетворювача і досягала  $0,5$  Вт/см<sup>2</sup>.

Проведені дослідження показали, що при збудженні ультразвукових хвиль у досліджених структурах спостерігається зменшення обох досліджених параметрів. Для оцінки ефективності впливу пружних коливань використовувалися абсолютні зміни напруги холостого ходу  $\Delta V_{0C} = V_{0C}(W_{US}) - V_{0C}(0)$  та струму короткого замикання  $\Delta I_{SC} = I_{SC}(W_{US}) - I_{SC}(0)$ , де величини  $V_{0C}(W_{US})$  та  $I_{SC}(W_{US})$  вимірюяні під час УЗ навантаження з інтенсивністю  $W_{US}$  при певній температурі зразка, а  $V_{0C}(0)$  та  $I_{SC}(0)$  – за відсутності УЗ при тій самій температурі. Отримані значення  $\Delta V_{0C}$

та  $\Delta I_{SC}$  були від'ємні, проте їхні абсолютні величини залежали від температури та інтенсивності введеного ультразвуку.

На рис. 2.26 наведено температурні залежності акустоіндукованих змін напруги холостого ходу. З наведених даних видно, що а) при підвищенні температури ефективність УЗ впливу зростає; б) залежність близька до лінійної, причому кутовий коефіцієнт залежить від інтенсивності ультразвуку.

З літератури [144] відомо, що у випадку тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів з гетеропереходом температурна залежність напруги холостого ходу має описуватися виразом:

$$V_{OC} = \frac{E_a}{q} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{00}}{I_{SC}}\right), \quad (2.20)$$

де

$E_a$  – активаційна енергія рекомбінаційних процесів;

$I_{00}$  – температурно незалежний множник у струмі насилення.

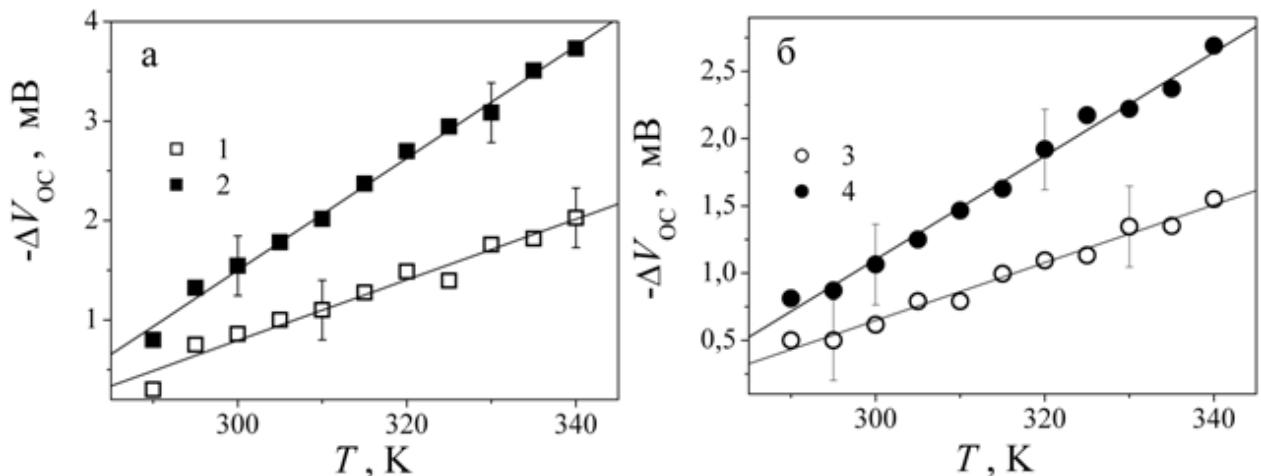


Рисунок 2.26 – Температурна залежність акустоіндукованих змін напруги холостого ходу в структурах  $\text{CuS}_{1.8}-\text{CdSe}$ . Точки – експеримент, лінії – лінійна апроксимація.  $f_{US}$ , МГц: 4,1 (а), 13,6 (б).  $W_{US}$ , Вт/см<sup>2</sup>: 0,25 (1), 0,5 (2), 0,2 (3), 0,37(4)

Тобто, виявлений ефект акустоіндукованого (AI) зменшення  $V_{0C}$  може бути пов'язаний зі зменшенням активаційної енергії в ультразвуковому полі та/або зі спадом  $I_{SC}$ . В свою чергу, температурні залежності модуля  $\Delta I_{SC}$  представлені на рис. 2.27.

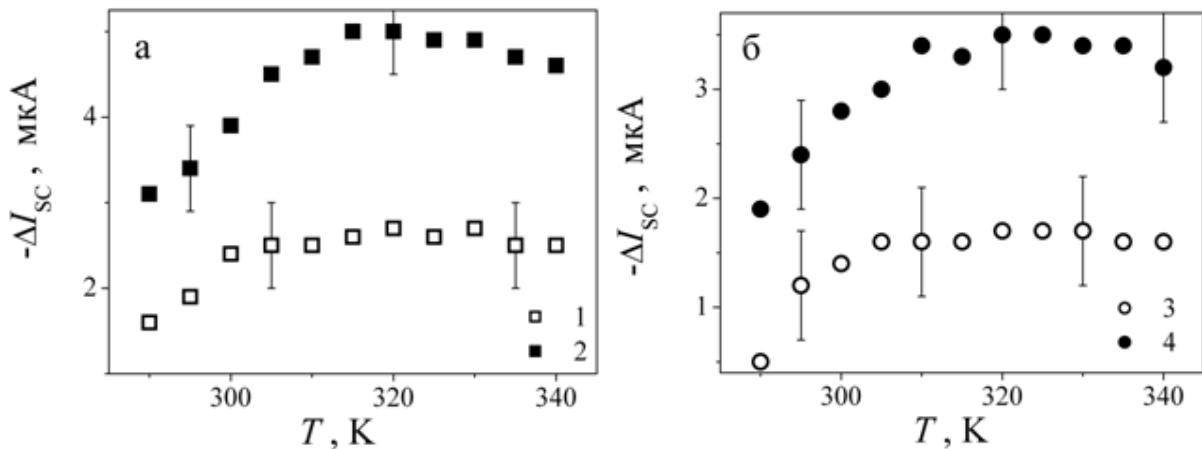


Рисунок 2.27 – Температурна залежність AI змін струму короткого замикання в структурах  $\text{CuS}_{1.8}\text{--CdSe}$ .  $f_{US}$ , МГц: 4,1 (а), 13,6 (б).  $W_{US}$ , Вт/см<sup>2</sup>: 0,25 (1), 0,5 (2), 0,2 (3), 0,37(4)

Видно, що при збільшенні температури AI зменшення струму короткого замикання досягає насичення, причому температура насичення близька до 310 К, а максимальна величина зміни  $I_{SC}$  зростають з підвищеннем  $W_{US}$ . Такий характер залежності  $\Delta I_{SC}(T)$  свідчить, що лише зміни струму короткого замикання не здатні пояснити акустоіндуковане зменшення  $V_{0C}$ .

В свою чергу, для  $I_{SC}$  справедливе наступне співвідношення [145]:

$$I_{SC} = I_{SC,0} \frac{\mu\tau V_{FB}}{d^2} \left[ 1 - \exp\left(\frac{d^2}{\mu\tau V_{FB}}\right) \right], \quad (2.21)$$

де

$I_{SC,0}$  – граничний фотострум величина якого, зокрема, визначається потоком падаючих фотонів; решта виразу – коефіцієнт збирання носіїв, який залежить від рухливості  $\mu$  та

часу життя  $\tau$  носіїв заряду, напруги у наближенні плоских зон  $V_{FB}$  та товщини світлопоглинаючого шару напівпровідника  $d$ .

На нашу думку зменшення  $I_{SC}$  під час поширення акустичних хвиль може бути пов'язано або зі зменшенням приповерхневого вигину зон внаслідок перерозподілу носіїв заряду у п'єзоелектричному полі, що супроводжує поширення пружних коливань у CdSe, або з інтенсифікацією рекомбінаційних процесів внаслідок ефективного збільшення поперечного перерізу захоплення носіїв точковими дефектами [146].

На рис. 2.28 наведено залежності AI змін параметрів від інтенсивності введеного ультразвуку при різних значеннях його частоти. Видно, що, по-перше, зміни величини майже лінійно зростають з підвищенням інтенсивності та, по-друге, значення  $\Delta I_{SC}$  та  $\Delta V_{OC}$  практично не залежать від частоти пружних коливань. Останнє свідчить, що механізм акусто-дефектної взаємодії не є резонансним у дослідженному частотному діапазоні.

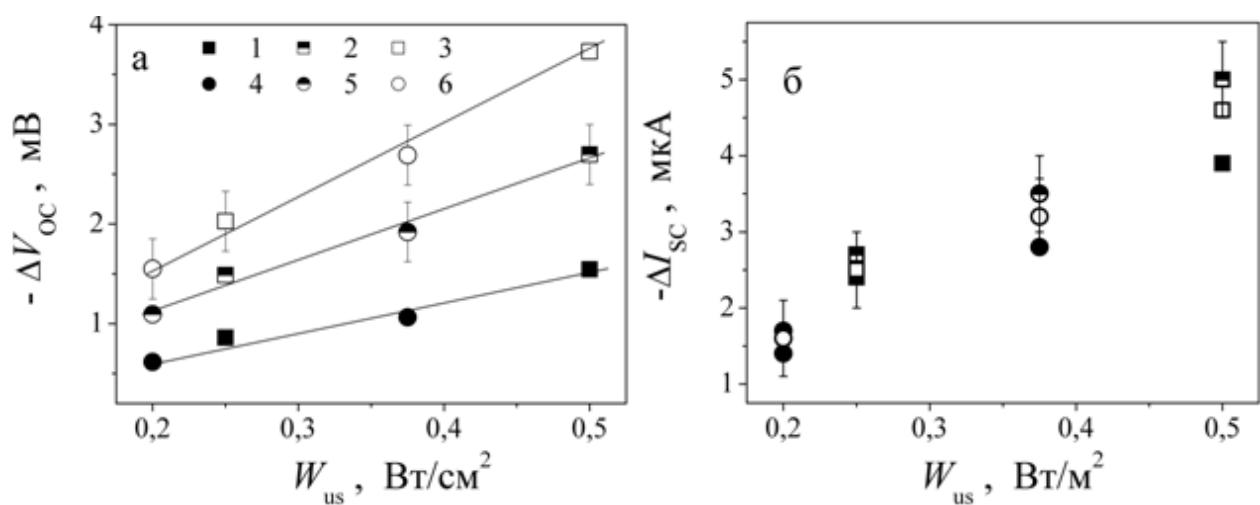


Рисунок 2.28 – Залежності AI змін напруги холостого ходу (а) та струму короткого замикання (б) від інтенсивності введеного ультразвуку. МГц: 4,1 (1-3), 13,6 (4-6). Т, К: 300 (1, 4), 320 (2, 5), 340 (3, 6)

При оцінці роботи фотоелектричних пристрой широко використовуються еквівалентні моделі з нерозподіленими параметрами. Вони

допомагають зрозуміти принципи роботи фотоперетворювачів та інтерпретувати реальні ВАХ, оптимізувати продуктивність сонячних елементів (СЕ) шляхом моделювання [147], а в нашому випадку зрозуміти чинники механічного навантаження. Як видно з рис. 2.25, при освітленні спостерігається  $S$  – подібна форма ВАХ, а крім того при  $V > V_{0C}$  значення струму при освітленні суттєво переважає величину темнового струму при однаковому зміщенні. Це свідчить про те, що 1) традиційні одна- та дво-діодні моделі не застосовні до опису світлових ВАХ досліджуваних структур; 2) при освітленні частково змінюється механізм перенесення заряду.

Надалі зосередимося на визначенні належної еквівалентної моделі структури  $\text{CuS}_{1.8}\text{–CdSe}$ . З літератури відомо декілька моделей для опису  $S$  – подібних ВАХ, в нашому випадку як вихідний варіант використаємо модель, запропоновану в роботі [148], еквівалентна схема якої наведена на рис. 2.29.

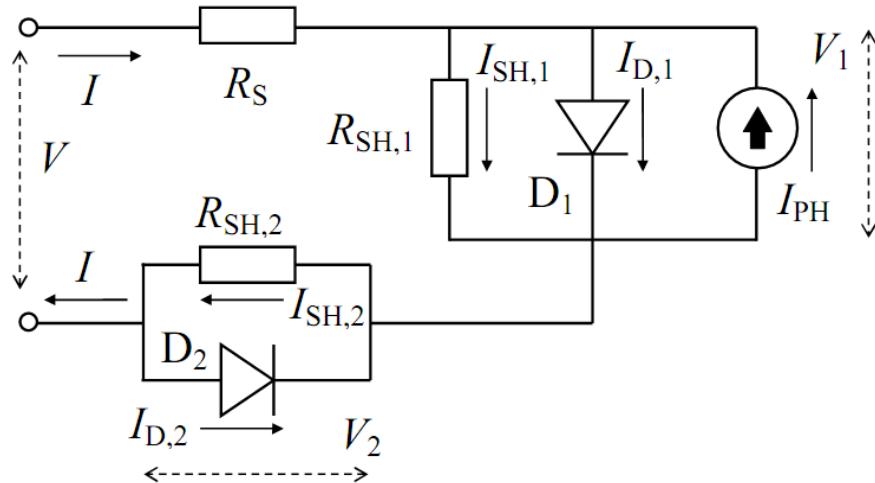


Рисунок 2.29 – Еквівалентна схема освітленого

фотоперетворювача, запропонована в [78]

Відповідно до [147], зв'язок між прикладеною напругою  $V$  та струмом  $I$  може бути записаний у наступному вигляді:

$$V = IR_S + V_1 + V_2, \quad (2.22)$$

$$I = I_{SH,1} + I_{D,1} - I_{PH}, \quad (2.23)$$

$$I = I_{SH,2} - I_{D,2}, \quad (2.24)$$

де

$I_{PH}$  – величина фотоструму, а струми через діоди записуються у вигляді

$$I_{D,1(2)} = I_{0,1(2)} \left[ \exp\left(\frac{qV_{1(2)}}{n_{1(2)}kT}\right) - 1 \right], \quad (2.25)$$

де

$I_{0,1(2)}$  та  $n_{1(2)}$  – струми насичення та фактори неідеальності  $i$ -го діоду.

В роботі [149] запропоновано аналітичне співвідношення між  $V$  та  $I$  з використанням функції Ламберта:

$$\begin{aligned} V = & (I + I_{PH} + I_{0,1})R_{SH,1} - \\ & - \frac{n_1 k T}{q} W \left\{ \frac{q}{n_1 k T} I_{0,1} R_{SH,1} \exp \left[ \frac{q}{n_1 k T} R_{SH,1} (I + I_{PH} + I_{0,1}) \right] \right\} + \\ & + \frac{n_2 k T}{q} W \left\{ \frac{q}{n_2 k T} I_{0,2} R_{SH,2} \exp \left[ - \frac{q}{n_2 k T} R_{SH,2} (I - I_{0,2}) \right] \right\} + \\ & (I - I_{0,2})R_{SH,2} + IR_s \end{aligned}, \quad (2.26)$$

Загалом, вираз (2.26) може бути використаний для апроксимації експериментальних ВАХ, проте, як вказано в роботі [150], при пошуку мінімуму відповідної функції можливе арифметичне переповнення, пов’язане з необхідністю обчислення експоненти з великим значенням показника. Тому в [150] запропоновано при розрахунках використовувати наступний вираз

$$\begin{aligned} V = & IR_s + \frac{n_1 k T}{q} g(x_1) - \frac{n_2 k T}{q} g(x_2) - \\ & - \frac{n_1 k T}{q} \log \left[ \frac{q}{n_1 k T} I_{0,1} R_{SH,1} \right] + \frac{n_2 k T}{q} \log \left[ \frac{q}{n_2 k T} I_{0,2} R_{SH,2} \right], \end{aligned}, \quad (2.27)$$

де

$$x_1 = \log \left[ \frac{q}{n_1 k T} I_{0,1} R_{SH,1} \right] + \frac{q}{n_1 k T} R_{SH,1} (I + I_{PH} + I_{0,1}), \quad (2.28)$$

$$x_2 = \log \left[ \frac{q}{n_2 k T} I_{0,2} R_{SH,2} \right] + \frac{q}{n_2 k T} R_{SH,2} (I - I_{0,2}), \quad (2.29)$$

а функція  $g(x) = \log(W(\exp(x)))$  може бути обчислена за допомогою методу послідовних наближень:

$$g_{n+1}(x) = g_n(x) - \frac{2(g_n + \exp(g_n) - x)(1 + \exp(g_n))}{2(1 + \exp(g_n))^2 - (g_n + \exp(g_n) - x)\exp(g_n)}, \quad (2.30)$$

причому

$$g_0(x) = \begin{cases} x, & \text{при } x \leq -e \\ -e + \frac{1+e}{2e}(x+e), & \text{при } -e < x < e \\ \log(x), & \text{при } x \geq e \end{cases}. \quad (2.31)$$

Саме вирази (2.27–2.31) були використані для апроксимації експериментально отриманих ВАХ структур CuS<sub>1,8</sub>–CdSe. При цьому використовувався метод диференційної еволюції, а величини  $I_{0,1}$ ,  $I_{0,2}$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $R_{SH,1}$ ,  $R_{SH,2}$ ,  $R_s$  та  $I_{PH}$  виступали у ролі шуканих параметри. Збіг апроксимуючих кривих з вимірюними залежностями (див. рис. 2.25) свідчить про вдалий вибір моделі.

При апроксимації експериментальних освітлених ВАХ виявилось, що величина послідовного опору  $R_s < 10^{-9}$  Ом, тобто наявністю цього елемента у еквівалентній схемі досліджуваного фотоперетворювача можна знехтувати. Зауважимо, що саме така модифікація еквівалентної схеми освітленого сонячного елементу запропонована і в роботі [151]. Апроксимація темнових ВАХ показала, що в цьому випадку прямує до нуля ( $\epsilon$  меншою  $10^{-25}$  А) величина  $I_{0,2}$ , тобто можна знехтувати наявністю зустрічно-ввімкненого діода. Відповідні отримані еквівалентні схеми освітленого та неосвітленого фотоперетворювача CuS<sub>1,8</sub>–CdSe представлені на рис. 2.30.

Наявність  $S$ –подібної форми у літературі пов'язується з процесами накопичення заряду (або поляризації) на внутрішніх інтерфейсах, що

спричинює додаткові рекомбінаційні втрати. В нашому випадку подібні процеси спостерігаються лише при освітленні, за умови наявності надлишкових носіїв заряду.

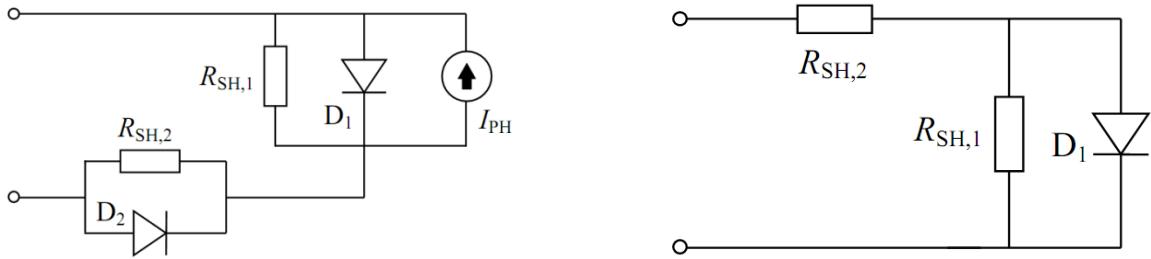


Рисунок 2.30 – Еквівалентні схеми освітленого (ліворуч) та неосвітленого (праворуч) фотоперетворювача  $\text{CuS}_{1.8}\text{-CdSe}$

На рис. 2.31а та 2.31б наведено температурні залежності параметрів  $D_1$ . З літератури [152, 153] відомо, що в подібних структурах очікується перенесення заряду за рахунок тунелювання електронів з рівнів, розташованих в області просторового заряду, у валентну зону  $p\text{-CuS}_{1.8}$ , а отже струм через  $D_1$  має описуватись виразом

$$I_{D,1} = I_{0,1} [\exp(A_l V_1) - 1], \quad (2.32)$$

де величина тунельного коефіцієнта  $A_l = q / n_l kT$  не залежить від температури, а температурна залежність струму насичення має описуватись виразом [152, 154]:

$$I_{0,1} = I_{00,1} \exp(\beta T). \quad (2.33)$$

Для струму насичення очікувана залежність спостерігається, проте у темряві при температурі близько 310 К спостерігається злам – див. рис. 2.27а. Величини  $I_{00,1}$  та  $\beta$  у темряві складають  $10^{-26}$  А та  $0,12 \text{ K}^{-1}$  (при  $T < 310 \text{ K}$ ) і  $2,9 \times 10^{-19}$  А та  $0,065 \text{ K}^{-1}$  (при  $T > 310 \text{ K}$ ), при освітленні –  $3,6 \times 10^{-30}$  А та  $0,16 \text{ K}^{-1}$  відповідно. Зауважимо, що отримані величини  $\beta$  близькі до наведених у літературі [153] для подібних структур.

Щодо фактору неідеальності  $n_l$  (тунельного коефіцієнта  $A_l$ ), то він залишається постійним лише при  $T > 310 \text{ K}$  для неосвітленої структури – див.

рис. 2.31б. На нашу думку, це свідчить про те, що тунелювання відбувається лише за відсутності освітлення при високих температурах. В той же час наявність зламу на температурних залежностях при близько 310 К свідчить про зміну механізму перенесення заряду.

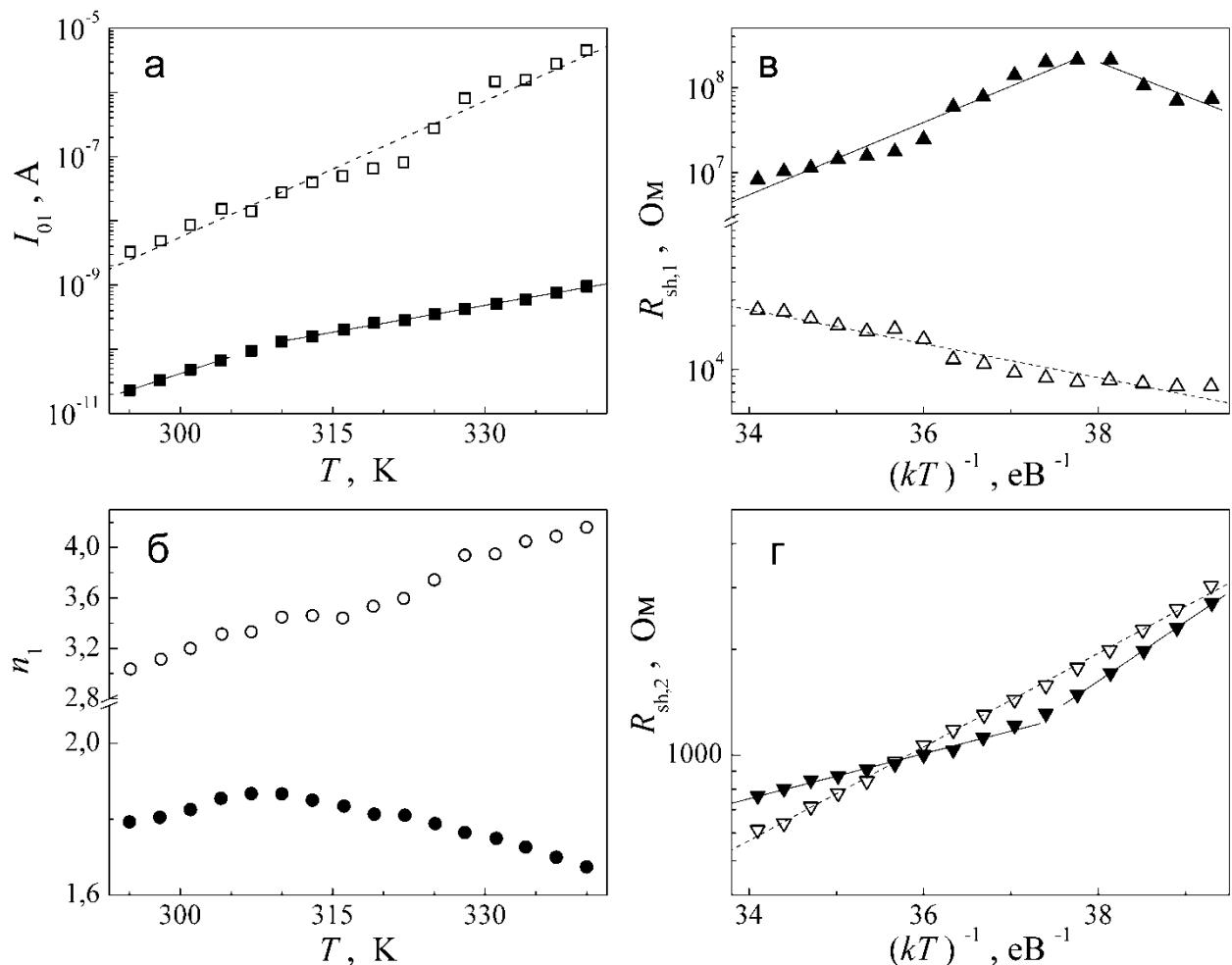


Рисунок 2.31 – Температурні параметрі ВАХ. Точки – результат апроксимації експериментальних залежностей, лінії – апроксимуючі криві (лінійна апроксимація для (а) та (б) і відповідно до (2.33) на (в) та (г)). Порожні та заповнені символи відповідають освітленим та темновим ВАХ, відповідно

Зауважимо, що при освітленні характер зміни фактору неідеальності співпадає зі спостереженим в темряві при низьких температурах. Таким чином, зміни механізму електропереносу можуть бути пов’язані з тим, що висота бар’єру на границі розділу визначається зарядом пасток, розташованих

в області інтерфейсу. Їхнє заповнення при зниженні температури та появи великої кількості фото генерованих носіїв викликає зниження висоти бар'єру та відповідне підсилення термоемісійних процесів і послаблення тунельних.

На рис. 2.31в представлена температурні залежності шунтувочного опору, які також свідчать про 1) наявність зламу при температурі близько 310 К; 2) при освітленні та при низьких температурах процеси зміни шунтувочного опору відбуваються подібним чином і величина  $R_{SH,1}$  є термоактивованою:

$$R_{SH,1} = R_{SH0} \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right). \quad (2.34)$$

Енергія активації  $E_R = 0,92$  еВ в темряві при  $T < 310$  К та 0,27 еВ при освітленні. Крім того, видно, що при освітленні величина шунтувочного опору цілком очікувано суттєво зменшується.

Температурна залежність  $R_{SH,2}$  також свідчить про наявність певних процесів зміни перенесення заряду при  $T = 310$  К у темряві – див. рис. 2.31г. Зауважимо, що а) зі зниженням температури опір зростає; б) практично не залежить від освітлення. Це свідчить про те, що він не пов'язаний з вільними носіями заряду в об'ємі напівпровідника.

Дослідження температурних залежностей параметрів діоду  $D_2$ , який необхідно враховувати лише при освітленні, показало, що струм насичення є термоактивованим, характерна енергія складає 0,48 еВ. В той же час, тунельний коефіцієнт  $A_2 = q / n_2 kT$  не залишається сталим, а отже зустрічно-увімкнений діод не є тунельним.

Зауважимо, що температура, при якій відбувається зміна механізму перенесення заряду (310 К) збігається з температурою насичення АІ змін струму короткого замикання. Таким чином, можна зробити висновок, що УЗ навантаження слабко впливає на процеси тунелювання, а виявлені під час поширення пружних деформацій зміни  $I_{SC}$  пов'язані з підсиленням рекомбінаційних процесів. З іншого боку, S – подібна форма ВАХ свідчить про необхідність насамперед звернути уваги на можливі зміни накопичення

заряду на внутрішніх інтерфейсах під час аналізу причин AI впливу на напругу холостого ходу.

Загалом, в літературі описано чимало AI ефектів в напівпровідникових структурах. Проте в нашому випадку доцільно зупинитися насамперед на запропонованих авторами попередніх дослідженнях механізмах, які використовуються для пояснення динамічних (оборотних) ефектів УЗ впливу. Серед подібних механізмів можна виділити

- AI збільшенням ефективного радіуса дислокаційних кластерів та дифузійною перебудовою хмари Котрела [155, 156];
- звільнення зв'язаних дефектів донорного типу та згладжування розсіюючого потенціалу [157, 158];
- перебудовою метастабільних дефектів [159];
- зміна поперечного перерізу захоплення носіїв дефектними комплексами внаслідок зміни відстані між компонентами [146];
- розчинення кластерів дефектів [160].

При розгляді динамічних ефектів необхідно також врахувати можливість оборотного впливу УЗ на процеси поширення нерівноважних носіїв, чия поява зумовлена інжекцією або фотогенерацією. Механізмом впливу для подібного випадку може бути AI перебудова (та/або перезарядка) центрів рекомбінації (прилипання), що змінює переріз захоплення та час життя носіїв. Наприклад, експериментальне дослідження впливу УЗ на нерівноважні носії у арсенід–галієвих фотоприймачах та гетероструктурах GaAs/AlGaAs проведено в роботах [161, 162]. Основною причиною виявлених ефектів є електричне поле, супроводжуюче пружні коливання у п'єзоелектриках. За умов УЗ навантаження у гетероструктурах SiGe/Si спостерігалися ефекти підвищення фотонапруги та зміни часової залежності її релаксації [163, 164], у світловипромінюючих GaP діодах – зменшення інтенсивності світіння [165]. Процеси зумовлені акусто–дислокаційною взаємодією: у першому випадку її результатом є вихід домішок чи інших дефектів із котрелівської хмари, що викликає утворення ефективних рекомбінаційних центрів; у другому –

виникають нерівноважні дислокаційні скупчення та відбувається руйнування екситонів внаслідок вимушених коливань лінійних дефектів.

При виокремленні основних чинників впливу зовнішнього механічного навантаження на фотоелектричні властивості структур  $\text{CuS}_{1.8}\text{--CdSe}$  необхідно врахувати 1) полікристалічність шару селеніду кадмію, що є причиною як розвинених міжкристалічних границь так і суттєвого послаблення п'єзоелектричних властивостей; 2) зростання ефективності впливу УЗ при підвищенні температури. Таким чином, на нашу думку, основною причиною виявлених зменшень напруги розімкненого кола та струму короткого замикання є звільнення від'ємно заряджених точкових дефектів, накопичених на границях сублоків, в ультразвуковому полі. Тобто йде мова про часткове акусто-індуковане розчинення дефектних кластерів. Подібні процеси є термоактивованими, так як вимагають подолання дефектом потенціального бар'єру, і саме тому полегшуються при збільшенні температури. Утворені таким чином додаткові рекомбінаційні центри стають причиною зменшення коефіцієнта збирання носіїв внаслідок зменшення часу життя дірок в  $n$ -області. Крім того, подібні процеси, які відбувається поблизу міжшарової границі розділу стають причиною зменшення накопиченого на інтерфейсі заряду, що викликає додаткове зменшення напруги холостого ходу. Для полікристалічного CdSe можлива відмінність від нуля повздовжнього п'єзоелектричного модуля при деформації вздовж гексагональної осі, проте, на нашу думку, появою повздовжньої акустоелектричної напруги для досліджуваних структур можна знехтувати.

Враховуючи виявлене прискорення рекомбінаційних процесів під дією знакозмінного механічного навантаження, на нашу думку подібний фактор зовнішнього буде доцільно використовувати під час реєстрації за допомогою тонкоплівкових фотоелектроперетворювачів на основі  $\text{CuS}_{1.8}\text{--CdSe}$  високочастотних сигналів, так як при цьому збільшується швидкодія. При цьому бажано використовувати підвищені порівняно з кімнатними

температури, інтенсивність введеного ультразвуку не повинна перевищувати  $0,5 \text{ Вт}/\text{см}^2$  (так як, при цьому, як показали проведені дослідження, не виникають незворотні зміни властивостей структур  $\text{CuS}_{1,8}-\text{CdSe}$ ).

## 2.5 Основні результати розділу 2

1. Вивчено вплив хімічних та механічної (sonoхімічної) обробки у дихлорметані ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) на рекомбінаційні властивості поверхонь Si та  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , попередньо функціоналізованих атомами водню в стандартних розчинах HF. Показано, що sonoхімічна обробка в органічних розчинниках може збільшити амплітуду фотовідгуку та час життя носіїв заряду в Si та SiGe.

2. Показано, що sonoхімічна обробка значно інтенсифікує утворення зв'язків  $\text{C}_x\text{H}_y\text{-Si}$  та  $\text{C}_x\text{H}_y\text{-Ge}$  на поверхнях Si та  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  і призводять до збільшення амплітуди поверхневої фото-ЕРС та часу її загасання.

3. Ці результати демонструють, що механічне ультразвукове навантаження виявляється більш ефективним для отримання стабільних високопасивованих поверхонь Si та  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  порівняно зі стандартною хімічною обробкою у вуглеводневих розчинах.

4. Показано, що розміщення тонких кремнієвих шарів всередині германієвих квантових точок здатне суттєво збільшити коефіцієнт Зеєбека. Показано, що збільшення кількості прошарків кремнію з одного до двох (відповідно зразки 2-кратної та 3-кратної БШ структури Ge/Si) збільшує коефіцієнт Зеєбека приблизно на 40%.

5. Температурна залежність коефіцієнту Зеєбека в таких зразках гарно описується в рамках кінетичного рівняння Больцмана з урахуванням розсіювання фононів на внутрішніх інтерфейсних областях та фільтрацією вільних носіїв заряду з енергією, меншою за висоту бар’єру на інтерфейсі.

6. Запропонований підхід до збільшення коефіцієнту Зеєбека може бути використано для покращення термоелектричних пристрій на Ge/Si

шляхом удосконалення внутрішньої інтерфейсної будови та селективного легування таких композитних структур.

7. Експериментально встановлено, що в умовах ультразвукового навантаження відбувається зменшення напруги холостого ходу та струму короткого замикання тонкоплівкових фотоелектроперетворювачів на основі  $\text{CuS}_{1.8}\text{--CdSe}$ , причому величини акустоіндукованих змін практично лінійно залежать від інтенсивності ультразвуку та не залежать від його частоти.

8. Показано доцільність використання дводіодної моделі (із зустрічно ввімкненим діодом) при описі структур  $\text{CuS}_{1.8}\text{--CdSe}$  за умов освітлення структури та однодіодної в темряві.

9. Проаналізовані можливі механізми акусто-індукованих змін та показано, що виявлений ефект може бути прояснено інтенсифікацією рекомбінаційних процесів внаслідок звільнення заряджених точкових дефектів з границь сублоків CdSe.

## З ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНITO-ТРАНСПОРТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКАРБОН-ПОЛІМЕР КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

**3.1 Створення модифікованих карбонових нанотрубок, заповнених перехідним металом, та модифікованих карбонових нанотрубок та графеноподібних структур, солюбілізованих металмісткими комплексами.** Визначення впливу типу карбонового матеріалу, його морфологічних та структурних особливостей, а також методу модифікування, на характер розподілення металу в карбонових НСМ

Для розвитку цілеспрямованого синтезу карбонових НСМ з заданим комплексом структурних, фізичних і хімічних властивостей необхідною є розробка теоретичних основ для опису основних механізмів формування металевої компоненти на поверхні структурно відмінних карбонових структур. Діапазон методів, що використовуються для отримання металічної компоненти на поверхні карбонових НСМ, є достатньо широким. Можна виділити два основних підходи до вирішення проблеми отримання модифікованих металами карбонових НСМ, а саме: фізичний і хімічний. Найбільше розповсюдження серед фізичних методів отримали конденсаційні методи, які полягають «в зборці» наночастинок металу з окремих атомів. Серед хімічних методів модифікації один з найпоширеніших методів – це відновлення металу з сольового розчину. Враховуючи особливості графітового носія, застосування методів хімічного модифікування його розвинutoї поверхні з метою нанесення металів або їх сполук в нанодисперсному стані є досить перспективним.

### 3.1.1 Методи хімічної модифікації карбонового носія нанорозмірним металом

Методи хімічної модифікації карбонового носія нанорозмірним металом діляться:

в залежності від положення наночастинок металу:

- поверхневе модифікування карбонового носія металовмісними комплексами через функціональні групи або безпосередньо наночастинками металу (для циліндричних (одностінні та багатостінні вуглецеві нанотрубки (ВНТ) та шаруватих (терморозширений графіт (ТРГ), нанографіт, графеноподібні структури) карбонових структур);
- заповнення внутрішньої порожнини нанокарбону (для одностінніх та багатостінніх ВНТ);
- введення наночастинок металу або атомно-розподіленого металу між шарами нанокарбонової компоненти (інтеркалювання) (для шаруватих карбонових структур, багатостінніх ВНТ та зростків одностінніх ВНТ);

в залежності від послідовності процесу модифікування:

- одночасне отримання та модифікування нанокарбонових структур (заповнення внутрішньої порожнини в процесі отримання ВНТ);
  - модифікування нанокарбонових структур після їх отримання (заповнення внутрішньої порожнини після отримання ВНТ, декорування поверхні карбонового носія, інтеркаляція шаруватих карбонових структур);
- в залежності від агрегатного стану металічної компоненти в момент введення її в нанокарбонову структуру:

- введення металу з газоподібної фази;
- введення металу з рідкої фази (розвчин, розплав).

Введення металу з газоподібної фази в нанокарбонову структуру передбачає контакт нанокарбону з металом, який знаходиться в газоподібному стані. Процес відбувається у вакуумованій кварцовій ампулі. Якщо в якості

нанокарбонового носія використовуються ВНТ, то вони повинні бути попередньо “відкриті”. Замикаючі напівсфери видаляють з ВНТ шляхом обробки їх сильними окислювачами (водні розчини сильних кисеньмістих кислот, водні розчини солей в кисеньмістких кислотах). При цьому за рахунок більш високої реакційної здатності п'ятирічних вуглецевих циклів фулеренових фрагментів в порівнянні з шестиатомними напівсферами на кінцях ВНТ руйнуються. Заповнення нанокарбону металом з газоподібного стану відбувається в процесі відпалу при температурі вище температури випаровування металу. Недоліком даного методу синтезу є утворення дискретних нанокристалів металу, а не неперервне заповнення внутрішньої порожнини металом.

Більш перспективним є метод заповнення нанокарбону з рідкої фази при розміщенні нанокарбону в розчині або розплаві деякої сполуки металу, “втікання” якого в міжплощинний простір або канал нанотрубок відбувається під дією капілярних сил. Відповідно, для прояву капілярного ефекту, по-перше, рідина повинна добре змочувати поверхню нанокарбону, а по-друге, якщо використовуються ВНТ, вони повинні буди “відкритими” з обох боків. Недолік інтеркалювання або заповнення нанокарбону з рідини, як і з газоподібної фази, полягає в принциповій неможливості неперервного 100% заповнення каналу нанотрубки, оскільки при цьому в нанокарбонову структуру частково проникають і молекули розчинника. Розв’язати проблему неперервного заповнення каналів є можливим тільки у випадку заповнення нанокарбону з розплаву речовини. Проте, при цьому виникає ряд обмежень, до речовини, яка вводиться в нанокарбон. По-перше, це вимоги до температури плавлення сполуки металу, оскільки при нагріванні вище 700-800 °C в нанокарбоні виникають дефекти, які приводять до його руйнації. По-друге, існує граничне значення коефіцієнту поверхневого натягу для розплаву речовини, яка вводиться в нанокарбон. Якщо рідина має більше значення

коєфіцієнту поверхневого натягу, вона не може бути введеною у внутрішню порожнину ВНТ.

### 3.1.2 Теоретична модель утворенняnanoструктурного металу на поверхні різних форм карбонових НСМ

Розглянемо узагальнену модель процесу утворення модифікуючої металевої компоненти на поверхні карбонових НСМ різних структурних типів (терморозширений графіт, дисперсний графіт, хімічно активований дисперсний графіт). Перш за все зазначимо, що стан поверхні різних карбонових НСМ є суттєво різним. Найбільш розвинутою, поруватою і дефектною поверхнею характеризується терморозширений графіт, структура якого детально описана в [166]. Поверхня хімічно активованого дисперсного графіту є досить дефектною, проте, суттєво менш розвинутою. Найменш розвинута і дефектна структура поверхні характерна для природного дисперсного графіту. Стан поверхні кожного карбонового НСМ характеризується краєвим кутом змочування  $\theta$ .

Хімічний метод отримання нанорозмірного металу на поверхні карбонового НСМ складається з чотирьох етапів. На першому етапі відбувається попереднє просочування карбонового НСМ розчином солі відповідного металу. На другому етапі відбувається кристалізації солі металу з водного розчину на поверхні карбонового НСМ. Третій етап – це термоліз кристалів солі металу з утворенням кристалів відповідного оксиду металу. На четвертому етапі має місце відновленням оксиду металу в атмосфері водню до чистого металу. Останні три стадії відносяться до процесів, що базуються на топохімічних реакціях. До топохімічних реакцій зі зміною фазового складу належать гетерогенні і твердофазні реакції, які відбуваються або у місцях контакту двох або декількох твердих тіл, або на поверхні твердого тіла при взаємодії його з рідкою або газовою фазою. При цьому повністю

виключаються реакції з частковим або повним переходом хоча б одного з твердих компонентів у газову фазу або рідину. Таким чином, топохімічна реакція відбувається на поверхні розділу фаз (міжфазна поверхня). Більшість гетерогенних і частково твердофазних реакцій в залежності від температури можуть бути віднесеніми або до топохімічних реакцій, або до газотранспортних реакцій. Наприклад, відновлення металу з оксиду в області низьких температур відбувається з адсорбцією газу – відновлювача на поверхні оксиду і взаємодії адсорбенту з ним, а в області високих температур твердофазні реагенти частково переходят у газову фазу, де і відбувається взаємодія з наступним переносом продукту на поверхню твердого тіла.

З точки зору формальної кінетики процеси зародкоутворення нової фази на поверхні і в об'ємі твердої фази можна описати однаковими законами: в першому випадку розгляд проводиться у двовимірній, а у другому – у тривимірній областях. Суттєвим при описанні появи нової фази є питання про просторові характеристики процесу формування зародків – про ізотропність або анізотропність простору як материнської фази, так і самого зародка, стан поверхні підкладки і співрозмірність її гратки з граткою майбутнього зародка.

Побудуємо з єдиних позицій узагальнену модель процесів, що відбуваються при утворенніnanoструктурних форм металу на поверхні карбонового НСМ.

Позначимо кожну з стадій процесу отримання металу на поверхні карбонового НСМ числами 1, 2 та 3, де 1 відповідає стадії кристалізації солі на поверхні карбонового НСМ, 2 – термоліз кристалів солі металу з утворенням кристалів відповідного оксиду металу та 3 – відновлення оксиду металу до чистого металу. Введемо дляожної стадії процесу деяку функцію  $\psi_i = \psi_i(t)$  ( $i=1, 2, 3$ ), індекс  $i$  є номером стадії, яка визначає залежність появи певної маси  $m_i$  нової фази (1–2 стадії – маса кристалів солі, 2–3 стадії – маса кристалів оксиду, 3–4 стадії – маса металу) на одиницю поверхні карбонового носія. Еволюція функцій  $\psi_1(t)$  з часом може бути на описана наступною

системою диференційних рівнянь. При цьому вважатимемо, що кожна наступна стадія протікає незалежно від попередньої за час  $t_i$  і пов'язана з попередньою тільки масою отриманою на цій стадії нової фази:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\psi_1(t, \xi_1) &= \varphi_1(\xi_1) \left[ m_1 - \psi_1(t_1, \xi_1) \right], \quad 0 \leq t \leq t_1 \\ \frac{d}{dt}\psi_2(t, \xi_2) &= \varphi_2(\xi_2) \left[ m_2 - \psi_2(t_2, \xi_2) \right], \quad 0 \leq t \leq t_2, \\ \frac{d}{dt}\psi_3(t, \xi_3) &= \varphi_3(\xi_3) \left[ m_3 - \psi_3(t_3, \xi_3) \right], \quad 0 \leq t \leq t_3\end{aligned}\quad (3.1)$$

де

$t_1, t_2, t_3$  – часи отримання кристалічної солі маси  $m_1$ , оксиду металу маси  $m_2$ , металу маси  $m_3$ , відповідно;

величини  $m_1, m_2, m_3$  визначаються наступним чином:  $m_1$  – маса солі в розчину,  $m_2$  – розраховується через  $m_1$  з врахуванням реакції термолізу солі,  $m_3$  розраховується через  $m_2$  з врахуванням реакції відновлення оксиду в атмосфері водню;

$\xi_i$  – сукупність параметрів, які на  $i$ -й стадії визначають процес зародкоутворення (наприклад, температура  $T$ , кут змочування  $\theta$ , об'єм  $V$ , вільна енергія Гіббса  $\Delta G^{\alpha-\beta}$  та інші);

$\varphi_i(\xi_i)$  – частота зародкоутворення на кожній стадії.

При початкових умовах  $\psi_i(0)=0$ , розв'язок системи рівнянь (3.1) має вигляд:

$$\psi_i(t, \xi_i) = m_i \left[ 1 - \exp(-\varphi_i(\xi_i)t) \right] Q(t - t_i), \quad (3.2)$$

де

$Q(t - t_i)$  – функція Хевісайда;

$i = 1, 2, 3$ .

Рівняння (3.2) для всіх стадій процесу утворення металу на поверхні карбонового НСМ мають однакову функціональну залежність від часу  $t$  та

параметрів  $m_i$  та  $\varphi_1(\xi_1)$ , але саме значення цих параметрів визначають реальний вигляд функції  $\psi_1(t, \xi_1)$  на кожній стадії процесу отримання нанорозмірного металу на поверхні карбонового НСМ.

Розглянемо детально ці параметри для кожної стадії процесу отримання наночастинок металу на поверхні карбонового НСМ:

### 1. Кристалізація солі з розчину на поверхні карбонового НСМ.

Величина  $m_1$  є масою солі у водному розчині в розрахунку на одиницю поверхні карбонового НСМ, тобто,  $m_1$  визначає концентрацію розчину і, відповідно, температуру  $T_\Gamma$  граничної розчинності солі у воді. З (3.2) витікає, що при великих значеннях  $t$  функція  $\psi_1(t, \xi_1)$  прямує до  $m_1$ , тобто, вся сіль, яка знаходиться в розчині, переходить в кристалічну фазу масою  $m_1$  на карбонову підкладинку. Частоту зародкоутворення  $\varphi_1(\xi_1)$  для даної стадії, можна записати у вигляді:

$$\varphi_1(\xi_1) = \frac{D}{a^2} \exp \left[ -\frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 V^3 \psi(\theta)}{kT / (\Delta G^{\alpha-\beta})^2} \right], \quad (3.3)$$

де

$D$  – коефіцієнт дифузії;

$a$  – діаметр молекули солі;

$\sigma$  – фективний поверхневий натяг;

$\Delta G^{\alpha-\beta}$  – зміна вільної енергії Гіббса при переході солі із розчину ( $\alpha$  – фаза) в кристал ( $\beta$  – фаза);

$V$  – молярний об'єм кристалічної фази солі.

Для водних розчинів солей вираз для опису величини  $\Delta G^{\alpha-\beta}$  можна записати у вигляді:

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = \frac{[T_\Gamma - T]}{T_\Gamma} \Delta H, \quad (3.4)$$

де

$C_c$  – концентрація солі у водному розчині;

$\Delta H$  – зміна ентальпії при переході солі із розчину в кристалічну фазу.

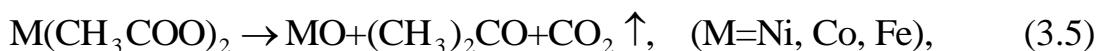
Як випливає з формули (3.3), сукупність параметрів  $\xi_1$  на цій стадії процесу можна розбити на дві групи:

- 1) Характеристики розчину солі: коефіцієнт дифузії молекул солі  $D$ , концентрація солі в розчині (в нашому випадку визначається через  $m_1$ ), ентальпія переходу  $\Delta H$  солі з розчину в кристалічну фазу, ефективний поверхневий натяг  $\sigma$  (питома поверхнева енергія) на межі фаз розчин солі – кристал солі, молярний об'єм  $V$  кристалів солі;
- 2) Стан поверхні карбонового НСМ, який опосередковано характеризується через крайовий кут змочування  $\theta$ .

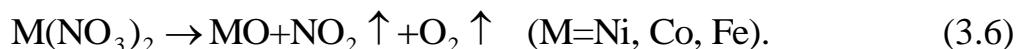
Таким чином, знання чисельних значень зазначених характеристик дозволяє моделювати процес росту кристалів солі на поверхні карбонового НСМ будь-якої структури і стану поверхні.

## 2. Термоліз солі і утворення оксиду на поверхні карбонового НСМ.

Величина  $m_2$  при повному термолізі кристалів солі масою  $m_1$  визначається з рівнянь відповідних хімічних реакцій. Наприклад, термоліз ацетатів металів відбувається за реакцією:



а розклад нітратів металу відбувається за реакцією:



Функція  $\varphi_2(\xi_2)$  (частота зародкоутворення) для стадії термолізу солі і утворення оксидної фази на поверхні карбонового НСМ описується наступним виразом:

$$J = \frac{a\nu_0}{V_c} \cdot \left[ \frac{A_c}{3\pi kT} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left[ -\frac{E_a}{kT} \right] \cdot \exp\left[ -\frac{A_c}{kT} \right], \quad (3.7)$$

де

$V_c$  – об'єм критичного зародку оксидної фази;

$A_C$  – робота утворення критичного зародку оксидної фази;

$E_a$  – енергія активації реакції термолізу;

$\nu_0$  – частота утворення молекули оксиду з молекули солі металу.

Робота утворення критичного зародку оксидної фази  $A_C$  визначається, як:

$$A_C = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 \psi(\theta)}{(\Delta g_{C-O})^2}, \quad g_C = G_C / V_C^M, \quad g_O = G_O / V_O^M, \quad (3.8)$$

де

$G_C$  і  $G_O$  – термодинамічні потенціали Гіббса;

$V_C^M$  і  $V_O^M$  – молярні об'єми солі металу і оксиду металу, відповідно.

Аналіз формули (3.7) дає можливість сукупність параметрів  $\xi_2$  на цій стадії процесу розділити на три групи:

- 1) параметри, що характеризують стан поверхні карбонового НСМ, який визначається через крайовий кут змочування  $\theta$ ;
- 2) параметри кристалів солі, які утворилися на графітовій підкладці: питомі термодинамічні потенціали Гіббса  $g_C$  та  $g_O$ , коефіцієнт міжфазного натягу  $\sigma$ ;
- 3) зовнішні параметри протікання реакції термолізу: температура проведення реакції термолізу, швидкість видалення газоподібних продуктів реакції з реакційної зони, швидкість нагріву реагуючих матеріалів до температури реакції, час витримки при температурі реакції. Всі ці параметри визначаються експериментально.

Таким чином, якщо відомі зазначені параметри, частина з яких є табличними даними, частина визначається експериментально, маємо можливість моделювати стадію термолітичного розкладу солі і утворення оксиду металу на поверхні карбонового НСМ.

3. Відновлення чистого металу з відповідного оксиду на поверхні карбонового НСМ.

Величина  $m_3$  при відновленні металу з оксиду масою  $m_2$  в атмосфері водню визначається згідно до реакції:



Процес відновлення металу в неізотермічних умовах при підвищенні температури зі сталою швидкістю, коли існує нестационарність в утворенні молекул або кластерів нової фази та їх виділенні як нового зародку або за рахунок злиття з тими, що були утворені раніше в області більш низьких температур, може розглядатися згідно з розрахунками за законами формальної кінетики як розвинена псевдоланцюгова реакція [167]. Згідно до цієї роботи ступінь перетворення оксиду металу в метал за одиницю часу визначається як:

$$\alpha = 1 - \exp[-A(ch(Bt) - 1)], \quad (3.10)$$

де

$$A = 0,693 / (chBt_{0,5} - 1);$$

$t_{0,5}$  – час напівперетворення;

$B$  – функція утворення першого і росту вторинних зародків металу.

Обробка результатів експерименту дає можливість визначити параметри  $A$  та  $B$  і, згідно з рівнянням (3.10) промоделювати процес відновлення металу з оксиду металу.

Таким чином, побудована з єдиних позицій узагальнена модель процесів, що відбуваються при утворенніnanoструктурних форм металу на поверхні карбонового НСМ, дозволяє промоделювати і описати кожну стадію цього процесу при використанні різних типів карбонових НСМ, різних солей і різних умов проведенняожної стадії. Аналізожної стадії процесу отримання модифікованих карбонових НСМ методом хімічного відновлення металу в рамках запропонованої моделі дає змогу обрати необхідні вихідні матеріали (тип карбонового носія, тип солі) і оптимальні умови проведенняожної стадії для отримання модифікованого металом НСМ на основі

структурно різних карбонових носіїв з заданими фазовим складом, структурними характеристиками, фізичними і хімічними властивостями.

### 3.1.3 Експериментальне дослідження методів модифікації карбонових НСМ

На даному етапі робіт досліджувались структурно-морфологічний стан та стабільність металічної та карбонової компонент залежно від параметрів процесу модифікації, параметрів структури та мірності вихідних для модифікованих карбонових НСМ. Хімічна модифікація карбонових НСМ проводилася наступними методами:

- 3) рідкофазний метод хімічного відновлення металу на поверхні карбонового носія з водносольового розчину.
- 4) метод хімічного модифікування поверхні карбонового носія кобальтмісткими комплексами.
- 5) двоступеневий метод інтеркаляції карбонового носія перехідними металами.

В якості карбонового носія були обрані: нанографіт, отриманий методом ультразвукової обробки ТРГ в ацетоні (для модифікації за метод 1); багатостінні ВНТ, отримані методом низькотемпературної конверсії монооксиду вуглецю в каталітичному процесі реакції Белла-Будуара  $2\text{CO}=\text{CO}_2 + \text{C}$  (ВНТ-1) (для модифікації за методами 1 та 3); одностінні ВНТ отримані методом каталітичного розпаду ацетилену в присутності каталізаторів нікелю та ітрію (ВНТ-2) (для модифікації за методом 2).

#### 3.1.3.1 Декорування карбонових НСМ

наночастинками перехідних металів методом  
осадження з водносольового розчину

Хімічне осадження наночастинок металу з водносольового розчину проводиться в декілька етапів. Якщо в якості карбонового носія використовують ВНТ, то перед початком хімічної модифікації проводиться за-

стандартною методикою очистка вихідних ВНТ від залишків металу-кatalізатору та частинок аморфного карбону, а також розкриття закритих ВНТ. Перший етап – це просочення вихідного карбонового НСМ водним розчином солі необхідного металу – (ацетати, нітрати, хлориди нікелю, кобальту, заліза) різних концентрацій при певних температурних і часових режимах. При просоченні карбонового НВМ відбувається дифузія розчину солі во внутрішні порожнини ВНТ та в міжплощинний прошарок ВНТ та нанокарбону. Основні фактори, що визначають цей процес, - це температура і час. Зростання температури прискорює процеси дифузії розчину солей, проте, температура не повинна бути вищою за температуру розпаду солі. Враховуючи мікропорувату структуру нанокарбону часи просочення повинні бути тривалими. З метою зменшення часу просочення і збільшення ефективності просочення в деяких випадках використовується ультразвукове диспергування. На другому етапі проводять сушку просоченого нанокарбону. Варіювання режимів сушки дозволяє змінювати концентрацію солі та характер розподілу солі в частинках нанокарбону. При випаровуванні води вся сіль залишається на поверхні та у внутрішніх порожнинах ВНТ та нанокарбону. Якщо водний розчин зливається, а просочений сіллю нанокарбон висушується, то в такому випадку маса солі, що залишається на поверхні та всередині частинок НВМ, є меншою, ніж маса солі, що була в розчині. Це приводить до зменшення концентрації наночастинок металу на/в нанокарбоні. Промивка просоченого порошку нанокарбону водою декілька разів приводить до видалення залишків солі між частинками нанокарбону, при цьому сіль залишається тільки на поверхні частинок нанокарбону або у внутрішніх порожнинах ВНТ та нанокарбону. Температура сушки просочених сіллю порошків НВМ складає ~ (80–100) °C, що значно нижче температури розпаду солей. На третьому етапі відбувається безпосередньо декорування, тобто отримання наночастинок металу на поверхні та у внутрішніх порожнинах нанокарбону. Для цього просочений розчином солі нанокарбон

витримується в струмені водню при температурах  $\sim (350\text{--}500)$  °C, при цьому відбувається процес термолізу солі та відновлення її до чистого металу. Використання більш високих температур для відновленні солі до чистого металу значно збільшує швидкість дифузії частинок чистого металу, що утворюються, проте, збільшує ймовірність агломерації нанодисперсних частинок металу. За наведеною схемою були отримані зразки НСМ на основі нанографіту та ВНТ-1, декоровані наночастинками кобальту та нікелю. Вихідний нанографіт, отриманий методом ультразвукової обробки ТРГ, містить пласкі лусочки діаметром до 10 мкм, відстань між сусідніми шарами графіту  $d_{002}=0,336$  нм. Вихідні ВНТ-1 мають діаметр від 50 нм до 500 нм,  $d_{002}=0,335$  нм. Для просочення нанокарбону використовувалися водні розчині ацетата кобальту  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  та ацетата нікелю  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  з концентрацією солі (80% мас). Просочування відбувалося при температурі 350 К протягом 48 годин. Відновлення порошків нанокарбон–ацетат металу до стану нанокарбон–метал проводилося в струмені водню при  $T = 350$  °C протягом 15 годин.

На рис. 3.1 наведено фрагменти дифрактограм, отриманих у фільтрованому  $K_{aco}$  випромінюванні ( $\lambda=0,17902$  нм) для зразків нанографіту

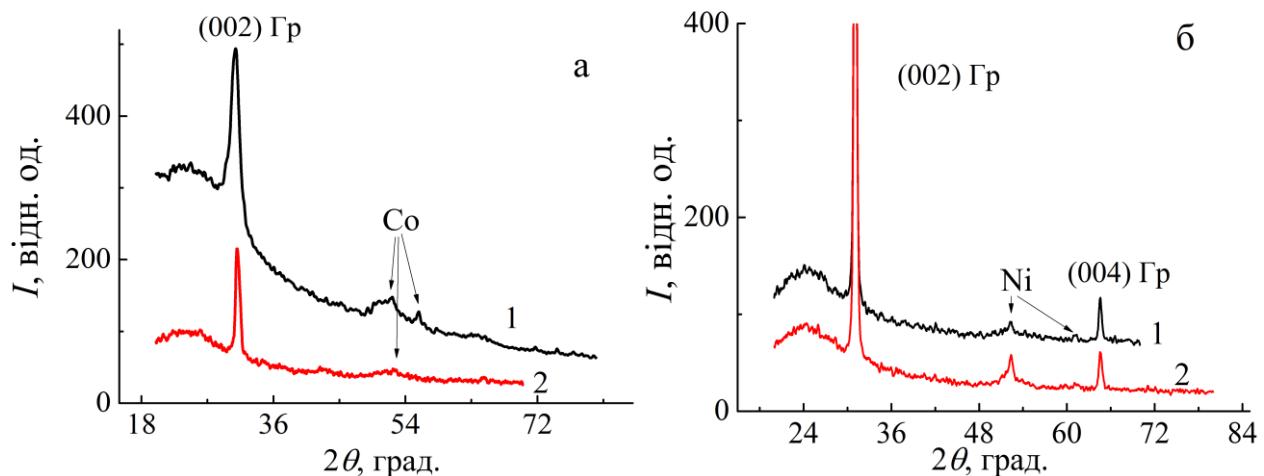


Рисунок 3.1 – фрагменти дифрактограм для зразків нанографіту та ВНТ-1, модифікованих кобальтом (а) та нікелем (б)

та ВНТ-1, модифікованих кобальтом (рис. 3.1а) та нікелем (рис. 3.1б). Як випливає з рис. 3.1, дифрактограми модифікованого карбону крім смуг, що відповідають відбиттям від графітових площин, містять рефлекси, що відповідають відбиттям від модифікуючого металу. Результати розшифровки дифрактограм наведено в таблиці 3.1.

З таблиці 3.1 видно, що для всіх нанокарбонових структур ідентифікуються 002–графітові лінії, що відповідають величині міжплощинної відстані  $d_{002} = 0,335\text{nm}$  для нанографіту та  $d_{002} = 0,336\text{nm}$  для ВНТ-1. В зразку нанокарбону, декорованого кобальтом, ідентифікуються лінії середньої та низької інтенсивності, що відповідають гексагональному кобальту.

Невисока інтенсивність та значне уширення даних ліній, очевидно, пов'язані з малими розмірами областей когерентного розсіювання, тобто, з малими розмірами частинок кобальту. Крім того, на дифрактограмах для нанокарбону, модифікованого кобальтом, також присутні лінії малої інтенсивності, що відповідають оксиду кобальту  $\text{CoO}$  та шпінелі  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . На відміну від нанокарбону, модифікованого кобальтом, на дифрактограмах для нанокарбону, модифікованого нікелем, присутні крім графітових смуг відбиття середньої та низької інтенсивності, які відповідають тільки чистому нікелю.

На рис. 3.2 наведено електронно-мікроскопічні зображення декорованих кобальтом ВНТ-1 в режимі електронної мікродифракції, а в таблиці 3.2 подано результати розрахунків міжплощинної відстані за результатами електронної мікродифракції. Як випливає з таблиці 3.2, за даними мікродифракції в зразку декорованих ВНТ-1 ідентифікуються фази гексагонального кобальту та оксидів кобальту ( $\text{CoO}$  та  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), причому, присутність кілець вказує на мікродисперсний характер даних фаз.

Одним з дієвих методів контролю вмісту металу в НВМ є запропонований нами метод термо-магнітометрії [168], який дозволяє за-

вимірами температурної залежності відносної магнітної сприйнятливості НВМ визначити присутність в ньому магнітного металу.

Таблиця 3.1 – Розшифровка дифрактограм для зразків нанокарбону, декорованого наночастинками кобальту та нікелю

N	Нанографіт $2\theta$ , град. $d_{002} = 0,335$	Відн. інтен. I	ВНТ-1 $2\theta$ , град. $d_{002} = 0,336$	Відн. інтен. I	Ідентифікація ліній
Декорування наночастинками кобальту					
1.	31,09 $d_{002} = 0,335$	висока	30,91 $d_{002} = 0,336$	висока	Гр (002)
2.	41,41	низька	41,33	низька	СоО (100) - Со - гексагональний
3.	43,17	низька	43,17	низька	Со <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
4.			49,1	низька	Со (100)- гексагональний
5.	52,43	середня	52,23	середня	Со (111)- гексагональний
6.	-		55,80	середня	Со (101)- гексагональний
7.	-		60,90	низька	Со (200) - гексагональний
8.	-		74,71	низька	Со (102)- гексагональний
Декорування наночастинками нікелю					
1.	31,05 $d_{002} = 0,335$	висока	30,99 $d_{002} = 0,336$	висока	Гр (002)
2.	52,37	середня	52,37	середня	Ni (111)
3.	61,17	низька	61,06	низька	Ni (200)
4.	64,62	середня	64,55	середня	Гр (004)

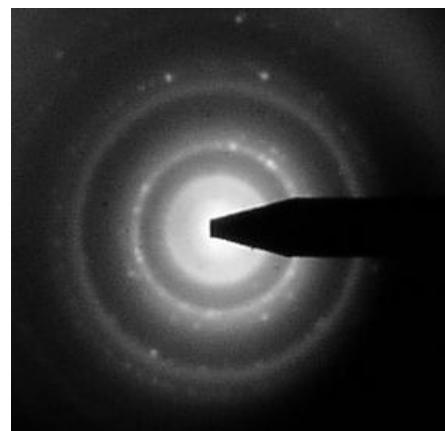


Рисунок 3.2 – Електронно-мікроскопічне зображення декорованих ВНТ-1 в режимі електронної мікро дифракції

Таблиця 3.2 – Значення міжплощинної відстані для графіту, кобальту та оксидів кобальту, визначені з даних електронної мікродифракції для декорованих ВНТ-1

Графіт		Co P64/mmc		CoO		$\text{Co}_3\text{O}_4$	
Інд. площ	$d_n$ , нм	Інд. площ	$d_n$ , нм	Інд. площ	$d_n$ , нм	Інд. площ	$d_n$ , нм
(002)	3,42					2,85	002
(100)	2,12					2,44	113
(101)	2,04	100	2,16			2,33	222
(004)	1,71	111	2,04	111	2,26	2,02	004
(110)	1,30	101	1,92	200	2,13	1,65	224
(112)	1,16	200	1,77	220	1,51	1,56	115
(006)	1,14	102	1,48	311	1,29	1,43	004
(202)	1,02	110	1,25	222	1,23	1,28	126
(114)	1,00	201	1,07			1,23	335
(116)	0,84					1,17	444
(211)	0,80					1,08	246

Для визначення стану магнітного металу в карбоновому НСМ були проведені дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості зразків декорованих кобальтом ВНТ-1 в інтервалі температур від 300 К до 850 К стандартним методом Фарадея, який полягає в зміні сили, що діє на зразок зі сторони неоднорідного магнітного поля:  $F_z = \chi m(dH/dz)$ , де  $\chi$  – магнітна сприйнятливість,  $m$  – маса зразка,  $H_z$  – напруженість магнітного поля у напрямку  $z$ .

Результати досліджень наведено на рис. 3.3. Для порівняння на рис. 3.3 також наведено залежність  $\chi(T)$  для вихідних для декорування ВНТ-1.

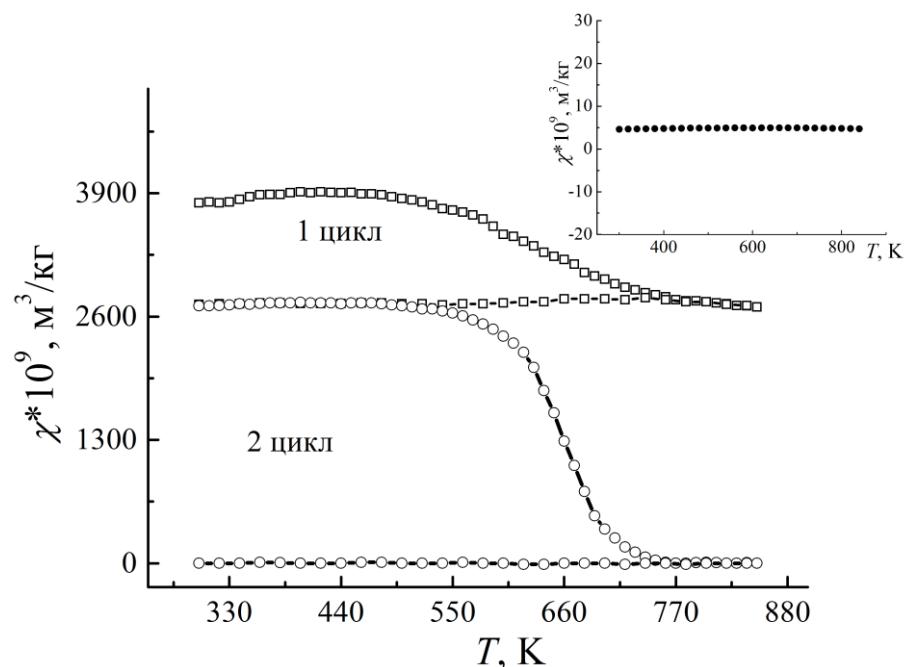


Рисунок 3.3 – Залежність  $\chi(T)$  для зразка ВНТ-1,

декорованих нанорозмірним кобальтом, вставка – залежність  $\chi(T)$  для вихідних ВНТ

З рис. 3.3 видно, що у вихідних ВНТ-1 магнітна компонента відсутня, про що свідчить практично нульове значення магнітної сприйнятливості та її незалежність від температури. Декорування ВНТ-1 приводить до різкого, більше, ніж на три порядки, зростання величини магнітної сприйнятливості, причому, вигляд її температурної залежності непрямо вказує на характер

розділу частинок металу. Для кобальту температура Кюрі складає 1121 К, тобто знаходиться вище найбільшої температури вимірювання  $\chi$  в даному експерименті.

Таким чином, в інтервалі температур, де проводяться дослідження, магнітна сприйнятливість кобальту не повинна суттєво залежати від температури. Якщо спостерігається інтенсивне окислення кобальту при нагріванні в повітрі та утворення оксиду кобальту, то, відповідно, магнітна сприйнятливість при цьому буде зменшуватись. Окислення кобальту та утворення оксидної плівки відбувається на поверхні частинок кобальту. Тобто, зменшення величини магнітної сприйнятливості за рахунок зростання частки оксиду кобальту, який утворюється на поверхні частинок кобальту, буде відбуватися тим швидше, чим меншими є розміри частинок кобальту, і, відповідно, більшим є відношення площі поверхні частинок кобальту до їх об'єму. При першому циклі нагрівання спостерігається певне зменшення величини магнітної сприйнятливості, що вказує на процес окислення частинок кобальту невеликого розміру. Проте магнітна сприйнятливість не зменшується до нуля, оскільки в першому циклі окислюються, в основному, частинки кобальту, які розміщені на поверхні ВНТ, а процес окислення частинок кобальту, які знаходяться в міжшаровому просторі, є ускладненим. Різке зменшення величини  $\chi$  спостерігається після другого циклу відпалу, що свідчить про повне окислення всіх частинок кобальту, які розміщені як на поверхні ВНТ, так і в їх міжплощинному просторі.

### 3.1.3.2 Хімічна модифікація карбонового НСМ кобальтмісткими комплексами

Хімічна модифікація кобальтмісткими комплексами була проведена для ВНТ-3. На рис. 3.4 наведений фрагмент дифрактограми вихідних та підданих модифікації ВНТ-2.

Як видно з рис. 3.4, на дифрактограмі для вихідних ВНТ-2 відсутні лінії, що відповідають відбиттям від графітових площин, тобто, в даному матеріалі

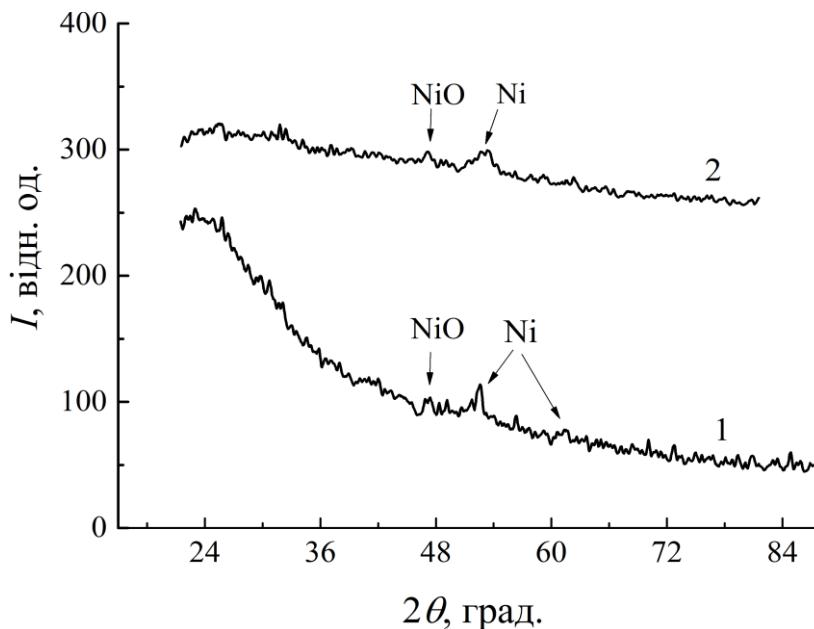


Рисунок 3.4 – Фрагмент дифрактограми вихідних (1) та модифікованих (2) ВНТ-2

відсутні багатошарові впорядковані вуглецеві структури, або зростки одностінних ВНТ. На дифрактограмі присутні смуги, що відповідають відбиттям від каталізатору нікелю та його оксида. Хімічна модифікація ВНТ-2 кобальтмісткими комплексами була проведена за схемою, наведеною в таблиці 3.3. З таблиці 3.3 видно, що на початкових етапах обробки з ВНТ-2 видалялись залишки металу-каталізатору та частинки невпорядкованого вуглецю шляхом кип'ятіння в соляній кислоті. При обробці НВМ розчином перекису водню одночасно проходили процеси активації поверхні ВНТ, “відкриття шапочок” на кінцях кожної трубки та розрізання трубок вздовж дефектів на трубки меншої довжини. На наступному етапі ВНТ оброблювалися органічною сполукою, яка є поверхнево активною речовиною, для створення на поверхні ВНТ складних комплексів, за допомогою яких будуть приєднанні катіони кобальту. На останньому етапі функціоналізовані методом нековалентної функціоналізації ВНТ кип'ятилися в розчині хлориду кобальту.

Таблиця 3.3 – Схема модифікації ВНТ-2 кобальтмісткими комплексами

Номер етапу	Зміст етапу	Призначення етапу
I	Кип'ятіння ВНТ в $H_2O_2$ (35% водний розчин) при 100 °C протягом 18 годин	“Відкриття” закритих ВНТ, активація поверхні ВНТ, розрізання довгих ВНТ по дефектам
II	Кип'ятіння ВНТ в $H_2O_2$ (35 % водний розчин) при температурі 100 °C протягом 10 годин	
III	Кип'ятіння ВНТ в розчині соляної кислоти при 100 °C протягом 10 годин	Видалення залишків металу-кatalізатору та частинок невпорядкованого углецю
IV	Обробка ВНТ розчином моноетаноламіну (MEA) протягом 10 годин при 100 °C	Нековалентна функціалізація ВНТ
V	Кип'ятіння в розчині хлориду кобальту $CoCl_2$ при температурі 60 °C	Отримання кобальтмістких комплексів на поверхні ВНТ
$BHT \rightarrow H_2O_2$ (100 °C 18 годин + 10 годин) $\rightarrow HCl$ (100 °C) $\rightarrow$ $MEA(100\text{ }^{\circ}C) \rightarrow CoCl_2$ (60 °C)		

З рис. 3.4 (крива 2) видно, що на дифрактограмі, отриманій для зразка модифікованих ВНТ-2, присутні слабо інтенсивні лінії, що відповідають катализатору – нікелю та його оксиду, тобто методи очистки ВНТ, які включені в схему хімічної модифікації ВНТ, не приводять до повного

виключення частинок металу- кatalізатору з ВНТ. При цьому на дифрактограмах не виявлені лінії, які відповідають кобальту, тобто отримані зразки модифікованих ВНТ-2 не містять областей когерентного розсіювання, пов'язаних з кобальтом, розміром більше 0,3нм.

На рис. 3.5 наведено температурну залежність магнітної сприйнятливості для зразка вихідних для модифікування ВНТ-2. Як видно з рис. 3.5, хід температурної залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(T)$  для зразка вихідних для модифікування ВНТ-2 є типовим для матеріалу, що містить феромагнітну домішку з температурою переходу з феромагнітного в парамагнітний стан  $\sim 580$  К. Як відомо графітові матеріали, в тому числі ВНТ, є діамагнетиками, для яких  $\chi < 0$ . Тому отриманий вигляд  $\chi(T)$  може бути пов'язаний тільки з присутністю у вихідному матеріалі частинок кatalізатору – перехідного металу. Як свідчать дані рентгенівської дифракції, в даному матеріалі присутній в якості залишків кatalізатору нікель, для якого температура Кюрі складає 630 К.

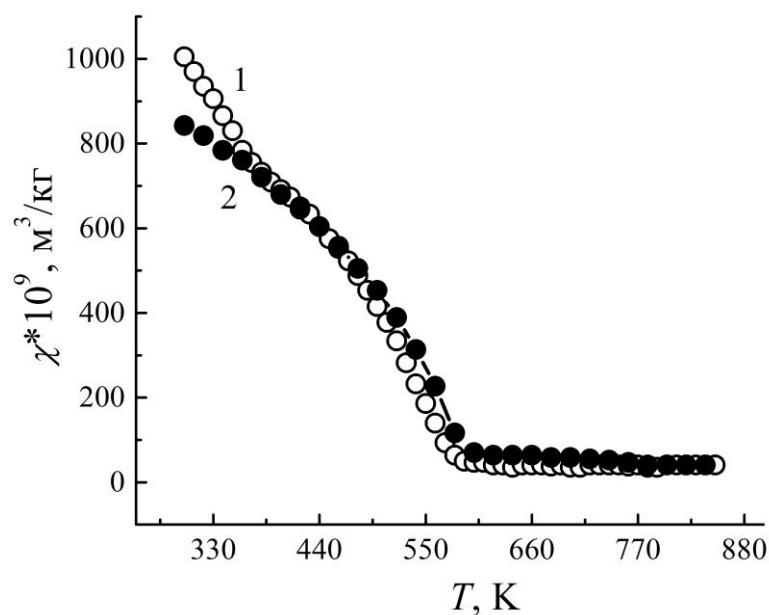


Рисунок 3.5 – Температурна залежність магнітної сприйнятливості для зразка вихідних ВНТ-2, 1 – нагрівання, 2 - охолодження

Для даного матеріалу температура переходу з феромагнітного в парамагнітний стан складає  $\sim 580$  К. Таке зменшення температури Кюрі пов'язано з тим, що нікель, який використовувався як каталізатор для отримання ВНТ-2, знаходиться в ньому в нанодисперсному стані. Зменшення розмірів частинок магнітного металу приводить до зниження температури Кюрі.

На рис. 3.6 наведено температурні залежності магнітної сприйнятливості для хімічно модифікованого кобальтмісткими комплексами ВНТ-2 для послідовних циклів нагрівання-охолодження.

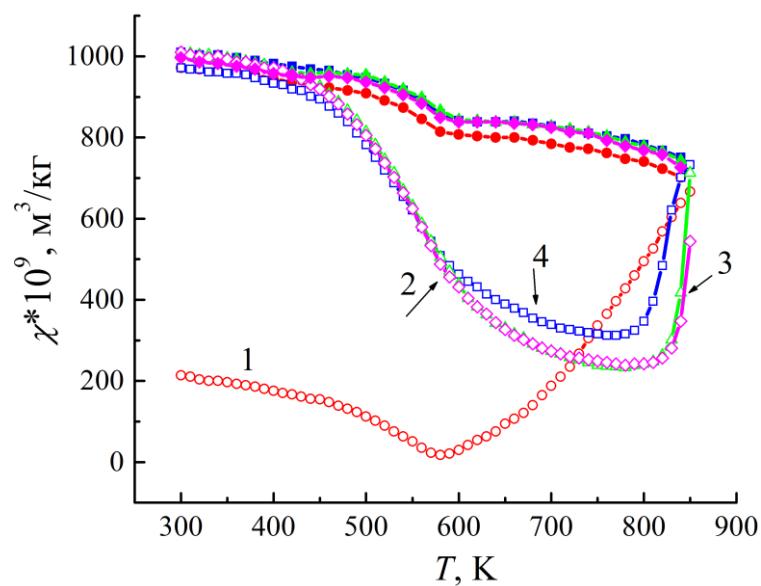


Рисунок 3.6 – Температурні залежності магнітної сприйнятливості для ВНТ-2, модифікованого кобальтмісткими комплексами для послідовних циклів нагрівання-охолодження, номер кривої відповідає номеру циклу, відкриті позначки – нагрівання, закриті - охолодження

Як видно з рис. 3.6, спостерігається складна залежність  $\chi(T)$ , вигляд якої змінюється після кожного циклу нагрівання-охолодження. Зупинимося на детальному аналізі отриманих залежностей  $\chi(T)$ . Вигляд залежності  $\chi(T)$  при першому циклі нагрівання від 300К співпадає з ходом залежності  $\chi(T)$  у вихідних ВНТ: магнітна сприйнятливість зменшується, і при  $T \sim 580$  К

спостерігається злам в залежності  $\chi(T)$ , проте, сама величина  $\chi$  при температурі 300 К є майже в 5 разів меншою, ніж у вихідному НВМ. Така величина магнітної сприйнятливості і вигляд  $\chi(T)$  вказують, що у свіжевиготовленому зразку модифікованого НВМ присутня єдина магнітна домішка, розміри частинок якої достатні для спостереження феромагнітних властивостей. Цією домішкою є неповністю вилучені в процесі очистки залишки металу-кatalізатору нікелю. Оскільки ВНТ-2 модифікувалися кобальтмісткими комплексами, в яких кобальт присутній у вигляді іонів, то принципово феромагнітні властивості модифікованих ВНТ-2 не можуть бути пов'язані з присутністю кобальту. При подальшому нагріванні свіжовиготовлених модифікованих ВНТ вигляд залежності  $\chi(T)$  суттєво відрізняється від вигляду  $\chi(T)$  у вихідних ВНТ. Магнітна сприйнятливість зростає і при температурі 850 К досягає значення, що є майже в чотири рази більшим, ніж значення  $\chi$  на початку нагрівання. При охолодженні зразка від 850 К до 300 К спостерігається дуже слабка залежність  $\chi(T)$  з перегином при 580 К. При другому циклі нагрівання знову спостерігається зменшення значення  $\chi$  із перегином при температурі 580 К, проте  $\chi$  не зменшується до нуля, як при першому циклі нагрівання. При подальшому зростанні температури значення  $\chi$  дещо зменшуються, а потім спостерігається різке зростання магнітної сприйнятливості до тієї самої величини, яка була досягнута при максимальному нагріванні у першому циклі. Гілка охолодження  $\chi(T)$  в другому циклі практично співпадає з гілкою охолодження у першому циклі. Хід температурної залежності магнітної сприйнятливості у всіх наступних циклах співпадає з ходом  $\chi(T)$  у другому циклі. Спостерігаються загальні закономірності: спочатку  $\chi$  зменшується, при 580 К присутній перегин в залежності  $\chi(T)$ , при подальшому нагріванні спостерігається різке зростання  $\chi$ , але в кожному наступному циклі

зменшення величини магнітної сприйнятливості є дещо меншим в порівнянні з попереднім циклом. Вигляд залежності  $\chi(T)$  при охолодженні для всіх циклів практично співпадає, і саме такий вигляд має  $\chi(T)$  для нанокарбону, що містить металічний кобальт, для якого температура Кюрі складає 1121 К. Проаналізуємо, які процеси відбуваються в модифікованих ВНТ при нагріванні вище 580 К. При нагріванні вище вказаної температури, очевидно, відбувається руйнація хімічних комплексів на поверхні ВНТ, які містять катіони кобальту, кобальт внаслідок поверхневої дифузії агломерується, що приводить до утворення наночастинок металічного кобальту. Сумарна магнітна сприйнятливість складається з магнітної сприйнятливості залишків частинок нікелю, що спричинює характерний злам в температурній залежності  $\chi(T)$  при 580 К, та з магнітної сприйнятливості наночастинок кобальту, які утворюються в кожному циклі нагрівання при термічній руйнації кобальтмістких комплексів.

Таким чином, метод магнітної термометрії прямо вказує на присутність в хімічно модифікованому НВМ комплексів, що містять кобальт.

### 3.1.3.3 Модифікування багатостінних вуглецевих нанотрубок наночастинками кобальту методом двоступеневого інтеркалювання

Для отримання металів в нанодисперсному стані на нанокарбоновому носії в останній час широко використовуються методи інтеркалювання графіту з наступним відновленням металу в ІСГ [169]. Існує декілька варіацій цього методу, основними з яких є відновлення металу дифенілом літію в інтеркальованих сполуках графіт-галогенід металу [170] та відновлення солей металів інтеркальованою сполукою графіту  $C_8K$ . Передбачається, що в цьому випадку можна отримувати частинки металу як на поверхні графітового носія, так і всередині. Отримані матеріали, так звані “графімети”, містять «атомно-розподілений метал» між графітовими шарами і частинки металу на поверхні графіту. Додаткова термообробка графіметів приводить до дифузії атомів

металу на поверхню графіту і агломерації частинок металу (розміри частинок – десятки нанометрів). Відомо, що багатостінні ВНТ досить легко інтеркалюються лужними металами, зокрема, калієм. Тому для отримання модифікованих ВНТ з атомно-розділеним кобальтом був обраний двоступеневий метод інтеркалювання через відновлення солей металів до чистого металу інтеркальованою сполукою на основі ВНТ з калієм. В якості вихідних для інтеркалювання були обрані ВНТ-1, піддані процедурі очистки від домішок металу- каталізатору та частинок невпорядкованого вуглецю. Інтеркалювання проводилося за стандартною схемою, яка була успішно застосована для отримання інтеркальованих сполук на основі ВОПГ з кобальтом [171, 172].

На рис. 3.7 наведено фрагмент дифрактограми, отриманої для зразка інтеркальованих ВНТ з кобальтом.

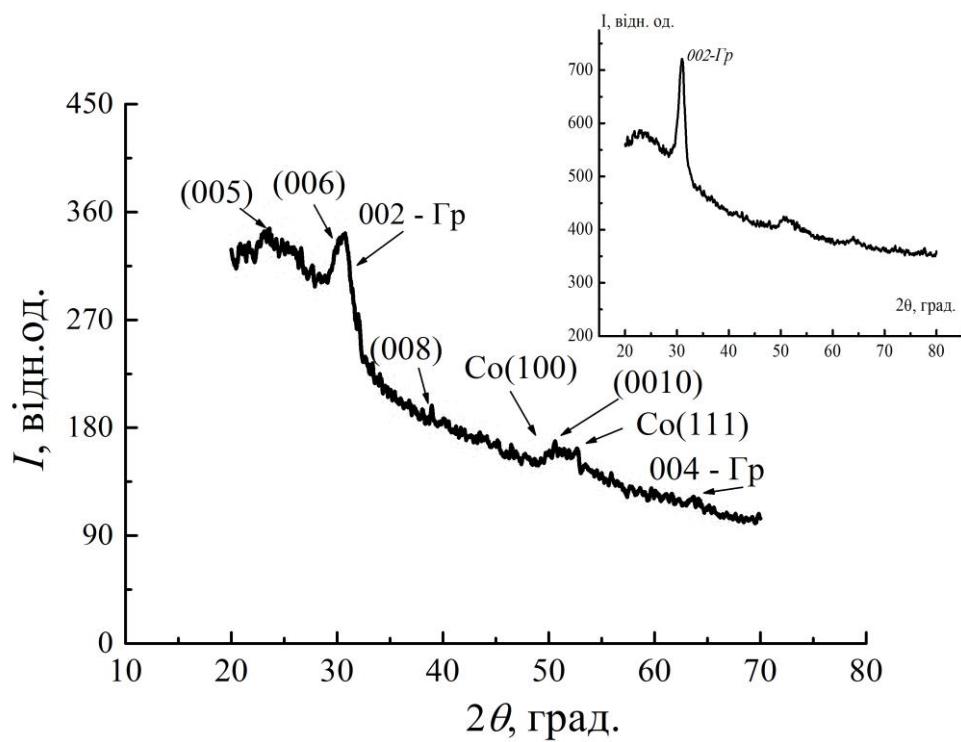


Рисунок 3.7 – Фрагмент дифрактограми зразка ВНТ, інтеркальованих кобальтом, на вставці фрагмент дифрактограми для вихідних ВНТ-1

Як видно з рис. 3.7, дифрактограма для зразка модифікованих через інтеркаляцію ВНТ-1 містить цілий ряд нових ліній, які не відповідають відбиттям від графітових площин і відсутні на дифрактограмі для вихідних очищених ВНТ-1. На дифрактограмі для модифікованих ВНТ-1 спостерігаються дві графітові лінії: високоінтенсивна 002–лінія та слабоінтенсивна 004–лінія. Визначене з кутових положень цих ліній значення міжплощинної відстані, складає  $d_{002} \sim 0,340$  нм, що є дещо більшим в порівнянні із значенням  $d_{002}$  для вихідних ВНТ-1. Очевидно, в процесі двоступеневої інтеркаляції спостерігається часткове руйнування впорядкованої графітової структури, що приводить до зменшення розмірів кристалітів в ній та, відповідно, до незначного збільшення міжплощинної відстані. Нові лінії, які присутні на дифрактограмі для модифікованих ВНТ-1 в порівнянні з вихідними ВНТ, ідентифікуються як лінії, що відповідають відбиттям від шарів інтеркалянту для інтеркальованої сполуки четвертої стадії. Параметр ідентичності  $I_s$  для інтеркальованої сполуки визначається як:

$$I_s = d_i + (n - 1)d_{002}, \quad (3.11)$$

де

$d_i$  – відстань між шарами графіту, що містять шар інтеркалянту,  $d_i = 0,74$  нм.

Згідно з (3.11) розрахований параметр ідентичності для сполуки четвертої стадії буде складати 2,10 нм. Це значення непогано корелює із значенням параметру ідентичності  $I_{sX-R} = 2,146$  нм, визначенім за даними рентгенівської дифракції за допомогою рівняння Вульфа-Брегга. Крім графітових ліній та ліній інтеркалянту дифрактограма також містить смуги, що відповідають відбиттям від решітки гексагонального кобальту. Таким чином, можна стверджувати, що в результаті модифікації через інтеркаляцію утворилася інтеркальована сполука на основі багатостінних ВНТ четвертої стадії з кобальтом.

Для визначення складу модифікованих ВНТ та характеру розподілу частинок магнітного металу всередині та по поверхні частинок ВНТ-1 та його фазових перетворень при термоциклуванні були проведені дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості отриманих зразків інтеркальованих кобальтом ВНТ-1, результати яких наведено на рис. 4.8. Як видно з рис. 3.8, характер температурної залежності  $\chi(T)$  для ВНТ-1, інтеркальованих кобальтом, має ряд особливостей. При першому циклі нагрівання, величина магнітної сприйнятливості  $\chi$  дуже мала і не залежить від температури до 630 К. Циклювання в цій області температур показало, що не спостерігається будь-яких змін як величини магнітної сприйнятливості, так і характеру її температурної залежності, що свідчить про стабільний фазовий склад інтеркальованих ВНТ.

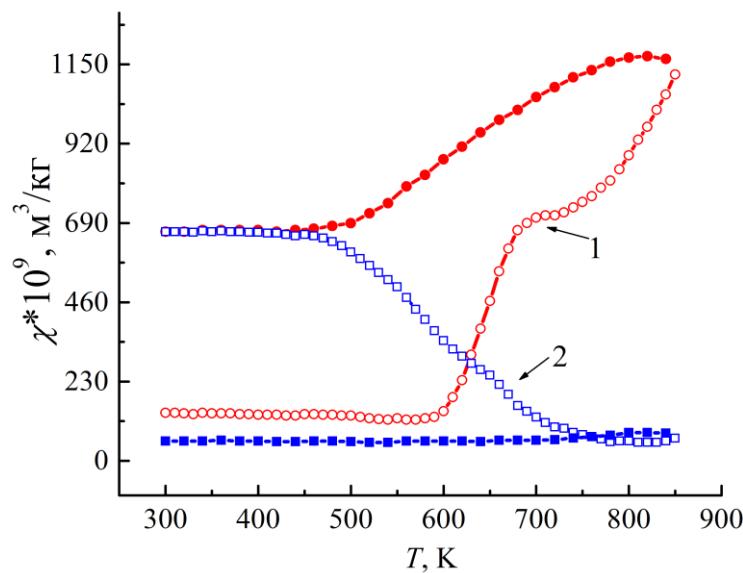


Рисунок 3.8 – Залежність  $\chi(T)$  для ВНТ-1,

інтеркальованих кобальтом, цифри відповідають номеру циклу,  
відкриті позначки – нагрівання, закриті - охолодження

Відомо, що при зростанні температури в ІСГ відбуваються фазові переходи, пов'язані із зміною стадійного складу сполук (характеру міжплощинного заповнення) та вивільненням речовини інтеркалянту у вільному стані. Саме такі фазові перетворення і відображає характер температурної залежності

$\chi(T)$  для інтеркальованих кобальтом ВНТ-1 при нагріванні вище 630 К. Вище температур 630 К спостерігається вихід інтеркалянта кобальту у вигляді окремої нанодисперсної фази на поверхню графітового носія, що і веде до зростання значення  $\chi$ . Наступне термоциклювання приводить до окислення нанорозмірних частинок кобальту, утворенню немагнітної фази СоO, що і відображає практичне нульове значення  $\chi$  після повторного нагрівання.

3.2 Експериментальні та теоретичні дослідження електро- та магніtotранспортних, зокрема, спін-залежних транспортних та магнітних властивостей отриманих карбонових магнітних НСМ з різним структурно морфологічним станом компонентів та різною концентрацією модифікуючого металу в широкому інтервалі температур та магнітних полів

Серед широкого спектру композиційних матеріалів на основі графіту одним з найбільш перспективних є інтеркальований графіт. Наявність слабкої взаємодії між паралельними шарами графіту дає можливість вводити одноатомні або мономолекулярні шари різних речовин у прошарок графіту та утворювати так звані інтеркальовані сполуки графіту (ІСГ). Завдяки своїм унікальним властивостям ІСГ широко використовуються в різних галузях, зокрема, як електроди в літій-іонних батареях [173–175], каталізатори хімічних реакцій [176, 177], мембрани для поділу ізотопів та органічних сполук [178], нагрівання елементи [179]. З іншого боку, ІСГ – це природні двовимірні електронні системи, в яких носії заряду рухаються переважно паралельно напрямку графітових площин. Завдяки цьому ІСГ можна розглядати як ідеальний модельний матеріал для вивчення властивостей двовимірних систем. Велика кількість фізичних явищ, зокрема, електрон-фононна взаємодія, квантові ефекти слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду, а також ряд інших були досліджені в ІСГ [180–182]. Одним з важливих

питань, відповідь на які можна отримати при вивчені ІСГ, є особливості фазових переходів у двовимірних системах.

Структура ІСГ як з полярними, так і з неполярними інтеркалянтами в цілому добре вивчена [183–185]. Однак структуру шарів інтеркалянту, а також фазові перетворення в шарах інтеркалянтів із зміною температури досліджено набагато гірше. Особливо це стосується сполук з неполярними інтеркалянтами, зокрема, сполук з бромом.

Як відомо [186], в ІСГ з бромом спостерігається ряд фазових переходів, при яких підгратка брому перебудовується з неспівмірного в співмірний стан з граткою шарів графіту. Більше того, кількість таких переходів визначається як стадією ІСГ, так і способом отримання інтеркаляційного з'єднання. Особливості фазових перетворень у шарах брому, зокрема, температура фазових перетворень, двовимірна структура деяких співмірних та неспівмірних фаз брому, параметри двовимірних граток брому при різних температурах досліджені в роботах [187–189]. Однак усі вищезазначені дослідження стосуються ІСГ на основі високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ). Що стосується фазових перетворень у шарах брому для сполук на основі слабовпорядкованого дрібнокристалічного графіту, то вони вивчались набагато менше.

Для інтеркаляційних сполук на основі дрібнокристалічного анізотропного графіту спостерігався ряд особливостей фазових переходів у шарах інтеркалянтів. По-перше, це зміщення температури фазового переходу в область низьких температур порівняно з температурою відповідного фазового переходу в інтеркаляційному з'єднанні на основі ВОПГ. Цей зсув пояснюється тим, що у вихідному для інтеркаляції дрібнокристалічному графіті відстань між сусідніми шарами трохи більше, ніж для ВОПГ. Це в першому наближенні можна розглядати як зменшення тиску на шар інтеркалянту з боку графітових шарів. Крім того, завдяки структурі дрібнокристалічного графіту фази брому між шарами графіту є більш

стабільними. У роботі [190] температуру фазових перетворень у шарах брому для ІСГ на основі дрібнокристалічного графіту визначали на основі аналізу змін транспортних властивостей, зокрема, за температурними залежностями опору, термоенергії та коефіцієнта Холла. У [191] досліджена термічна стабільність ІСГ з бромом. У роботі [192] автори з використанням методу спектроскопії КР досліджували температурні інтервали існування та типи двовимірних граток брому між графітовими шарами в ІСГ другої стадії. Встановлено, що в температурному інтервалі від 153 К до 300 К відбуваються три фазові переходи різних типів: перетворення брому в шарі із «квазірідкого» стану в неспівмірний з граткою графітового шару при температурі  $\sim 300$  К (1); перетворення брому з неспівмірного з графітовим шаром в співмірну гратку з граткою шарів графіту в іншу співмірну гратку при температурі  $\sim 250$  К (2) і перетворення брому з однієї співмірної гратки з граткою шарів графіту в іншу співмірну гратку при температурі  $\sim 160$  К (3). Однак усі дослідження фазових перетворень у шарах брому для ІСГ на основі дрібнокристалічного графіту проводились опосередковано, шляхом змін властивостей інтеркаляційних сполук, спричинених зміною впорядкування атомів брому в шарах.

Метою представленої роботи є визначити особливості фазового перетворення в шарах брому для ІСГ на основі дрібнокристалічного графіту в температурному інтервалі (150–290) К при дослідженні структури методом рентгенівської дифрактометрії.

**3.2.1 Методика експериментального дослідження кристалічної структури інтеркальованих сполук графіту з бромом в інтервалі температур (150–290) К**

### **3.2.1.1 Приготування зразків інтеркальованих сполук графіту з бромом**

Для отримання ІСГ використовували дрібнокристалічний піролітичний анізотропний графіт (ДПАГ) з такими параметрами структури: розмір

кристаліту  $L_a \sim 30$  нм, міжплощинна відстань  $d_{002} = 0,34$  нм, параметр переважної орієнтації кристалітів  $\eta = 10^3$ . Інтеркаляція зразків ДПАГ бромом проводилася стандартним газофазним методом з однаковими температурами графіту та брому 318 К. Час інтеркаляції становив 48 годин.

### 3.2.1.2 Методика рентгенівської дифрактометрії в інтервалі температур (150–290) К

Рентгенівські дифрактограми зразків ІСГ були отримані за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 з гоніометричною головкою ГП-15. Режим рентгенівської трубки БСВ-29 Fe становив 30 кВ (напруга) і 30 мА (струм). Характерні  $K\alpha$  – лінії Fe виділялись монокроматором з піролітичним графітом. Зразки ІСГ з типовим розміром  $10 \times 4 \times 0,5$  мм були встановлені в низькотемпературній камері та охолоджувались двома потоками парів рідкого азоту. Температура зразків підтримувалася з точністю до 0,5 К (враховуючи можливі градієнти температури вздовж зразка) за допомогою регулятора температури ВРТ-2. Реєструвалися рентгенівські максимуми типу (00L) та (HK0) (рис. 3.9).

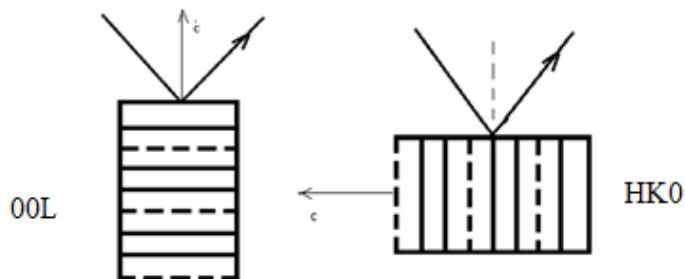


Рисунок 3.9 – Геометрія реєстрації дифрактограм зразків

ІСГ з бромом

Сканування виконувалося з кроком  $\Delta(2\theta) = 0,030\text{--}0,070^\circ$ , час накопичення імпульсів на кожному куті становив (3–10) с. Швидкість охолодження зразків в інтервалі (150–290) К становила 0,5 К/хв. Зразок витримували протягом 5 хвилин при кожній температурі перед початком сканування.

### 3.2.2 Визначення періоду ідентичності інтеркалянту $\text{Br}_2$ в інтервалі температур (150–290) К

Для визначення періоду ідентичності інтеркалянту брома було досліджено кутове положення максимумів (00L) при охолодженні в діапазоні температур (150–290) К. Встановлено, що отримані зразки ІСГ при 290 К є сполуками третьої стадії ( $S = 3$ ) з параметром ідентичності 1,379 нм ( $I_s$  – відстань між найближчими шарами інтеркалянту, розділеними  $S$  графітовими шарами). Це значення збігається з обчисленим ідентичним параметром  $I_{sc}$ ,  $I_{sc} = d_i + Sd_{002}$ , де  $d_{002}$  – це міжплощинна відстань у джерелі ДПАГ,  $d_{002} = 0,34$  нм, а  $d_i$  – товщина шару інтеркалянту,  $d_i = 0,36$  нм. Для визначення температурної залежності реєструвався рефлекс (008) від шарів інтеркалянту брому (кут Брегга  $2\theta = 68,50^\circ$  при 300 К). Форма (008) контуру була апроксимована однією функцією Фойгта. Важливо, що параметри апроксимуючої функції не змінювалися в інтервалі температур (150–300) К, що свідчить про відсутність спотворень форми лінії при різних температурах. На рис. 3.10 наведено типові температурні залежності  $I_s(T)$  зразків ІГС з бромом.

Як видно з рис. 3.10, на температурній залежності  $I_s(T)$  є три інтервали, які відрізняються кутом нахилу залежності до осі температури. Апроксимуючі прямі лінії на рис. 3.2 були побудовані методом найменших квадратів і на кожному інтервалі було визначено коефіцієнти лінійного теплового розширення (КЛТР)  $\alpha = (dI_s/dT)(1/I_s)$ . КЛТР в діапазоні  $I$  (238–290) К складає  $\alpha_I = (3,3 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . При  $T_{i1} = (238 \pm 2)$  К спостерігається зміна кута нахилу, тому КЛТР дорівнює  $\alpha_{II} = (2,8 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в діапазоні II (174–238) К. Нарешті, при  $T_{i2} = (174 \pm 2)$  К кут нахилу знову зменшується і КЛТР становить

$\alpha_{III} = (2,4 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в діапазоні III (150–174) К. Таким чином, у всьому температурному діапазоні (150–290) К є три температурні інтервали з різними значеннями КЛТР, а параметр  $\alpha$  змінюється стрибком при 238 К і 174 К.

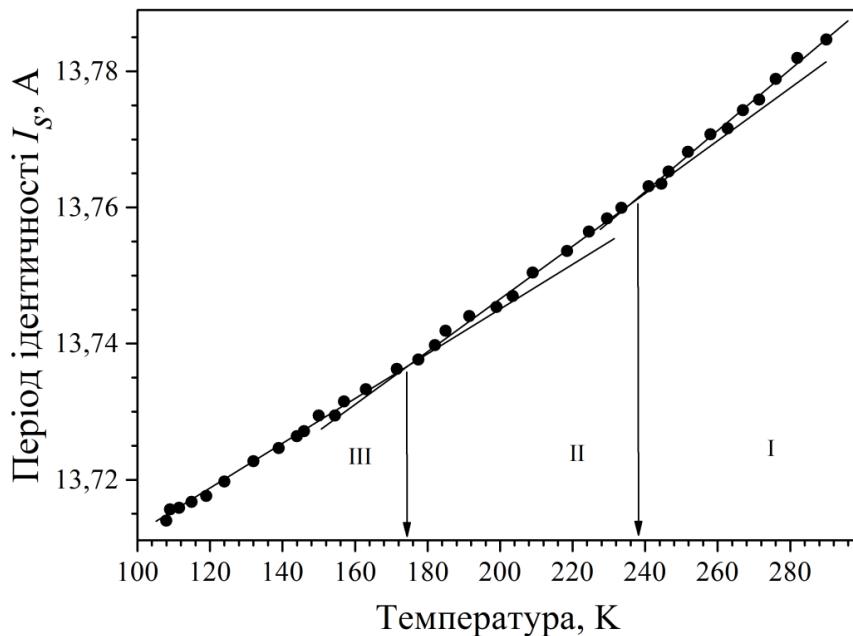


Рисунок 3.10 – Залежність періоду ідентичності шарів інтеркалянту від температури

Нещодавно методом спектроскопії КРС [192] було показано, що для ІСГ бромом другої стадії інтеркаляції на основі ДПАГ у температурній області (150–300) К бром утворює три різні типи двовимірного впорядкування в графітовому прошарку. У першій області (153–193) К шари брому утворюють співмірну гратку з графітовими шарами, у другій області (193–253) К також існує співмірна бром-графітова гратка, але вона має інший параметр співмірності, і в у третій області (253–293) К існує неспівсірна бром-графітова гратка. Відповідно, при 193 К фазовий перехід відбувається зі зміною параметра співмірності, а співмірний-невідповідний фазовий перехід – при 253 К. Порівняння наших результатів з даними [192] показує зміщення температур фазових переходів від 250 К і 193 К до нижчих температур на 15 К та 19 К відповідно, зі збільшенням стадії інтеркаляції з другої на третю. Тим не менше, існування двох фазових переходів в діапазоні (150–290) К при

досить близьких температурах, визначених різними експериментальними методами, вказує на подібність процесів перебудови в підгратці брому для ІСГ другої та третьої стадії інтеркаляції.

Порівнямо отримані значення  $\alpha_I, \alpha_{II}, \alpha_{III}$  з даними вихідних зразків ДПАГ. Автори [191] визначили КЛТР для ДПАГ в температурному інтервалі 150–300 К. Визначене значення КЛТР ( $\alpha_{FPAG} = 2,3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) у цьому інтервалі наближається до значення КЛТР для ІСГ з бромом в інтервалі температур (150–174) К. Отже, при охолодженні нижче 174 К шари інтеркалянта ІСГ слабко впливають на теплове розширення зразків ІСГ. Це може бути пов’язано з «заморожуванням» молекулярної підрешітки брому. При більш високих температурах ( $T > 174$  К) посилюється міграція молекул брому всередині шару, що призводить до початку плавлення підрешітки брому при  $T > 253$  К [192]. Цей процес супроводжується збільшенням параметра КЛТР.

### 3.2.3 Процеси перерозподілу інтенсивності структурних максимумів у зразках ІСГ з бромом

Дифрактограми (НК0) зразків ІСГ з бромом були отримані при 290 К (діапазон I), 195 К (ІІ) та 150 К (ІІІ) для більш детальної характеристики структури гратки брому. На рис. 3.11 наведено фрагменти отриманих (НК0) рентгенівських дифрактограм. Як видно з рисунка, основні компоненти (НК0) дифракційних спектрів при різних температурах досить подібні: є чотири протяжні максимуми А, В, С, Д в діапазоні кутів  $2\theta = (20\text{--}110)^\circ$  і дві вузькі лінії на кутах  $2\theta = 54,17^\circ$  та  $104,12^\circ$  (температура 290 К).

Як було показано в [186], для ІСГ з бромом на основі ВОПГ бром утворює декілька двовимірних фаз між шарами графіту, кількість яких залежить як від способу отримання ІСГ, так і від концентрації інтеркалянта в ньому. Зокрема, найпоширенішими для ІСГ з бромом, отриманих методом

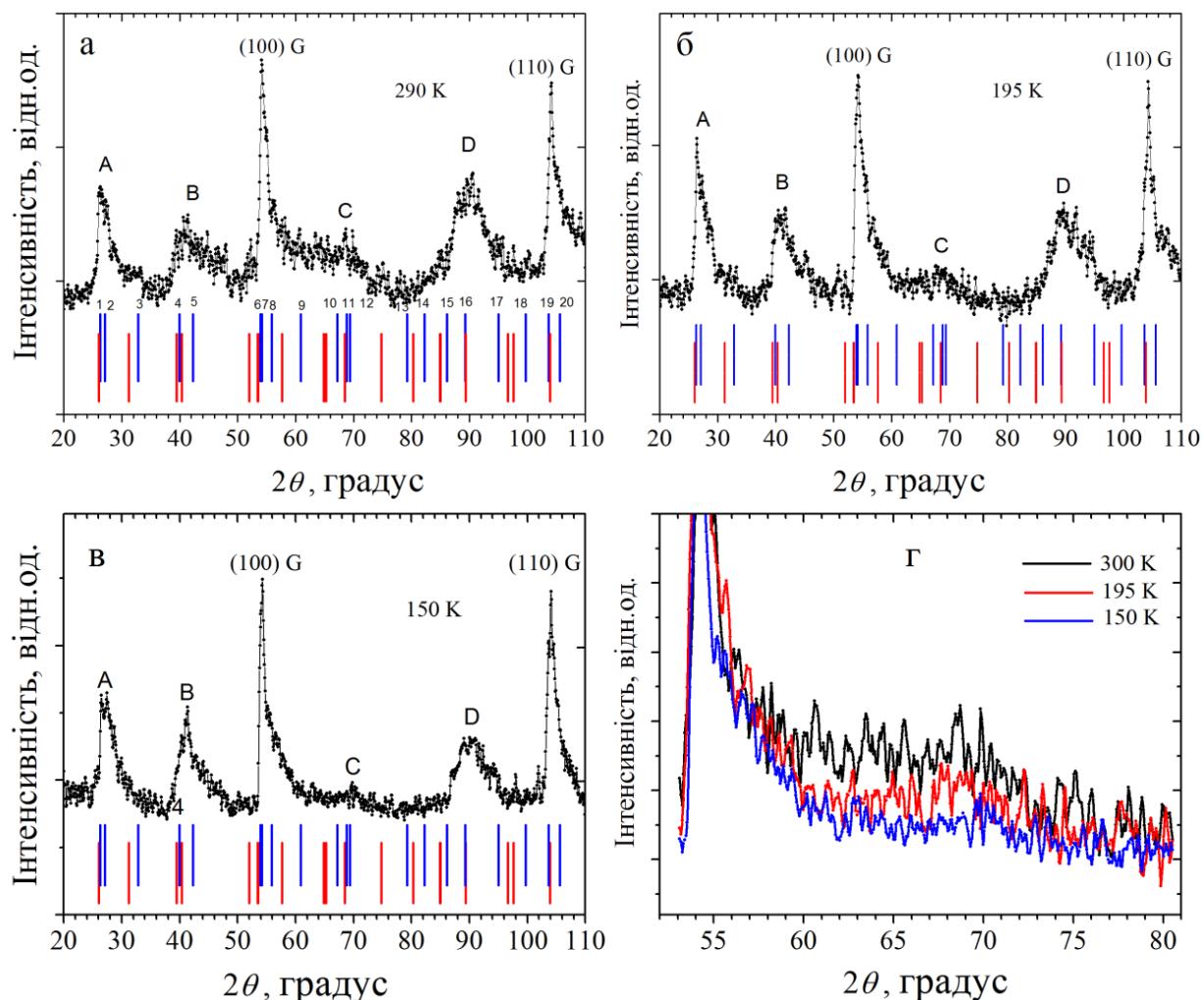


Рисунок 3.11 – Дифрактограми (НК0) зразків ІСГ з бромом при різних температурах: 290 К (а); 195 К (б); 150 К (в); максимум С при різних температурах (г). Штрих-діаграми: сині лінії –  $\beta$  – фаза; червоні лінії –  $\gamma$  – фаза [186]. Індекси ліній: 1– (200), 2– (010); 3– (101); 4– (300); 5– (210); 6– (310); 7– (400); 8– (020); 9– (120); 10– (410); 11– (220); 12– (500); 13– (230); 14– (510); 15– (600); 16– (030); 17– (130); 18– (610); 19– (230); 20– (700)

газової фази з високою концентрацією інтеркалянту в температурному інтервалі (270–300) К, є так звані  $\beta$  і  $\gamma$  двовимірні фази. Відповідно до [186]  $\beta$  – фаза є співмірною, а  $\gamma$  – фаза неспівмірною з графітовим шаром. Таким чином, для ідентифікації рентгенівських максимумів використовувалися

параметри елементарних комірок двовимірних  $\beta$  та  $\gamma$  фаз. На рис. 3.11 наведено штрих-діаграми (НК0), що відповідають двовимірним моноклінним елементарним коміркам цих фаз:  $\beta$ -фаза ( $a = 0,887$  нм,  $b = 0,426$  нм,  $\delta = 103,90$ ) позначена синіми лініями, а  $\gamma$ -фаза ( $a = 0,436$  нм,  $b = 0,863$  нм,  $\delta = 99,450$ ) позначається червоними лініями. Індекси (НК0) вказані в підписі до рис. 3.11. Розглянемо дані, наведені на рис. 3.11. Перш за все, вузькі лінії відповідають (НК0) відбиттям від графітової матриці ( $a = 0,246$  нм): лінії (100) на куті  $2\theta = 54,17^\circ$  та (110) на куті  $2\theta = 104,12^\circ$ . Кутові положення протяжних максимумів А–Д корелюють з лінійними діаграмами фаз  $\beta$  і  $\gamma$  фаз, причому лінії  $\beta$ -фази дещо краще відповідають положенням елементів структури максимумів А–С. Слід зазначити, що структури А–Д зберігаються у всьому температурному діапазоні (150–290) К, тобто фазові переходи при температурах 238 К та 174 К близче до фазових переходів другого роду і пов'язані зі змінами параметрів модуляції співмірної та неспівмірної фаз, а не з істотною перебудовою елементарної комірки бромової підгратки.

Значна ширина максимумів може бути пов'язана з: а) складною структурою, яка утворюється в результаті перекриття груп ліній; б) процесами розупорядкування граток брому, коли частка молекул брому статистично розподілена по кристалографічних позицій, доступних при кожній температурі. Важливо зазначити, що зниження температури супроводжується певним перерозподілом інтенсивності максимумів А–Д.

У таблиці 3.4 наведено відносні інтегральні інтенсивності максимумів А–Д, нормовані до інтенсивності максимуму А при 290 К. Як видно з таблиці 3.4 та рис. 3.11, максимум D і, особливо, С демонструють не лише відносне, але навіть абсолютне зменшення інтенсивності. Таке зниження інтенсивності можна вважати аномальним, оскільки фактор Дебая-Уоллера передбачає збільшення інтенсивності рентгенівського структурного із зменшенням температури.

Таблиця 4.4 – Відносна інтенсивність максимумів НК0 зразків ІСГ з бромом при різних температурах

$T$ , К	Інтенсивність, відн. од.			
	A	B	C	D
290	100	110	291	256
195	131	119	143	216
150	143	128	98	179

Цей ефект може бути пов’язаний з процесами міграції молекул брому по вакантними кристалографічними позиціям у двовимірній гратці інтеркалянту. Про подібні ефекти, наприклад, у кристалах  $\text{TlGaSe}_2$ , повідомлялося раніше [193]. У той же час незмінність геометрії дифракційної картини, а також незначний перерозподіл інтенсивностей максимумів A–D свідчать про відсутність суттєвих змін у структурі шарів інтеркалянту, пов’язаних з плавленням підгратки та переходом у квазірідкий стан в інтервалі температур 150–290 К.

3.3 Встановлення енергетичних спектрів електронів провідності для магніто-впорядкованих фаз карбонових магнітних матеріалів, вивчення впливу зовнішнього магнітного поля на їх енергетичну зонну структуру та магнітний стан

Вуглецеві нанотрубки розглядаються як один з найбільш перспективних елементів наноелектроніки та спінtronіки. Для контактуючих із феромагнітними електродами та для модифікованих магнітними металами вуглецевих нанотрубок виявлена можливість керувати транспортом електронів за допомогою магнітного поля. Спін-залежний транспорт у модифікованих магнітними металами вуглецевих нанотрубках спостерігався авторами в [194–199]. Гігантський ефект магнітного опору виник у магнітних

багатошарах, а зерниста магнітна структура є одним із ефектів, що керують прогресом спінtronіки. Гігантський магнітний опір призводить до гістерезису в залежності опору від магнітного поля. Цей ефект виявлено в модифікованих одностінних і багатостінних вуглецевих нанотрубках [200–203]. Як показано в наведених вище роботах, ефект гігантського магнітоопору в модифікованих вуглецевих нанотрубках визначається типом магнітного металу, його структурним і морфологічним станом, а також його концентрацією.

Метою даного етапу було встановлення впливу зовнішнього магнітного поля на механізми провідності вуглецевих нанотрубок, модифікованих магнітними домішками.

### 3.3.1 Досліджувані зразки та методи дослідження

Багатостінні вуглецеві нанотрубки (БВНТ), заповнені у внутрішній порожнині частинками заліза та його сполуками, були отримані методом піролізу бензолу в трубчастій кварцовій печі при температурі 950°C. Як каталізатор та як джерело заліза використовувався фероцен. В результаті було отримано три зразки заповнених у внутрішній порожнині БВНТ із концентрацією заліза 1% мас. (зразок №1), 2% мас. (зразок №2) і 6% мас. (зразок №3).

На рис. 3.12 наведено фрагмент електронно-мікроскопічного зображення заповненої БВНТ. Як видно з рис. 3.12, вуглецеві нанотрубки є багатостінними. Зовнішній діаметр трубки складає ~ 50 нм, внутрішній діаметр ~ 10 нм. У внутрішній порожнині нанотрубки є частинка змінного діаметра від 4 нм до 8 нм.

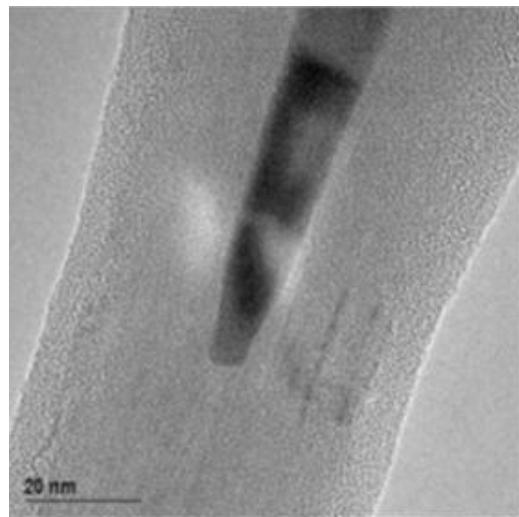


Рисунок 3.12 – Фрагмент електронно-мікроскопічного зображення заповненої БВНТ

Фрагмент дифрактограми для зразка наповнених БВНТ із концентрацією заліза 2% мас. наведено на рис. 3.13. Дифрактограму отримано в фільтрованому випромінюванні СоK  $K\alpha$  з довжиною хвилі  $\lambda = 0,17902$  нм.

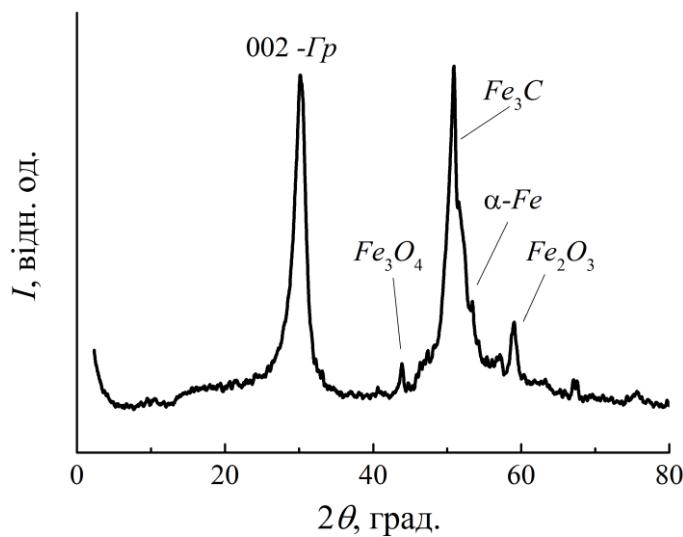


Рисунок 3.13 – Фрагмент рентгенівської дифрактограми для заповнених БВНТ із концентрацією заліза 2% мас

Як випливає з рис. 34.13, в дифрактограмі присутня високоінтенсивна 002-графітова лінія. Точне кутове положення цієї лінії відповідає міжплощинній відстані в нанотрубці  $d_{002} = 0,344$  нм. Крім того, в дифракційній картині є декілька ліній середньої та низької інтенсивності, які

відповідають відбиттям від карбіду заліза  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\lambda$ -Fe та оксидів заліза. Таким чином, БВНТ містять у внутрішній порожнині частинки карбіду заліза  $\text{Fe}_3\text{C}$ , частинки  $\lambda$ -Fe та невелику кількість частинок оксидів заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Для вимірювання електроопору об'ємні зразки з порошку БВНТ були отримані методом холодного пресування з використанням полівінілацетату (20% мас.) як зв'язуючого. Зразки мають форму прямокутних паралелепіпедів розмірами  $15,0 \text{ мм} \times 3,5 \text{ мм} \times 1,5 \text{ мм}$  з густинною  $\sim 1,9 \text{ г/см}^3$ . В об'ємних зразках БВНТ спостерігалась певна орієнтація трубок. Нанотрубки орієнтовані таким чином, що осі нанотрубок переважно знаходяться в площині, перпендикулярній до напрямку пресування, але в цій площині осі нанотрубок можуть бути дещо розорієнтованими.

Вимірювання електроопору проводили стандартним чотиризондовим компенсаційним методом на постійному струмі в інтервалі температур від 4,2 К до 293 К в магнітному полі до 2 Тл. Вимірювання магнітоопіру проводилось при різній орієнтації об'ємного зразка відносно напрямку магнітного поля. Магнітоопір  $\Delta\rho / \rho$  було розраховано як  $\Delta\rho / \rho = (\rho(B) - \rho(0)) / (\rho(0))$ , де  $\rho(B)$  – питомий опір (опір) у магнітному полі  $B$  і  $\rho(0)$  – питомий опір (опір) у нульовому магнітному полі. Похибка вимірювання електричного опору не перевищувала 0,1%.

### 3.3.2 Питомий опір заповнених багатошарових вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом та його сполуками

На рис. 3.14 наведено типову температурну залежність питомого опору  $\rho(T)$  для об'ємного зразка модифікованих БВНТ з максимальною концентрацією заліза (зразок №3). Як випливає з рис. 3.14, характер температурної залежності питомого опору для об'ємного зразка

модифікованих БВНТ є характерним для дрібнокристалічних графітових матеріалів і ВНТ. Температурна залежність питомого опору зменшується, відношення  $\rho_{4,2} / \rho_{293}$  складає 1,97. При низькій температурі спостерігається аномальне зростання питомого опору. Таке збільшення питомого опору можна пояснити з точки зору теорії ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду, які проявляються в системах зі слабким безладом [204–206].

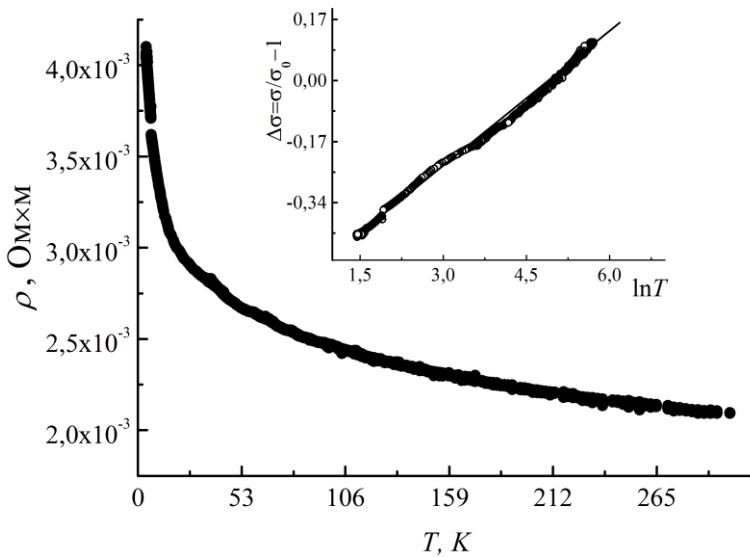


Рисунок 3.14 – Залежність  $\rho(T)$  для об'ємного зразка модифікованих БВНТ (зразок №3). Вставка: залежність  $\Delta\sigma/\sigma_0 = f(\ln T)$

Відповідно до цієї теорії добавка до двовимірної провідності  $\Delta\sigma$  при низькій температурі внаслідок вказаних ефектів пропорційне  $\ln T$ . Залежність відносної провідності  $\Delta\sigma/\sigma_0 = f(\ln T)$ , де  $\Delta\sigma = \sigma(T) - \sigma_0(T)$ ,  $\sigma_0(T)$  – провідність при температурі, нижче якої залежність  $\sigma(T)$  відхиляється від лінійної, представлена на рис. 3.14 (вставка). Як видно з рис. 3.14, залежність  $\Delta\sigma/\sigma_0 = f(\ln T)$  є лінійною. Така лінійна залежність  $\Delta\sigma/\sigma_0 = f(\ln T)$  вказує на можливість реалізації для даних БВНТ квантових ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду для двовимірних систем. Вказані ефекти слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду зумовлені

виключно структурними особливостями вуглецевих нанотрубок і не пов'язані з наявністю частинок заліза та його сполук у внутрішній порожнині БВНТ.

Таким чином, наявність магнітних домішок у внутрішній порожнині БВНТ жодним чином не впливає на величину та характер температурної залежності питомого опору для БВНТ, що досліджуються.

### 3.3.3 Магнітоопір наповнених багатошарових вуглецевих нанотрубок

На рис. 3.15 наведена залежність магнітоопору від магнітного поля  $\Delta\rho / \rho(B)$  для об'ємного зразка модифікованих БВНТ із концентрацією заліза 2% мас. (зразок №2) при кімнатній температурі для поперечної (рис. 3.15а) та поздовжньої (рис. 3.15б) взаємної орієнтації між напрямком струму через зразок і напрямком магнітного поля. Як видно з рисунка, при різній орієнтації зразка відносно магнітного поля характер залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$ , а також величина магнітоопору істотно відрізняються.

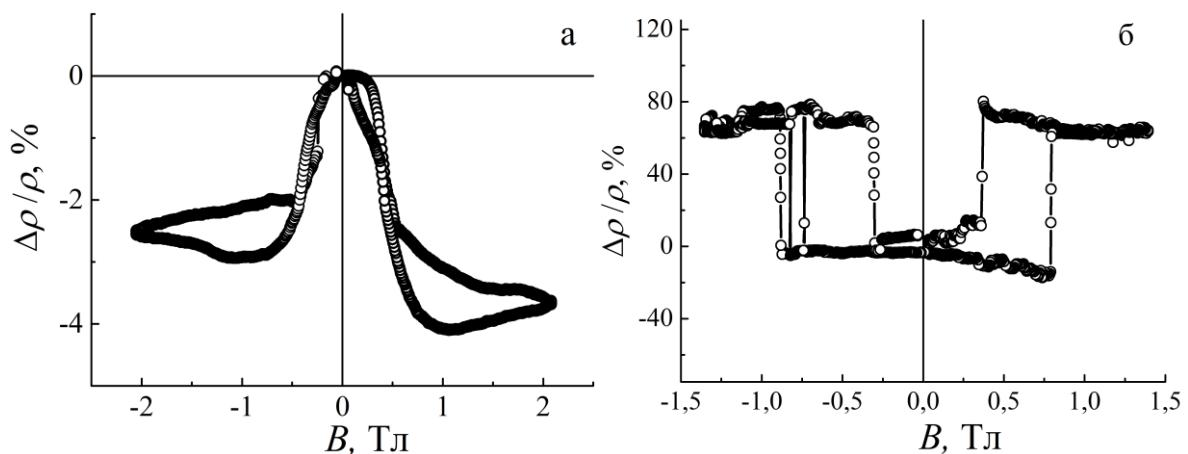


Рисунок 3.15 – Залежність  $\Delta\rho / \rho(B)$  для об'ємного зразка №2 при кімнатній температурі для поперечної (а) та поздовжньої (б) взаємної орієнтації між напрямком струму через зразок та напрямком магнітного поля

При перпендикулярній орієнтації зразка відносно магнітного поля (кут між напрямком струму через зразок і магнітним полем дорівнює  $90^\circ$ ),

магнітоопір від'ємний. В інтервалі магнітних полів  $(0,2\text{--}0,6)$  Тл спостерігається різке зниження величини магнітоопору. При подальшому зростанні магнітного поля магнітоопір досягає насищення, і в діапазоні полів  $\sim (0,5\text{--}2)$  Тл має місце гістерезис магнітоопору. При паралельній орієнтації зразка відносно магнітного поля (кут між напрямком струму через зразок та магнітним полем 00) магнітоопір додатний і при насищенні в області магнітних полів досягає дуже великих значень  $\sim (65\text{--}70)\%$ . В області магнітних полів  $(0,35\text{--}0,75)$  Тл в залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$  спостерігається виражений гістерезис. Зауважимо, що цей інтервал магнітного поля близький до інтервалу магнітного поля, в якому виникає гістерезис для перпендикулярного магнітоопору.

Таким чином, в залежності магнітоопору від магнітного поля для зразка з концентрацією заліза 2% мас. спостерігається гістерезис як при перпендикулярній, так і при паралельній взаємних орієнтаціях магнітного поля і струму через зразок.

Для більш детального визначення механізмів магнітоопору в модифікованих БВНТ були досліджені польові залежності магнітоопору  $\Delta\rho / \rho(B)$  при різних взаємних орієнтаціях магнітного поля відносно струму через зразок для зразків з малою концентрацією заліза (1% мас., зразок №1) та з високою концентрацією заліза (6% мас., зразок №2).

Залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$  для зразка №1 при різних кутах між напрямком струму через зразок та магнітним полем при кімнатній температурі подані на рис. 3.16.

Як випливає з рис. 3.16, характер залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$  для різних орієнтацій зразка модифікованих БВНТ відносно магнітного поля в цілому є схожим, але присутні суттєві відмінності. При всіх взаємних орієнтаціях магнітного поля та струму через зразок магнітоопір є від'ємним. Найбільше абсолютне значення магнітоопору спостерігається для паралельного

магнітоопору  $\sim 0,5\%$ . Найменше абсолютне значення магнітоопору  $\sim 0,2\%$  виявлено для кута  $60^\circ$  між напрямками магнітного поля та струму через зразок.

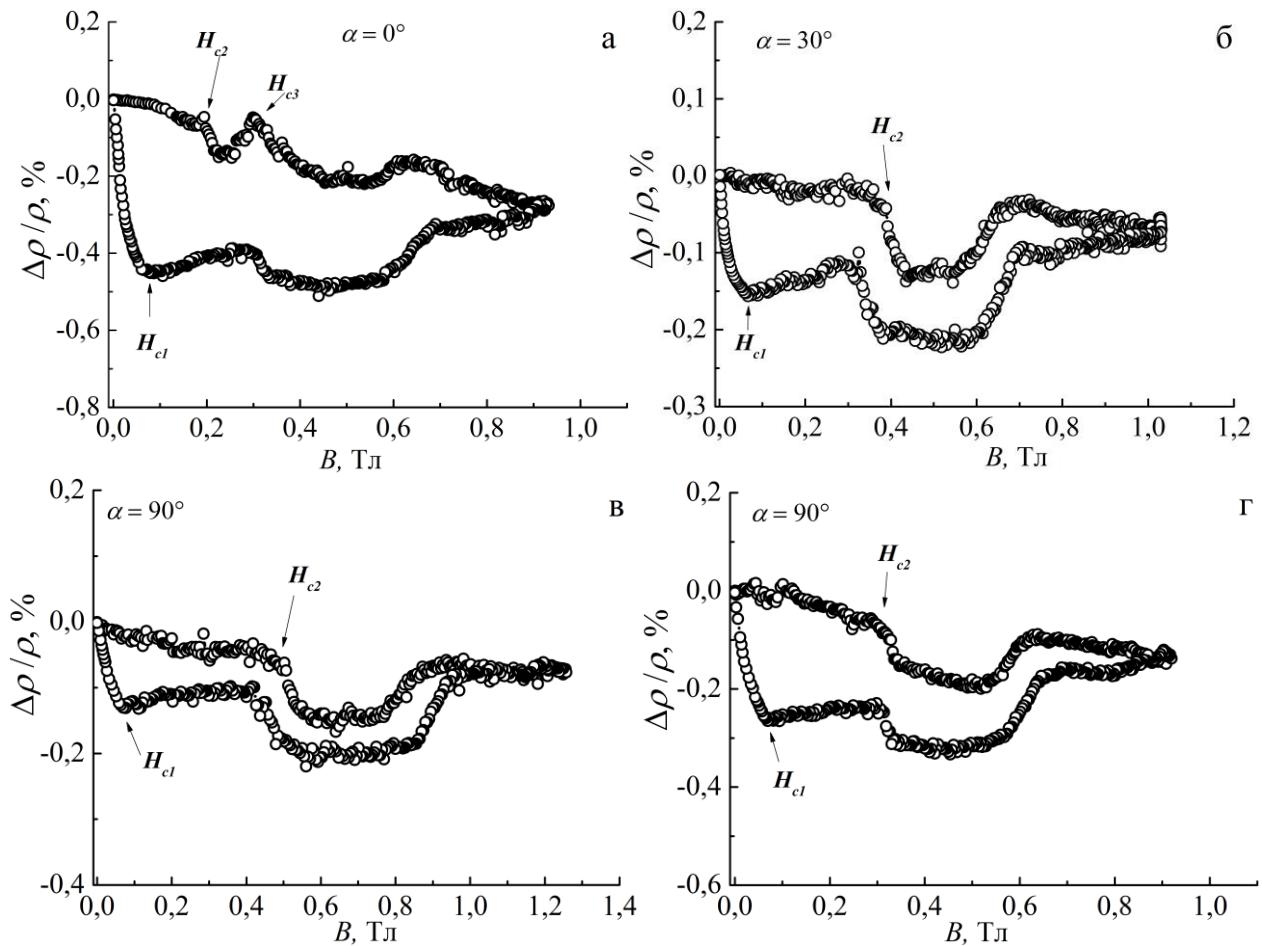


Рисунок 3.16 – Залежності кімнатної температури  $\Delta\rho / \rho(B)$  для зразка №1 при кутах між напрямком струму та магнітним полем через зразок:  $0^\circ$  (а);  $30^\circ$  (б);  $60^\circ$  (в);  $90^\circ$  (г)

При всіх взаємних орієнтаціях магнітного поля та струму через зразок в залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$  має місце виражений гістерезис до магнітного поля  $\sim 1$  Тл, при якому магнітоопір досягає насищення. Найбільший гістерезис ( $\sim 0,4\%$ ) спостерігається для паралельного магнітоопору, найменший ( $\sim 0,15\%$ ) для взаємної орієнтації магнітного поля і струму через зразок під кутом  $60^\circ$ . Зауважимо, що для всіх взаємних орієнтацій магнітного поля і струму через зразок в польовій залежності магнітоопору є досить глибокий

мінімум в магнітному полі  $\sim (0,4\text{--}0,6)$  Тл. Крім того, різкий стрибок магнітоопору відбувається у зворотній гілці магнітоопору при магнітному полі  $\sim 0,07$  Тл.

На рис. 3.17 наведено залежність  $\Delta\rho / \rho(B)$  для зразка №1 при  $T = 4,2$  К при перпендикулярній орієнтації зразка відносно магнітного поля.

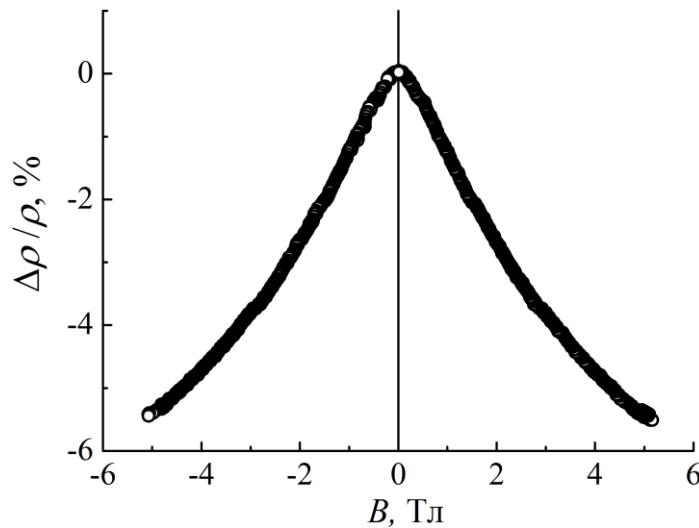


Рисунок 3.17 – Поперечний магнітоопір  $\Delta\rho / \rho(B)$  для зразка №1 при  $T = 4,2$  К

Як видно з рис. 3.17, в магнітному поля до 5 Тл магнітоопір є негативним, насичення та вираженого гістерезису не в залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$  не спостерігається. Від'ємний магнітоопір при цій температурі добре корелює з низькотемпературними особливостями температурної залежності питомого електроопору для модифікованих БВНТ (рис. 3.14). Такий аномальний від'ємний магнітоопір, як і аномальний низькотемпературний питомий електроопір, можна пояснити, як показано вище, проявом ефекту слабкої локалізації носіїв заряду.

На рис. 3.18 наведено залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$  для об'ємного зразка модифікованих БВНТ із концентрацією заліза 6 % мас. (зразок №3) при кімнатній температурі при різних взаємних орієнтаціях магнітного поля та

струму через зразок. Також наведено поперечний магнітоопір для зразка №3 при  $T = 77$  К.

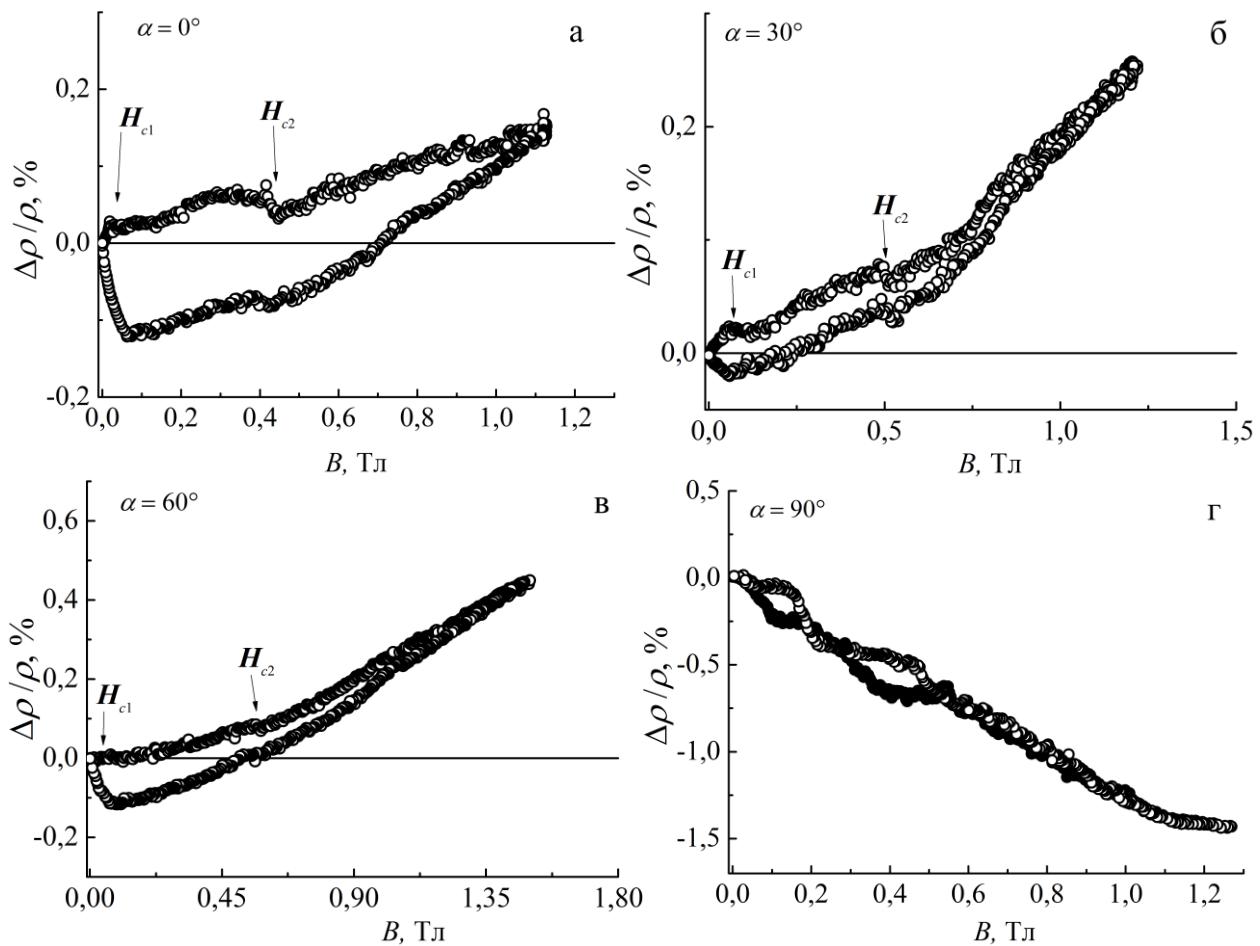


Рисунок 3.18 – Залежності кімнатної температури  $\Delta\rho / \rho(B)$  (а–в) і  $\Delta\rho / \rho(B)$  при  $T = 77$  К (г) для зразка №3 при кутах між напрямком струму та магнітним полем через зразок:  $0^\circ$  (а);  $30^\circ$  (б);  $60^\circ$  (в);  $90^\circ$  (г)

Як видно з рис. 3.18, залежність  $\Delta\rho / \rho(B)$  для зразка №3 при кімнатній температурі при всіх взаємних орієнтаціях магнітного поля та струму через зразок, як і для зразка №1, містить виражений гістерезис, але його значення є значно меншими в порівнянні із зразком №1. Найбільший гістерезис спостерігається, як і для зразка №1, для паралельного магнітоопору  $\sim 0,15\%$ . Для інших орієнтацій магнітного поля відносно зразка гістерезис менший і становить, відповідно,  $\sim 0,1\%$  для перпендикулярного магнітоопору і  $\sim 0,05\%$

для кута  $30^\circ$ . Іншою особливістю польової залежності магнітоопору для зразка №3 є те, що магнітоопір при всіх взаємних орієнтаціях зразка відносно магнітного поля змінює знак. При збільшенні магнітного поля до максимального значення магнітоопір залишається додатним, а подальшому зменшенні магнітного поля магнітоопір змінює знак на від'ємний. Поле насичення магнітоопору для зразка №3 більше, ніж для зразка №1, і становить  $\sim 1,2$  Тл. Зауважимо, що локальний мінімум в залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$  для зразка №3 спостерігається при магнітному полі  $\sim (0,3\text{--}0,6)$  Тл, як і для зразка №1, але його глибина значно менша, ніж для зразка №1.

При зниженні температури до 77 К магнітоопір для зразка №3 стає від'ємним, інтервал магнітного поля, в якому спостерігається гістерезису в залежності  $\Delta\rho / \rho(B)$ , зменшується, як і величина самого гістерезису.

### 3.3.4 Обговорення отриманих результатів

Розглянемо можливі механізми аномальної залежності магнітоопору у зразках БВНТ, модифікованих залізом та його сполуками.

Відомо, що в шаруватих або кластерних системах з чергуванням магнітних і немагнітних шарів або з магнітними кластерами в немагнітній матриці спостерігається ефект гіганського магнітоопору. Цей ефект зумовлений спін-орбітальною взаємодією носіїв заряду в шарах БВНТ з атомами магнітної домішки, що приводить до спін-залежного розсіювання носіїв заряду (коєфіцієнти розсіювання для спінів, спрямованих в одному напрямку і в протилежних напрямках, будуть різними)

У нульовому магнітному полі магнітні моменти атомів магнітного металу орієнтовані хаотично. При цьому опір системи максимальний за рахунок розсіювання носіїв струму на хаотично орієнтованих магнітних моментах металу. При включені зовнішнього магнітного поля магнітні моменти атомів заліза орієнтуються паралельно, а розсіювання носіїв заряду і,

відповідно, електричний опір зменшується. Для ефекту гігантського магнітоопору характерна наявність гістерезису в залежності магнітоопору від магнітного поля. Для зразків модифікованих БВНТ цей ефект найбільш виражений для БВНТ із відносно низькою концентрацією модифікуючого магнітного компонента (1 % і 2 % мас.).

Іншим можливим механізмом магнітоопору в системах, що містять магнітні метали в немагнітній матриці, є ефект анізотропного магнітоопору. Для феромагнітних матеріалів електричний опір у магнітному полі залежить від кута між напрямком намагніченості та зовнішнім магнітним полем. Характерною особливістю ефекту анізотропного магнітоопору є залежність знаку магнітоопору від взаємної орієнтації магнітного поля та струму через зразок [207]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}(\alpha) = \frac{\Delta\rho}{\rho_{\max}} \left( \frac{\Delta\rho}{\rho_{\parallel}} - \frac{\Delta\rho}{\rho_{\perp}} \right) \cos^2 \alpha, \quad (4.12)$$

де

$\alpha$  – кут між напрямком магнітного поля та напрямком струму через зразок;

$\rho_{\parallel}$  – питомий опір у магнітному полі при  $\theta = 0^\circ$ ;

$\rho_{\perp}$  – питомий опір у магнітному полі при  $\theta = 90^\circ$ ;

$\rho_{\max}$  – максимальне значення питомого опору в магнітному полі.

Як видно з наведених результатів, для зразка з наповненими БВНТ з відносно високою концентрацією модифікуючих добавок (6 % мас.) зміна знаку магнітоопору відбувається при різних взаємних орієнтаціях магнітного поля та струму через зразок.

На рис. 3.19 наведено експериментальну залежність магнітоопору від кута між напрямком магнітного поля та напрямком струму через зразок для зразка №3 при магнітному полі 1 Тл та розрахована згідно з вищеперечисленою залежністю  $\Delta\rho / \rho(\alpha)$  (3.12). Як видно з рис. 3.19, має місце хороший збіг експериментальних і розрахованих за наведеним рівнянням значень

магнітоопору. Локальні мініуми в залежностях магнітоопору в інтервалі магнітних полів (0,3–0,6) Тл, очевидно, пов’язані з присутністю в БВНТ згідно до даних рентгенівської дифракції не однієї, а декількох магнітних фаз

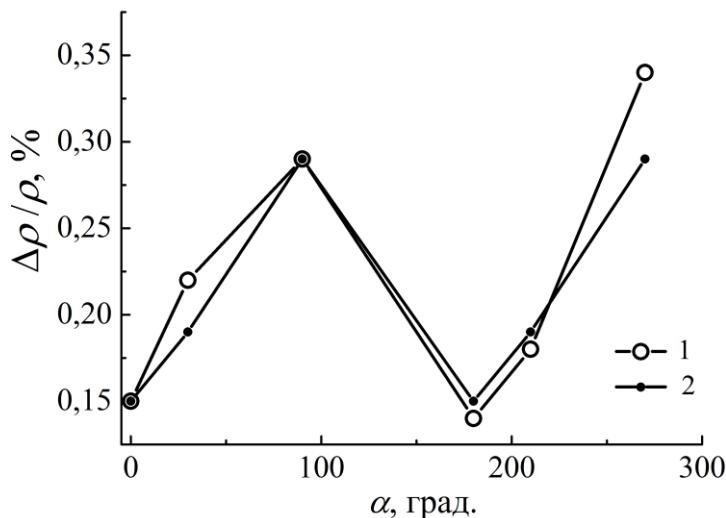


Рисунок 3.19 – Експериментальна (1) і розрахункова (2) залежності  $\Delta\rho / \rho(\alpha)$  для зразка №3 в магнітному полі 1 Тл.

з різними значеннями коерцитивної сили. Причому, осі легкого намагнічування для цих фаз (цементит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\alpha$ -Fe) знаходяться під деяким кутом і до зовнішнього магнітного поля, і до напрямку струму. Коли зовнішнє магнітне поле досягає значення коерцитивної сили відповідної фази, відбувається перемагнічування цієї фази, що виражається у стрибках магнітоопору. На користь цієї моделі говорить той факт, що магнітні поля, при яких спостерігаються особливості в польових залежностях магнітоопору, для всіх зразків, що досліджуються, співпадають.

Що ж стосується зникнення всіх вказаних ефектів зі зниженням температури, то, очевидно, при зниженні температури спостерігається “заморожування” спін-орбітального розсіювання, спінова поляризація може бути досягнена тільки при великих значеннях магнітного поля. Основний внесок в магнітоопір модифікованих БВНТ при низьких температурах дають механізми магнітоопору, які спостерігаються для чистих БВНТ. А як відомо,

для багатостінних ВНТ основними механізмами магнітоопору при низьких температурах є слабка локалізація і взаємодія носіїв заряду.

Таким чином, проведені дослідження дозволили виявити вплив зовнішнього магнітного поля на магнітний стан та механізми провідності в заповнених у внутрішній порожнині магнітною фазою багатостінних вуглецевих нанотрубок.

### 3.4 Основні результати розділу 3

1. Побудована з єдиних позицій узагальнена модель процесів, що відбуваються при утворенні наноструктурних форм металу на поверхні карбонового НСМ, яка дозволяє моделювати і описувати кожну стадію процесу при використанні різних типів карбонових НСМ, різних солей і різних умов проведенняожної стадії, а також обирати оптимальні умови проведенняожної стадії для отримання модифікованого металом НСМ на основі структурно різних карбонових носіїв з заданими фазовим складом, структурними характеристиками, фізичними і хімічними властивостями

2. Запропоновані методи та розроблені схеми хімічної модифікації нанокарбонового компоненту в залежності від його структури і морфології поверхні, які дозволяють отримати нанорозмірний метал на поверхні та у міжшаровому просторі карбонового НСМ, а також отримати на поверхні карбонового НСМ функціональні комплекси, що містять катіони металу.

3. Методами рентгенівської дифракції, електронної мікродифракції та магнітної термометрії досліджено структурно-фазовий склад і характер розподілу нанорозмірного металу в карбоновому НСМ.

4. Показано, що при хімічній модифікації ВНТ кобальтмісткими комплексами на поверхні нанокарбону утворюються функціональні комплекси з іонами кобальту. Декорування карбонового НСМ наночастинками перехідних металів методом осадження з водносольового розчину приводить

до утворення наночастинок металу (кобальт та нікель) на поверхні частинок нанокарбону та частково в міжшаровому просторі. Модифікування багатостінних ВНТ методом двоступеневого інтеркалювання приводить до введення атомно-розділеного металу в міжплощинний простір нанокарбону з утворенням інтеркальованої сполуки. При цьому спостерігається часткова руйнація структури частинок нанокарбону.

5. Експериментально досліджено характеристики структури ІСГ з бромом третьої стадії інтеркаляції за рентгенівськими дифрактограмами (00L) та (НК0) в діапазоні температур (150–290) К. Визначено залежність параметра ідентичності інтеркалянта від температури.

6. Встановлено, що у інтервалі температур (150–290) К існує три температурних діапазони, в яких коефіцієнт лінійного теплового розширення ( $\alpha$ ) набуває різних значень:  $\alpha_I = (3,3 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в інтервалі (238–300) К,  $\alpha_{II} = (2,8 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в інтервалі (174–238) К та  $\alpha_{III} = (2,4 \pm 0,2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  в інтервалі (150–174) К. Фазові переходи при температурах 238 К та 174 К близькі до фазових переходів другого роду і пов'язані зі змінами параметрів модуляції співмірної та неспівмірної фаз.

7. Показано, що перерозподіл інтенсивностей основних компонентів структури (НК0) максимумів при охолодженні від 290 К до 150 К, зокрема, зменшення інтегральних інтенсивностей ряду максимумів цієї групи зумовлені процесами міграції молекул брому в двовимірній гратці інтеркалянту.

8. Встановлено, що внаслідок спінової поляризації в зовнішньому магнітному полі електронів провідності в багатостінних вуглецевих нанотрубках, модифікованих залізом та його сполуками, в даних структурах при кімнатній температурі спостерігається ефект гіантського магнітоопору, зумовлений спін-орбітальною взаємодією носіїв заряду немагнітної матриці з атомами магнітної домішки, що приводить до спін-залежного розсіювання носіїв заряду.

9. Неоднорідне магнітне впорядкування магнітних домішок у внутрішній порожнині вуглецевих нанотрубок, зокрема, неоднорідний фазовий склад магнітних домішок, а також розорієнтація осі легкого намагнічування магнітних домішок відносно осі вуглецевих нанотрубок спричинює появу для даних структур ефекту анізотропного магнітоопору.

10. Відносний внесок кожного механізму магнітоопору визначається концентрацією модифікуючої магнітної фази. Для модифікованих вуглецевих нанотрубок з невеликою концентрацією магнітної фази ( $\leq 2\%$  мас.) основний внесок у магнітоопір дає ефект гіантського магнітоопору. Для вуглецевих нанотрубок зі значною концентрацією магнітної фази (5 % мас.) вирішальним є ефект анізотропного магнітоопору.

11. Модифікація вуглецевих нанотрубок залізом та його сполуками не змінює механізми провідності вуглецевих нанотрубок в зовнішньому магнітному полі при низьких температурах. Основний внесок в провідність в магнітному полі дають механізми, які спостерігаються для немодифікованих вуглецевих нанотрубок з недосконалою структурою, а саме, ефекти взаємодії та слабкої локалізації носіїв заряду.

**4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ  
ФОТОАКУСТИЧНОГО ВІДГУКУ В НСМ “ПОРУВАТА МАТРИЦЯ–  
ГЕЛЬ” НА ОСНОВІ СИЛІКАТНИХ ТА АГАРОЗНИХ ГЕЛІВ ІЗ  
ВМІСТОМ НАНОЧАСТИНОК**

Актуальним завданням сучасної прикладної фізики є пошук нових принципів та закономірностей, які можна покласти в основу створення та роботи різних сенсорних пристройів, зокрема таких, як біосенсори та системи "lab-on-chip" [208, 209]. У таких системах ключовим є вибір чутливого шару та фізичних механізмів, що лежать в основі формування інформативного сигналу. Одним із підходів до побудови сенсорних структур є використання пористих матеріалів з великою питомою площею поверхні [210]. Для біо- медичних додатків така структура повинна працювати у водних розчинах і, отже, потребує гідрофільних властивостей поверхні її матриці. Широким класом біосумісних пористих матеріалів із розвиненою сітчастою структурою є гідрогелі [211]. Яскравим представником цього класу матеріалів є гелі на основі агарози. Агароза – лінійний гідрофільний полісахарид, її полімерні ланцюги більшою мірою, ніж целюлоза здатні утворювати водневі зв'язки, у результаті вже 1 - 5% водний розчин, при застиганні утворює жорсткий гель з великими порами. Гелі на основі агароз є зручними матеріалами при створенні фантомних об'єктів з метою заміни реальних зразків біологічних тканин в процесі апробування різних біофізичних методів діагностики [212, 213, 214]. Крім того, ці гелі широко застосовуються в аналітичних методах для поділу та ідентифікації великих біологічних молекул та наночастинок [215].

В останні роки фотоакустичні (ФА) методи набули широкої популярності завдяки розвитку томографії біологічних тканин. Методи фотоакустики мають ряд переваг при дослідженні непрозорих об'єктів і об'єктів сильним розсіюванням світла. Методи ФА томографії використовують збудження звуку при поглинанні випромінювання імпульсного лазера. При цьому необхідно отримувати кількісні дані про

параметри матеріалу зразка. З іншого боку, фотоакустичні методи з періодичною модуляцією збудливого випромінювання дозволяють виробляти з використанням безконтактної технології вимірювання ряду пружних і теплофізичних параметрів. Фотоакустична томографія має на меті використовувати переваги як оптичного, так і ультразвукового методів візуалізації [216, 217].

Фотоакустичний ефект – це породження збурень тиску в середовищах у результаті взаємодії середовища з модульованим інтенсивністю електромагнітного випромінювання. Основний механізм фотоакустичної трансформації заснований на нагріванні середовища через нерадіаційну релаксацію збуджень, що супроводжується термопружним розширенням середовища. Слід підкреслити, що суттєвою перевагою фотоакустичної техніки є чутливість лише до поглинutoї частини електромагнітного випромінювання. Дослідження фотоакустичних явищ у багатофазних системах є складним питанням [218].

#### 4.1 Силікатні та агарозні гелі із вмістом наночастинок та їх основні характеристики

Гелі – структуровані системи, що складаються з високомолекулярних і низькомолекулярних речовин. Наявність тривимірного полімерного каркаса (сітки, матриці) дає гелям механічні властивості твердих тіл: відсутність плинності, здатність зберігати форму, міцність і здатність до деформації.

Силікагель – висушений гель полікремнієвої кислоти. Має також назви: кремній діоксид аморфний, кремнезем, ангідрид кремнієвої кислоти, аеросил, діатомова земля, карбос, кислота кремнієва синтетична з органічної обробкою, кремній діоксид колоїдний, неос, порасіл, силікагель аморфний, сілоксид, тридимит. Хімічна назва: кремній діоксид аморфний (silicon dioxide amorphous).

Структурна формула: O-Si-O. Точка плавлення 1610 °C. Точка кипіння 2950 °C. Розчинність у воді: 149 мг/100 мл. Розчинність в жирах: не розчиняється. Розчинність в інших розчинниках: практично не розчинний в більшості зазвичай застосовуються органічних розчинників і кислотах (крім плавикової, з якою реагує).

За своєю структурою силікагель є високо пористим тілом, утвореним найдрібнішими сферичними частинками, за хімічним складом – двоокисом кремнію  $\text{SiO}_2$  (кремнеземом). Товарний силікагель випускають у вигляді кулястих гранул. Різні марки силікагелю мають середній ефективний діаметр пір 20–500 Å, 1000 Å і питому поверхню 100–1000  $\text{m}^2/\text{g}$ .

На рис. 4.1 наведено зображення структури силікагелю. Силікагелі використовують для поглинання парів води і органічних розчинників, адсорбційної очистки неполярних рідин, в газовій і рідинній хроматографії для поділу спиртів, амінокислот, вітамінів, антибіотиків та ін. Силікагелі з великими порами застосовуються як носії катализаторів.

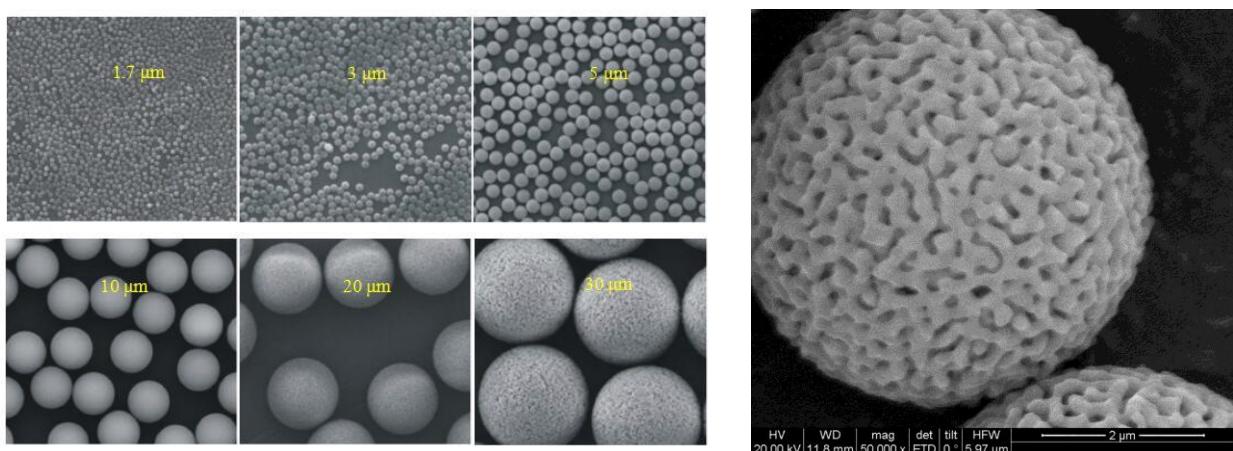


Рисунок 4.1 – SEM-мікрофотографії силікагелю моно-дисперсної хроматографії UniSil [219]

Силікагелі мають наступні переваги:

- 1) Інертні. Хімічно і біологічно нешкідливі;

- 2) Є можливість синтезу силікагелю в широкому інтервалі заданих структурних характеристик при використанні досить простих технологічних прийомів;
- 3) Висока механічна міцність по відношенню до стирання і стиснення;
- 4) Низька температура, необхідна для регенерації (110–200 °C) і, як наслідок, більш низькі енерговитрати;
- 5) Вибухо і пожежебезпечність.

Силікагель – один з найперших мінеральних синтетичних сорбентів, які знайшли широке застосування в промисловості.

Агароза – лінійний полісахарид, що одержується з агару. Має властивість до формування гелів. Агароза – дуже гідрофільний матеріал з великими порами і жорсткою матрицею (див. рис. 4.2), каркас якої утворюють пучки лінійних молекул полімеру, пов’язаних водневими зв’язками. Хімічна формула:  $C_{12}P_{18}O_9$ , молярна маса 306,267 г/моль, густина  $\approx 0,9$  г/см<sup>3</sup>.

За температурою плавлення розрізняють агарози ELM, SLM і LM - з низькою температурою плавлення і D-1 і D-2 - з високою температурою плавлення. Агарози мають різні значення електроендосмосу (Low EEO, Medium EEO, High EEO і Special High EEO). Агарози, виготовлені за стандартом GQT (Genetic Quality Tested) призначені для аналітичних

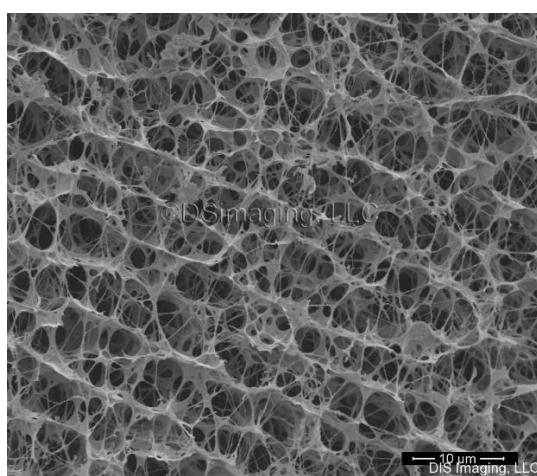


Рисунок 4.2 – SEM–мікрофотографії агарози (Gels-cryo SEM)

цілей, а аналітичні агарози LM Sieve і Novagel GQT мають високу роздільну здатність [220].

Агарози фірми Pharmacia (типу Sepharose CL) мають підвищено хімічної і теплової стійкістю і ще більшою жорсткістю, ніж звичайна агароза. Очищена про заряджених домішок агароза у водному середовищі утворює гель з великим порами порядку 1 мкм, розмір яких визначається концентрацією.

Агароза, після розчинення у воді, прозора для всіх довжин-хвиль більших за 350 нм, та частково поглинає в інтервалі 240–350 нм. Це поглинання прямо пропорційне концентрації агарози і тому може бути враховано.

#### 4.2 Імпульсна методика фотоакустичного моніторингу наночастинок у гідрогелі агарози

Необхідно було розробити методику фотоакустичних вимірювань наявності наночастинок в гелі та залежності параметрів фотоакустичного перетворення від просторового положення наночастинок та їх концентрації.

Перший етап включає виготовлення неоднорідних включень у зразки з різною концентрацією агарози: 1,7 мас.%, 1,9 мас.% та 2,1 мас.%. (рис. 4.3). Для цього порошок агарози (A9539, Sigma Aldrich) розчиняли у воді, нагрівали до 95 °C і перемішували протягом 3 хв. Схематично на рис. 4.3 показана серія виготовлених зразків.

Другу партію неоднорідних включень виготовляли з додаванням до розчину наноматеріалів оксиду графену та нанодіамантів. Водна дисперсія оксиду графену була куплена на складі Graphenea [221]. Порошок з нанодіамантів виготовлявся компанією Ray Techniques Ltd [222].

Неоднорідне включення занурювали у стандартну форму висотою 30 мм та діаметром 20 мм з агарозою 1,5 мас.% (рис. 4.4). Схему експериментальної установки наведено на рис. 4.5. В якості джерела збудження було використано світлове випромінювання від лазера Nd: YAG з тривалістю імпульсу 8 нс та

довжиною хвилі 1064 нм. Енергія імпульсу була налаштована фільтрами, щоб уникнути пошкодження зразка. Інтенсивність лазерного променю контролювали фотодіодом. Промінь лазеру крізь фотоакустичний буфер, фокусувався на зразок.

Фотоакустичний буфер виготовлений з органічного скла, був оснащений кільцевим п'єзоелектричним датчиком (PZT), що знаходиться в жорсткому контакті з буфером. П'єзоелектричний перетворювач кільцевої форми  $20 \times 10 \times 1$  мм виготовлений фірмою Piezo Technology. Фотоакустичний буфер контактував зі зразком через трансмісійний гель.

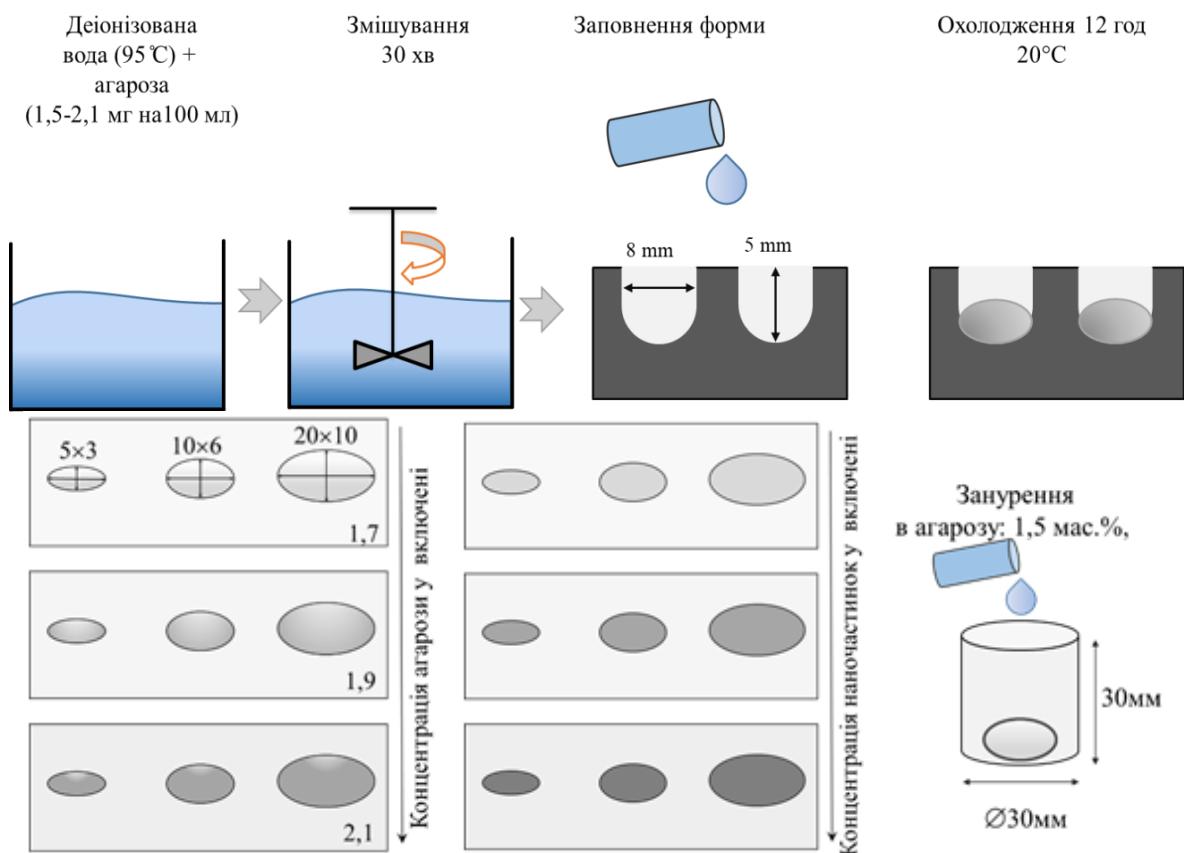


Рисунок 4.3 – Схема процедури виготовлення зразка з неоднорідними включеннями та розміри зразків з агарози

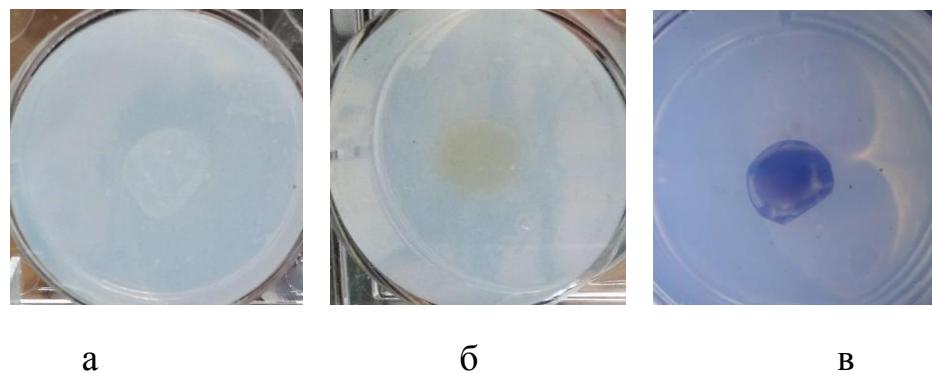


Рисунок 4.4 – Фотографії виготовлених зразків з неоднорідними включеннями: а – концентрація агарози 1,7 мас.%, 1,9 мас.% та 2,1 мас.%; б – неоднорідне включення з нанодіамантами; в - з оксидом графену

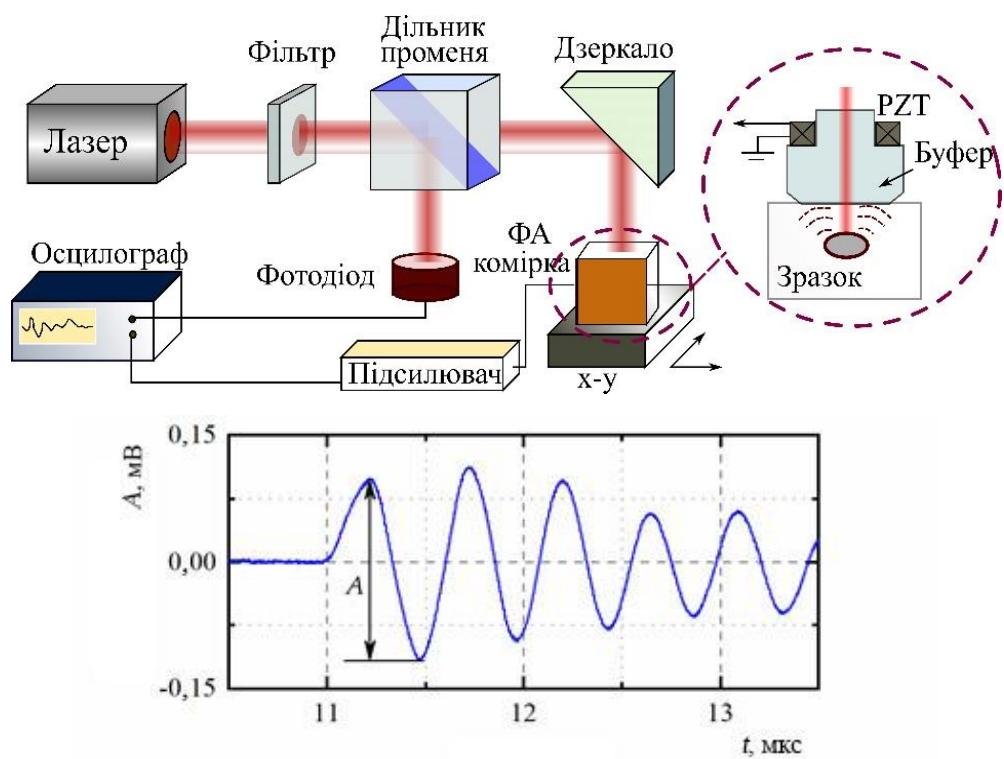


Рисунок 4.5 – Схема експериментальної установки та типовий фотоакустичний відгук

Індуковані фотоакустичні сигнали реєструвалися цифровим осцилографом. На рис. 4.5 також наведено типову форму фотоакустичного відгуку.

З осцилограмм фотоакустичного відгуку (див. рис. 4.6) видно, що різниця амплітуди акустичного відгуку для однорідних зразків без включення - рис. 4.6а та для зразків з неоднорідним включеннями з іншою концентрацією агарози - рис. 4.6б невеликий, що пов'язано з малим поглинанням розчинів агарози в діапазоні довжин хвиль більших за 340 нм.

Вимірювання фотоакустичного відгуку для зразків з одинаковим розміром включення, але для різних концентрацій оксиду графену у неоднорідному включенні, наведено на рис. 4.7. Ці вимірювання дозволили отримати залежність амплітуди сигналу від концентрації наночастинок у неоднорідному включенні.

Термопружний відгук від зразків з наночастинками оксиду графену з концентрацією 0,001–0,1 мг/мл лінійно залежить від концентрації наночастинок. Подібні результати були отримані і для неоднорідних включень, що готовалися з використанням наночастинок діамантів (див. рис. 4.8 та рис. 4.9).

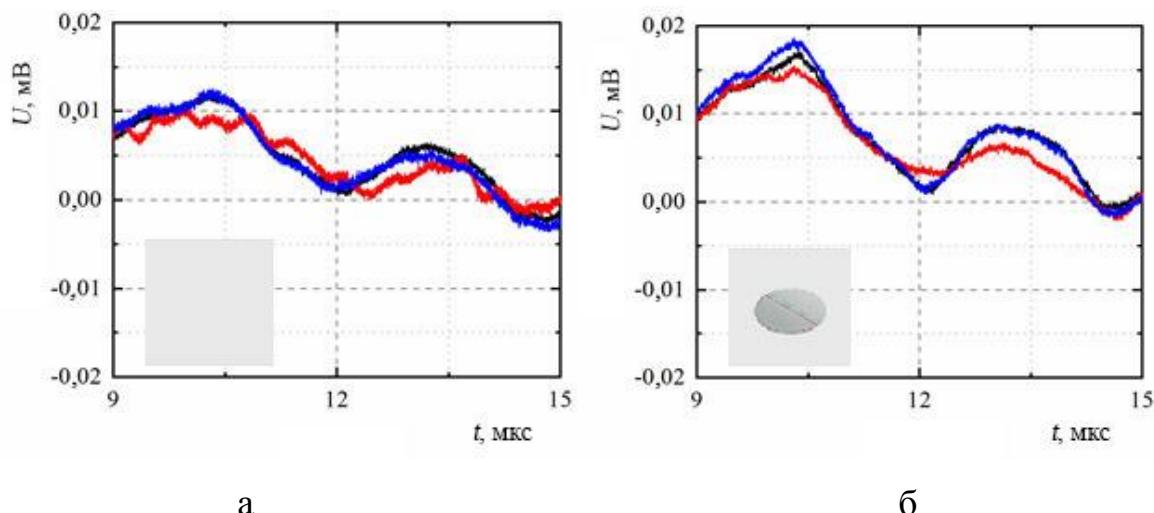


Рисунок 4.6 – Фрагмент осцилограмм фотоакустичних відгуків: а – для однорідного зразку агарози; б - зразки з неоднорідними включеннями з іншою концентрацією агарози 1,7 мас.%, 1,9 мас.% та 2,1 мас.%

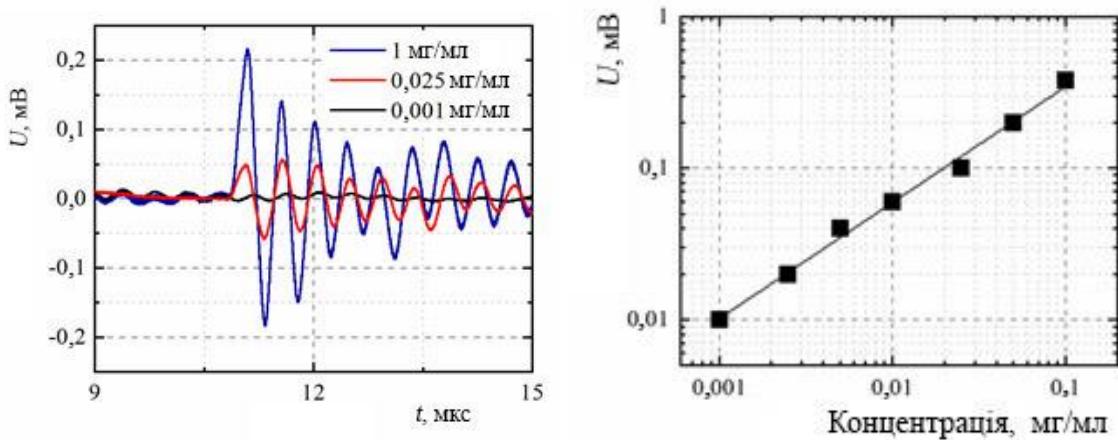


Рисунок 4.7 – Фотоакустичний відгук від зразків з неоднорідним включенням, в яких є наночастинки оксиду графену з концентрацією 0,001–0,1 мг/мл

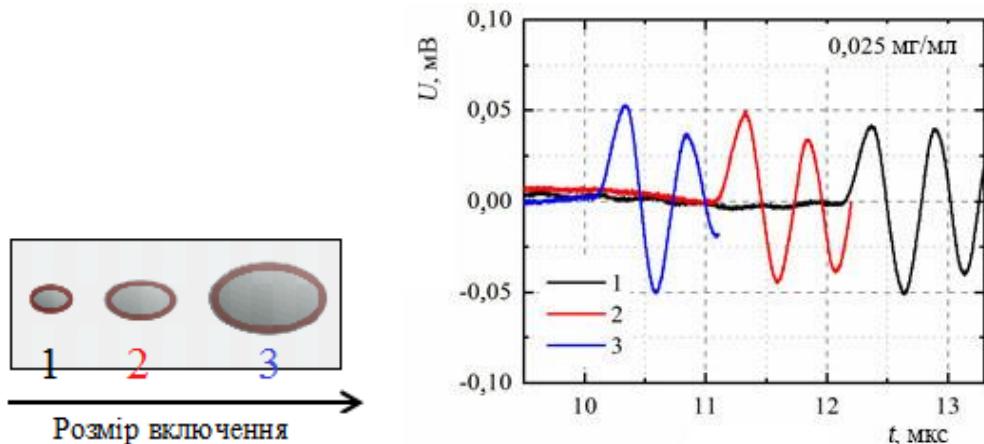


Рисунок 4.8 – Фотоакустичний відгук від зразків з неоднорідним включенням з наночастинками оксиду графена (0,025 мг/мл) різного розміру

Вимірювання часу затримки фотоакустичного відгуку відносно імпульсу лазеру дозволяють розрахувати положення неоднорідного включення з наночастинками у зразку. Вимірювана швидкість повздовжніх хвиль у зразках агарози складає 1543 м/с.

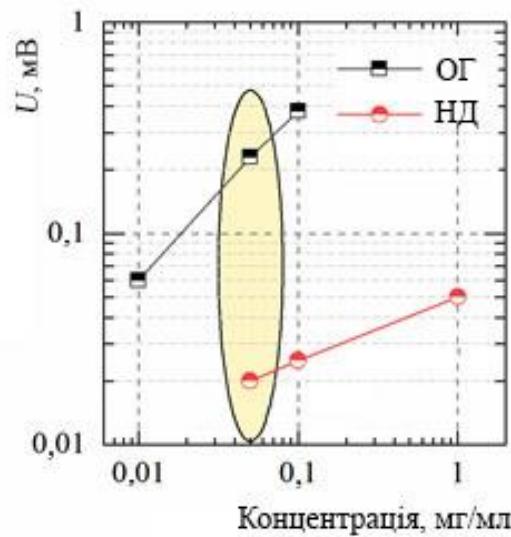


Рисунок 4.9 – Photoакустичний відгук від зразків з агарози з включеннями з наночастинками: ОГ - оксиду графену з концентрацією 0,01–0,1 мг/мл; НД –нанодіамантів з концентрацією 0,05–1 мг/мл

За амплітудою та часом затримки збудженого фототермоакустичного сигналу, що вимірювався при латеральному переміщенні зразків з неоднорідними включеннями були реконструйовані 3D фототермоакустичні томограми включень (див. рис. 4.10). Положення неоднорідності визначаються координатами, а амплітуда кольоровою палітрою.

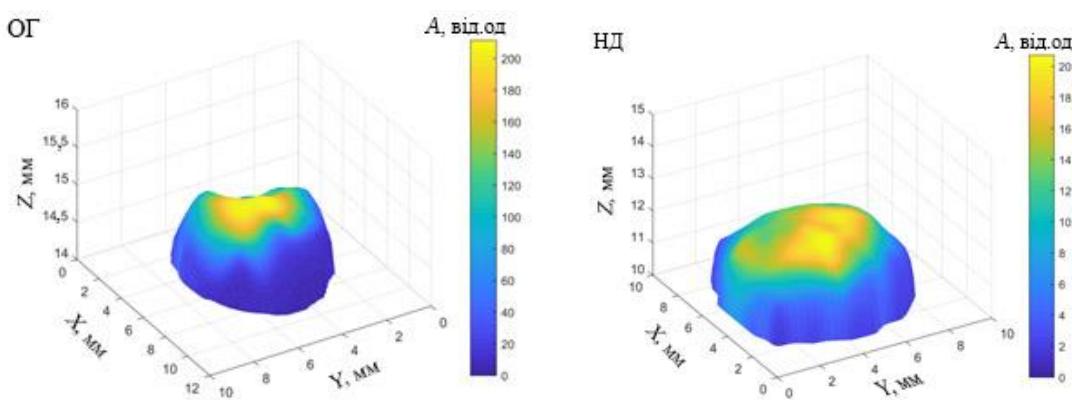


Рисунок 4.10 – 3D фототермоакустичні томограми зразків агарози з неоднорідними включеннями: ОГ- наночастинки оксиду графену; НД– наночастинки нанодіамантів

Показано, що за параметрами фототермоакустичного відгуку можливо реконструювати неоднорідність розташування наночастинок у просторі та побудувати 3D томограму.

#### 4.3 Дифузія наночастинок у гідрогелі агарози

Зазвичай під дифузією розуміють процеси, що супроводжуються переносом речовини. Вибіркове перенесення певних компонентів у порі речовини – інфільтраційна дифузія. Дифузія речовин у поруватих матеріалах – надзвичайно складний процес вивчення якого важливо для застосування як у техніці так і у біології. Системи з водного агару підходять для цієї мети.

Для вивчення процесу дифузії було розроблено різні методики за допомогою мікроскопії, оптичних прийомів, електричного аналізу тощо [223]. Для експериментатора завжди важливо мати доступ до нових, простих та надійних методів. Оптичні методи також успішно використовуються для вивчення дифузійних процесів [224]. Ці методики, як правило, базуються на дослідженні пропускання світла на фіксованій висоті стовпчика зразка або освітленні всієї колонки для виявлення зміни у системі. У цьому випадку результати інтерпретуються як наслідки змін оптичних властивостей системи. Фотоакустичний ефект виявився корисним інструментом для характеристики матеріалів та для вивчення різноманітних явищ [225]. Фотоакустичні методи використовуються останнім часом для дослідження еволюції динамічних систем. Фотоакустичний сигнал не тільки безпосередньо пов'язаний з часовою еволюцією оптичних і теплових властивостей, але і з різними фізичними процесами, що призводять до генерації модульованого тепла та додаткових змін геометрії зразка [226].

Для розуміння еволюції сигналу фотоакустичного сигналу поведемо модельні розрахунки модульованої температури у комірці (див. рис. 4.11). Для спрощення моделі вважається, що система має однорідні оптичні та теплові властивості в будь-який момент часу. Це наближення можна застосувати при

малих швидкостях дифузії наночастинок у зразку. Необхідно знайти розподіл температури  $T$  у зразку та підкладці.

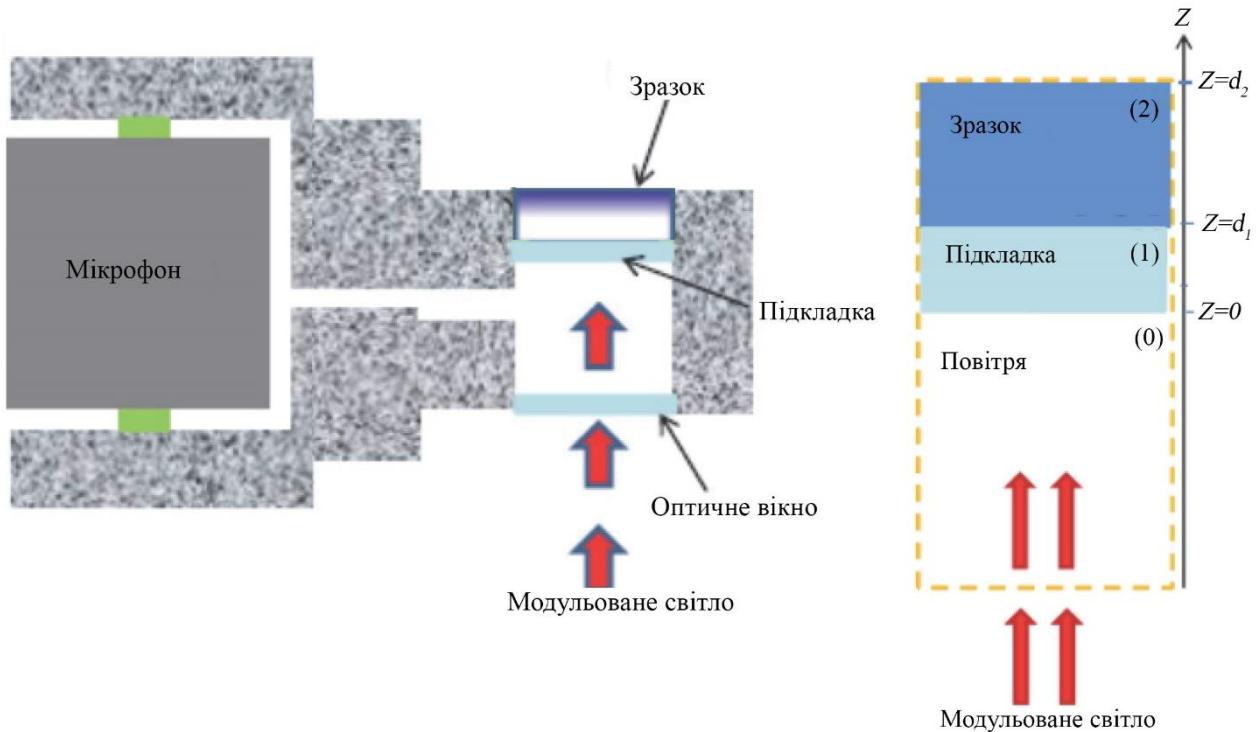


Рисунок 4.11 – Схема фотоакустичної комірки та модель для розрахунків

$$\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{D_{Th}} \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = -\frac{\Phi(z,t)}{\chi}, \quad (4.1)$$

$$\Phi(x,t) = F(z) \left( \frac{1 + \cos(\omega t)}{2} \right) = \operatorname{Re} \left[ \frac{F(z)}{2} (1 + e^{i\omega t}) \right] \quad (4.2)$$

де

$\omega = 2\pi f$  - циклічна частота модуляції;

$t$  - час;

$F(z)$  - розподіл поглинутої енергії у зразку;

$D_{Th} = \chi / (\rho c)$  - коефіцієнт теплової дифузії (температуропровідність);

$\rho$  - густина;

$c$  - теплоємність.

Для амплітуди змінної компоненти температури  $\operatorname{Re}[\theta(z)e^{i\omega t}]$  одержимо наступне рівняння:

$$\frac{\partial^2 \theta(z)}{\partial z^2} - \sigma^2 \theta(z) = -\frac{F(z)}{2\chi}, \quad (4.3)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{i\omega}{D_{Th}}} = \frac{1+i}{\mu}, \quad \text{де} \quad (4.4a)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{2D_{Th}}{\omega}} = \sqrt{\frac{D_{Th}}{\pi f}}. \quad (4.4b)$$

Відповідно для шарів підкладки 1 та зразка 2:

$$F_1(z) = \eta_1(1-R_1)I\alpha_1 e^{-\alpha_1 z}, \quad (4.5a)$$

$$F_2(z) = \eta_2(1-R_2)[(1-R_1)I\alpha_1 e^{-\alpha_1 d_1}] \alpha_2 e^{-\alpha_2 z}. \quad (4.5b)$$

де

$\eta_j$  - ефективність перетворення поглинутого світла у тепло для шарів  $j=1,2$ ;

$R_j$  - коефіцієнт відбиття;

$\alpha_j$  - коефіцієнт поглинання;

$I$  - інтенсивність світла в повітрі шар - 0.

Границі умови:

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_0|_0 = \theta_1|_0, \quad \theta_1|_{d_1} = \theta_2|_{d_1} \\ \chi_0 \frac{d\theta_0}{dz} \Big|_{z=0} = \chi_1 \frac{d\theta_1}{dz} \Big|_{z=0} \quad \chi_1 \frac{d\theta_0}{dz} \Big|_{z=d_1} = \chi_2 \frac{d\theta_1}{dz} \Big|_{z=d_1} \end{array} \right.$$

Вважаємо, що шар 2 достатньо товстий та теплова хвиля у ньому не відбивається на межі  $d_2$ . Тоді для від'ємних  $z \leq 0$ :

$$\begin{aligned} \theta(z) &= \frac{(1-R_1)I}{2\varepsilon_1 \sqrt{\pi f} (1+i)} \times e^{\sigma_0 z} \times \frac{\eta_1 r_1}{(\varepsilon_{01}+1)(\varepsilon_{21}+1)e^{\sigma_1 d_1} - (\varepsilon_{01}-1)(\varepsilon_{21}-1)e^{-\sigma_1 d_1}} \times \\ &\times \left[ \left( \frac{\varepsilon_{21}+1}{r_1+1} e^{\sigma_1 d_1} - \frac{\varepsilon_{21}-1}{r_1-1} e^{-\sigma_1 d_1} + 2 \frac{\varepsilon_{21}-r_1}{r_1^2-1} e^{-\alpha_1 d_1} \right) + 2(1-R_2) \frac{\eta_2 r_2}{r_2+1} e^{-(\alpha_1+\alpha_2)d_1} \right], \end{aligned}$$

а для шарів  $j = 0, 1, 2$   $\varepsilon_m = \chi_m / \sqrt{D_{Thm}}$ ,  $\varepsilon_{mn} = \varepsilon_m / \varepsilon_n$ ,  $r_m = \alpha_m / \sigma_m$ .

Якщо врахувати умови експерименту, підкладка виготовлялась з поліетилену, то  $\mu_1 \ll d_1 \ll 1/\alpha_1$ ,  $R_2 \approx 0$ ,  $\eta_1 \approx \eta_2$ ,  $\alpha_2 d_1 \ll 1$ :

$$\theta(z) \approx \frac{\eta_1 I \alpha_1 (1 - R_1) \sqrt{D_{Th1}}}{4\pi i \varepsilon_1 f} \left( 1 + \frac{2}{1 + \varepsilon_{21}} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \sqrt{\frac{D_{Th2}}{D_{Th1}}} e^{-\sigma_1 d_1} \right) \times e^{\sigma_0 z}. \quad (4.6)$$

У експерименті властивості першого шару не змінюються, а коефіцієнт поглинання другого шару  $\alpha_2$  буде залежати від поглинання у шарі агарози та поглинанні частинками що дифундують то другий доданок пропорційний  $\alpha_2$  буде визначати зміни амплітуди фотоакустичного сигналу у часі:

$$\theta(z) \approx I \frac{\alpha_2 \eta_1 (1 - R_1) \sqrt{D_{Th2}}}{4\pi i \varepsilon_1 f} \frac{2}{1 + \varepsilon_{21}} e^{-\sigma_1 d_1} e^{\sigma_0 z}. \quad (4.7)$$

В результаті поблизу поверхні відбувається періодичне нагрівання газу, і виникають коливання тиску всередині комірки. Цей механізм формування відгуку прийнято називати термохвильовим (інакше механізм газового поршня [227]). По-друге, є механізм, який називають термопружним (інакше “drum effect” [228]). При цьому коливання тиску виникають як результат періодичних згинальних деформацій зразка внаслідок його неоднорідного нагрівання. У напівперіод зростання температури у зразку вигин призводить до збільшення внутрішнього об’єму комірки. Тиск у своїй падає. Повний ФА сигнал, формується акустичним мікрофоном і пропорційний сумі змін тиску, викликаних кожним з механізмів:

$$P(t) = p_{gp} + p_d$$

де

$p_{gp}$  - компонента тиску, пов’язана з коливаннями температури зворотної поверхні зразка (термохвильовий механізм, інакше механізм газового поршня),  $p_d$  - компонента, пов’язана з термопружними деформаціями зразка (drum effect) [228]

$$p_{gp} = \frac{\gamma_g P_0 I_0 (D_{Tg} D_{T1})^{1/2}}{2\pi l T_0 \chi_1 f} \cdot \frac{e^{-j\pi/2}}{\operatorname{sh}(\sigma_1 h)} \quad (4.8a)$$

$$p_d = \frac{3\alpha_{T1} r^2}{h^2} \cdot \frac{\gamma_g P_0 I_0}{l \chi_1 \sigma_1^2} \cdot \left( \frac{\operatorname{ch}(\sigma_1 h) - 1}{\sigma_1 h \cdot \operatorname{sh}(\sigma_1 h)} - 1/2 \right) \quad (4.8b)$$

де

$\gamma_g$  - адіабатична газова стала,

$\alpha_{T1}$  - коефіцієнт розширення поліетилену  $50 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

Параметри підкладки з поліетилену та гідрогелю агарози:  $d_1 = 150 \text{ мкм}$ ,  $d_2 = 1500 \text{ мкм}$ ,  $\chi_1 = 0,33 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$ ,  $\rho_1 = 0,923 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $c_1 = 1,9 \times 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \times \text{К})$ ,  $D_1 = 1,4 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_2 = 1,46 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  [224]. Розраховані довжини дифузії теплової хвилі у поліетилені наведені на рис. 4.12. Для реальних повщн ПЕ 150–100 мкм для частот модуляції більше за 35–70 Гц зразок буде термічно товстим. Зміни тиску у комірці повінні візначатися деформацією підкладки за рахунок нагріву.

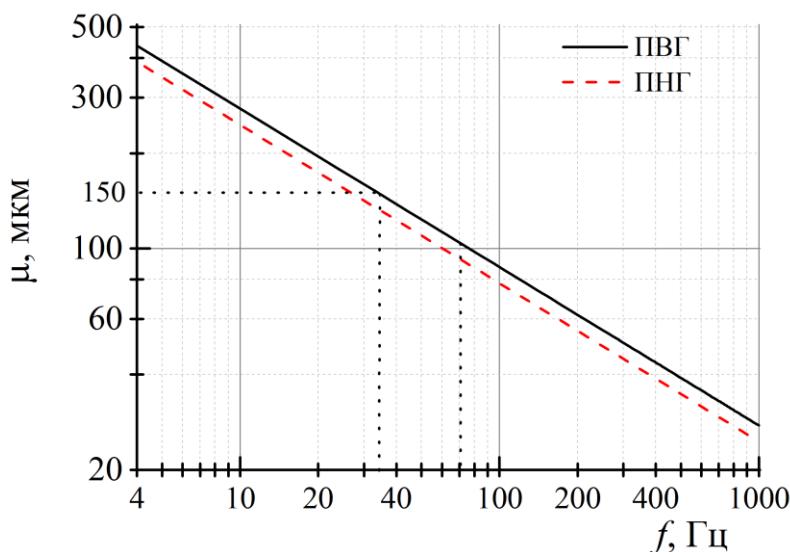


Рисунок 4.12 – Довжина дифузії теплової хвилі у поліетилені залежно від частоти модуляції температури на поверхні

Модульоване по амплітуді оптичне випромінювання направляли на зразок із боку ПЕ шару. Випромінювання проходить крізь поліетилен і частково

поглинається у гелі. Тепло виділяється в ділянці всередині гелю. Частина цього тепла, з області поблизу межі розділу ПЕ/гель, на відстані менше трьох довжин теплової дифузії, внаслідок теплопередачі (температурна хвиля), потрапляє в пластину ПЕ, де стає причиною термопружного згину. Вигин поліетилену спричиняє і згин зразка. При періодичній у часі згинальної деформації зразка виникають періодичні коливання тиску у ФА осередку, які реєструються акустичним мікрофоном. Визначальними процесами при формуванні сигналу в описаній вище геометрії експерименту (як і в класичних ФА методах) є процеси поглинання випромінювання у зразку та тепловий транспорт у ньому (передача тепла в ПЕ, тоді як у класичному варіанті – газ). Тому параметри ФА сигналу повинні залежати від коефіцієнта поглинання випромінювання в гелі та його теплофізичних властивостей, зокрема від теплоємності і тепlopровідності. Отже, запропонована геометрія експерименту може бути використана для спектроскопічних та калориметричних досліджень м'яких матеріалів.

Одне з основних завдань, яке було вирішено у межах даної роботи – отримання від зразків гідрогелів ФА сигналу з достатньою для надійної реєстрації амплітудою. Термопружні напруги, що виникають у гідрогелях при неоднорідному нагріванні малі порівняно з напругами у твердих тілах. Причина – малі значення пружних модулів (Юнга та зсуву), які визначають величину згинальних деформацій. Тому ФА сигнал від пластини гідрогелю в традиційній геометрії відкритого вікна, описаної вище, малий настільки, що практично недоступний для реєстрації. Тому в експериментальну структуру було введено додатковий шар у вигляді пластини, вирізаної з поліетилену. Вибір поліетилену як робочого тіла у ФА експерименті обумовлений тим, що цей матеріал оптично прозорий, має одне з найбільших для твердих тіл значення коефіцієнта теплового розширення, а значення його модулів Юнга та зсуву хоча й менше, ніж у більшості твердих матеріалів, все ж таки на порядки перевищують такі для гідрогелів. Геометрія ФА експерименту наведено на рис. 4.13. Модульоване по амплітуді оптичне випромінювання направляли на

зразок з боку ПЕ шару. Випромінювання проходить крізь поліетилен та частково поглинається в гелі. Тепло виділяється в області усередині гелю. Частина цього тепла, з області поблизу межі розділу ПЕ/гель, на відстані менше трьох довжин теплової дифузії, внаслідок теплопередачі (температурна хвиля), потрапляє в пластину ПЕ, де стає причиною термопружного згину. Вигин поліетилену спричиняє і згин зразка. При періодичній у часі згиальної деформації зразка виникають періодичні коливання тиску у ФА осередку, які реєструються акустичним мікрофоном.

Для з'ясування основних закономірностей формування ФА відгуку від двошарової структури ПЕ-гель частотні залежності параметрів ФА сигналів, отриманих від структур зазначеного типу, порівнювали з відповідними залежностями для сигналів від однорідних пластин ПЕ. Аналізували дві принципово відмінні між собою граничні експериментальні ситуації: з локалізацією джерел тепла поблизу фронтальної (зовнішньої по відношенню до ФА осередку) або тильної поверхні плівки ПЕ (див. рис. 4.13). Для простоти обрано випадок сильного поглинання випромінювання, який реалізовували нанесенням на одну з поверхонь поліетиленової пластини тонкого шару пігменту чорного маркера.

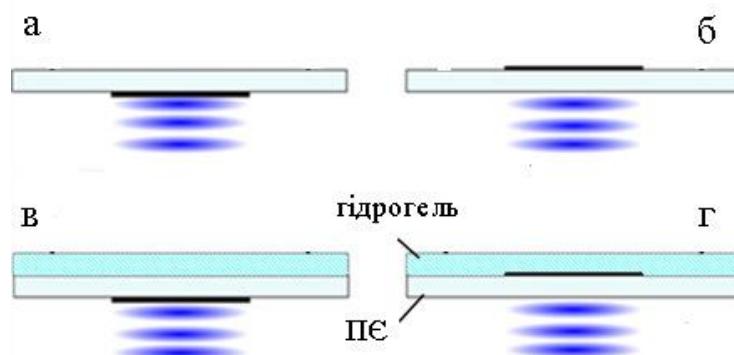


Рисунок 4.13 – Геометрія експерименту: а - зразок - пластина ПЕ з шаром пігменту на внутрішній по відношенню до ФА-комірки поверхні; б - теж, шар пігменту на передній поверхні; в, г – теж із шаром гідрогелю агарози (2) на тильній поверхні пластини ПЕ

Варіант1. зразок – пластина поліетилену; джерело тепла знаходиться на: а внутрішній по відношенню до ФА-комірки поверхні ПЕ пластиини (рис. 4.13 а); б) джерело тепла на фронтальній поверхні (рис. 4.13 б).

Варіант 2. зразок – двошарова структура ПЕ-гель: в) джерело тепла на зовнішній (фронтальній) поверхні структури (рис. 4.13в); г) джерело тепла на межі розділу ПЕ/гель (рис. 4.13г).

Шари 1,7% гідрогелю агарози (Sigma-Aldrich Agarose For Routine) товщиною 1,2 мм отримували шляхом заповнення розчином агарози у воді за температури близько 80°C зазору між двома скляними пластиинами. Двошарові структури ПЕ/гель виготовляли простим накладанням гелю шару на пластиини ПЕ. При цьому зчеплення шарів на межі ПЕ/гель забезпечується змочування ПЕ водою. Пластиини ПЕ (ТОВ "Завод полімерних матеріалів "Союз" м. Київ.) мали товщину з набору: 105 мкм, 140 мкм, 160 мкм та 170 мкм.

ФА-ефект у поліетилені. На рис. 4.14 наведено експериментальні частотні залежності відношення амплітуд при фронтальному  $A_F$  та тильному  $A_R$  розташуванні пігменту на ПЕ пластинах різної товщини. Амплітуда сигналу на частотах близьких 10 Гц становила кілька десятків мілівольт, що більш ніж достатньо для надійних вимірювань зі ставленням сигнал/шум не гірше  $10^3$ .

Довжина теплової дифузії в поліетилені при частоті модуляції 100Гц становить 18 мкм і зі зростанням частоти зменшується пропорційно її квадратного кореня. Тому, здебільшого дослідженого діапазону частот, зразки термічно товсті  $\mu_t \ll h$  і температурні хвилі не сягають газу. Фазовий зсув між термохвильовою та термопружною компонентами сигналу при тильному розташуванні пігменту мал. Це зрозуміло, оскільки квазістатична деформація термічно товстого зразка відбувається синфазно усередненої теплової хвилі нерівноважної температури його приповерхневої області. Те саме має місце і для механізму «газового поршня», з усереднення температури по тепловій хвилі в газі; причому обидва температурні поля мають на межі розділу

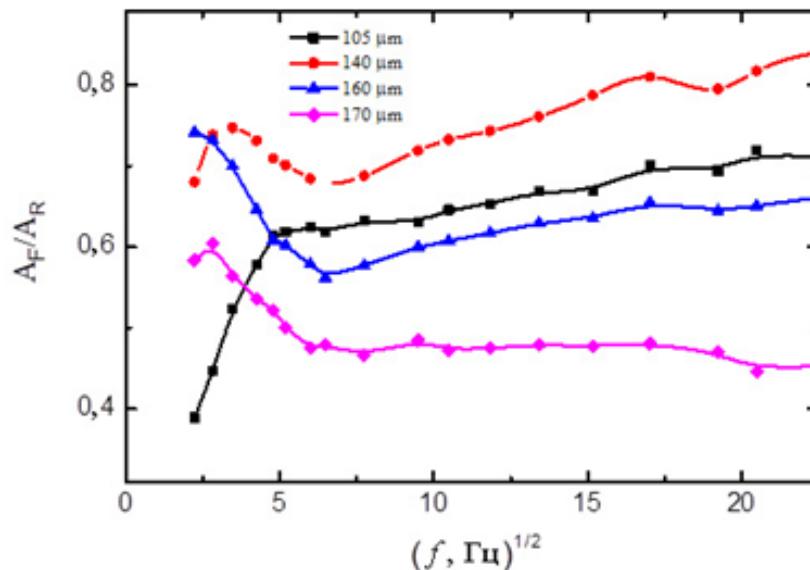


Рисунок 4.14 – Залежність відношення амплітуд ФА сигналу при фронтальному та при тильному розташуванні області поглинання від квадратного кореня частоти на пластинах ПЕ різної товщини

однакові амплітуди та фази. Тому, можна вважати, що амплітуди обох компонентів додаються:  $A_R \sim (p_{gp} + p_d)$ . При фронтальному розташуванні пігменту, на частотах більших за 40 Гц, де зразок термічно товстий, ФА відгук має сухо термопружну природу  $A_R \sim (p_d)$ . Вважаючи, що величина вигину пластиини не залежить від того, на яку з її поверхонь нанесено пігмент (від цього залежить тільки напрямок прогину, а значить і знак зміни об'єму), можна зробити висновок, що при тильному розташуванні пігменту амплітуди обох компонент відгуку можна порівняти. Більш того, для зразків тонше 170 мкм термопружна компонента переважала:  $p_d / (p_{gp} + p_d) > 1/2$ , звідки  $p_d / p_{gp} > 1$ .

При порівнянні між собою ФА відгуків від структур ПЕ/гель, при локалізації області поглинання випромінювання по черзі на фронтальній і на тильній (кордон розділу з гелем) поверхнях ПЕ плівки видно (див.рис. 4.15), що в другому випадку наявність шару гелю призводить до більш значного зменшення амплітуди сигналу.

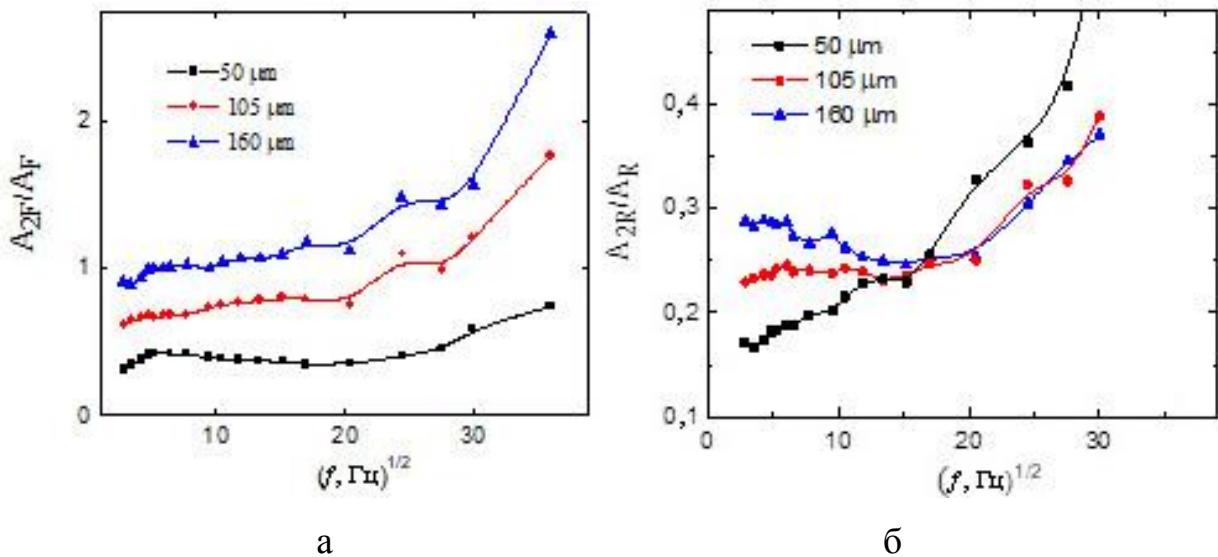


Рисунок 4.15 – Залежність відношення амплітуд ФА сигналу від структури ПЕ/гель до сигналу від вільної ПЕ пластини для різних за товщиною ПЕ пластин: 50 мкм, 105 мкм і 160 мкм, а - при фронтальному (див. рис. 4.13а,в) та б - при тильному (див. рис. 4.13б,г) розташування пігменту

Це і зрозуміло, оскільки при локалізації області нагрівання на межі розділу ПЕ/гель: по-перше, періодичний нагрів повітря всередині ФА комірки відсутній  $\mu_1 < h$ , тобто спостерігаємо «вимкнення» термохвильового механізму; по-друге, відбувається перерозподіл потоку тепла між ПЕ та гелем, що зменшує термопружні напруги у ПЕ та вигин структури.

З даних експерименту, що представлені на рис. 4.14 і рис. 4.15 можна зробити висновок, що оптимальними для отримання максимальної амплітуди ФА сигналу є товщини ПЕ в діапазоні 100-160 мкм. При зменшенні товщини ПЕ нижче цих значень значне загасання вимушених коливань структури шаром гелю. При збільшенні товщини ПЕ, вигин структури і амплітуда сигналу зменшується через незначну за товщю частку прогрітого шару ПЕ порівняно з повною товщиною.

Для дослідження процесу дифузії зразки виготовляли з гідрогелю агарози 1,5 % ваг. двох товщин 0,5 мм та 1 мм. Шар гідрогелю агарози товщиною 0,5 мм містився в розчині наночастинок у воді. Через 24 години шар

гідрогелю агарози з наночастинками, які дифундували до нього, містився на шар гідрогелю агарози без наночастинок 1 мм за товщєю і розміщували у фотоакустичної комірці для вимірюв. Змінна складова потоку тепла в поліетилені пропорційна середній величині коливань температури в при поверхневому шарі зразка за товщєю, що дорівнює довжині теплової дифузії в зразку. Амплітуду фотоакустичного сигналу залежно від часу наведено на рис. 4.16.

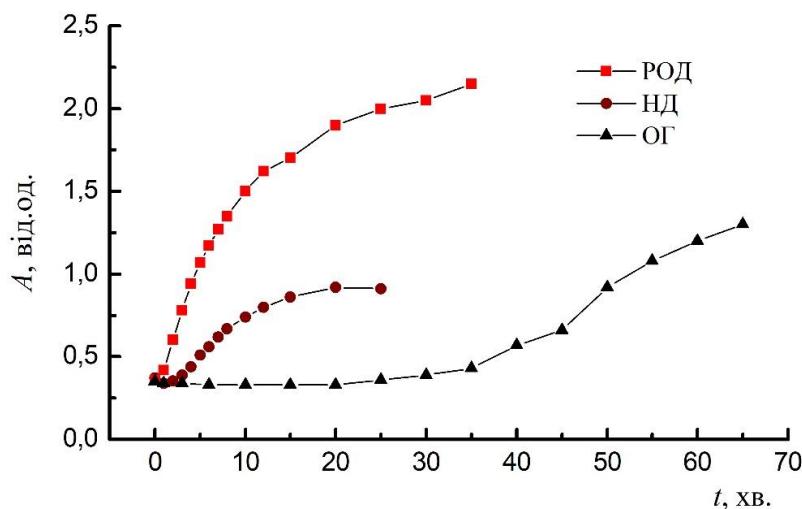


Рисунок 4.16 – Амплітуда фотоакустичного відгуку залежно від часу для дифузії різних наночастинок (РОД – родамін, НД – нанодіаманти, ОГ – оксид графену) у зразках гідрогелю агарози

Видно, що амплітуда ФА сигналу суттєво змінюються з часом. Концентрація наночастинок в шарі гелю поблизу межі поліетилен - гель зростає з часом. Поки довжина поглинання світла перевищує довжину теплової дифузії, амплітуда ФА відгуку пропорційна концентрації наночастинок в шарі з товщиною  $\mu$ . Після того, як довжина поглинання стає менше, швидкість зростання амплітуди ФА відгуку істотно зменшується (ефект фотоакустичного насичення).

Наведені дані ілюструють можливе застосування розглянутого вище способу формування ФА сигналу для вивчення процесів дифузії в тонких

шарах поруватих матеріалів, в напрямку, нормальному до поверхні шару. Видно, що швидкість дифузії залежить від розміру наночастинок.

Наведено результати досліджень формування ФА відгуку від м'яких матеріалів за рахунок термопружної деформації додаткового прозорого полімерного шару, що знаходиться у тепловому контакті із зразком та розташований з боку падіння на зразок збуджуючого випромінювання. Отримані результати порівняни з ФА відгуком від зразка у вигляді однорідної пластини поліетилену.

Показано, що основним механізмом формування ФА відгуку від двошарових структур ПЕ/гель є зміна тиску газу всередині ФА комірки за рахунок термопружного вигину плівки ПЕ. Деформація ПЕ призводить до вигину шару гелю, причому цей вигин навіть при співвідношенні товщин ПЕ пластиини та шару гелю  $\sim 1:10$  практично повторює первинний вигин, зумовлений термопружною деформацією поліетилену з незначним ослабленням. При зменшенні відносної товщини ПЕ у структурі ослаблення ФА відгуку за рахунок гелю зросте. Оптимальними для отримання максимальної амплітуди ФА відгуку товщини шарів ПЕ близькі до 150 мкм.

Продемонстровано можливість використовувати запропонований спосіб формування ФА відгуку для вивчення кінетики дифузійних процесів у м'яких матеріалах, у тому числі у таких, де має місце сильне розсіювання світла. Перевагою тут є мала товщина зразка, отже, і істотне зменшення часу експерименту. Це особливо привабливо при вивчення процесів дифузії великих біологічних молекул і наночастинок, коли коефіцієнти дифузії малі.

#### 4.4 Фотоакустичне перетворення у НСМ «поруватий кремній – рідина»

Фотоакустичний ефект – це породження збурень тиску в середовищах у результаті взаємодії середовища з модульованим інтенсивністю електромагнітного випромінювання. Основний механізм фотоакустичної трансформації заснований на нагріванні середовища через нерадіаційну

релаксацію збуджень, що супроводжується термопружним розширенням середовища. Слід підкреслити, що суттєвою перевагою фотоакустичної техніки є чутливість лише до поглинutoї частини електромагнітного випромінювання. Дослідження фотоакустичних явищ у багатофазних системах є складним питанням [229].

Структури на основі поруватого кремнію широко застосовуються в сучасних технологіях. Є різні технологічні підходи до керування властивостями таких структур. Модифікується матриця поруватого матеріалу, так і інкорпоруються в пори різні речовини та нанооб'єкти. Такі композитні системи можуть мати різну морфологію та хімічний склад компонентів різну ступень заповнення пор та характер зв'язку між компонентами. Поруватий кремній є наноструктурованими, тобто характерний розмір структурних утворень (пор, кристалітів, кластерів) менші за 100 нм. Модифікація por-Si шляхом створення композитних систем на його основі, суттєво розширює діапазон фізичних характеристик останніх.

Інтерес до композитних системами на основі por-Si пов'язаний не тільки з розвитком прикладних нанотехнологій, але й значним чином визначається фундаментальними проблемами фізики наноструктур. Визначальним для властивостей матеріалу стає внесок поверхні кристалітів і кластерів різних фаз та взаємодія на їх границях. Заповнення пор por-Si речовинами, отримання яких в наноструктурованому вигляді іншими методами є достатньо проблематичним, дозволяє досліджувати широке коло наноструктурованих матеріалів в межах єдиного методологічного підходу.

В останні роки одним з найбільш важливих напрямків досліджень por-Si стало його прикладне застосування в медицині та біології. Композитні системи з por-Si-матрицею можуть бути біосумісними, біонейтральними, або біоактивними. Пори por-Si, в таких випадках заповнені рідкими розчинами, тобто, формуються композитні системи особливого типу por-Si-рідина.

Зауважимо, що класичні експериментальні методи не завжди можуть бути застосовані для вивчення наноструктур, або потребують значних зусиль

для відповідної адаптації. Суттєві експериментальні труднощі виникають при вивченні теплофізичних, термопружних параметрів por-Si. Це також стосується і композитних систем на основі por-Si. Тобто існує проблема пошуку, адаптації та розробки нових ефективних експериментальних методів дослідження вказаних властивостей.

#### 4.5 Методи виготовлення та морфологія поруватого кремнію

Поруваті структури є одним із основних класів наноматеріалів (зокрема за класифікацією, що рекомендована 7-ю Міжнародною конференцією по нанотехнологіям, Вісбаден, 2004 г. [230]). Матеріали сімейства поруватого кремнію - найбільш відомі представники даного класу - належать до групи поруватих напівпровідників [231].

В матеріалознавстві наноматеріалів por-Si використовують як матеріал матріцю дляnanoструктурування широкого кола речовин з метою подальшого вивчення в них фізичних явищ [232, 233]. окремою групою задач є створення на основі матриць por-Si нанокомпозитних матеріалів з різноманітними наповнювачами та вивчення їх властивостей [234].

Серед великої кількості експериментальних методів, що дозволяють отримати на основі кремнію наноструктуровані поруваті матеріали поширеними є: хімічне травлення (stain etched) та травлення в парах кислот (Chemical Vapor Etching ) [ 235, 236], осадження з допомогою іскрового розряду [237], травлення з наночастками металів-кatalізаторів (Metal-assisted etched) [1, 2], спікання порошків кремнію [238], імплантация іонів інертних газів або іонів водню в монокристали кремнію [239] тощо [236]. Методи отримання por-Si постійно вдосконалюються, їх кількість збільшується, проте основним методом виготовлення матеріалів цього типу залишається анодне електрохімічне травлення [231, 235, 236, 240–250] (анодування, анодне окислення) у розчинах на основі плавикової кислоти (HF).

Властивості поруватого кремнію, як і будь якого поруватого матеріалу, значною мірою визначаються його поруватістю  $\phi$  - відношенням внутрішнього об'єму пор до загального об'єму матеріалу та морфологією, що характеризується просторовим розподілом речовини та пор. Пори поділяють на відкриті та замкнені. Зазначимо, що свіжовиготовлений por-Si, отриманий методом анодування, має відкриту систему пор [251].

Морфологію поруватого кремнію досить складно класифікувати через її різноманітність [245]. Метод анодного травлення в розчинах HF дозволяє отримувати por-Si з різними характерними розмірами пор та кристалітів, а також морфологією. Основні параметри, що визначають морфологію por-Si в цьому випадку: кристалічна орієнтація вихідного c-Si, тип та значення його електропровідності, наявність та тип домішок; наявність освітлення та особливості його розташування та спектрального складу; значення щільності струму анодування. Уявлення про гнучкість цього методу виготовлення por-Si можна отримати з діаграмами, що наведено на рис. 4.17.

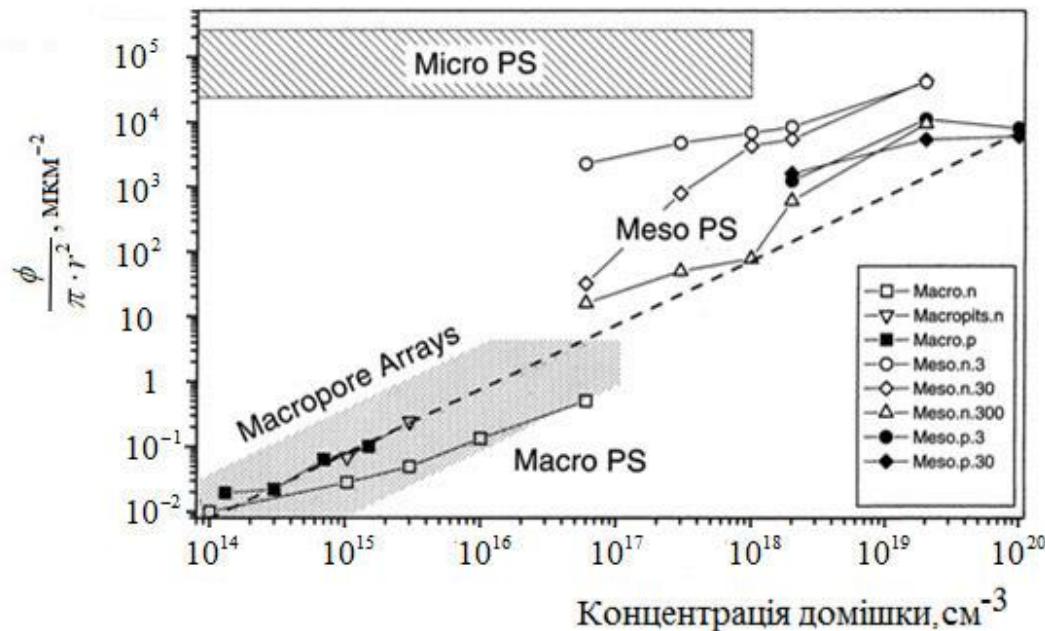


Рисунок 4.17 - Морфологія por-Si залежно від концентрації домішки легування у вихідному монокристалі [252]

Найбільш простий та наочний шлях опису морфології – використання схематичних зображень, або зображень, отриманих методом електронної скануючої мікроскопії [253]. Пори розрізняють за орієнтацією (вздовж поля або кристалографічного напрямку  $<100>$ ), за характером розгалуження та неоднорідності поруватого шару по товщині.

Поруваті матеріали за розмірами пор поділяються на мікро - до 2 нм, мезо - від 2 нм до 50 нм та макропористі - більше за 50 нм [254, 255]. Для опису фізичних властивостей por-Si більш вдалою є класифікація за розмірами кристалітів. Зокрема por-Si із характерними розмірами кристалітів, меншими ніж 100 нм, вважають наноструктурованим, що є загальноприйнятим для наноматеріалів [256]. por-Si з характерними розмірами кристалітів меншими ніж 5 нм–6 нм називають нанокристалічним. Кристаліти кремнію такого розміру, виявляють фотолюмінісцентні властивості, обумовлені квантово-розмірними ефектами [257].

Поруватість  $\phi$  por-Si має значення в межах від 3% до 95% [258]. Для мезопористого por-Si звичайними є значення  $\phi$  в межах від 20% до 80%. Розміри кристалітів в такому por-Si за порядком величини співпадають з характерними розмірами пор. Таким чином, в літературі часто, при класифікації por-Si як мезопористого, мають на увазі por-Si з характерним розміром кристалітів в межах 5 нм – 100 нм.

Щодо зв'язку електропровідності вихідного c-Si та характерного діаметру пор -  $2r$  у por-Si наведено в роботах [245, 259]. З аналізу зазначених робіт випливає наступне. Величина  $2r$  визначається тим, до якої з чотирьох груп належить вихідний кристал:

- помірно легований p-Si з концентрацією атомів домішки в діапазоні  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ – $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ;
- сильно легований p-Si та n-Si -  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ та більше;
- помірно легований n-Si;
- мало легований p-Si ( $<10^{15} \text{ см}^{-3}$ ).

З с-Si першої групи отримують por-Si з найменшими розмірами пор: 1 нм – 10 нм. Для другої групи характерний діаметр знаходиться в діапазоні 10 нм – 100 нм. З помірно легованого n-Si може бути отриманий por-Si з порами в широкому діапазоні 10 нм – 10 мкм. Розподіл пор в por-Si, що виготовлений з с-Si четвертої групи, має два інтервали: великі, в діапазоні мікрометрів та дрібні, в діапазоні одиниць нанометрів.

Наведену на діаграмі рис. 4.17 щільність розташування пор -  $\phi / (\pi r^2)$  оцінювали за зображеннями СЕМ. Область, що відповідає мікропористому кремнію, нанесена на діаграмі схематично. Заповнені символи відповідають експериментам з p-Si, порожні – n-Si. При виготовленні шарів por-Si застосовувався струм із густинорою  $3\text{mA}/\text{см}^2$ ,  $30\text{mA}/\text{см}^2$  та  $300\text{mA}/\text{см}^2$ , що відображено в позначках на рис. 4.17. Зазвичай, при збільшенні густини струму анодування поруватість збільшується, а при збільшенні концентрації кислоти – зменшується. Таким чином, por-Si є вдалим модельним об'єктом для досліджень нанопористих матеріалів. Факторами, що сприяють цьому є:

- доступність вихідної сировини різного складу та кристалічної орієнтації;
- значна кількість методів отримання por-Si;
- простота, технологічність та керованість метода анодування;
- сумісність технологій виготовлення por-Si з сучасними технологіями електронної промисловості;
- широкий діапазон доступних значень параметрів та різноманітність морфологій що забезпечує метод анодування;
- чисельні напрямки практичного використання por-Si.

Застосування поруватого кремнію для вивчення теплофізичних властивостей наноструктур. В останні десятиріччя у зв'язку із підвищеннем ступеня інтеграції мікроелектронних схем та мініатюризації мікросистемної техніки, розвитком фотоніки та розширенням галузей застосування наноматеріалів, зросла роль технічних проблем, пов'язаних з оптимізацією теплових режимів відповідних пристройів (процессорів, контролерів, сенсорів,

актуаторів, квантових генераторів, перетворювачів частоти, модуляторів, тощо). Відповідно, більш важливим стає розуміння фізичних процесів, що обумовлюють величину теплофізичних параметрів наноструктур [260], зокрема, до процесів теплопереносу. Найбільш важливими особливостями теплопереносу в наноструктурах є [261–263]:

Залежність теплопереносу від характерних розмірів структурних утворень (розсіяння фононів на границях розділу впливає на теплопровідність, за умови, що довжина вільного пробігу фононів стає співмірною із товщиною шарів, нанодротів, розмірами наночасток, кластерів, нанокристалітів);

- збільшення ролі теплових контактів (тепловий опір Капіци), залежність теплопровідності від шорсткості поверхонь та границь кристалітів;
- підвищення внеску радіаційного (електромагнітного) механізму теплопереносу між нанооб'єктами;
- зміна теплоємності наноструктурованих матеріалів порівняно з макроскопічними кристалами (zmіна фононного спектру, температури Дебая), особливо в діапазоні низьких температур  $<80^{\circ}\text{K}$ ;
- наявність нанорозмірних ефектів при розповсюдженні тепла в наношарах та нанодротах (дискретний фононний спектр, зменшення швидкості звуку).

Для теоретичного моделювання теплопровідності наноструктур здебільшого використовують два підходи: метод рівнянь Больцмана [264] та методи молекулярної динаміки [265]. Ці методи при розрахунках теплопровідності нанопористих матеріалів призводять до очікуваного результату її зменшення, порівняно із значеннями для однорідного матеріалу.

Проте в результаті моделювання отримують широкий діапазон значень при кількісних розрахунках теплофізичних параметрів конкретних матеріалів. Так значення коефіцієнтів теплопровідності, отримані різними науковими групами для  $\text{por-Si}$  часто суттєво (в рази, а іноді й на порядок) відрізняються між собою [266–272]. Це пояснюється неоднозначністю оцінок потенціалів міжатомних взаємодій та відстаней між атомами, сил, що діють на атоми поблизу границь розділу, складну морфологію матеріалу. Все це спричиняє

невизначеність дисперсії пружних хвиль та, відповідно, фононного спектру. Okрім зазначеного вище, ймовірно, чималу роль відіграють похибки експерименту, що виникають через складнощі застосування класичних методів вимірювання до наноматеріалів. В останньому випадку зростає роль паразитних теплових потоків, теплових контактів, виникають складнощі локалізації датчиків температури. Для поруватих матеріалів суттєвою проблемою є забруднення поруватого шару матеріалами, що забезпечують тепловий контакт між елементами експериментальної структури. За такими умами зростає роль розвитку експериментальних методів визначення параметрів теплопровідності.

Таким чином, por-Si безумовно складний для теплофізичних досліджень матеріал; одночас він має і ряд переваг як модельний матеріал при вивчені теплового транспорту в наноструктурах. Зокрема, існуючі методи виготовлення дозволяють вирощувати однорідні шари por-Si значної товщини (до кількох сотень мікрон). Поруватий шар переважно знаходиться у природному тепловому kontaktі із материнською монокристалічною підкладкою з високим значенням теплопровідності, що розв'язує проблему створення теплового контакту та забезпечує рівномірність температури принаймні на одній з поверхонь зразка.

Через проблеми застосування класичних методів для вимірювання теплопровідності por-Si зазвичай використовують методи періодичного [273, 274], або імпульсного нагріву. Ці методи дозволяють зменшити вплив теплових втрат (особливо для шаруватих структур) та використовувати безконтактні методи збудження теплових потоків. При безконтактному вимірюванні температури, останнє розв'язує і проблему створення теплового контакту на вільній поверхні поруватого шару.

Іншим важливим фактором, що робить por-Si вдалим модельним об'єктом при вивчені теплопровідності наноструктур є можливість створення різноманітних нанокомпозитних матеріалів на його основі. Наприклад, матриці por-Si з однаковими морфологією та властивостями можуть бути

заповнені речовинами з різними значеннями коефіцієнту теплопровідності. Коефіцієнт теплопровідності наповнювача може змінюватись від низьких значень (вакуум або газ в порах) до самих високих (метали, вуглецеві наноструктури). При заповненні пор розплавами, розчинами, рідинами (у випадку утворення ліофільних систем) можливо забезпечити високий ступень заповнення пор та якісний тепловий контакт між компонентами композиту.

Зупинимось на короткому огляді структур на основі por-Si, що утворюються шляхом модифікації матеріалів цієї групи із застосуванням різних методів. Зокрема розглянемо методи модифікації внутрішньої поверхні пор por-Si та методи створення нанокомпозитних матеріалів шляхом інкорпорування у пори різних наповнювачів.

Хімічні та фізико-хімічні методи модифікації por-Si. На внутрішній поверхні пор щойно виготовленого por-Si переважають хімічні зв'язки Si–H та Si–Si. Ці зв'язки є менш стійкими, ніж зв'язки Si–O, Si–N, Si–C. За нормальних умов, в атмосферному повітрі відбувається поступова заміна перших на другі. Окислення поруватого кремнію призводить до деградації його люмінесцентних властивостей. Метою цілеспрямованої хімічної модифікації може бути як стабілізація властивостей por-Si, так і надання йому властивостей, необхідних для вирішення конкретних прикладних та дослідницьких задач.

Окиснення. Процес окиснення може бути прискорено відпалюванням в кисні або у водяних парах. Низькотемпературний відпал (температура до 300°C) дозволяє сформувати на внутрішній поверхні пор тонкий шар SiO<sub>2</sub> товщиною до декількох ангстрім [275]. Окиснення при відпалі (температура 600°C) призводить до збагачення поверхні пор por-Si зв'язками Si–O–Si; при окисненні озоном, додатково утворюються зв'язки Si–O–H [276]. Повне електрохімічне окиснення поруватого шару можливе в розчинах із вмістом KNO<sub>3</sub> [275, 277, 278]. Можливе також суто хімічне окиснення у водноспиртових розчинах, що містять HNO<sub>3</sub>, або H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Окиснена озоном

внутрішня поверхня пор стає гідрофільною [279, 280], на відміну від por-Si щойно виготовленого методом анодування поверхня пор якого є гідрофобною.

**Карбонізація.** Збагачення внутрішньої поверхні пор зв'язками Si–C дозволяє стабілізувати люмінесцентні властивості por-Si. Таке збагачення може бути досягнуто шляхом обробки у розчинах органічних сполук (зокрема карбоксильних кислот, наприклад, акрилової кислоти [248, 281], тетраетілортосилікатом ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) [282] з наступним відпалом), плазмовою обробкою в метан-argonовій суміші [283, 284], відпалом в азотно-метановій суміші [285], термічним ацетилюванням [286] або метилируванням ( $\text{CH}_3$ ) [287]. Окрім стабілізації фотолюмінесценції, карбонізація зменшує гідрофобність por-Si, хімічно пасивує поверхню. Пасивація карбоном є перспективною зокрема застосувань por-Si у сенсорних пристроях.

**Азотування (Нітридізація).** Відомі різні методи, що дозволяють збагатити поверхню por-Si нітрогеном. Нітридізація стабілізує властивості por-Si та мінімально впливає на величину коефіцієнту заломлення [288]. Найбільш часто застосовують відпал в атмосфері  $\text{NH}_3$  або  $\text{N}_2$  [289]. Відпал при температурі вищій за  $520^\circ\text{C}$  в  $\text{N}_2$  може замінити більшість Si–O зв'язків на зв'язки Si–N [288]. В роботі [290] повідомлялось, що шляхом плазмової обробки при температурі  $100^\circ\text{C}$  в атмосфері  $\text{N}_2$  на поверхні пор отримували шар  $\text{Si}_3\text{N}_4$  товщиною в декілька нанометрів. Просочування por-Si розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  з наступною обробкою ультрафіолетовим випромінюванням та/або відпалюванням збагачує поверхню пор зв'язками Si–O–Si та Si–N [291].

**Модифікація галогенами.** Зв'язаний на поверхні por-Si водень легко замінити галогенами: хлором (обробка в розчині пентохлорида фосфору або в газоподібному хлорі); бромом (шляхом обробки трихлорбромметаном) [292], йодом (обробка йодоформом). Наступне заміщення галогену киснем формує зв'язки Si–O–Si.

Модифікація поверхні органічними сполуками. При застосуванні por-Si в медицині та біології часто використовують його модифікації органічними сполуками [293–295], аж до складних біологічно-активних сполук – вітамінів, ферментів, антитіл та фрагментів ДНК [296, 297]. Реальні перспективи розробки комерційних біосенсорних систем на основі por-Si зумовлює появу багато чисельної літератури, присвяченої методам такої модифікації [292, 298–300]. Зазначимо, що у більшості випадків модифікації органічними речовинами відбуваються реакції гідросіліловання, що полягає у взаємодії неграничних з'єднань з поверхневими силановими групами SiH<sub>x</sub> щойно виготовленого por-Si, або силанізування – реакція речовин, що мають якірну силанову групу, з силанольними групами окисленого por-Si [292].

**Фізико-хімічні методи модифікації por-Si.** Методи модифікації por-Si, що базуються на різноманітних способах фізичного впливу, викликають (за достатньої інтенсивності обробки) зміну як морфології, так і хімічного складу матеріалу. Такими методами можуть бути відпал у атмосфері інертних газів чи вакуумі та опромінювання різного типу (лазерне, ультрафіолетове, рентгенівське, електронними та іонними пучками), ультразвукова, іскрова або плазмова обробка, тощо.

#### 4.6 Композитні системи поруватий кремній–рідина

Останнім часом широке розповсюдження в прикладних розробках отримали композитні системи типу por-Si-рідина. Зауважимо, що такі системи використовуються при виготовленні та модифікації por-Si, в методах вивчення його морфології (зокрема, в методах адсорбційної порометрії та методах проходження рідини крізь поруватий шар) [234, 241, 243, 247, 301]. Так, в першому випадку пори в процесі формування поруватого шару, заповнюють рідкими розчинами кислот в органічних розчинниках як із вмістом, так і без вмісту води. Хімічну модифікацію внутрішньої поверхні пор та створення нанокомпозитних матеріалів шляхом електрохімічного осадження металів

також проводять при заповнених рідиною порах. Також вкажемо на роботи, що присвячено визначенню ряду важливих параметрів por-Si (зокрема пористості та проникності для флюїдів), що ґрунтуються на таких фізичних явищах як капілярна конденсація [302], просочування рідини крізь поруватий шар [303], проходження ультразвуку крізь шари por-Si [304]. Вказані методи теж передбачають наявність рідини в порах por-Si. Більш того, значна частина перспективних практичних застосувань por-Si (сенсорні [279, 301, 305], оптичні [243] та медичні і біологічні [306]) пов'язана з композитними системами з рідиною в порах.

У випадках ліофільних систем, коли в порах por-Si знаходиться малолетюча рідина (наприклад, гліцерин, масла, хлорметан) такі системи є стійкими, та, з макроскопічної точки зору, мають більшість ознак тверdotільних нанокомпозитних матеріалів (наявність кількох фаз, збереження форми, можливість виникнення під дією механічного навантаження стаціонарних тангенціальних механічних напруг). Матеріали на основі por-Si з порами, що повністю, або частково, заповнено рідиною (без врахування ступені летючості останньої) прийнято відносити до композитних системам типу por-Si-рідина.

Таким чином, системи por-Si-рідина займають важливе місце в процесах виготовлення та модифікації por-Si, в методах його вивчення, та у практичних застосуваннях. Системи por-Si-рідина можуть бути зручним модельним об'єктом і при вивченні процесів тепlopровідності наноструктурованих пористих матеріалів, оскільки при їх створенні достатньо легко забезпечується однорідність композиту. Для вивчення теплофізичних властивостей шаруватих структур з шарами por-Si найбільш ефективними є методи періодичного нагріву, зокрема методи, що базуються на фотоакустичному перетворенні та фотоакустичному ефекті.

#### 4.7 Фотоакустичний ефект та фотоакустичні методи у вивченні поруватого кремнію

Фотоакустичний (ФА) ефект полягає у збудженні пружних коливань внаслідок поглинання в речовині модульованого випромінювання (зокрема оптичного). Прийнято розділяти прямий та непрямий ФА ефекти [307, 308]. Прямим називають ФА ефект у випадку, коли середовище де відбувається поглинання світла, співпадає з середовищем, де формуються акустичні коливання. Під непрямим ФА ефектом розуміють збудження акустичних коливань в середовищі, що межує з тим, у якому відбувається поглинання випромінювання. Найбільш відомий та практично важливий випадок прояву непрямого ФА ефекту реалізується у газомікрофонному способі формування ФА відгуку.

Основи теорії формування ФА сигналу при непрямому ФА ефекті було закладено Розенцвейгом та Гершо [56, 309]. Відповідна модель отримала назву моделі «газового поршня», або моделі Розенцвейга-Гершо. Згідно з цією моделлю поверхня зразка конденсованої фази періодично нагрівається внаслідок термалізації збуджених станів, що генеруються в речовині при поглинанні модульованого світла. Прилеглий до поверхні зразка шар газу нагрівається внаслідок теплопередачі. Нагрів газу призводить до його розширення. Товщина нагрітого шару газу залежить від частоти модуляції. При розширенні, нагрітий газ стискує решту газу в комірці, виконуючи роль «газового поршня». Зміна тиску в комірці може бути зареєстрована мікрофоном.

Параметри ФА відгуку (амплітуду та фазовий зсув коливань тиску в комірці, що реєструються мікрофоном) знаходять з виразу [56]:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta z = \frac{\gamma P_0}{l_g T_0} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta_g(z, t) dz$$

де

$$\begin{cases} \theta_g(z) = A \exp(-\sigma_g z) & l_g > z > 0 \\ \theta_s(z) = B \exp(-\sigma_s z) + C \exp(\sigma_s z) - a \exp(\alpha z) & -l < z < 0 \\ \theta_b(z) = F \exp(\sigma_b z) & -(l + l_b) < z < -l \end{cases}$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{j\omega}{D_{Ti}}} = (1+j) \sqrt{\frac{\omega}{2D_{Ti}}} = \frac{1+j}{\mu_i}, \quad a = \frac{I_0 \alpha}{2\chi(\alpha^2 - \sigma_s^2)}$$

відповідні температури середовища  $i$ : газу –  $g$ , зразка –  $s$  та підкладки –  $b$ ;

$V_0$  – об'єм газу в ФА комірці;

$P_0, T_0$  – рівноважні тиск та температура;

$\gamma$  – адіабатична стала.

$D_{Ti} = \chi_i / (c_i \rho_i)$  – коефіцієнт температуропровідності середовища  $i$ ;

$\chi_i$  – теплопровідність;

$\alpha$  – коефіцієнт поглинання світла зразком;

$\omega$  – циклічна частота;

$\mu_i(\omega)$  – довжина теплової дифузії;

$A, B, C, F$  – константи, що визначаються з граничних умов.

Інтегрування виконується по шару газу, де амплітуда коливань температури відмінна від 0. Достатнім є інтегрування до величини  $2\pi\mu_g$ , оскільки коливання температур на цій відстані від поверхні зразка практично повністю згасають. Інтегрування виконується по шару газу, де амплітуда коливань температури відмінна від 0. Достатнім є інтегрування до величини  $2\pi\mu_g$ , оскільки коливання температур на цій відстані від поверхні зразка практично повністю згасають. Амплітуда сигналу, в даному випадку, пропорційна амплітуді коливання температури поверхні зразка. Остання залежить від оптичних та теплофізичних властивостей матеріалу зразка. Отже, ФА сигнал несе інформацію про ці властивості матеріалу.

П'єзоелектрична реєстрація ФА відгуку. ФА методи з п'єзоелектричною реєстрацією є прямыми ФА методами оскільки дозволяють реєструвати акустичні коливання безпосередньо у зразку. Зазначимо, що в твердих тілах

при поглинанні світла можливі збудження механічних коливань різних типів, а саме: повздовжні та поперечні акустичні хвилі, поверхневі акустичні хвилі, хвилі, характерні для конкретної форми зразка (хвилі Лемба, хвилі в циліндрах, тощо), резонансні механічні коливання, квазістатичні термопружні коливання, ударні хвилі.

Як раніше було зазначено, ФА методи ефективні насамперед для дослідження шаруватих структур, матеріалів, що сильно поглинають або розсіюють світло та поруватих матеріалів. Саме такими об'єктами є зразки у вигляді шарів por-Si на монокристалічній підкладці. Особливо сприятливою для ФА досліджень є значна відмінність тепlopровідності por-Si щодо вихідного монокристалічного кремнію (підкладки). Можливість проводити теплофізичні та оптичні дослідження шарів por-Si без відокремлення від підкладки, роблять ФА методи зручним інструментом вивчення даної групи матеріалів [310].

Водночас очевидно, що: заповнення пор у випадку інкорпорованих в por-Si наночасток, зазвичай є неповним та неоднорідним по товщині; в поруватій матриці з поглинаючими світло наночастками, що заповнюють пори лише частково, тепловий та механічний контакти між наночастками та матрицею може бути суттєво послабленим. Таким чином, при ФА ефекті можливі процеси, пов'язані з локальним перегрівом наночасток, а при достатній потужності випромінення, і з нелінійними механічними деформаціями.

Експериментальний стенд для дослідження фотоакустичних явищ. Для дослідження особливостей фотоакустичних явищ у структурах на основі композитних систем поруватого кремнію застосовано низку ФА методів з модуляцією оптичного випромінювання в області низьких акустичних частот (10 Гц–2 кГц). Зокрема, використано добре опрацьовані непрямі ФА методи. По-перше, це класичний газомікрофонний (ГМ) метод, що базується на моделі Розенцвейга-Гершо [56, 309]. По-друге – методи проходження періодичних теплових збурень крізь зразок у вигляді пластини. Для названих методів існують математичні моделі, що пов'язують параметри ФА сигналу (амплітуду

та фазовий зсув) з фізичними параметрами зразків. Блок схему експериментального стенду наведено на рис. 4.18.

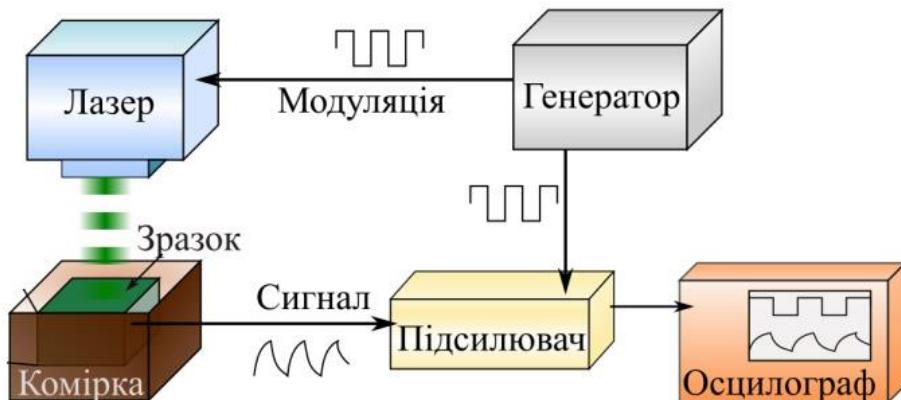


Рисунок 4.18 - Експериментальний  
стенд для  
фотоакустичних досліджень

Стенд складається з джерела випромінення, схеми його живлення, що містить стабілізоване джерело струму, ключову схему переривання струму, що керується генератором прямокутних імпульсів. Сигнал з генератора використовувався також для синхронізації синхронного нановольтметра Unipan 232B та цифрового осцилографа. Випромінення збиралося та рівномірно розподілялося по поверхні зразка за допомогою оптичної системи. Зразок розташовувався у одній із змінних ФА комірок.

Загалом, ФА перетворення є чутливим до різноманітних процесів, що відбуваються в речовині. А саме: процесів, що впливають на розподіл поля змінної температури у зразку (поглинання світла, термалізація збуджень в речовині, теплоперенос) та процесів термопружного перетворення (теплове розширення речовини, формування та розповсюдження механічних деформацій в експериментальній структурі). В стенді було застосовано світлодіоди торговельної марки «Luxeon» з електричною потужністю 3 Вт. Основним джерелом був синій світлодіод LXHL-LB3C з максимумом випромінювання на довжині хвилі  $\lambda = 470$  нм. Також використовувались світлодіоди LXHL-LD3C (червоний  $\lambda = 627$  нм) та LXHL-LM3C (зелений  $\lambda = 530$  нм). Ці світлодіоди, за струму живлення 1 А, після формування оптичною

системою світлою плями ( $5 \times 5$  мм) з рівномірним освітленням, забезпечують потужність світлового потоку в діапазоні 25 мВт – 40 мВт для різних діодів. В окремих випадках, що потребували більшої інтенсивності випромінювання, використовували лазер на неодимовому склі з довжиною хвилі  $\lambda = 532$  нм та максимальною потужністю випромінювання 700 мВт.

Різні ФА методи залежно від геометрії експериментальної структури та способу реєстрації відгуку можуть бути чутливими до різних фізичних процесів в речовині та різних фізичних параметрів зразка. Як наслідок, застосування комплексу різних ФА методів дозволяє в багатьох випадках розділити впливи окремих параметрів або процесів, що вивчаються.

Газомікрофонний метод, фронтальна геометрія. Процеси формування ФА відгуку при застосуванні газомікрофонного методу отримання сигналу добре вивчені. Розроблено відповідні моделі [309], що кількісно описують, зокрема, залежності параметрів ФА сигналу (амплітуди та фази) від частоти. Існує велика кількість літературних джерел, присвячених розробці ФА методів визначення теплофізичних параметрів зразків у вигляді однорідних або шаруватих пластин та тонких шарів на масивних підкладках. Зокрема, вкажемо на ряд робіт, що присвячені дослідженю теплового транспорту в por-Si [310].

В даній роботі використовувались «нерезонансні» ФА комірки. Схематичне зображення комірки для реалізації класичного ФА методу [56], метод критичної частоти) наведено на рис. 4.19. Об'єм комірки складає  $16\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ . Прямокутна форма робочого об'єму комірки дозволяє одночасно розміщувати два зразки розміром  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ . Це забезпечує можливість проводити послідовні виміри для тестового зразка та структур з шарами на основі por-Si. Комірка замкнена, її робочий об'єм з'єднано з мікрофоном отвором діаметром 1мм та довжиною 1,5 мм.

У випадку шару на підкладці (зокрема шар поруватого кремнію на монокристалічній підкладці) розв'язок рівнянь тепlopровідності з

відповідними граничними умовами, за умов поверхневого поглинання світла, для змінної складової тиску в комірці  $\delta P(t)$  має вигляд:

$$\delta P(t) = \frac{I(t) \cdot \mu_g}{\chi_g \sigma_g + \chi_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}}} \cdot \frac{A - B \exp(-2l_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}})}{A + B \cdot C \exp(-2l_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}})} \quad (4.9)$$

де:

$I(t) = (I_0 / 2)(1 + \cos \omega t)$  – енергія світлового потоку, що поглинається одиницею площині поверхні зразка;

$$A = 1 + \frac{\chi_g \sigma_g - \chi_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}}}{\chi_g \sigma_g + \chi_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}}} \cdot \frac{\chi_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}} - \chi_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}}}{\chi_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}} + \chi_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}}} \cdot \exp(-2l_c \sigma_c),$$

$$B = \frac{\chi_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}} - \chi_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}}}{\chi_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}} + \chi_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}}} + \frac{\chi_g \sigma_g - \chi_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}}}{\chi_g \sigma_g + \chi_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}}} \cdot \exp(-2l_{\text{c-Si}} \sigma_{\text{c-Si}}),$$

$$C = \frac{\chi_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}} - \chi_g \sigma_g}{\chi_{\text{por-Si}} \sigma_{\text{por-Si}} + \chi_g \sigma_g} \quad \sigma_i = (1 - j) / \mu_i,$$

$$\mu_i = (2\chi_i / (\rho_i c_i \omega))^{0.5} = (2D_{Ti} / \omega)^{0.5};$$

індекси  $i$  відповідають в комірці газу- $g$ , c-Si та por-Si;

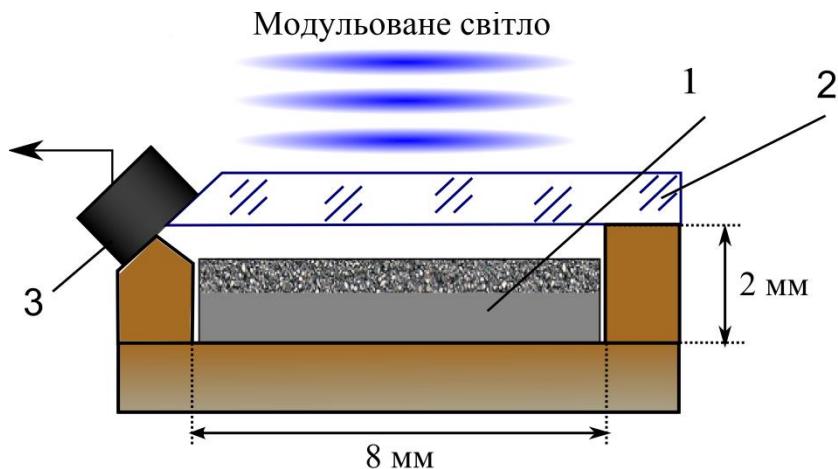


Рисунок 4.19 - ФА комірка для реалізації класичного газомікрофонного методу у фронтальній геометрії. 1 – зразок, 2 – прозоре вікно, 3 – мікрофон

$\chi_i, \rho_i, c_i, D_{T_i}, l_i$  – тепlopровідність, густина, теплоємність, коефіцієнт теплової дифузії (температуропровідність) та товщина відповідного шару;  
 $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  – частота модуляції світла.

На рис. 4.20 наведено розраховану за виразом (4.9) залежність амплітуди ФА сигналу  $U(F) \sim \delta P(F)$  від безрозмірної частоти

$$F = \frac{l_{\text{por-Si}}^2 \pi f}{D_{T\text{por-Si}}} = \left( \frac{l_{\text{por-Si}}}{\mu_{\text{por-Si}}} \right)^2 = \frac{f}{f_k},$$

де

$f_k = D_{T\text{por-Si}} / (l_{\text{por-Si}}^2 \pi)$  - критична частота.

Розрахунки проведено для двошарового зразка з шаром por-Si товщиною 50 мкм на c-Si підкладці з товщиною 450 мкм. Параметри поруватого шару обрано:  $\phi = 60\%$  та  $\chi_c = 1 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$ .

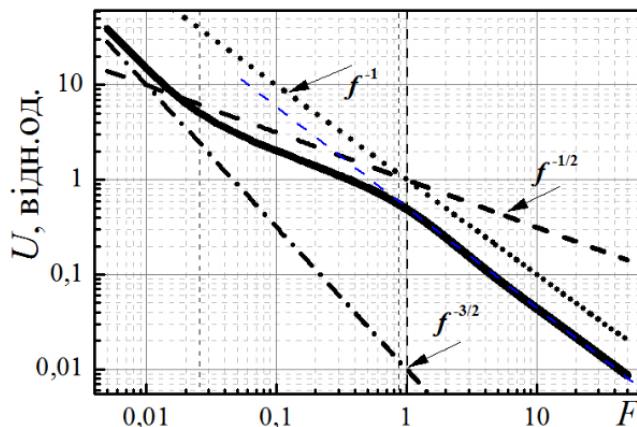


Рисунок 4.20 - Розрахункова залежність амплітуди ФА відгуку від безрозмірної частоти для двошарової структури з параметрами зразків групи 2. Значення тепlopровідності обрано  $\chi = 1 \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К})$ . Пунктиром зображені залежності  $U \sim f^\alpha$

Видно, що залежність  $U(F)$  має три майже прямолінійні ділянки з нахилом, що збігається із нахилом залежностей  $f^{-3/2}$ ,  $f^{-1/2}$  та  $f^{-1}$  в області низьких, проміжних та високих частот відповідно. Зміна нахилу залежності

поблизу критичної частоти ( $F_c = 1$ ) відповідає переходу від термічно тонкого ( $l_p < \mu_p$ ) до термічно товстого ( $l_p > \mu_p$ ) шару. Згідно з [311, 312] положення точки зміни нахилу може бути використано для визначення температуропровідності матеріалу шару:  $D_{Tp} = l_p^2 \pi f_k$

Точка зміни нахилу, визначена як частота, що відповідає перетину продовження прямолінійних ділянок розрахункової залежності (на рис. 4.20 тонка пунктирна лінія зліва від прямої  $F = 1$ ), має значення приблизно 0,85. Тобто, прийнявши значення критичної частоти рівним частоті зміни нахилу, отримують дещо заниженні (на 15%) значення  $f_k$  та, як наслідок заниженні значення  $D_{Tpor-Si}$ .

Методи проходження теплового збурення крізь зразок. Фотоакустичні методи визначення теплофізичних параметрів однорідних пластин та шаруватих структур у вигляді пластин базуються на особливостях проходження періодичних теплових збурень крізь речовину. Однією з основних особливостей у цьому випадку є зсув (затримка) фази періодичних коливань температури, що залежить від параметрів матеріалу, зокрема температуропровідності, та товщини шарів пластиини. ФА методи у вимірюваннях теплофізичних параметрів є різновидом методів періодичного нагріву [274] з високочутливою реєстрацією температури зворотної (по відношенню до опромінювання) поверхні пластиини шляхом вимірювання змінної складової тиску в газі, що межує із зразком.

Метод відкритого вікна. На рис. 4.21 наведена комірка для реалізації методу проходження теплової хвилі крізь зразок. Повітря у замкнутому внутрішньому об'ємі комірки (4) обмежується пластиною основи (1) з отвором  $\emptyset = 6$  мм де розміщено мікрофон (3), зразком (5) та гумовим кільцем (2).

У цьому випадку комплексний ФА відгук формується сукупною дією двох механізмів – термохвильового та термопружного  $P(t) = p_{gp} + p_d$ .

Дана комірка (рис. 4.21) дозволяє проводити виміри за двома різними ФА методами проходження теплової хвилі крізь зразок. По-перше, це метод

відкритого вікна – варіант метода проходження, в якому фронтальна (по відношенню до опромінювання) поверхня зразка є механічно вільною, а зразок, при неоднорідному нагріві по товщині, здійснює згині коливання. В цьому випадку використання гуми як матеріалу бічних стінок робочого об’єму комірки забезпечує зразку можливість здійснювати практично вільні термопружні деформації, оскільки гума має величину пружних модулів щонайменше на 5 порядків меншу, ніж у зразків, що досліджуються в даній роботі.

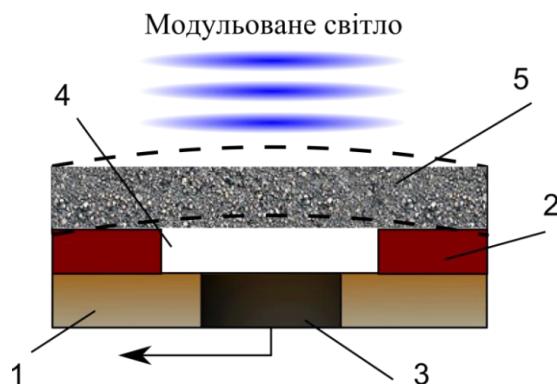


Рисунок 4.21 - Газомікрофонна комірка для реалізації методу відкритого вікна. 1 – металева основа , 2 – гумове кільце, 3 – мікрофон, 4 – внутрішній об’єм комірки, 5 - зразок

Наявність двох механізмів формування ФА відгуку, що діють одночасно, ускладнює аналіз експериментальних залежностей та звужує (з боку вищих частот модуляції) частотний діапазон, де надійно реєструється термохвильова складова відгуку. Вплив термопружної складової ФА відгуку на процеси формування сигналу може бути істотно зменшений при застосуванні методу демпфованої пластини.

Метод демпфованої пластини (ДП). Даний метод застосовний як для однорідних, так і для шаруватих зразків. Метод передбачає наявність жорсткого прозорого буфера (1 на рис. 4.22) з товщиною, що значно перевищує товщину зразка.

В наших експериментах у якості буфера використовувалась пластина кварцового скла з товщиною 4мм. Буфер жорстко склеюють із зразком 2

прозорим жорстким клеєм, так, що термопружні деформації зразка істотно зменшуються, а внеском термопружної складової в загальну величину ФА відгуку, особливо в діапазоні низьких частот, можна нехтувати.

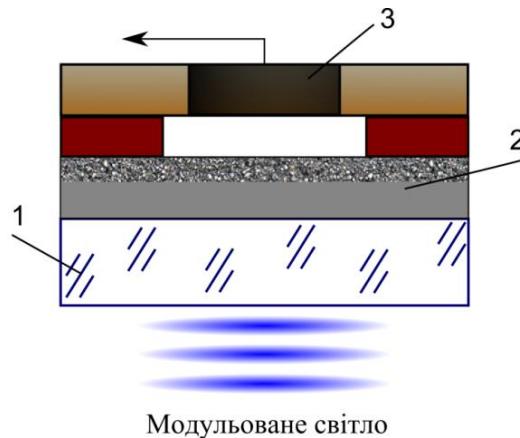


Рисунок 4.22 - Комірка для реалізації геометрії демпфована пластина. 1 – прозоре вікно-демпфер, 2 – зразок, 3 – мікрофон

Вимірювання температуропровідності методом ДП. У випадку коли однорідний зразок у вигляді пластини має товщину таку, що в частині діапазону доступних для ФА експерименту частот (зазвичай 10Гц-2кГц) задовольняється умова  $1,5 < h / l_T < 3,5$ , то для фазового зсуву  $\Delta\varphi$  коливань температури на зворотній поверхні зразка можна застосувати вираз, що пов'язує  $\Delta\varphi(f)$  коливань температури на глибині  $h$  під поверхнею однорідного півпростору з параметрами зразка [313]:

$$\Delta\varphi(f) = -\frac{\pi}{4} - \frac{h}{l_T} = -\frac{\pi}{4} - \frac{h}{\sqrt{\frac{D_T}{\pi f}}}$$

Тоді для визначення температуропровідності маємо:

$$D_T = \pi h^2 \frac{\Delta f}{\Delta\varphi^2} \quad (410)$$

величина  $\Delta\varphi/\Delta f^{1/2}$  визначається з експериментальної фазочастотної залежності в діапазоні частот модуляції  $2,5f_c < f < 12f_c$ .

Можливість застосування наближеного виразу (4.10) для визначення температуропровідності однорідної пластини випливає з порівняння кривих 1 та 2 на рис.4.23. Як видно, нахил цих залежностей співпадає в широкому діапазоні частот модуляції. Розрахунки ефективної температуропровідності для двошарової пластини (3,4), за чисельним рішенням рівнянь теплопровідності для двошарової пластини (5).

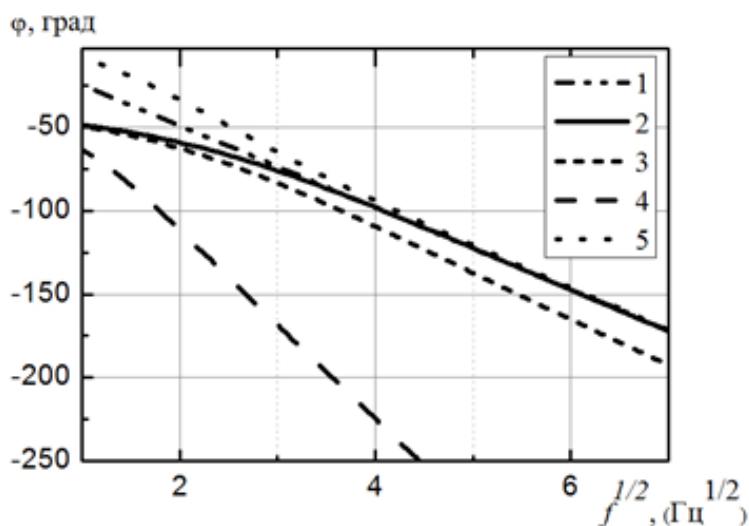


Рисунок 4.23 – Зсув фази змінної складової температури на зворотній поверхні двошарової пластини por-Si/c-Si від частоти модуляції з параметрами зразків мезо-por-Si

На даному рисунку наведено також розрахункові залежності (відповідно відомим моделям [314–316]) фазового зсуву коливань температури на зворотній (по відношенню до опромінювання) поверхні двошарової пластини por-Si/c-Si з товщиною шарів відповідно 240 мкм та 270 мкм.

Розглянемо можливості застосування методів проходження для визначення температуропровідності поруватого шару двошарового зразка. У випадку двошарового зразка, для розрахунку фазового зсуву часто застосовують підхід ефективної температуропровідності [314–316]. Реальний двошаровий зразок уявно замінюють однорідним, з ефективними параметрами, що забезпечують таку саму затримку фази коливань температури на його зворотній поверхні, як і при проходженні теплового

збурення крізь двошаровий зразок. Відомі два граничні випадки, за яких використання методу дає точні значення температуропровідності: по-перше, випадок термічно товстого зразка, коли, для ефективної температуропровідності  $D_{Tef}$ , за умов рівності теплової активності шарів  $(\chi_1 c_1 \rho_1)^{1/2} = (\chi_2 c_2 \rho_2)^{1/2}$ , справедливим є вираз:

$$\frac{l_1 + l_2}{\sqrt{D_{Tef}}} = \frac{l_1}{\sqrt{D_{T1}}} + \frac{l_2}{\sqrt{D_{T2}}}$$

Відповідна розрахункова залежність наведена на рис. 4.23 під номером 3. Випадок термічно тонкого зразка, коли для розрахунку ефективної теплопровідності можна застосувати термоелектричну аналогію. Вираз для ефективної теплопровідності  $\chi_{ef}$  має тоді вигляд:  $(l_1 + l_2)\chi_{ef} = l_1\chi_1 + l_2\chi_2$ , а для температуропровідності:

$$D_{Tef} = \left[ \frac{l_1}{D_{T1}(l_1 + l_2)} + \frac{l_2}{D_{T2}(l_1 + l_2)} + \frac{l_1 l_2}{(l_1 + l_2)^2} \left( \frac{\chi_1}{D_{T1}\chi_2} + \frac{\chi_2}{\chi_1 D_{T2}} \right) \right]^{-1}.$$

Для фазового зсуву на зворотній поверхні однорідної пластини з  $D_{Tef}$  на рис. 4.23 відповідає залежність 4. Нахил цієї залежності близький до нахилу залежності 5, що отримана з чисельного рішення рівнянь теплопровідності для двошарової пластини, лише на самих низьких частотах модуляції.

Таким чином, з рис. 4.23 видно, що у випадку порівняно товстого шару поруватого кремнію на монокристалічній підкладці, наближення ефективної температуропровідності дають гірші результати, ніж використання виразів для однорідної пластини або напівпростору з параметрами por-Si. Це означає, що у випадку товстого шару мезо-por-Si на підкладці близької товщини, практично весь додатковий фазовий зсув коливань температури при проходженням періодичними тепловими збуреннями зразка утворюється в результаті проходження поруватого шару.

#### 4.8 Особливості реалізації експерименту з композитами поруватий кремній–рідина

Загалом, дана структура містить досліджуваний зразок, буферний шар та п'єзоперетворювач з електродами. Фотоакустичний відгук збуджується періодично модульованим випроміненням, інтенсивність якого рівномірно розподіляється по фронтальній поверхні досліджуваної структури за допомогою оптичної системи рис. 4.24.

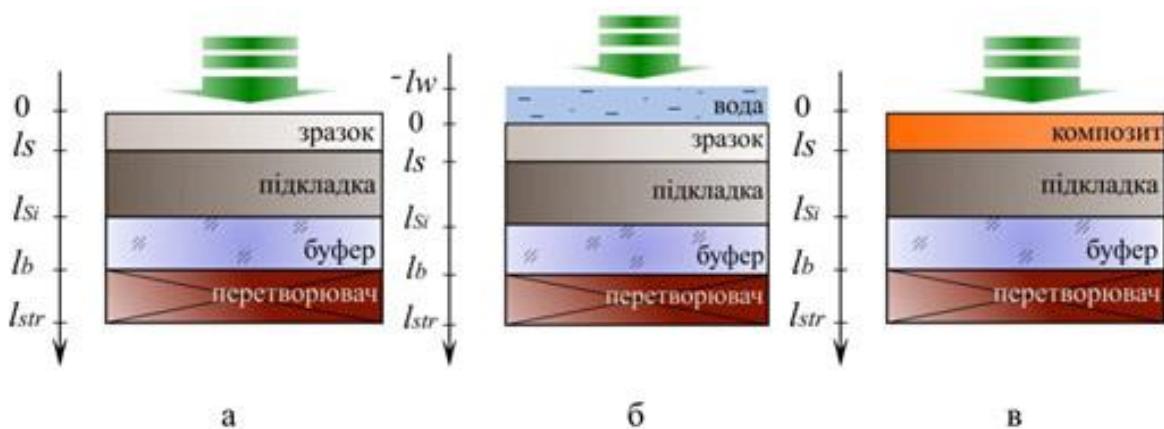


Рисунок 4.24 - Геометрія експериментальної структури при реєстрації ФА відгуку п'єзоелектричним перетворювачем

Як уже зазначалося, додатково на поверхню зразка було нанесено або ліофобну рідину для створення інтерфейсу “порувата матриця - рідина”, або ліофільну рідину, для створення композитної системи на основі поруватої кремнієвої матриці з ліофільною рідиною в порах. Експерименти по вимірюванню часової залежності різниці електричних потенціалів на електродах, виконувались з композитними шарами різної товщини (50 мкм та 30 мкм) та з рідинами різної в'язкості (етанол, ацетон, МБП-12).

Вивчались композитні системи на основі поруватих матриць мезопористого кремнію. Зразки були виготовлені за методом анодного травлення в електрохімічній камері вертикального. Вихідні пластини кремнію діркового р+ типу провідності (товщина 510 мкм, питомий опір 0,002 Ом $\times$ см), у всіх випадках мали кристалічну орієнтацію (100). Анодування

проводили в режимі «старт-стоп»: стабілізований струм подавали в електрохімічну комірку періодичними імпульсами довжиною 2с за періоду повторення 4с. Склад електроліту – концентрована (60%) плавикова кислота (HF) / етиловий спирт ( $C_2H_5OH$ ) у співвідношенні 1/1 за об'ємом. Режими анодування (значення струму і часу анодування) та параметри зразків (поруватість та товщина поруватого шару) наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Умови приготування та параметри зразків поруватого кремнію різних груп

Група зразків	Густота струму анодування, $mA/cm^2$	Час анодування	Поруватість, %	Товщина поруватого шару, мкм
1	50	25хв	48	50
2	100	14хв	60	50
3	150	12хв	65	50
4	50	15хв	48	30
5	100	8хв 24с	60	30
6	150	7хв 12с	65	30
7	60	2год	60	270
8	65	2год	60	240

У більшості ФА досліджень використовувались зразки розміром  $5\times5$  мм. В обмеженому числі випадків розміри зразків були більшими, що зазначено у відповідних місцях тексту окремо.

Системи por-Si-рідина. Для створення композитних систем використовувались зразки вирізані як з двошарових пластин por-Si/c-Si, так і вільних шарів por-Si. Для заповнення пор використовувались етиловий спирт, ацетон, та технічне масло марки МБП-12.

Всі ці рідини добре змочують поверхню por-Si та легко проникають в пори, що і було визначальним при їх виборі. В таблиці 4.2 наведено ряд параметрів вказаних рідин важливих для ФТА перетворення. Етанол та ацетон в нормальних умовах мають порівняно низьку в'язкість (нижчу ніж у більшості рідин).

Зауважимо, що в'язкість ацетону приблизно вчетверо менша за в'язкість спирту. Тобто в'язкості даних рідин відрізняються істотно, хоча і менше ніж на порядок. Масло обрано з найменшим доступним для масел значенням в'язкості з метою більш швидкого заповнення пор. Водночас, в'язкість МБП-12 більш ніж на порядок перевищує в'язкості етанолу та ацетону. Заповнення пор рідиною у випадку в'язкої нелетучої рідини (масло) проводилося як у вакуумі, так і в нормальних лабораторних умовах, коли пори вихідних зразків містять повітря. Вимірювання гравіметричним методом показали, що отримані в обох випадках зразки мали одинаковий ступень (95%) заповнення пор маслом.

Таблиця 4.2 - Параметри рідин, що використовувались як наповнювачі

	Об'ємний модуль пружності $K$ , ГПа	Густина $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Теплопровідність $\chi$ , Вт/(м×К)	Теплоємність $C$ , Дж/(кг×К)	Динамічна в'язкість $\eta$ , мПа×с	Коефіцієнт лінійного теплового розширення, $\alpha_T \times 10^3 \text{ K}^{-1}$
Етанол	0,85	791	0,160	2320	1,2	0,37
Ацетон	0,73	790	0,152	2160	0,32	0,47
МБП-12	1,3	910	0,16	1840	22	0,25

Оскільки гравіметричний метод при визначенні пористості дає значення масової пористості, що можуть відрізнятись від істинних значень пористості, а відхилення від 100% заповнення пор знаходиться в межах похибки гравіметричного методу, ми вважаємо, що при приготуванні композиту як в вакуумі, так і в умовах атмосферного повітря рідина заповнює пори повністю.

В останньому випадку присутнє в тупикових порах вихідного зразка повітря видаляється, шляхом розчинення газів в рідині під дією капілярних тисків, та подальшої їх дифузії у напрямку до поверхні зразка та виділення у вигляді бульбашок у прилеглий до зразка шар рідини. Вихід бульбашок спостерігається візуально. Швидкість заповнення пор визначається швидкістю дифузії газів крізь рідину, розчинністю газів та в'язкістю рідини.

#### 4.9 Фотоакустичні дослідження особливостей фізичних властивостей композитних систем на основі поруватого кремнію

Використання ФА методів з метою вивчення особливостей фізичних процесів в наноструктурованих матеріалах, зокрема процесів теплового транспорту, обмежено тим, що встановлення теплової рівноваги на масштабах 100нм та менше відбувається за характерних часів менших  $10^{-9}$  с. При використанні прямого ФА ефекту в поруватих матеріалах ефективна генерація акустичного відгуку та його реєстрації утруднена. Збудження пружних коливань залежить від джерел термопружних напруг, пропорційних величині добутку  $\alpha_T \times K$ , де  $\alpha_T$  – коефіцієнт лінійного теплового розширення,  $K$  – ефективний модуль всебічного стиснення. Для por-Si, за рахунок зменшення пружних констант, вже при помірних значеннях поруватості за умови однакового нагріву джерела термопружних напруг зменшуються на порядок у порівнянні з c-Si. До того ж, зменшується акустичний імпеданс середовища, що призводить до погіршення умов реєстрації п'єзоперетворювачем. Зрозуміло, що вказані особливості мають місце і у випадку більшості композитних систем на основі por-Si з інкорпорованими у пори наночастками наповнювача, коли ступінь заповнення пор є низькою.

Додатковою перевагою використання рідкого наповнювача є підвищення енергоефективності фото-термопружного перетворення: енергія термопружно деформованої речовини пропорційна  $K(\Delta T \times \alpha_T)^2$ , тобто, квадрату величини

термопружних деформацій  $\Delta T \times \alpha_T$ . Більшість рідин при нормальніх умовах мають  $\alpha_T$  на два порядки більший, ніж у por-Si. Модуль всебічного стиснення рідин менший ніж  $K_{\text{por-Si}}$  на порядок величини. Таким чином, ефективність перетворення енергії в рідині з теплової форми в пружну на три порядки більша ніж в матриці por-Si.

При використанні рідини як наповнювача, слід враховувати можливість релаксації термоіндукованих тисків рідини в порах. Якщо пори матриці є відкритими та мають достатньо великі характерні діаметри при малих значеннях товщини поруватого шару, а в'язкість рідини-наповнювача мала, то в результаті нагріву рідина вільно розширюється та частково витікає з поруватого шару. Можливим є інший граничний випадок: малі значення діаметрів пор та в'язкості рідини в них за достатньої товщини поруватого шару. За таких умов сили в'язкості перешкоджають вільному перетіканню рідини в порах, що призводить до утворення термоіндукованих тисків рідини на стінки пор.

Ефективний коефіцієнт теплового розширення. Для формування полів термопружних напруг в композитах por-Si-рідина при ФА перетворенні важливими є не тільки теплові поля, але і термопружні параметри композиту, зокрема розподіли пружніх модулів та коефіцієнтів теплового розширення. Проведення дилатометричних досліджень шарів por-Si та por-Si-рідина класичними методами ускладнено через обмежені розміри зразків та можливе перетікання рідини в порожнинах поруватого шару, що може спричинити залежність деформації від швидкості нагріву. Виокремлення термопружної складової ФА відгуку, отриманого за методом відкритого вікна, дозволяє експериментально досліджувати процеси теплового розширення por-Si та систем por-Si-рідина при порівняно швидкому нагріві. Час релаксації термоіндукованих тисків рідини  $\tau_p$  в шарі мезопористого por-Si товщиною  $h \sim 10^4$  м для типових значень в'язкості масел, можна оцінити як  $\tau_p > 0,1$  с. Тобто  $\tau_p$  є більшим за період модуляції світла в ФА експерименті, а теплове

розширення масла в порах не призводить до помітних зміщень рідини вздовж осі пор внаслідок фільтрації. З точки зору процесу формування термопружних напруг, вказане означає, що вплив термоіндукованих тисків в'язких рідин в порах на формування термопружних деформацій за зазначених умов якісно не відрізняється від випадку твердотільного наповнювача.

За достатньо великих значень частоти модуляції, ФА сигнал, отриманий за методом відкритого вікна має суттєву термопружну природу. Як можна бачити з формули (4.4), термопружні складові амплітуд газомікрофонного ФА відгуку, отриманого за методом відкритого вікна, за однакових об'єму ФА комірки, поглинутої потужності та геометричних розмірів зразків, при достатньо високих частотах (у випадку термічно товстого зразка вираз в дужках прямує до константи), співвідносяться як

$$\frac{P_{d\text{por-Si}}}{P_{dc\text{-Si}}} = \frac{\alpha_{T\text{por-Si}}}{\alpha_{Tc\text{-Si}}} \cdot \frac{c_{c\text{-Si}} \rho_{c\text{-Si}}}{c_{\text{por-Si}} \rho_{\text{por-Si}}}.$$

Таким чином, з порівняння амплітуди ФА сигналів для зразків por-Si та por-Si-рідина на його основі, при достатньо високих частотах модуляції, коли термохвильовою компонентою ФА відгуку можна нехтувати (див. вираз (4.3)), дозволяє отримати інформацію про зміну коефіцієнту теплового розширення системи por-Si-рідина в порівнянні з por-Si. На рис. 4.25 показано залежності амплітуди ФА сигналу, отриманого при дослідженні зразка por-Si з групи 8, та від того ж зразка, після заповнення пор маслом МБП-12. Геометрія експериментальної структури в обох випадках незмінна.

Як видно з наведених залежностей, характер зміни амплітуди ФА сигналу з частотою для por-Si-рідина, у всьому частотному діапазоні (20 Гц–2,5 кГц) відповідає характеру залежності термопружної складової для зразка por-Si ( $f > 200$  Гц). Важливим є те, що амплітуда ФА сигналу від зразка композиту por-Si-рідина перевищує (в діапазоні високих частот) амплітуду сигналу від por-Si приблизно в 20 разів. Пунктирними лініями показано розрахункові частотні залежності компонент амплітуди для зразка 8: 2 –

термохвильової складової, а лінією 3 – термопружної складової. З врахуванням величин питомої теплоємності та густини зразків, таке збільшення амплітуди відповідає значенню відношення коефіцієнтів теплового розширення  $\alpha_{Tc}/\alpha_{T \text{ por-Si}} \approx 45 \div 50$ .

Розрахункові криві, на рис. 4.25 для композиту por-Si-рідина побудована для значення відношення  $\alpha_{Tc}/\alpha_{T \text{ por-Si}} = 45$ . Застосувавши мінімальну оцінку для коефіцієнту теплового розширення por-Si  $\alpha_{T \text{ por-Si}} = \alpha_{TSi} = 2,25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (за літературними даними  $\alpha_{T \text{ por-Si}} \geq \alpha_{TSi}$ ) отримаємо для коефіцієнта теплового розширення por-Si-рідина  $\alpha_{T \text{ ком}} \geq 1,01 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

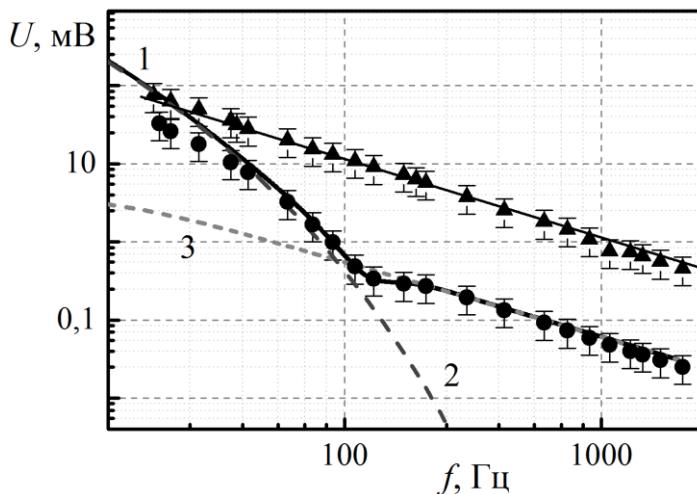


Рисунок 4.25 - Амплітудно-частотні залежності ФА відгуку. Метод відкритого вікна, зразок групи 8: ● – por-Si без наповнювача, ▲ – por-Si-рідина. Лініями показано результати моделювання: 1 – сумарний ФА відгук, 2 – термохвильова компонента, 3 – термопружна компонента

З іншого боку, згідно з відомим у механіці композитів виразом [317]:

$$\alpha_{T \text{ ком}} = \alpha_{T \text{ рід}} + \frac{\alpha_{T \text{ por-Si}} - \alpha_{T \text{ рід}}}{K_{\text{por-Si}}^{-1} - K_{\text{рід}}^{-1}} \left[ \frac{1}{K_{\text{ком}}} - \frac{1}{K_{\text{рід}}} \right] \approx \alpha_{T \text{ рід}} \frac{K_{\text{рід}}}{K_{\text{ком}}},$$

що також дозволяє оцінити  $\alpha_{T \text{ ком}}$ . Використавши довідникові значення для масла (таблиця 4.3):  $\alpha_{T \text{ рід}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $K_{\text{рід}} = 1,5 \text{ ГПа}$ , для  $K_{\text{ком}} \approx K_{\text{por-Si}}$

( $K_{\text{por-Si}} = 10 \text{ ГПа}$ , величина, що згідно робіт приблизно відповідає por-Si з  $\phi = 60\%$ ), для por-Si-рідини отримаємо верхню межу  $\alpha_{T_{\text{ком}}} \approx 0,33 \times 10^{-4} K^{-1}$ , тобто значення, втричі менше ніж мінімальна оцінка за даними експерименту.

На нашу думку розбіжність оцінок з даними експерименту пов'язана з відмінністю значень  $\alpha_{T_{\text{рід}}}, K_{\text{рід}}$  для наноструктурованої рідини в порах por-Si-рідини та для вільної рідини. Крім того, значення  $K_{\text{por-Si}}$ , що використовувалося при оцінці може бути дещо завищеним. Зазначимо, що з літератури [318] відомо про можливе збільшення коефіцієнту теплового розширення окремих рідин в наноструктурованому стані по відношенню до його значення у вільному стані майже вдвічі.

Квазістатичне теплове розширення. Результати визначення коефіцієнту теплового розширення композитних систем за вигином двошарової пластини c-Si/por-Si-рідини з зміною температури.

Схему експерименту та результати вимірювань наведено на рис. 4.26.

Згідно з відомим виразом [319] для деформації двошарової пластини із зміною температури, відхилення  $\delta$  вільного кінця пластини залежить від температури зміни температури  $\Delta T$  як:

$$\delta = \frac{3(h_{\text{por-Si}} + h_{\text{c-Si}})(\alpha_{T_{\text{por-Si}}} - \alpha_{T_{\text{c-Si}}})L^2 \times \Delta T}{\left(\frac{E_{\text{por-Si}}}{E_{\text{c-Si}}}\right)\left(\frac{h_{\text{por-Si}}^3}{h_{\text{c-Si}}}\right) + 4h_{\text{por-Si}}^2 + 6h_{\text{por-Si}}h_{\text{c-Si}} + 4h_{\text{c-Si}}^2 + \left(\frac{E_{\text{c-Si}}}{E_{\text{por-Si}}}\right)\left(\frac{h_{\text{c-Si}}^3}{h_{\text{por-Si}}}\right)}$$

де

$L = 50 \text{ мм}$  - довжина пластини;

$h_{\text{por-Si}}$  та  $h_{\text{Si}}$  - товщини поруватого та монокристалічного шарів відповідно;

$E_{\text{Si}}/E_{\text{por-Si}} \approx 1/10$  відношення модулів Юнга шарів.

Зміну відхилення з температурою спостерігали з допомогою оптичного мікроскопу. Для рідин, що використовувались в ФА експериментах при створенні композитних систем величина  $\delta/\Delta T$  має порядок одиниць мкм/К. Це відповідає коефіцієнту теплового розширення для por-Si-рідини одного

порядку з коефіцієнтом теплового розширення c-Si. Зменшення кривизни пластиини із збільшенням температури вказує на менший за значенням коефіцієнт теплового розширення por-Si-рідина, ніж у c-Si. Для композиту з етанолом в порах, з виразу для  $\delta$  було отримане значення  $\alpha_{\text{por-Si}} \approx 1,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Таким чином, ефективний коефіцієнт теплового розширення композиту por-Si-рідина у ФА експерименті переважає значення коефіцієнта теплового розширення в умовах повільного нагріву на два порядки.

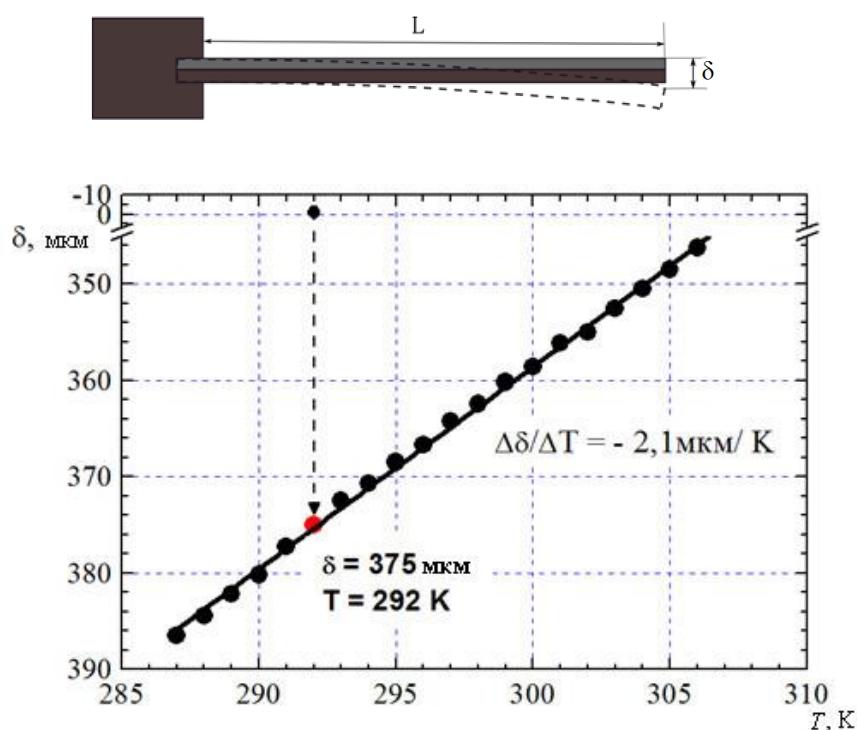


Рисунок 4.26 - Схема експериментальної структури та залежність відхилення вільного кінця двошарового зразка por-Si-етанол/c-Si від температури

За змістом, добуток під символом додавання є джерелом термопружних напруг в шарі  $i$ , що містить нерівноважну кількість теплоти  $Q_i$ . Наведені міркування мають якісний характер. Зауважимо, що з наведеного виразу випливає, що при переході порції тепла  $\Delta Q$  через границю розділу двох шарів (наприклад з шару por-Si до шару c-Si) напруга на електродах п'єзоперетворювача змінюється на величину, що пропорційна

$$\Delta U \sim \Delta Q \cdot \left( \frac{\alpha_2 k_2}{\rho_2 C_2} - \frac{\alpha_1 k_1}{\rho_1 C_1} \right).$$

Даний вираз дозволяє якісно пояснити результати експериментів з шаруватими структурами на основі por-Si та por-Si-рідина (див. рис. 4.27).

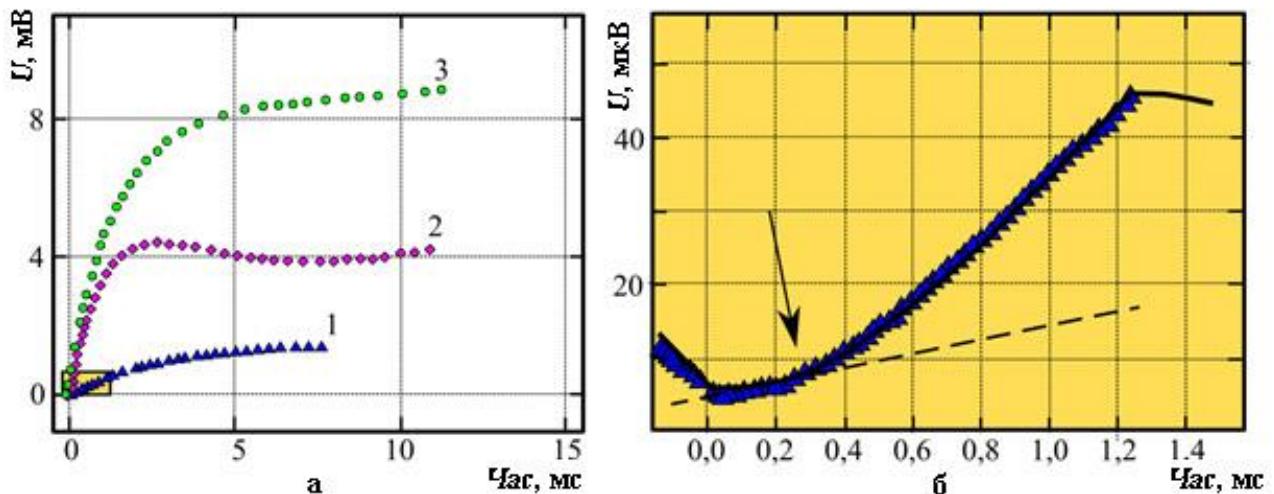


Рисунок 4.27 - Залежності ФА сигналу на початку півперіоду опромінення поверхні зразка прямокутно-модульованим світловим потоком - а: por-Si/c-Si – 1, por-Si-етанол/c-Si – 2, por-Si-МБП-12/c-Si – 3. На вставці - б: суцільна крива – результат моделювання для структури por-Si/c-Si

Використовувався двошаровий перетворювач у складі буферного, склокерамічного шару та шару п'єзокераміки (товщини, відповідно  $h_{\text{кеп}} = 1$  мм та  $h_{\text{PZT}} = 220$  мкм). Залежності різниці потенціалів сигналу ФА відгуку на електродах п'єзоперетворювача від зразків на основі шаруватих структур групи 2 з різними наповнювачами наведено на рис. 4.25.

Значна різниця в швидкості збільшення величини потенціалу для зразків з шаром por-Si та зразками з шарами por-Si-рідина зумовлена наявністю в останніх джерел пружних напруг, що пов'язані з термоіндукованими тисками рідини. Зміна нахилу осцилограмми на початку часової залежності потенціалу (початок нагріву) від структури por-Si/c-Si (рис. 4.27б) обумовлена тим, що спершу відбувається нагрів лише зовнішнього поруватого шару, де пружні

модулі малі та, відповідно, повільно наростає деформація та сигнал. Коли фронт нагріву сягає границі розділу por-Si/c-Si, тепло починає проникати у c-Si підкладку, де пружні модулі на порядок більші. Відповідно (з врахуванням меншої щільності por-Si) збільшується швидкість росту електричного потенціалу.

Найбільш цікавим видається наявність послідовних максимуму та мінімуму на залежності, що відповідає зразку з порами, що заповнено етанолом. Ми пов'язуємо дану особливість залежності із релаксацією термоіндукованого тиску рідини в порах. На початковому етапі температура шару por-Si-рідина швидко наростає. Коли теплове збурення досягає підкладки, за рахунок значно більшої ніж у por-Si теплової активності c-Si, швидкість нагріву різко зменшується. Коли градієнт температури у шарі por-Si встановлюється таким, що відповідає значенню потоку потужності у поглинутому зразком випромінюванні, зростання температури практично припиняється. Відповідно припиняється зростання термоіндукованого тиску. Далі, внаслідок в'язкогоперетікання рідини по системі відкритих пор, відбувається релаксація термоіндукованого тиску, що призводить до зменшення потенціалу. Подальше зростання потенціалу обумовлено нагрівом підкладки та її тепловим розширенням. Відсутність максимуму на залежності З свідчить про те, що процеси релаксації термоіндукованих тисків відбуваються в композиті por-Si-МБП-12 значно повільніше, ніж в por-Si-етанол.

З наведеного аналізу випливає, що форма ФА відгуку несе інформацію про температуропровідність por-Si-рідина ( положення максимуму в часі), проникність матриці por-Si для рідини та в'язкість рідини ( положення мінімуму та крутізна переднього фронту сигналу, значення потенціалу в максимумі). Для отримання з форми ФА відгуку кількісної інформації про величини названих параметрів необхідна побудови кількісної моделі процесу ФА перетворення.

За вимирами та порівнянням між собою коефіцієнтів температуропровідності й теплопровідності por-Si різної поруватості та композитів типу por-Si-рідина на їх основі встановлено, що теплопровідність композитної системи типу por-Si-рідина збільшується в порівнянні з вихідним por-Si на величину, що значно (для  $\phi = 65\%$  майже порядок величини) перевищує теплопровідність наповнювача. Відносний приріст теплопровідності por-Si-рідина в порівнянні з por-Si збільшується з ростом поруватості.

Значна різниця між коефіцієнтами теплопровідностей por-Si та por-Si-рідина пояснена тим, що значна частина теплового опору por-Si пов'язана з тепловими опорами міжкристалітних теплових контактів, що істотно зменшуються при заповненні пустот між кристалітами рідиною.

На амплітудно-частотних та фазочастотних залежностях ФА відгуку вільного шару por-Si (метод «відкритого вікна», спостерігаються особливості, що пояснюються спільним впливом двох різних механізмів формування сигналу – термохвильового та термопружного.

#### 4.10 Особливості формування прямого ФА відгуку в структурах з шарами композитних систем «поруватий кремній–рідина»

Значення ефективних коефіцієнтів теплового розширення для композитних систем «por-Si – в'язка рідина» в процесі ФА перетворення можуть в десятки разів перевищувати значення коефіцієнту теплового розширення поруватого кремнію. Така ситуація виникає внаслідок дії на пористу матрицю термоіндукованих тисків рідини всередині пор. Тиск в порах поверхневих шарів пористої матриці зануреної в рідину дорівнює зовнішньому, а в середині поруватого шару, при періодичному нагріві випроміненням, може сягати десятків атмосфер вже при інтенсивності випромінення порядку  $1 \text{ мВт}/\text{мм}^2$ . Таким чином, в шарі композиту, в напрямку нормалі до поверхні пластини, виникають значні градієнти тиску. В

поруватому середовищі, пори якого заповнено рідиною, згідно з законом Дарсі [320], під дією градієнтів тиску повинні відбуватися процеси фільтрації. Розподіл тисків рідини та його зміна в часі, описуються одновимірним рівнянням фільтрації [321], що у випадку реальної рідини (стисливої та з врахуванням теплового розширення) має вигляд:

$$\frac{\partial P(z,t)}{\partial t} - \frac{\xi}{\eta\beta\phi} \frac{\partial^2 P(z,t)}{\partial z^2} = \frac{\alpha_T}{\phi\beta} \frac{\partial \Theta(z,t)}{\partial t},$$

де

$P$  – термоіндукований тиск рідини в порах;

$\xi$  – проникність поруватого матеріалу для флюїдів;

$\eta, \beta$  – відповідно, динамічна в'язкість та стисливість рідини;

$\alpha_T$  – коефіцієнт об'ємного теплового розширення рідини;

$\phi$  – поруватість матеріалу.

При періодичному нагріві поверхні термічно тонкого (товщиною  $h \sim \mu = (2D_T/\omega)^{1/2}$ ) шару композиту por-Si-рідина дія об'ємних джерел рідини обмежується характерним часом  $\tau_T = h^2/D_T$  встановлення стаціонарного розподілу температури в шарі por-Si. Для часу релаксації термоіндукованих тисків  $\tau_P$ , з огляду на математичну подібність рівнянь, що описують тепlopровідність та транспорт рідини в поруватому середовищі, можна записати  $\tau_P = h^2 / D_P$ ,  $D_P = \xi / (\eta\beta\phi)$ .

При достатній величині проникності поруватого середовища, та достатньо низьких в'язкості рідини і товщині поруватого шару час релаксації термоіндукованих тисків більший за період модуляції світла в ФА експерименті. ФА відгук в цьому випадку повністю визначається термопружними напругами в поруватій матриці. Оскільки релаксація тисків пов'язана з характеристиками морфології por-Si (пористість, характерний діаметр пор, їх розгалуженість та звивистість), що обумовлюють конкретні значення його проникності для флюїдів, відкривається можливість пов'язати

параметри ФА відгуку від композитної системи з особливістю морфології матриці зразка.

Аналіз проведено у припущенні, що джерела термопружних напруг в композиті por-Si-рідина складаються з двох компонент:. По перше, це джерела термопружних напруг  $\alpha_T(z)\hat{E}(z)\Theta(z,t)$  в матеріалі матриці. Будемо вважати, що ця складова не залежить від наявності рідини в порах. Інша компонента зумовлена дією тиску рідини на матрицю. Будемо вважати, що ця компонента пропорційна тиску рідини  $P(z,t)$  в порах. Тобто, в поперечному перерізі композитного por-Si-рідина шару джерела термопружних напруг  $\sigma_T(z,t)$  мають вигляд:

$$\sigma_T(z,t) = \frac{\alpha_{T\text{por-Si}} E_{\text{por-Si}}}{1-\nu} \Theta(z,t) + \phi P(z,t) + A \cdot P(z,t) \cdot (1-\phi),$$

де

$A \leq 1$  – безрозмірний коефіцієнт, що залежить від морфології матриці та характеризує частку тиску рідини, що трансформується в механічні напруги в матриці por-Si.

Типові осцилограми ФА відгуку при п'єзореєстрації наведено на рис. 4.28. Осцилограми отримано від різних зразків однакової загальної товщини 500мкм в складі шаруватої структури з одинаковими буферними шарами товщина 500мкм та одинаковими п'єзоперетворювачами за товщою 200мкм.

Зупинимось на якісному аналізі особливостей наведених осцилограм. Осцилограма, наведена на рис. 4.28а - однорідний зразок кристалічного кремнію з орієнтацією (100) та провідністю  $0,001 \div 0,002 \text{ Ом} \times \text{см}$ . Форма ФА відгуку, як видно з рисунку, наближається до трикутної, що зрозуміло, оскільки з часом лінійно зростає кількість тепла, що передана зразку, а відповідно, лінійно зростає величина джерел термопружних напруг та деформація структури.

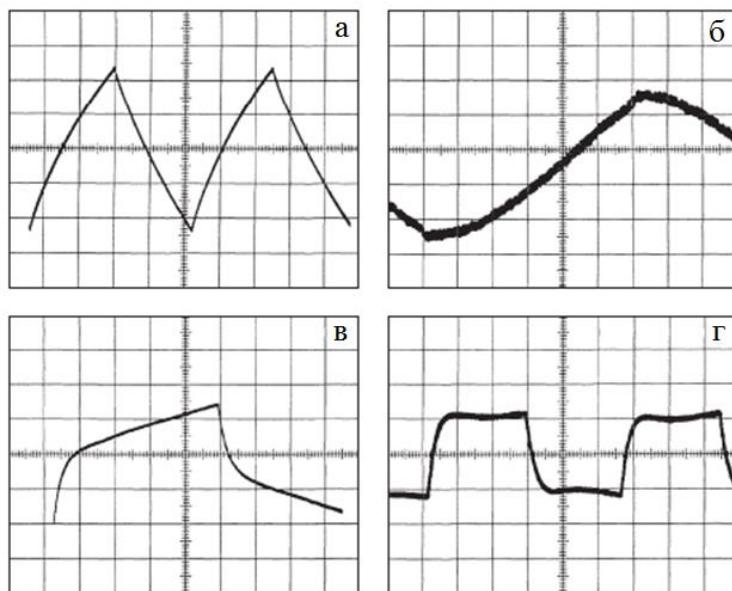


Рисунок 4.28 – Осцилограми ФА-сигналів від різних зразків: для пластини с-Si – а, шару por-Si на монокристалічній підкладці - б, композиту por-Si-МБП-12 на с-Si підкладці - в, композиту por-Si- $C_2H_5OH$  на с-Si підкладці – г. Частота модуляції 40 Гц - а, г; 25 Гц - б, 400 Гц - в; ціна поділки: 10 мВ - а, в; 0,2 мВ – б; 5 мВ - г

Ділянка осцилограми рис. 4.28г, що слідує за максимумом, який має місце наприкінці фронту наростання потенціалу може бути апроксимована сумою лінійного росту -2 та експоненціального спаду -3 так, сумма 1 зображена на рис. 4.29.

Компоненту, що відповідає лінійному росту можна пов'язати з джерелами термопружних напруг в с-Si підкладці, а експоненціальний спад – із релаксацією тисків рідини в порах.

За показником експоненти ( $-t / \tau_p$ ) можна оцінити характерний час релаксації тисків рідини в порах. В даному випадку  $\tau_p$  становить приблизно 10 мс.

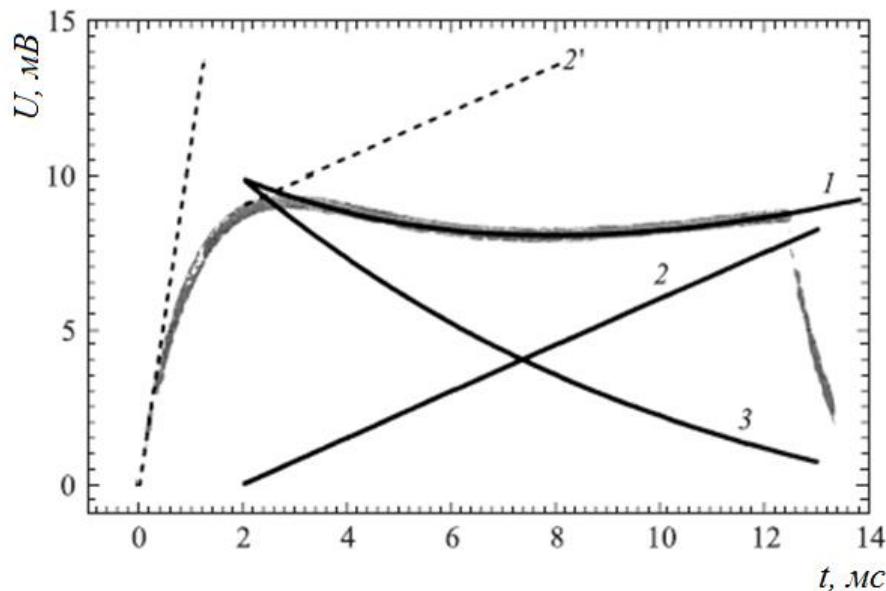


Рисунок 4.29 - Апроксимація ділянки залежності ФА відгуку від композитної системи por-Si-етанол. Апроксимація осцилограми (1) на ділянці  $t > \tau_T$  сумою лінійного наростання (2) та експоненціального спаду (3)

Таким чином, особливості форми ФА сигналу від систем типу por-Si-рідина можна пов'язати з процесами релаксації термоіндукованого тиску. Далі, від якісного аналізу перейдемо до побудови математичної моделі процесів формування ФА відгуку від зразків з шарами por-Si-рідина.

#### 4.11 Моделювання процесу формування ФА відгуку в композитній системі por-Si-рідина

Розглянемо шарувату структуру, наведену на рис.4.24. Роль буферного шару полягає по-перше, в тому, щоб виключити проходження теплового збурення із зразка в п'єзоперетворювач (в цьому випадку нема потреби розглядати вплив піроефекту на формування ФА сигналу), а по-друге, в тому, що змінюючи товщину буферного шару, можна оптимізувати геометрію системи так, щоб амплітуда ФА відгуку була максимальною, а залежність відгуку від положення джерел термопружніх напруг по глибині зразка

щонайменшою. Шар рідини введено в розгляд для розрахунку розподілу змінних температур в зразку. При розгляді термопружної задачі будемо вважати, що рідина не впливає на механічні деформації структури (квазистаціонарне наближення, тиски в рідині дорівнюють атмосферному, тому їх змінні компоненти відсутні).

Будемо вважати, що розміри структури такі, що шарувату пластину можна вважати тонкою (тобто  $l_{\text{PZT}} \ll l$ , де  $l$  - характерний планарний розмір структури). Для розрахунку термопружньо-деформованого стану однорідної пластини, або шаруватої пластини з близькими значеннями пружніх параметрів зазвичай достатньо, щоб виконувалась нерівність  $l_{\text{PZT}} < 5d$ . Розподіл джерел тепла, температур та деформацій вважаємо одновимірним. Кожний з шарів однорідний. Нагрівом буферного шару нехтуємо: довжина теплової дифузії на частотах модуляції вище 25Гц в склокераміці не переважає кількох десятків мікронів, що суттєво менше за товщину підкладки зразка.

Для пошуку розподілу змінної компоненти температури  $\Theta(z,t)$  для кожного з шарів структури (рис. 4.24), де її значення відрізняються від нуля (рідина, por-Si, c-Si), запишемо рівняння теплопровідності:

$$\begin{cases} c_w \rho_w \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi_w \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} & -l_w < z < 0 \\ c_s \rho_s \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi_s \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} & 0 < z < l_s \\ c_{\text{Si}} \rho_{\text{Si}} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = \chi_{\text{Si}} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} & l_s < z < l_{\text{Si}} \end{cases} .$$

Граничні умови – нерозривності поля температур та потоків тепла:

$$\begin{cases} \Theta|_{z \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad \Theta|_{z=-0} = \Theta|_{z=+0}, \quad \Theta|_{z=l_s-0} = \Theta|_{z=l_s+0}, \\ \chi_w \frac{\partial \Theta}{\partial z}|_{z=0-0} = \chi_s \frac{\partial \Theta}{\partial z}|_{z=0+0} + I \cdot f(t), \quad \chi_s \frac{\partial \Theta}{\partial z}|_{z=l_s-0} = \chi_s \frac{\partial \Theta}{\partial z}|_{z=l_s+0} \end{cases} ,$$

де

$I \cdot f(t)$  - умові потік тепла на поверхні  $z = 0$ ;

$I$  – максимальна інтенсивність випромінювання;

$f(t)$  – періодична в часі функція ( $f(t) = f(t + T)$ );

$T$  – період.

Для простоти вважаємо, що поглинання чисто поверхневе. Це є віправданим наближенням, оскільки в експериментальних дослідженнях використовувалось синє світло, довжина поглинання якого в мезо-por-Si не перевищує 3 мкм; мінімальна ж товщина поруватого шару в зразках, що використовувались – 30 мкм.

Застосувавши для  $f(t)$  розклад в ряд Фур'є  $\Theta(z,t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f_n \theta_n^F(z) \cdot e^{j\omega_n t}$ , для

температури отримаємо:

$$\begin{cases} \theta_w^F = C_1 e^{\sigma_w z} & l_w < z < 0 \\ \theta_s^F = C_2 e^{-\sigma_s z} + C_3 e^{\sigma_s z} & 0 < z < l_s \\ \theta_{Si}^F = C_4 e^{-\sigma_{Si} z} & l_s < z < l_{Si} \end{cases}$$

де

$$C_1 = 2I \frac{\sigma_s \chi_s \cosh(\sigma_s l_s) + \sigma_{Si} \chi_{Si} \sinh(\sigma_s l_s)}{\Delta}, \quad C_2 = I \frac{(\sigma_s \chi_s + \sigma_{Si} \chi_{Si}) e^{\sigma_s l_s}}{\Delta},$$

$$C_3 = -I \frac{(\sigma_{Si} \chi_{Si} - \sigma_s \chi_s) e^{-\sigma_s l_s}}{\Delta}, \quad C_4 = 2I \cdot e^{\sigma_{Si} l_s} \frac{\sigma_s \chi_s}{\Delta},$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sigma_w \chi_w + \sigma_s \chi_s & \sigma_w \chi_w - \sigma_s \chi_s \\ (\sigma_{Si} \chi_{Si} - \sigma_s \chi_s) e^{-\sigma_s l_s} & (\sigma_{Si} \chi_{Si} + \sigma_s \chi_s) e^{\sigma_s l_s} \end{vmatrix}$$

Розподіл тиску рідини в поруватому шарі. Для пошуку розподілу тисків рідини по перетину поруватого шару скористаємося рівнянням фільтрації з урахуванням теплового розширення рідини:

$$\frac{\partial P}{\partial t} - \frac{\xi}{\eta \beta \phi} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \frac{\alpha_T}{\phi \beta} \frac{\partial \Theta}{\partial t},$$

з граничними умовами:  $P_{z=0} = 0$ ,  $\partial P / \partial z|_{z=l_s} = 0$ .

Із застосуванням стандартних методів знайдено загальне рішення для Фур'є – компонент розподілу термоіндукованих тисків при опроміненні модульованим світлом:

$$P^F = A_1 e^{-\lambda z} + A_2 e^{+\lambda z} + j\omega \frac{\alpha_T \eta}{K(\lambda^2 - \sigma_s^2)} \theta^F$$

де

$$A_1 = j\omega \frac{\alpha_T \eta}{2K(\lambda^2 - \sigma_s^2) \cosh(\lambda l_s)} \left( \theta^F \Big|_{z=0} e^{-\lambda l_s} - \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \theta^F}{\partial z} \Big|_{z=l_{\text{por-Si}}} \right);$$

$$A_2 = j\omega \frac{\alpha_T \eta}{2K(\lambda^2 - \sigma_s^2) \cosh(\lambda l_s)} \left( \theta^F \Big|_{z=0} e^{-\lambda l_s} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \theta^F}{\partial z} \Big|_{z=l_s} \right);$$

$$\lambda^2 = j\omega \eta \beta \phi / K, \quad D_p = K / (\eta \beta \phi).$$

Залежності ФА відгуку отриманого за методом п'єзореєстрації від зразків з шарами por-Si, що заповнені різними рідинами наведені на рис. 4.30.

Для порівняння на цьому ж рисунку наведено залежність для зразка з повітрям в порах. Видно, що на початковому етапі нагріву зразка (початок опромінення зразка світлом) швидкість зростання потенціалу сильно відрізняється у випадках наявності та відсутності рідини в порах. Так, для por-Si без рідини в порах, менший нахил залежності на початок нагріву через кілька мілісекунд змінюється більш крутим (збільшення швидкості зростання).

За наявності в порах рідини, на початку нагріву спостерігається більш швидке зростання потенціалу ніж для зразків por-Si без наповнювача (зокрема це призводить до того, що амплітуда у випадку аналогової реєстрації ФА відгуку на частотах модуляції 500 Гц та вище, приблизно на порядок більша для зразків з рідиною). При наявності в'язкої рідини (масло) в порах, крутий фронт ФА відгуку зменшується в подальшому. Наприкінці півперіоду нагріву, кут нахилу цих залежностей наближається до кута нахилу залежності від зразка без рідини. Максимальна амплітуда ФА сигналу спостерігається для заповнювача з максимальною в'язкістю (масло МБП-12). Для рідин з порівняно малою в'язкістю (етанол, ацетон) після крутого фронту на

залежностях спостерігається наявність максимуму із подальшим спадом потенціалу, перегином і додатковим ростом потенціалу наприкінці півперіоду.

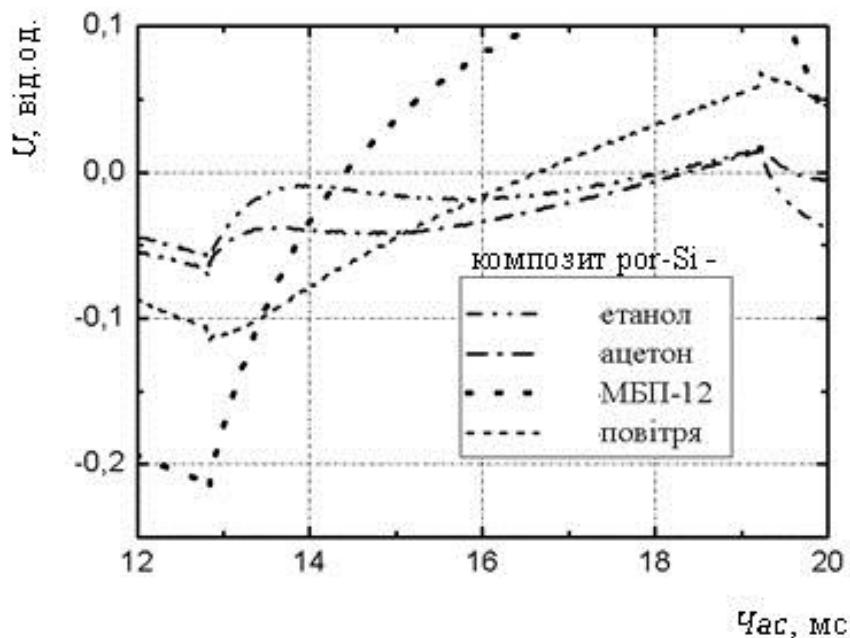


Рисунок 4.30 - Часова залежність ФА сигналу для зразків групи 2 з різними заповнювачами. Товщина поруватого шару 50 мкм

Основні особливості форми ФА відгуку, що спостерігались на експерименті, можуть бути пояснені впливом на розподіл пружних напруг в системі зразок/п'єзоперетворювач термоіндукованих тисків рідини в порах та процесів їх релаксації. Так, на рис. 4.31 наведено експериментальні та розраховані за виразом (4.30), для зразків з різною товщиною поруватого шару (50 мкм та 30 мкм) та з різними значенням пористості (60 % та 65 %). Як видно, має місце відповідність між експериментальними та теоретичними залежностями.

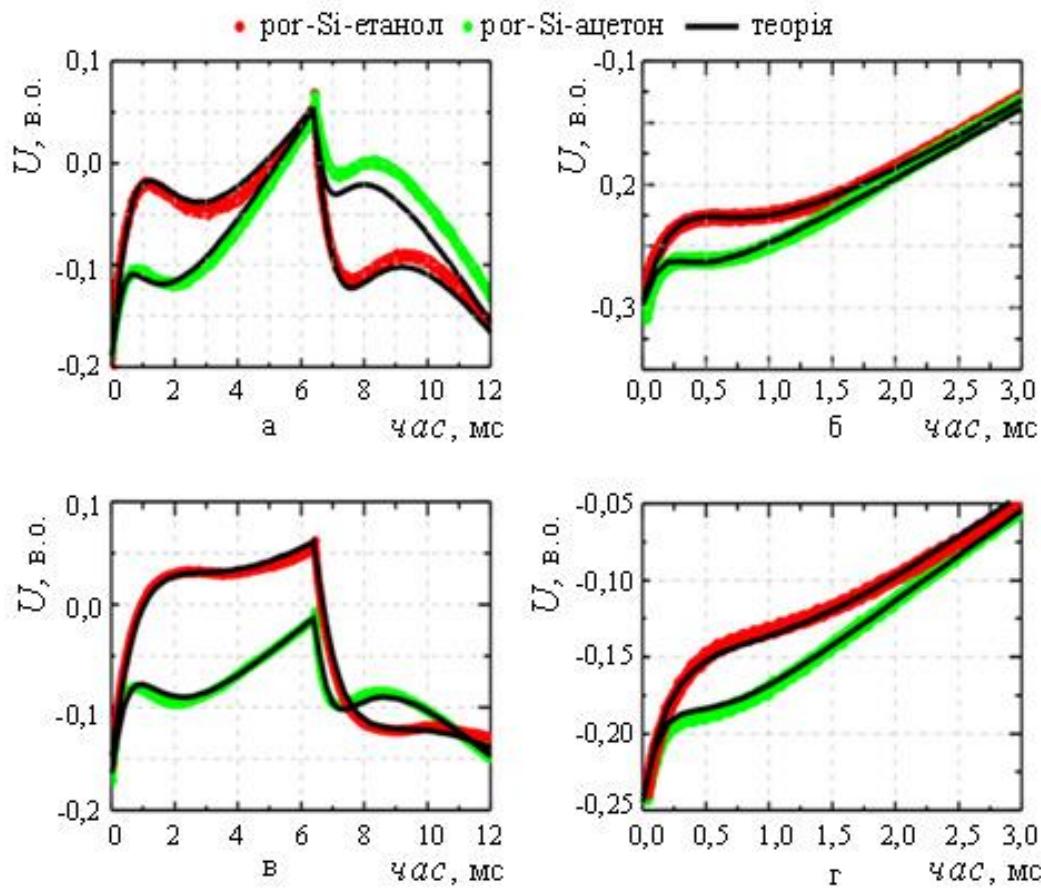


Рисунок 4.31 - Форма сигналу фотоакустичного відгуку для зразків з шарами композитних систем por-Si-етанол та por-Si-ацетон різної пористості  $\phi$ . Суцільними лініями подано результати модельних розрахунків, тіньовими – експеримент.  $\phi = 65\%$  – а, б;  $\phi = 60\%$  – в, г; товщина поруватого шару: 50 мкм – а, в, 30 мкм – б, г

З рис. 4.31 видно, зокрема, що значення різниці електричного потенціалу на п'єзоперетворювачі в максимумі є суттєво більшим для композитів з меншою в'язкістю наповнювача (етанол). Крім того, особливості у вигляді максимуму та мінімуму на залежностях для por-Si з етанолом в порах спостерігаються при більших значеннях часу від початку півперіоду нагріву. Зсув положення обох особливостей (максимуму та мінімуму) в бік більших значень часу для обох композитних систем спостерігається при збільшенні товщини поруватого шару.

В таблиці 4.3 наведено значення параметрів шарів при яких розраховувались теоретичні криві, що наведено на рис. 4.31. Одержані значення проникності поруватих шарів por-Si за порядком величини відповідають відомим з літератури для вільних шарів мезо-por-Si [322]. Значення проникності збільшуються при переході від зразків з меншою поруватістю до зразків з більшою, а значення теплопровідності, навпаки, зменшується, що повністю відповідає модельним уявленням. Відзначимо також розбіжність між значеннями  $\xi$  та  $\chi$  для шарів з однаковою пористістю, але різних за товщиною.

Спостерігається наступна тенденція: зразки з більшою товщиною, за однакової пористості, мають меншу теплопровідність та більшу проникність. Можна припустити, що це пов'язано з наявністю поблизу поверхні зразка шару (6-7 мкм) por-Si з морфологією, відмінною від морфології основної частини поруватого шару.

Таблиця 4.3 - Значення фізичних параметрів por-Si та рідин, що використовувались для чисельних розрахунків

Група зразків	$h$ , мкм	$\phi$ , %	$\xi \times 10^{18}$ , м <sup>2</sup>	$\chi$ , Вт/(м×К)
2	50	60	0,56	1,9
3	50	65	1,32	1,45
5	30	60	0,48	2,4
6	30	65	1,12	1,6

Очевидно, для того, щоб ефективна теплопровідність та проникність шару por-Si мали значення, що спостерігаються на експерименті, цей поверхневий шар повинен мати більшу теплопровідність та меншу проникність, ніж ефективні значення для шара por-Si вцілому.

#### 4.12 Основні результати розділу 4

Фотоакустичними методами з імпульсним та гармонічним збудженням інформаційного сигналу досліджено зразки гідрогелю агарози 1,5 % ваг. з неоднорідним розподілом наночастинок оксиду графену та нанодіамантів.

1. Показано, що параметри термопружного відгуку від зразків гідрогелю агарози з наночастинками при імпульсній модуляції збуджуючого випромінювання залежать від концентрації, просторового положення та поглинальної здатності наночастинок:

- амплітуда термопружного відгуку від зразків гідрогелю агарози з наночастинками: оксиду графену з концентрацією 0,001–0,1 мг/мл та нанодіамантів концентрацією 0,05–1 мг/мл лінійно залежить від концентрації наночастинок та залежить від їх поглинальної здатності.
- час затримки термопружного відгуку від зразків гідрогелю агарози з наночастинками залежить від просторового розташування наночастинок у зразку.
- показана можливість отримання 3D томографії розподілу наночастинок у зразках гідрогелю агарози.

2. Наведено результати досліджень формування ФА відгуку від м'яких матеріалів за рахунок термопружної деформації додаткового прозорого полімерного шару, що знаходиться у тепловому контакті із зразком та розташований з боку падіння на зразок збуджуючого випромінювання. Отримані результати порівняни з ФА відгуком від зразка у вигляді однорідної пластини поліетилену.

- показано, що основним механізмом формування ФА відгуку від двошарових структур ПЕ/гель є зміна тиску газу всередині ФА комірки за рахунок термопружного вигину плівки ПЕ. Деформація ПЕ призводить до вигину шару гелю, причому цей вигин навіть при співвідношенні товщин ПЕ пластини та шару гелю  $\sim 1:10$  практично повторює первинний вигин, зумовлений термопружною деформацією

поліетилену з незначним ослабленням. При зменшенні відносної товщини ПЕ у структурі ослаблення ФА відгуку за рахунок гелю зросте. Оптимальними для отримання максимальної амплітуди ФА відгуку товщини шарів ПЕ близькі до 150 мкм.

3. Продемонстровано можливість використовувати запропонований спосіб формування ФА відгуку для вивчення кінетики дифузійних процесів у м'яких матеріалах, у тому числі у таких, де має місце сильне розсіювання світла. Перевагою тут є мала товщина зразка, отже, і істотне зменшення часу експерименту. Це особливо привабливо при вивчення процесів дифузії великих біологічних молекул і наночастинок, коли коефіцієнти дифузії малі.

4. В процесах фотоакустичного перетворення виявлено значне (до двох порядків величини) збільшення ефективних значень коефіцієнтів теплового розширення композитних систем «поруватий кремній – рідина» на основі мезопористого кремнію в порівнянні з їх значеннями в квазістатичних процесах та зі значеннями коефіцієнтів теплового розширення вихідних поруватих матриць.

5. Експериментально отримано та порівняно між собою значення коефіцієнтів теплопровідності композитних систем «поруватий кремній – рідина» на основі мезопористого кремнію та вихідних пористих матриць за різних значень пористості, встановлено, що в шарах мезопористого кремнію з поруватістю 65% не менше половини теплового опору формується міжкристалітними тепловими контактами.

6. Експериментально отримано та порівняно між собою значення коефіцієнтів теплопровідності композитних систем «поруватий кремній – рідина» на основі мезопористого кремнію та вихідних пористих матриць за різних значень пористості, встановлено, що в шарах мезопористого кремнію з поруватістю 65% не менше половини теплового опору формується міжкристалітними тепловими контактами.

7. В рамках відомих моделей показано, що виявлені особливості на амплітудно-частотних та фазочастотних залежностях сигналу непрямого

(газомікрофонного) відгуку, що одержували від зразків поруватого кремнію за методом відкритого вікна, зумовлені сукупною дією двох механізмів його формування: термохвильового та термопружного.

8. Розроблено та експериментально перевірено модель формування прямого фотоакустичного відгуку в шаруватих структурах з шарами композитних систем «поруватий кремній–рідина» на монокристалічній підкладці, що пов’язує часову форму сигналу з теплофізичними, термопружними та морфологічними параметрами поруватого кремнію, геометричними параметрами структури та фізичними параметрами рідини, що заповнює пори.

9. Встановлено, що ефективний коефіцієнт теплового розширення композитної системи por-Si-рідина з в’язкою рідиною в порах в процесах ФА перетворення в кілька десятків разів перевищує коефіцієнт теплового розширення por-Si. Величина вказаного збільшення вища за оцінки на основі формул механіки композитів, в 2-3 рази. Вірогідною причиною такого перевищення є збільшення коефіцієнту теплового розширення наноструктурованої рідини в порівнянні з вільною рідиною.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що основними механізмами міжфазної взаємодії в композиті епоксидна смола/графен епоксидних макромолекулярних ланцюжків та багатошарових графенових нанопластиинок є закріплення дипольних молекулярних груп макромолекулярних епоксидних ланцюжків та груп зі складу амінових поперкових зв'язків на активних поверхневих центрах графену, а також руйнування таких груп. При цьому механізм закріплення домінює за низьких концентрацій багатошарових графенових нанопластиинок, менших за 0,5 об'ємних %.
2. Запропоновано модель концентраційно-температурної залежності власної електропровідності таких нанокомпозитів, що описує взаємодію остаточних носіїв заряду смоли з активними поверхневими центраторами багатошарових графенових нанопластиинок і якісно узгоджується з вимірюними низькотемпературними концентраційними залежностями електропровідності.
3. Виявлено, щоsonoхімічна обробка у дихлорметані значно інтенсифікує утворення зв'язків  $C_xH_y-Si$  та  $C_xH_y-Ge$  на поверхнях Si та SiGe і призводять до збільшення поверхневої фотонапруги та часу загасання фото-Е.Р.С. Ці результати демонструють, що sonoхімічна обробка є більш ефективною для отримання високопасивованих поверхонь Si та SiGe порівняно зі стандартною хімічною обробкою у вуглеводневих розчинах.
4. Встановлено, що амплітуда fotoакустичного відгуку при наявності гідгогелю агарози на поверхні поруватого матеріалу визначається співвідношенням теплових властивостей гідгогелю та досліджуваного зразка. З урахуванням цих даних запропоновано підхід, у якому реалізується одночасне визначення теплоємності та теплопровідності поруватих матеріалів. В структурах із багатостінними вуглецевими нанотрубками, модифікованими залізом та його сполуками, при

кімнатній температурі спостерігається ефект гігантського магнітоопору, зумовлений спін-орбітальною взаємодією носіїв заряду немагнітної матриці з атомами магнітної домішки, що приводить до спін-залежного розсіювання носіїв заряду. Неоднорідний фазовий склад магнітних домішок у внутрішній порожнині вуглецевих нанотрубок, а також розорієнтація осі легкого намагнічування магнітних домішок відносно осі вуглецевих нанотрубок спричинює появу для даних структур ефекту анізотропного магнітоопору. Відносний внесок кожного механізму магнітоопору визначається концентрацією модифікуючої магнітної фази. Для модифікованих вуглецевих нанотрубок з невеликою концентрацією магнітної фази ( $\leq 2$  мас.%) основний внесок у магнітоопір дає ефект гігантського магнітоопору. Для вуглецевих нанотрубок зі значною концентрацією магнітної фази (5 мас.%) домінуючим є ефект анізотропного магнітоопору.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

- 1 The exfoliation of graphene in liquids by electrochemical, chemical, and sonication-assisted techniques: a nanoscale study / Z.Y. Xia, S. Pezzini, E. Treossi et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – Vol. 23. – P. 4684–4693.
- 2 Bratychak M. Synthesis and application of oligoesteric mixtures of ED-20 epoxy resin peroxide derivative during cross-linking / M. Bratychak, N. Chopyk // *Chem. Chem. Technol.* – 2013. – Vol. 7. – P. 435–440.
- 3 info@spolchemie.cz
- 4 Gregg S.J. Adsorption, Surface Area and Porosity / S.J. Gregg, K.S.W. Sing. – Academic Press: London, New York, 1982.
- 5 Козлов Г.В. Ангармонические эффекты и физико- механические свойства полимеров / Г.В. Козлов, Д.С. Сандитов. – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
- 6 Royer D. Elastic waves in solids I:Free and Guided Propagation / D. Royer, E. Dieulesaint. – Springer, 2000. – 374 p.
- 7 Исакович М.А. Общая акустика / М.А. Исакович. – М.: Наука, 1973. – 496 с.
- 8 Effects of graphene oxide and chemically reduced graphene oxide on the curing kinetics of epoxy amine composites / C. Monteserín, M. Blanco, E. Aranzabe et all. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017. – Vol. 134 – P. 44803.
- 9 Jo B. Thermal properties measurement of binary carbonate salt mixtures for concentrating solar power plants / B. Jo, D. Banerjee // *Journal of Renewable and Sustainable Energy.* – 2015. – Vol. 7. – P. 033121.
- 10 Impact of nanosized oxide fillers on elastic properties and thermal destruction of a styrene cross-linked polyester resin / B. Gorelov, A. Gorb, O. Korotchenkov et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2015. – Vol. 132. – P. 42010/1–10.

- 11 <https://www.hioki.com>.
- 12 Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // J. Comp. Phys. – 1995. – Vol. 117. – P. 1–19.
- 13 Epoxy filled with bare and oxidized multi-layered graphene nanoplatelets: a comparative study of filler loading impact on thermal properties / B. Gorelov, A. Gorb, A. Nadtochiy et al. // J. Mater. Sci. – 2019. – Vol. 54, №12. – P. 9247–9266.
- 14 Sahagun C.M. Molecular network development and evolution of nanoscale morphology in an epoxy-amine thermoset polymer / C.M. Sahagun, K.M. Knauer, S.E. Morgan // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – Vol. 126, №14. – P. 1394–1405.
- 15 Observation of elastic modulus inhomogeneities in thermosetting epoxies using AFM and discerning facts and artifacts / D. Haba, J. Kaufmann, A.J. Brunner et al. // Polymer. – 2014. – Vol. 55, №16. – P. 4032–4040.
- 16 Molecularly controlled epoxy network nanostructures / S. Morsch, Y. Liu, P. Greensm et al. // Polymer. – 2017. – Vol. 108. – P. 146–153.
- 17 Molecular dynamics simulation and experimental studies on the thermomechanical properties of epoxy resin with different anhydride curing agents / K. Fu, Q. Xie, F. Lü et al. // Polymer. – 2019. – Vol. 11, №6. – P. 975.
- 18 <https://www.americanelements.com/graphene-1034343-98-0>.
- 19 Theory of elasticity: 3rd ed., vol. 7 / L.D. Landau, L.P. Pitaevskii, A.M. Kosivich, E.M. Lifshitz. – Butterworth-Heinemann, 1986. – 195 p.
- 20 Dielectric behaviour of nano-TiO<sub>2</sub> bulks / L. D. Zhang, H. F. Zhang, G. Z. Wang et al. // Physica Status Solidi (a). – 1996. – Vol. 157, №2. – P. 483–491.

- 21 Sagadevan S. Synthesis and Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Using a Wet Chemical Technique / S. Sagadevan // American Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – Vol. 1, №1. – P. 27.
- 22 Molecular bridge enables anomalous enhancement in thermal transport across hard-soft material interfaces / F. Sun, T. Zhang, M.M. Jobbins et all.// Adv. Mater. – 2014. – Vol. 26. – P. 6093–6099.
- 23 Multilayer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene/epoxy composites / X. Shen, Z. Wang, Y. Wu et al. // Nano Lett. – 2016. – Vol. 16. – P. 3585–3593.
- 24 A facile way to produce epoxy nanocomposites having excellent thermal conductivity with low contents of reduced graphene oxide / G.B. Olowojoba, S. Kopsidas, S. Eslava et all. // J. Mater. Sci. – 2017. – Vol. 52. – P. 7323–7344.
- 25 Balandin A.A. Thermal properties of graphene and nano-structured carbon materials / A.A. Balandin // Nat. Mater. – 2011. – Vol. 10. – P. 569–581.
- 26 Interphases in graphene polymer-based nanocomposites: achievements and challenges / M. Terrones, O. Martin, M. Gonzalez et all. // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 5302–5310.
- 27 Multiscale modeling of thermal conductivity of polycrystalline graphene sheets / B. Mortazavi, M.P. Otschke, G. Cuniberti // Nanoscale – 2014. – Vol. 6. – P. 3344–3352.
- 28 Mortazavi B. Multiscale modeling of heat conduction in graphene laminates / B. Mortazavi, T. Rabczuk // Carbon. – 2015. – Vol. 85. – P. 1–7.
- 29 Shahil K.M.F. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: applications in thermal interface materials / K.M.F. Shahil, A.A. Balandin // Solid State Commun.– 2012. – Vol. 152. – P. 1331–1340.
- 30 Graphene nanoplatelets thickness and lateral size influence on the morphology and behavior of epoxy composites / S.G. Prolongo, A. Jiménez-

- Suárez, R. Morige, A. Ureña // Eur. Polym. J. – 2014. – Vol. 53. – P. 292–301.
- 31 Surface functionalization on the thermal conductivity of graphene–polymer nanocomposites / M. Wang, D. Galpaya, Z.B. Lai et all. // Int. J. Smart. Nano Mater. – 2014. – Vol. 5. – P. 123–132.
- 32 Effect of covalent functionalization on thermal transport across graphene–polymer interfaces / M. Wang, H.F. Zhan, Y. Xiang et all. // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119, №22. – P. 12731–12738.
- 33 [https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermoset\\_epoxy\\_ep](https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermoset_epoxy_ep)
- 34 Measurement of specific heat and thermal conductivity of supported and suspended graphene by a comprehensive Raman optothermal method / Q.-Y. Li, K. Xia, J. Zhang et al. // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9, №30. – P. 10784–10793.
- 35 Ghozatloo A. Convective heat transfer enhancement of graphene nanofluids in shell and tube heat exchanger / A. Ghozatloo, A. Rashidi, M. Shariati-Niassar // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2014. – Vol. 53. – P. 136–141.
- 36 Theory of the photoacoustic effect with solids / A. Rosencwaig, A. Gersho // J. Appl. Phys. – 1976. – Vol. 47, №1. – P. 64–69.
- 37 Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory / N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol et al. // Prog. Polym. Sci. . – 2016. – Vol. 61. – P. 1–28.
- 38 Glass transition improvement in epoxy-graphene composites / H. Ribeiro, W.M. Silva, M.-T.F. Rodrigues et al. // J. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 48. – P. 883–7892.
- 39 The effect of graphene oxide and its oxidized debris on the cure chemistry and interphase structure of epoxy nanocomposites / D.G.D. Galpaya, J.F.S. Fernando, L. Rintoul et al. // Polymer. – 2015. – Vol. 171. – P. 122–134.

- 40 Effect of cross-link density on interphase creation in polymer nanocomposites/ K.W. Putz, M.J. Palmeri, R.B. Cohn et al. // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – P. 6752–6756.
- 41 Thermal diffusivity mapping of graphene based polymer nanocomposites / M. Gresil, Z.Wang, Q.-A.Poutrel, C. Soutis // Sci. Rep. – 2017. – Vol. 7. – P. 5536.
- 42 Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength / I. Zaman, T.T. Phan, H. Kuan et al. // Polymer. – 2011. – Vol. 52. – P. 1603–1611.
- 43 Covalently bonded interfaces for polymer/graphene composites / J. Ma, Q. Meng, A.J. Michelmore et al. // Mater. Chem. A. – 2013. – Vol. 1, №13. – P. 4255–4264.
- 44 Dell'Erba I.E. Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine/ I.E. Dell'Erba, R.J.J. Williams // Polym. Eng. Sci. – 2006. – Vol. 46. – P. 351–359.
- 45 Grassie N. Polymer degradation and stabilization / N. Grassie, G. Scott. – Cambridge University Press: Cambridge, 1988.
- 46 Functionalized graphene oxide nanocomposite membrane for low humidity and high temperature proton exchange Membrane Fuel Cells / H. Zarrin, D. Higgins, Y. Jun et al. // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – P. 20774–20781.
- 47 Ravikumar S.K. Freestanding sulfonated graphene oxide paper: a new polymer electrolyte for polymer electrolyte fuel cells / S.K. Ravikumar // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – P. 5584–5586.
- 48 Proton conductivities of graphene oxide nanosheets: single, multilayer, and modified nanosheets / K. Hatakeyama, M.R. Karim, Ch. Ogata et al. // Angew. Chem. Int. Ed. – 2014. – Vol. 53. – P. 1–5.

- 49 Kreuer K.D. Proton conductivity: materials and applications / K.D. Kreuer // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 610–641.
- 50 Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides / T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo et al. // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18. – P. 2740–2749.
- 51 The chemistry of graphene oxide / D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39. – P. 228–240.
- 52 Strain engineering of graphene: a review / S. Chen, S. Zhimei and L. Feng // Nanoscale. – 2016. – Vol. 8. – P. 3207–3217.
- 53 Лоусон К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / К.Лоусон. – М.: Мир, 1964, 300 с.
- 54 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканисио. – М.: Мир, 1965, 216 с.
- 55 Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.:Мир, 1971, 318 с.
- 56 Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
- 57 Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К.Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
- 58 Socrates G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3d Ed. / G. Socrates. – Wiley, 2004. – 366 p.
- 59 Loudon R. The quantum theory of light / R. Loudon. – Clarendon Press, Oxford University Press, 2000. – 438 p.
- 60 Atkins P. Molecular Quantum Mechanics / P. Atkins, R. Friedman. – Oxford University Press, 2004. – 573 p.
- 61 Kao K.C. Dielectric Phenomena in Solids/ K.C. Kao. – Academic Press, 2004. – 579 p.

- 62 Improvement of the electrical conductivity in multiphase epoxy-based MWCNT nanocomposites by means of an optimized clay content / B. De Vivo et al. // Composites Science and Technology. – 2013. – Vol. 89. – P. 69–76.
- 63 Moynihan C.T. Analysis of electrical relaxation in glasses and melts with large concentrations of mobile ions / Cornelius T. Moynihan // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. – Vol. 172-174. – P. 1395–1407.
- 64 Pitsa D. Interfaces features in polymer nanocomposites: a review of proposed models / D. Pitsa, M.G. Danikas // Nano. – 2011. – Vol. 06, №06. – P. 497–508.
- 65 Effect of defects on thermal conductivity of graphene/epoxy nanocomposites / M. Li, H. Zhou, Y. Zhang et al. // Carbon. – 2018. – Vol. 130. – P. 295–303.
- 66 Banhart F. Structural Defects in Graphene / F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov // ACS Nano. – 2010. – Vol. 5, №1. – P. 26–41.
- 67 Yazyev O.V. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries [Electronic resource] / O.V. Yazyev, S.G. Louie // Physical Review B. – 2010. – Vol. 81, №19. – P. .
- 68 Statistical physics II. Nonequilibrium Statistical Mechanics / R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, N. Saito. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1985.
- 69 Optical properties of modified epoxy resin with various oxime derivatives in the UV-ViS spectral region / H. Durmus, H. Safak, H. Zehra Akbas et all. // Appl.Polym. Sci. – 2011. – Vol. 120. – P. 490–495.
- 70 Determination of UV-visible-NIR absorption coefficient of graphite bulk using direct and indirect methods / T. Smausz, B. Kondász, T. Gera et all. // Appl. Phys. A. – 2017. – Vol. 123. – P. 633.
- 71 Mason T.J. Ultrasonic cleaning: An historical perspective / T.J. Mason // Ultrasonics Sonochemistry. – 2016. – Vol. 29. – P. 519–523.

- 72 A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system. / S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome // Ultrasonics Sonochemistry. – 2003. – Vol. 10. – P. 149–156.
- 73 Royer D. Elastic waves in solids I-II / D. Royer, E. Dieulesaint. – Springer; 1st Ed., 2010.
- 74 Ultra-thin chips for high-performance flexible electronics / S. Gupta, W.T. Navaraj, L. Lorenzelli et al. // npj Flexible Electronics. – 2018. – Vol. 2, №1. – P. 8.
- 75 Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics / K.J. Yu, Z. Yan, M. Han et al. // npj Flexible Electronics. – 2017. – Vol. 1, №1. – P. 4.
- 76 SiGe nanowire arrays based thermoelectric microgenerator / I. D. Noyan, G. Gadea, M. Salleras et al. // Nano Energy. – 2019. – Vol. 57. – P. 492–499.
- 77 The revolution in SiGe: impact on device electronics / D.L Harame, S.J Koester, G Freeman et al. // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 224, №1-4. – P. 9–17.
- 78 Strained-Germanium Nanostructures for Infrared Photonics / C. Boztug, J. R. Sánchez-Pérez, F. Cavallo et al. // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8, №4. – P. 3136–3151.
- 79 Scott S.A. Elastically strain-sharing nanomembranes: flexible and transferable strained silicon and silicon–germanium alloys / S.A. Scott, M.G. Lagally // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40, №4. – P. R75–R92.
- 80 Nanomeshed Si nanomembranes / X.Han, K.J.Seo, Y. Qiang et al. // npj Flexible Electronics. – 2019. – Vol. 3, №1. – P. 9.
- 81 Establishment of a novel functional group passivation system for the surface engineering of c-Si solar cells / J.Chen et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2019. – Vol. 195. – P. 99–105.

- 82 Kerr M. J. Very low bulk and surface recombination in oxidized silicon wafers / M. J. Kerr, A. Cuevas // Semiconductor Science and Technology. – 2001. – Vol. 17, №1. – P. 35–38.
- 83 Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces / E. Yablonovitch, D.L. Allara, C.C. Chang et al. // Physical Review Letters. – 1986. – Vol. 57, № 2. – P. 249–252.
- 84 High effective minority carrier lifetime on silicon substrates using quinhydrone-methanol passivation / B. Chhabra, S. Bowden, R.L. Opila et al. // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96, №6. – P. 063502.
- 85 The effect of light soaking on crystalline silicon surface passivation by atomic layer deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / B. Liao, R. Stangl, T.Mueller et al. // Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 113, №2. – P. 024509.
- 86 Low-temperature synthesis TiO<sub>x</sub> passivation layer for organic-silicon heterojunction solar cell with a high open-circuit voltage / Y. Liu, J. Zhang, H. Wu et al. // Nano Energy. – 2017. – Vol. 34. – P. 257–263.
- 87 The variation of temperature-dependent carrier concentration and mobility in AlGaN/AlN/GaN heterostructure with SiN passivation / S. Ardali, G. Atmaca, S.B. Lisesivdin et al. // Physica status solidi (b). – 2015. – Vol. 252, №9. – P. 1960–1965.
- 88 De Wolf S. Abruptness of a-Si:H/c-Si interface revealed by carrier lifetime measurements / S. De Wolf, M. Kondo // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90, №4. – P. 042111.
- 89 Escorihuela J. Rapid Surface Functionalization of Hydrogen-Terminated Silicon by Alkyl Silanols / J. Escorihuela, H. Zuilhof // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139, №16. – P. 5870–5876.
- 90 Schmidt J. Surface passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapour-deposited SiN films and thin thermal SiO<sub>2</sub> / plasma SiN

- stacks/ J. Schmidt, M. Kerr, A. Cuevas // Semicond. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 16. – P. 164–170.
- 91 Wet chemical surface smoothing method for improving surface passivation on monocrystalline silicon / F. Ji, C. Zhou, X. Jia et al. // Chem. Phys. Lett. – 2019. – Vol. 730. – P. 60–63.
- 92 Design, fabrication and characterisation of a 24.4% efficient interdigitated back contact solar cell /E. Franklin, K. Fong, K. McIntosh et al. // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2014. – Vol. 24. – P. 411–427.
- 93 Superior silicon surface passivation in HIT solar cells by optimizing a-SiO<sub>x</sub>:H thin films: A compact intrinsic passivation layer / B. Zhang, Y. Zhang, R. Cong et al. // Solar Energy. – 2017. – Vol. 155. – P. 670–678.
- 94 Schmidt J. Surface passivation of crystalline silicon solar cells: Present and future /J. Schmidt, R. Peibsta, R. Brendel // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2018. – Vol. 187. – P. 39–54.
- 95 Exceptional silicon surface passivation by an ONO dielectric stack / T.C. Khoa, K. Fong, K. McIntosh et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2019. – Vol. 189. – P. 245–253.
- 96 Silicon nitride cover layer prepared by silane-free plasma chemical vapor deposition for high quality surface passivation of silicon solar cells/ H.-Y. Wu, C.-H. Hsu et al. // Surf. Coat. Technol. – 2019. – Vol. 376. – P. 68–73.
- 97 Silicon Surface Passivation by Mixed Aluminum Precursors in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition /Y. Bao, H. Huang, Z. Zhua et al. // Energy Proc. – 2016. – Vol. 92. – P. 304–308.
- 98 Pandey R. Rear contact silicon solar cells with a-SiCx:H based front surface passivation for near-ultraviolet radiation stability / R. Pandey, R. Chaujar // Superlat. Microstruct. – 2018. – Vol. 122. – P. 111–123.

- 99 Das D. Optimization in the nanostructural evolution of hydrogenated silicon germanium thin film in RF-PECVD /D. Das, A. Dey // Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct. – 2019. – Vol. 111. – P. 20–28.
- 100 Hamers R. J. Formation and Characterization of Organic Monolayers on Semiconductor Surfaces /R.J. Hamers // Phys. E Annu. Rev. Anal. Chem. – 2008. – Vol. 1. – P. 707–736.
- 101 Germanium MOSFET Devices: Advances in Materials Under-standing, Process Development, and Electrical Performance / D.P. Bruno, B. De Jaeger, G. Eneman et al. // J. Electrochem. Soc. – 2008. – Vol. 155. – P. H552–H562.
- 102 Guo Y. Surface passivation of crystalline silicon by intrinsic a-Si:H films deposited in remote low frequency inductively coupled plasma /Y. Guo, T.M.B. Ong, S. Xu // Appl. Surf. Sci. – 2019. – Vol. 487. – P. 146–150.
- 103 Nadtochiy A. Sonochemical modification of SiGe layers for photovoltaic applications /A. Nadtochiy, O. Korotchenkov, V. Schlosser // Phys. Stat. Sol. (a). – 2019. – Vol. 216. – P. 1900154.
- 104 Photovoltage transients at fullerene-metal interfaces /A. Podolian, V. Kozachenko, A. Nadtochiy et all. // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107. – P. 093706.
- 105 Water-based sonochemical cleaning in the manufacturing of high-efficiency photovoltaic silicon wafers / A. Nadtochiy, A. Podolian, O. Korotchenkov et al. // Physica status solidi (c). – 2011. – Vol. 8, №9. – P. 2927–2930.
- 106 Handbook of silicon wafer cleaning technology. – 2nd ed. – Norwich, NY : William Andrew, 2008. – 718 p.
- 107 Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface / G. S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W.Trucks et al. // Applied Physics Letters. – 1990. – Vol. 56, №7. – P. 656–658.

- 108 Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials / ed. by S. Kasap, P. Capper. – Cham: Springer International Publishing, 2017.
- 109 Rabie M.A. A kinetic model for the oxidation of silicon germanium alloys / M.A. Rabie, Y.M. Haddara, J. Carette // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 98, №7. – P. 074904.
- 110 Nicolet M.A. Oxidation of GeSi / M.A. Nicolet, W. S. Liu // Microelectronic Engineering. – 1995. – Vol. 28, №1-4. – P. 185–191.
- 111 Surface termination and roughness of Ge(100) cleaned by HF and HCl solutions / S. Sun, Y. Sun, Z. Liu et al. // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88, №2. – P. 021903.
- 112 Elastically relaxed free-standing strained-silicon nanomembranes / M.M. Roberts, L.J. Klein, D. E. Savage et al. // Nature Materials. – 2006. – Vol. 5, № 5. – P. 388–393.
- 113 Narrow band gap base heterojunction bipolar transistors using Si/Ge alloys / S.S. Iyer, G.L. Patton, D.L. Harame et al. // Thin Solid Films. – 1990. – Vol. 184, №1-2. – P. 153–162.
- 114 Williamson D.L. Microstructure of amorphous and microcrystalline Si and SiGe alloys using X-rays and neutrons / D.L. Williamson // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2003. – Vol. 78, №1-4. – P. 41–84.
- 115 Templating Effect of Hydrogen-Passivated Silicon Nanowires in the Production of Hydrocarbon Nanotubes and Nanoionons via Sonochemical Reactions with Common Organic Solvents under Ambient Conditions / X.-H. Sun, C.-P. Li, N.-B. Wong et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124, №50. – P. 14856–14857.
- 116 Silicon Nanocrystals Produced by Nanosecond Laser Ablation in an Organic Liquid / K. Abderrafi, R. García-Calzada, M. B. Gongalsky et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115, №12. – P. 5147–5151.

- 117 Royea W. J. Preparation of air-stable, low recombination velocity Si(111) surfaces through alkyl termination / W.J. Royea, A. Juang, N.S. Lewis // Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77, № 13. – P. 1988–1990.
- 118 Chemical and electronic characterization of methyl-terminated Si(111) surfaces by high-resolution synchrotron photoelectron spectroscopy / R. Hunger, R. Fritzsche, B. Jaeckel et al. // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72, №4. – P. 045317.
- 119 Synthesis and Characterization of Atomically Flat Methyl-Terminated Ge(111) Surfaces / K. T. Wong, Y.-G. Kim, M. P. Soriaga et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137, №28. – P. 9006–9014.
- 120 Knapp D. Chemical, Electronic, and Electrical Properties of Alkylated Ge(111) Surfaces / D. Knapp, B. S. Brunschwig, N. S. Lewis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114, №28. – P. 12300–12307.
- 121 Heat transfer in electronic package / R.E. Simons, V.W. Antonetti, W. Nakayama, S.Oktay // In: Tummala R.R., Rymaszewski E.J., Klopfenstein A.G. (eds) Microelectronics Packaging Handbook. Springer, Boston, MA. – 1997, P. 314.
- 122 Alam H. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials / H. Alam, S. Ramakrishna // Nano Energy. – 2013. – Vol. 2. – P. 190–212.
- 123 Shakouri A. On-chip solid-state cooling for integrated circuits using thin-film microrefrigerators. / A. Shakouri, Y. Zhang // IEEE Trans. Components Packag. Technol. – 2005. – Vol. 28. – P. 65–69.
- 124 New directions for low-dimensional thermoelectric materials. / M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang et al. // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 1043–1053.

- 125 Thermoelectric hydrogen sensors using Si and SiGe thin films with a catalytic combustor. / M. Nishibori, W. Shin, N. Izu et al. //J. Ceramic Soc. Jap. – 2006. – Vol. 118. – P. 188–192.
- 126 Pichanusakorn P. Nanostructured thermoelectrics. / P. Pichanusakorn, P. Bandaru // Mater. Sci. Eng. – 2010. – Vol. R67. – P. 19–63.
- 127 Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features. / C. J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M. G. Kanatzidis //Adv. Mater. – 2010. – Vol. 22. – P. 3970–3980.
- 128 Gayner C. Recent advances in thermoelectric materials. / C. Gayner, K. K. Kar // Progr. Mater. Sci. – 2016. – Vol. 83. – P. 330–382.
- 129 Yi S. Modeling of thermoelectric properties of SiGe alloy nanowires and estimation of the best design parameters for high figure-of-merits / S. Yi, C. Yu // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol. 117. – P. 035105.
- 130 Morelli D.T. Estimation of the isotope effect on the lattice thermal conductivity of group IV and group III-V semiconductors / D.T. Morelli, J. P. Heremans, G.A. Slack // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66. – P. 195304.
- 131 Chang H.-T. Designer Ge/Si composite quantum dots with enhanced thermoelectric properties. / H.-T. Chang, S.-Y. Wang, S.-W. Lee // Nanoscale – 2014. – Vol. 6. – P. 3593–3598.
- 132 High quality multifold Ge/Si/Ge composite quantum dots for thermoelectric materials./ H.-T. Chang, C.-C. Wang, J.-C. Hsu et al// Appl. Phys. Lett. – 2013. – Vol. 102. – P. 101902.
- 133 Murota J. Atomically controlled processing for group IV semiconductors by chemical vapor deposition. / J. Murota, M. Sakuraba, B.Tillack // Jpn. J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 45. – P. 6767–6785.
- 134 Martin J. High temperature Seebeck coefficient metrology. / J. Martin, T. Tritt, C. Uher // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 121101.

- 135 Strain and composition profiles of self-assembled Ge/Si(001) islands / M.I. Alonso, M. de la Calle, J. O. Ossó, M. Garriga, A. R. Goñi // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 033530.
- 136 Annealing induced interdiffusion and crystallization in sputtered amorphous Si/Ge multilayers / Z. Czigány, G. Radnóczki, K. Järrendahl, J.-E. Sundgren // *J. Mater. Res.* – 1997. – Vol. 12. – P. 2255–2261.
- 137 Self-assembled nanorings in Si-capped Ge quantum dots on (001)Si / S.W. Lee, L.J. Chen, P.S. Chen, M.-J. Tsai, C.W. Liu, T.Y. Chien, C.T. Chia // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83. – P. 5283–5285.
- 138 Mahan G.D. The Seebeck coefficient and phonon drag in silicon / G.D. Mahan, L. Lindsay, D.A. Broido // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – P. 245102.
- 139 Bahk J.H. Thin film thermoelectric characterization techniques / J.H. Bahk, T. Favaloro, A. Shakouri // *Annu. Rev. Heat Transfer* – 2013. – Vol. 16. – P. 51–99.
- 140 Kan P.Y.Y. The effect of etching with glycerol, and the interferometric measurements on the interface roughness of porous silicon / P.Y.Y. Kan, S.E. Foss, T.G. Finstad // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 2005. – Vol. 202. – P. 1533–1538.
- 141 Effect of ultrasound treatment on CuInSe<sub>2</sub> solar cells / I. Dirnstorfer, W. Burkhardt, B. K. Meyer et al. // *Solid State Communications.* – 2000. – Vol. 116, №2. – P. 87–91.
- 142 Сукач А.В. Трансформация электрических свойств InAs p–n–переходов в результате ультразвуковой обработки / А.В. Сукач, В.В. Тетеркин // Письма в журнал технической физики. – 2009. – Т. 35, № 11. – С. 67–75.
- 143 Olikh O.Ya. Acoustically driven degradation in single crystalline silicon solar cell / O.Ya. Olikh // *Superlattices Microstruct.* – 2018. – Vol. 117. – P. 173–188.

- 144 Tanaka K. Analysis of heterointerface recombination by  $Zn_{1-x}Mg_xO$  for window layer of Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cells / K. Tanaka, T. Minemoto, H. Takakura // Solar Energy – 2009. – Vol. 83. – P. 477–479.
- 145 Hegedus S.S. Thin-film solar cells: device measurements and analysis / S.S. Hegedus, W.N. Shafarman // Progress in photovoltaics: Research and Applications. – 2004. – Vol. 12. – P. 155–176.
- 146 Acousto-defect interaction in irradiated and non-irradiated silicon n+-p structure / O.Ya. Olikh, A.M. Gorb, R.G. Chupryna, O.V. Pristay-Fenenkov // J.Appl. Phys. – 2018. – Vol. 123. – P. 161573.
- 147 Zuo L. Assessing the origin of the S-shaped I–V curve in organic solar cells: An improved equivalent circuit model / L. Zuo, J. Yao, H. Li, H.Chen // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2014. – Vol. 122. – P. 88–93.
- 148 Origin of the Kink in Current-Density Versus Voltage Curves and Efficiency Enhancement of Polymer-C<sub>60</sub> Heterojunction Solar Cells. / F. A. de Castro, J. Heier, F. Nüesch, R. Hany // IEEE Journal of selected topics in quantum electonics. – 2010. – Vol. 16, №6. – P. 1690–1699.
- 149 Romero B. Exact analytical solution of a two diode circuit model for organic solar cells showing S-shape using Lambert W-functions / B. Romero, G. Del Pozo, B. Arredondo// Solar Energy. – 2012. – Vol. 86. – P. 3026–3029.
- 150 Roberts K. On calculating of Current-Voltage Charactetristics of Multi-Diode Models for Organic Solar Sells / K. Roberts, S. R. Valluri // arXiv preprint arXiv. – 2015. – 1601.02679.
- 151 An in-depth analysis of the modelling of organic solar cells using multiple-diode circuits / F. A. de Castro, A. Laudani, F. R. Fulginei, A. Salvini // Solar Energy. – 2016. - Vol. 135. – С. 590–597.
- 152 Павелец С.Ю. Особенности прохождения тока в гетеропереходах вырожденный полупроводник-полупроводник / С.Ю. Павелец, Т.М. Сванидзе, В.П. Тарасенко // УФЖ. – 1983. – Т.23, №4. – С. 581–585.

- 153 Новая структура поверхностно-барьерного сенсора ультрафиолетового излучения на основе CdS / С.Ю. Павелец, Ю.Н. Бобренко, А.В. Комашенко, Т.Е. Шенгелия // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, №5. – С. 626–628.
- 154 Electrical and photoelectrical properties of photosensitive heterojunctions n-TiO<sub>2</sub>/p-CdTe / V.V. Brus, M.I. Pleshchuk, Z.D. Kovalyuk et al. // Semicond. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 26, №12. – P. 125006.
- 155 Оліх, Я.М. Особливості протікання струму при ультразвуковому навантаженні в сильно компенсованих низькоомних кристалах CdTe:Cl / Я.М. Оліх, М.Д. Тимочко // УФЖ. – 2016. – Т. 61, №5. – С. 389–399.
- 156 Olikh Y. M. Reverse ultrasonic changes of electrical conductivity in CdTe:Cl crystals / Ya M. Olikh, M. D. Tymochko // Superlattices and Microstructures. – 2016. – Vol. 95. – P. 78–82.
- 157 Власенко А.И. Акустостимулированная активация связанных дефектов твердых растворах CdHgTe / А.И. Власенко, Я.М. Олих, Р.К. Савкина // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, №4. – С. 410–414.
- 158 Власенко, А.И. Подвижность носителей заряда в кристаллах n-Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Te в условиях динамического ультразвукового нагружения / А.И. Власенко, Я.М. Олих, Р.К. Савкина // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, №6. – С. 670–676.
- 159 Олих Я.М. Прямое наблюдение релаксации проводимости в gamma-облученном кремнии n-типа под влиянием импульсов ультразвука / Я.М. Олих, Н.Д. Тимочко // Письма в журнал технической физики. – 2011. – Т. 37, №1. – С. 78–84.

- 160 Механизм изменения подвижности носителей заряда при ультразвуковой обработке полупроводниковых твердых растворов / П.И. Баранский, А.Е. Беляев, С.М. Комиренко, Н.В. Шевченко // Физика твердого тела. – 1990. – Т. 32, №7. – С. 2159–2161.
- 161 Процессы дрейфа неравновесных носителей тока в GaAs–фотоприемниках под действием переменной деформации / Б.Н. Заверюхин, Н.Н. Заверюхина, Р.А. Муминов, О.М. Турсункулов // Письма в журнал технической физики. – 2002. – Т. 28, №5. – С. 75–83.
- 162 Вплив ультразвуку на вольт–амперні характеристики гетероструктур GaAs/AlGaAs / В.В. Курилюк, А.М. Горб, О.О. Коротченков, О.Я. Оліх // Вісник Київського ун-ту, Сер.: Фізико-математичні науки. – 2003. – №3. – С. 298–300.
- 163 Acoustically driven optical phenomena in bulk and low-dimensional semiconductors / I.V. Ostrovskii, O.A. Korotchenkov, O.Ya Olikh et al. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2001. – Vol. 3, №4. – P. S82–S86.
- 164 Kuryliuk V. Acoustically driven charge separation in semiconductor heterostructures sensed by optical spectroscopy techniques / V. Kuryliuk, A. Podolian, O. Korotchenkov // Cent. Eur. J. Phys. – 2009. – Vol. 8, №1. – P. 65–76.
- 165 Деградационно-релаксационные явления в светоизлучающих p–n–структурах на основе фосфида галлия, стимулированные ультразвуком / А.Н. Гонтарук, Д.В. Корбутяк, Е.В. Корбут и др. // Письма в журнал технической физики. – 1998. – Т. 24, №64–68. – С. 22–27.

- 166 Characterization of nanodispersed graphite / Yu. M. Perets, I. V. Ovsiienko, L. L. Vovchenko et al. // УФЖ. – 2012. – Т. 57, №4. – С. 219–223.
- 167 Черепанов В.А. Химическая кинетика / В.А. Черепанов, Т.В. Аксенова.– Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. – 132 с.
- 168 Magnetometric studies of catalyst refuses in nanocarbon materials / I.V. Ovsienko, L.Yu. Matzuy, M.I. Zakharenko et al. // Nanoscale Res Lett. – 2008. – Vol. 3. – P. 60–64.
- 169 Термическая стабильность нанокомпозитных материалов графит-кобальт / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, Н.И. Захаренко и др. // Неорган.мат. – 2004. – №2. – С. 209–214.
- 170 Magnetization studies in quasi two-dimensional palladium nanoparticles encapsulated in a graphite host / D. Mendoza, F. Morales, R. Escudero, J. Walter // J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. – Vol. 11. – P. L317.
- 171 Asymmetric magnetoresistance in the graphite intercalation compounds with cobalt / V.Ya. Tkachuk, I.V. Ovsiyenko, L.Yu. Matzui et al. // Molecular crystals and liquid crystals. – 2016. – Vol. 639, № 1. – P. 137–150.
- 172 Magnetoresistance of graphite intercalated with cobalt / I. Ovsiienko, L.Matzui, I.Berkutov et al. //J. Mater. Sci. – 2018. – Vol. 53, № 1. – P. 716–726.
- 173 The success story of graphite as a lithium-ion anode material–fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites / J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel et al. // Sustainable Energy & Fuels. – 2020. – Vol. 4. – P. 5387.
- 174 Graphite Intercalation Compounds (GICs): A New Type of Promising Anode Material for Lithium Ion Batteries / F. Wang, J.Yi, Y. Wang et al. // Advanced Energy Materials. – 2014. – Vol. 4, № 2. – P. 1300600.

- 175 Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, K, Al) ion batteries / J. Xu, Y. Dou, Z. Wei et al.// Advanced Science. – 2017. – Vol. 4, №10. – P.1700146.
- 176 Boersma M.A.M. Catalytic properties of alkali metal-graphite intercalation compounds / M.A.M. Boersma // Catalysis Reviews. – 1974. – Vol. 10, №1. – P. 243–280.
- 177 Graphite Intercalation Compounds Derived by Green Chemistry as Oxygen Reduction Reaction Catalysts / J. Zhao, J.H Dumont, U. Martinez et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2020. – Vol. 12, №38. – P. 42678–42685.
- 178 An ultrathin ionomer interphase for high efficiency lithium anode in carbonate based electrolyte / Yu-T. Weng, H.-W. Liu, A. Pei et al. // Nat. Commun. – 2019. – Vol. 10, № 1. – P. 2500.
- 179 Inagaki M. Applications of graphite intercalation compounds / M. Inagaki // Journal of Materials Research. – 1989. – Vol. 4, №6. – P. 1560–1568.
- 180 Abnormal electron transport in graphite intercalation compounds with iron / D. Matsuy, I. Ovsienko, O. Lazarenko et al. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. – 2011. – Vol. 535. – P. 64–73.
- 181 Phonon drag in GICs based on disordered graphite / L. Matzui, I. Ovsienko, L. Vovchenko // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. – 2000. – Vol. 340, №1. – P. 319–324.
- 182 McRae E. Twenty years of charge transport studies in intercalated graphite / E. McRae, B. Sundqvist // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. – 2000. – Vol. 340, №1. – P. 325–330.
- 183 Homma H. Structural phase transitions in SbCl<sub>5</sub>-intercalated graphite / H. Homma, R. Clarke // Phys. Rev. B. – 1985. – Vol. 31, №9. – P. 5865–5877.
- 184 Intercalated nanographite: Structure and electronic properties / H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama et al. // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64, №23. – P. 235407.

- 185 Мацуй Л.Ю. Смещение температуры фазового перехода в слоях интеркалянта в ИСГ с хлоридами / Л.Ю. Мацуй, Л.Л. Вовченко // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34, № 12. – С. 58–62.
- 186 Chung D.D.L. Structure and phase transitions of graphite intercalated with bromine / D.D.L. Chung // Phase Transitions: A Multinational Journal. – 1986. – Vol. 8. – P. 35–57.
- 187 Commensurate-incommensurate transition in bromine-intercalated graphite. A Model Stripe-Domain System / A.R. Kortan, A. Erbil, R. J. Birgeneau, M.S. Dresselhaus // Physical Review Letters. – 1982. – Vol. 49, №19. – P. 1427–1430.
- 188 Ghosh D. Synchrotron x-ray diffraction study of the room temperature incommensurate phase in graphite-bromine / D. Ghosh, D.D.L. Chung // Journal de Physique Lettres. – 1983. – Vol. 44, №18. – P. 761–769.
- 189 Intercalate structure, melting, and the commensurateincommensurate transition in bromine-intercalated graphite / A. Erbil, A. R. Kortan, R. J. Birgeneau, M. S. Dresselhaus // Physical Review B. – 1983. – Vol 28, №11. – P. 6329–6346.
- 190 Peculiarities of charge transfer in graphite intercalation compounds with bromine and iodine chloride / O.I. Prokopov, I.V. Ovsiienko, L.Yu. Matzui et al. // Springer Proceeding in Physics. – 2017. – Vol. 145. – P. 771–787.
- 191 The structural studies of phase transitions in the graphite intercalation compounds with iodine chloride and bromine / I.V. Ovsiienko, T.A. Len, O.I. Prokopov et al. // Journal on Nano- and Electronic Physics. – 2019. – Vol. 11, №4. – P. 04002–1–04002–6.
- 192 Phase transitions in the graphite intercalation compound with bromine / I.V. Ovsiienko, V.V. Strelchuk, O.F. Kolomys et al. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. – 2018. – Vol. 672, №1. – P. 41–53.

- 193 Borovoy N.A. Effect of a periodic temperature variation on the properties of TlGaSe<sub>2</sub> crystals / N.A. Borovoy, Yu.P. Gololobov // Phys. Sol. State. – 1997. – Vol. 39. – P. 1474–1475.
- 194 Magnetoresistance in ferromagnetically contacted single-wall carbon nanotubes / A. Jensen, J. R. Hauptmann, J. Nygård, P. E. Lindelof // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 035419.
- 195 Spin-polarized transport in carbon nanotubes / K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar // Superlattices and Microstructures. – 2000. – Vol. 27. – P. 565–570.
- 196 Doudin B. Ballistic magnetoresistance? / B Doudin, M. Viret //J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20, №8. – P. 083201.
- 197 Krompiewski S. Spin-polarized transport through carbon nanotubes / S. Krompiewski // Phys. Stat. Sol. (b). – 2005. – Vol. 242, № 2. – P. 226–233.
- 198 Spin electronics using carbon nanotubes / W. Alphenaara, K. Tsukagoshia, H. Agob // Physica E 6. – 2000. – Vol. 6, № 1. – P. 848–851.
- 199 Anomalous negative magnetoresistance of multi-walled carbon nanotube with Ni<sub>78</sub>Fe<sub>22</sub> electrodes / K. Jinhee, K. Jae-Ryoung, P. JongWan et al. // Physica E. – 2003. – Vol. 18. – P. 208–209.
- 200 Giant Magnetoresistance in Carbon Nanotubes with Single-Molecule Magnets TbPc<sub>2</sub> / I. Krainov, J. Klier, A. Dmitriev et al. // ACS Nano 2017. – 2017. – Vol. 11. – P. 6868–6880.
- 201 Giant magnetoresistance of multiwall carbon nanotubes: modeling the tube/ferromagnetic-electrode burying contact / S. Krompiewski, R. Gutierrez, G. Cuniberti // Phys. Rev. B. Condensed matter. – 2004. – Vol. 69. – P. 155423.
- 202 Transport properties of carbon nanotube–metal nanocomposites / I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui et al. // Physica E. – 2007. – Vol. 37. – P. 78–80.

- 203 Magnetoresistance of multi-walled carbon nanotubes modified with iron / I. Ovsienko, L. Matzui, I. Yatsenko et al. // Mat.-wiss. u Werkstofftech. – 2013. – Vol. 44. – P. 161–166.
- 204 Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas / B. Altshuler, D. Khmel'nitzkii, A. Larkin, P. Lee // Phys. Rev. B. – 1980. – Vol. 22. – P. 5142.
- 205 Altshuler B. Fermi-liquid theory of the electron-electron interaction effects in disordered metals / B. Altshuler, A. Aronov // Sol. Stat. Comm. – 1983. – Vol. 46. – P. 429.
- 206 Magnetoresistance of functionalized carbon nanotubes: Der magnetoresistive Effekt von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren / I. Ovsienko, T. Len, L. Matzui et al. // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. – 2016. – Vol. 47. – P. 254–262.
- 207 Christides C. Strong interplay between giant and anisotropic magnetoresistance observed in face-centered-cubic-Co/Au multilayers between 5 and 280 K / C. Christides // J. Appl. Phys. . – 2003. – Vol. 94. – P. 2516.
- 208 Ranatan J. Testing of pneumatic actuation micro valve module for lab-on-a-chip application / Jeremy Ranatan, Ridho Irwansyah, Warjito, Yudan Whulanza // AIP Conference Proceedings. - 2020. - Vol. 2227, № 1. -P. 020011.
- 209 Tutov E.A. Surface and bulk conductivity of vanadium dioxide / E. A. Tutov, A.V. Manannikov, H.I.A.- Khafaji, V.P. Zlomanov // Tech. Phys. – 2017. – Vol. 62. – P. 390.
- 210 Behera S. Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review / S. Behera, P.A. Mahanwar // Polym. Technol. Mater. – 2020. – Vol. 59, № 4 – P. 341–356.
- 211 Peppas N.A. Hydrogels Elsevier, 2020. – P. 153–166.

- 212 Pogue B.W. Review of tissue simulating phantoms for optical spectroscopy, imaging and dosimetry / B. W. Pogue, M. S. Patterson // J. Biomed. Opt. – 2006. – Vol. 11, №4 – P. 041102.
- 213 Vogt W.C. Biologically relevant photoacoustic imaging phantoms with tunable optical and acoustic properties / W. C. Vogt, C. Jia, K. A. Wear, B. S. G. M.D., T. J. Pfefer // J. Biomed. Opt. – 2016. – Vol. 21, №10 – P. 1–11.
- 214 Heres H.M. Visualization of vasculature using a hand-held photoacoustic probe: phantom and in vivo validation / H. M. Heres, M. U. Arabul, M. C. M. Rutten, F. N. Van de Vosse, R. G. P. Lopata // J. Biomed. Opt. – 2017. – Vol. 22, №4 – P. 041013.
- 215 Hanauer M. Separation of Nanoparticles by Gel Electrophoresis According to Size and Shape / M. Hanauer, S. Pierrat, I. Zins, A. Lotz, C. Sönnichsen // Nano Lett. – 2007. – Vol. 7, № 9 – P. 2881–2885.
- 216 Beard P. Biomedical photoacoustic imaging // Interface Focus. – 2011. – Vol.1, №4. – P. 602–631.
- 217 Taruttis A. Mesoscopic and macroscopic optoacoustic imaging of cancer / A. Taruttis, G.M.van Dam, V. Ntziachristos // Cancer Res. American Association for Cancer Research, – 2015. – Vol. 75, №8 – P. 99–102.
- 218 Thermal transport study across interface “nanostructured solid surface / fluid” by photoacoustic technique / K. Voitenko, M. Isaiev, A. Pastushenko et al. // J. Phys. Conf. Ser. – 2017. – Vol. 785, №1. – P. 012010 (6p.).
- 219 Suzhou Nanomicro Technology Co., Ltd. – Режим доступу: <http://en.nanomicrotech.com>. – Заголовок з екрану.
- 220 Mao B. Normal force controlled rheology applied to agar gelation/ B. Mao, T. Divoux, P. Snabre // J. Rheol. (N.Y.N.Y). – 2016. – Vol. 60, №3. – P. 473–489.
- 221 Graphenea. – Режим доступу: <https://www.graphenea.com/collections/graphene-oxide>. – Заголовок з екрану.

- 222 Ray Techniques Ltd. – Режим доступу: <https://www.nanodiamond.co.il/Slurries>. – Заголовок з екрану.
- 223 Physical characterization of neurocatheter performance in a brain phantom gelatin with nanoscale porosity: steady-state and oscillatory flows / M. Bauman, G. Gillies, R. Raghavan et al. // Nanotechnol. - 2004. – Vol. 15. - P. 92–97.
- 224 Photothermal science and techniques / D. Almond, P. Patel; ed. by E. Dobbs, S.B. Palmer. – London: Chapman and Hall, 1996. – 241p.
- 225 Vargas H. Photoacoustic and related photothermal techniques / H. Vargas; L.C.M. Miranda // Phys. Rep. - 1988. – Vol. 161, №2. - P. 43-101.
- 226 Bialkowski S.E. Photothermal spectroscopy methods for chemical Analysis. - John Wiley & Sons, New York, 1996. – 270p.
- 227 Simultaneous absolute measurements of the thermal diffusivity and the thermal effusivity in solids and liquids using photopyroelectric calorimetry / U. Zammit, F. Mercuri, S. Paoloni et al. // J. Appl. Phys. – 2015. – T. 117, №10 – P.105104.
- 228 Perondi L.F. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending / L.F. Perondi, L.C. M. Miranda // J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 62 – № 7 – 2955–2959c.
- 229 Thermal transport study across interface “nanostructured solid surface / fluid” by photoacoustic technique / K. Voitenko, M. Isaiev, A. Pastushenko et al. // J. Phys. Conf. Ser. – 2017. – Vol. 785, №1. – P. 012010 (6р.).
- 230 Хасанов О. Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Учебник / О. Л. Хасанов, Э. С. Двилис, З. Г. Бикбаева – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
- 231 Дмитрук М. Л. Пористі напівпровідники  $A_3B_5$  технологія електрохімічного пороутворення, структура та оптичні властивості

- (Огляд) / М.Л. Дмитрук, Т.Р. Барлас, В.О. Сердюк // Фізика і Хімія Твердого Тіла. – 2010.– Т.11, №.1.– С. 13–33.
- 232 Porous silicon/metal nanocomposite with tailored magnetic properties / P. Granitzer, K. Rumpf, P. Pelts et al. // Phys. Status Solidi A. – 2009. – Vol. 206, № 6. – P. 1264–1267.
- 233 Kochergin V. Surface plasmon enhancement of an optical anisotropy in porous silicon/metal composite / V. Kochergin, M. Christophersen, H. Föll // Appl. Phys. B. – 2005. – Vol. 80, № 1. – P. 81–87.
- 234 He'rino R. Nanocomposite materials from porous silicon / R. He'rino // Materials Science and Engineering B. – 2000. – Vol. 69–70. – P. 70–76.
- 235 Kolasinski K.W. Silicon nanostructures from electroless electrochemical etching // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2005. – Vol. 9, № 1-2. – P. 73–83.
- 236 Korotcenkov G. Silicon Porosification: State of the Art / G. Korotcenkov, B.K. Cho // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2010. – Vol. 35, № 3. – P.153–260.
- 237 Hummel R. E. Strong, blue, room-temperature photoluminescence of spark-processed silicon / R. E. Hummel, M. H. Ludwig, S.-S. Chang // Sol. state commun. – 1995. – Vol. 93, № 3. – P. 237–241.
- 238 Wolf A. Thermal conductivity of sintered porous silicon films // A. Wolf, R. Brendel /Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 513. – P. 385–390.
- 239 Формирование пленок нанокристаллического кремния имплантацией больших доз ионов  $H^+$  в слои кремния на изоляторе и последующим быстрым термическим отжигом / И.Е. Тысченко, В.П. Попов, А.Б. Талочкин и др. // ФТП. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 111–116.
- 240 Imai K. Full isolation by porous oxidized silicon: technology and its application to LSI's / K. Imai, H. Unno // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1984. – ED-31(3). – P. 297–302.

- 241 Фотофизические свойства пористого кремния и его применение в технике и биомедицине / Ю.А. Кузицин, И.Л. Мартынов, И.Р. Набиев и др.// Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т.4, №2. – С.174–192.
- 242 Porous Silicon: a Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi et al. // Surface Science Reports – 2000. – Vol. 38, №1. – P. 1–126.
- 243 Головань Л.А. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем./ Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Успехи Физических Наук. – 2007. – Т.177, № 6. – С. 619–638.
- 244 Parkhutik V. Porous Silicon – mechanisms of Growth and Applications / V. Parkhutik // Solid-State Electronics. – 1999. – Vol. 43, № 7. – P. 1121–1141.
- 245 Torres-Costa V. Application of Nanostructured Porous Silicon in the Field of Optics: A Review / V. Torres-Costa, R. J. Martín-Palma // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol. 45, №11. – P. 2823–2838.
- 246 Zhang X.G. Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon / X.G. Zhang // Journal of The Electrochemical Society. – 2004. – Vol. 151, №1. – С. 69–80.
- 247 Granitzer P. Porous Silicon – A Versatile Host Material / P. Granitzer, K. Rumpf // Materials –2010. – Vol. 3, №2. – P. 943–998.
- 248 Formation and applications of porous silicon / H. Foll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2002. – Vol. 39, №4. – P. 93–141.
- 249 Porous Silicon in Drug Delivery Devices and Materials / J. E. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman et al. // Adv. Drug Deliv. Rev. –2009. – Vol. 60, №11. – P.1266–1277.
- 250 Silicon nanostructures for photonics / P. Bettotti, M. Cazzanelli, L.D. Negro et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – Vol.14, №35. – P. 8253–8281.

- 251 Наноматериалы, нанопокрытия, нанотехнологии / Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк и др.- Х.: Изд-во ХНУ имени В. Н. Каразина, 2009. - 209с.
- 252 Zhang X.G. Electrochemistry of Silicon and Its Oxide / X.G. Zhang. – New York: Springer, 2001. – 522 p.
- 253 Lehmann V. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon / V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart // Materials Science Engineering B. – 2000. – V. 69-70. – P.11-22.
- 254 Everett D.H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry / D.H. Everett // Pure Appl. Chem. – 1972. – Vol. 31, №4. – P. 577 – 638.
- 255 Recommendations for the characterization of porous solids / J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge et al. // Pure Appl. Chem. – 1994. – Vol. 66, № 8. – P. 1739–1758.
- 256 Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения// Б. М. Балоян, А. Г. Колмаков, М. И. Алымов и др. / Учебное пособие. – М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Филиал «Угреша», 2007. 125 с.
- 257 Yoffe A.D. Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems / A.D. Yoffe // Advances in Physics. – 1993. – Vol. 42, №2. – P. 173–266.
- 258 Зимин С.П. Тензорезистивный эффект в слоях пористого кремния с различной морфологией / С. П. Зимин, А. Н. Брагин // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т.38, №5. – С. 616–620.

- 259 Zhang G.X. Porous silicon: morphology and formation mechanisms. C.G. Vayenas, R.E. White, M.E. Gamboa-Adelco (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, USA. - 2006. -P. 65–133.
- 260 Pop E. Energy dissipation and transport in nanoscale devices / E. Pop // Nano Res. - 2010. – Vol. 3, №3. – P. 147–169.
- 261 Nanoscale thermal transport II. 2003-2012 / D.G. Cahill, P.V. Braun, G. Chen et al. // Applied Physics Reviews, 2014. – Vol. 1, №1. – P. 011305–45 .
- 262 Nanoscale thermal transport / D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson et al. // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93, №2. – P. 793–818.
- 263 Хвесюк В.И. Перенос теплоты вnanoструктурах / В.И.Хвесюк // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – Т. 5, №17. – Р. 1–9. URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/criogen/721.html>.
- 264 Zou J. Phonon heat conduction in a semiconductor nanowire / J. Zou, A. Balandin // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89, № 5. – P. 2932–2938.
- 265 Fang J. Tuning thermal conductivity of nanoporous crystalline silicon by surface passivation: A molecular dynamics study / J. Fang, La. Pilon // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101, № 1. – P. 011909 (1-6).
- 266 Temperature and structure size dependence of the thermal conductivity of porous silicon / J. de Boor, D.S. Kim, X. Ao et al.// Europhysics Letters. – 2011. – Vol. 96, №1. – P. 16001(1-6).
- 267 Alvarez F. X. Pore-size dependence of the thermal conductivity of porous silicon: a phonon hydrodynamic approach / F. X Alvarez, D. Jou, A. Sellitto // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – P. 033103(1-3).
- 268 Thermal transport in nanoporous silicon: interplay between disorder at mesoscopic and atomic scales / Y. He, D. Donadio, J. H. Lee et al.// ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – P. 1839–1844.

- 269 Thermal conductivity in porous silicon nanowire arrays / J.M. Weisse, A.M. Marconnet, D.R. Kim et al. // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol. 7. – Article 554.
- 270 Highly Ordered Vertical Silicon Nanowire Array Composite Thin Films for Thermoelectric Devices / B.M. Curtin; E.W. Fang, J.E. Bowers et al. // Journal of Electronic Materials. – 2012. – Vol. 41, №5. – P. 887–894.
- 271 Maldovan M. Transition between ballistic and diffusive heat transport regimes in silicon materials / M. Maldovan // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101, №11. – P. 113110 (1-5).
- 272 Romano G. Mesoscale modeling of phononic thermal conductivity of porous Si: interplay between porosity, morphology and surface roughness / G. Romano, A.D. Carlo, J.C. Grossman // Journal of Computational Electronics. – 2012. – Vol. 11, №1. – P. 8-13.
- 273 Ивлиев А.Д. Метод температурных волн в теплофизических исследованиях / А.Д. Ивлиев // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т. 47, № 5. – С. 771–792.
- 274 Филиппов Л.П. Измерения теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева. М.: Энергоатомиздат, 1984. - 104 с.
- 275 Anodic oxidation of porous silicon layers formed on lightly p-doped substrates / A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 1991. – Vol. 138, №11. – P. 3450–3456.
- 276 Kurokawa A. High purity ozone oxidation on hydrogen passivated silicon surface / A. Kurokawa, S. Ichimura // Applied Surface Science. – 1996. – Vol. 100-101. – P. 436-439.
- 277 Salonen J. The room temperature oxidation of porous silicon / J. Salonen, V.P. Lehto, E. Laine // Finland Applied Surface Science. – 1997. – Vol. 120, № 3-4. – P. 191–198.

- 278 Влияние адсорбции на электрофизические свойства структур на основе окисленного пористого кремния / Д.И. Биленко, О. Я. Белобровая, Э. А. Жаркова и др. // Физика и Техника Полупроводников. – 2002. – Т. 36, № 4. – С. 490–495.
- 279 Dancil K-P.S. A porous silicon optical biosensor: detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface / K-P.S. Dancil, D. P. Greiner, M.J. Sailor // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – Vol. 121, № 34. – P. 7925–7930.
- 280 Webb K. Relative importance of surface wettability and charged functional groups on NIH3 T3 fibroblast attachment, spreading, and cytoskeletal organization / K. Webb, V. Hlady, P. A. Tresco // Journal of Biomedical Materials Research. – 1998. – Vol. 41, №3. – P. 422–430.
- 281 Химическая модификация поверхности пористого и профилированного кремния в растворе акриловой кислоты / В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, П.В. Середин и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 9. – С. 80–86.
- 282 Оптические свойства пористого кремния, обработанного в тетраэтилортосиликате / А.С. Леньшин, В.М. Кашкаров, В.Н. Ципенюк, и др. // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, №2. – С. 136–140.
- 283 Study and applications of plasma-modified Si and porous Si surfaces / N. Gabouze, N. Benzakkour, Be Mahmoudi et al. // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254, № 12. – P. 3648–3652.
- 284 Long-time stabilization of porous silicon photoluminescence by surface modification / Be. Mahmoudi, N. Gabouze, L. Guerbous et al. // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 127, №2.– P. 534–540.
- 285 Stabilization of porous silicon surface by thermal decomposition of acetylene / J. Salonen, M. Björkqvist, E. Laine, L. Niinistö // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 225, №1-4. – P. 389–394.

- 286 Lewis S. Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor / S. E. Lewis, J. R. DeBoer, J. L. Gole // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol. 110, № 1. – P. 54–65.
- 287 Gurtner C. Surface modification of porous silicon by electrochemical reduction of organo halides / C. Gurtner, A.W. Wun, M.J. Sailor // Angewandte Chemie International Edition. – 1999. – Vol. 38, №13-14. – P. 1966–1968.
- 288 James T. D. Low temperature N<sub>2</sub>-based passivation technique for porous silicon thin films / T. D. James, A. J. Keating, G. Parish // Solid State Communications. – 2009. – Vol. 149, № 33-34. – P. 1322-1325.
- 289 Anderson R.C. Chemical surface modification of porous silicon / R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias // Journal of the Electrochemical Society. – 1993. – Vol. 140, №5. – P. 1393–1396.
- 290 Yokomichi H. N-plasma-nitridation effects on porous silicon / H. Yokomichi, A. Masuda, Y. Yonezawa // Thin Solid Films. – 1996. – Vol. 281-282, №1-2. – P. 568–571.
- 291 Effects of O, H and N passivation on photoluminescence from porous silicon / Z.H. Xiong, L. S. Liao, S. Yuan et al.// Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 388, № 1. – P. 271-276.
- 292 Buriak J. M. Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces / J. M. Buriak // Chemical Reviews. – 2002. – Vol. 102, №5. – P. 1271–1306.
- 293 Суворова А.О. Химическое модифицирование поверхности пористого кремния группами полиоксиэтилированных спиртов / А.О. Суворова, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, №1. – С. 53–60.
- 294 Song J. H. Chemical modification of crystalline porous silicon surfaces / J. H. Song, M. J. Sailor // Comments on Inorganic Chemistry. – 1999. – Vol. 21, №1-3. – P. 69-84.

- 295 Alkylation of porous silicon by direct reaction with alkenes and alkynes / J.E. Bateman, R.D. Eagling, D.R. Worrall et al. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1998. – Vol. 37, №19 – P. 2683–2685.
- 296 Enzyme Immobilization on Porous Silicon Surfaces / S. E. Letant, B. R. Hart, S. R. Kane et al. // *Adv. Mater.* – 2004. – Vol. 16, №8. – P. 689–693.
- 297 Assessment of porous silicon substrate for well-characterized sensitive DNA chip implement / F. Bessueille, V. Dugas, V. Vikulov, J. P. Cloarec et al. // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2005. – Vol. 21, № 6. – P. 908–916.
- 298 Porous silicon biosensors on the advance / A. Jane, R. Dronov, A. Hodges, H. Nicolas // *Voelcker Trends in Biotechnology*. – 2009. – Vol. 27, №4. – P. 230–239.
- 299 Dohyun K. Protein immobilization techniques for microfluidic assays / K. Dohyun, A.E. Herr // *Biomicrofluidics*. – 2013. – Vol. 7, №4. – P. 041501–46.
- 300 Khan M.S. Engineering Lipid Bilayer Membranes for Protein Studies / M.S. Khan, N.S. Dosoky, J.D. Williams // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2013. – Vol. 14, № 11. – P. 21561-21597.
- 301 Baker C. Interface Modifications of Porous Silicon for Chemical Sensor Applications / C. Baker, J.L. Gole // *JSM Nanotechnol & Nanomedicine*. – 2014. – Vol. 2, № 1. – P. 1021(1-11).
- 302 De Horikawa T. Capillary condensation of adsorbates in porous materials / T. de Horikawa, D. D. Do, D. Nicholson // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 169, №1. – P. 40–58.
- 303 Dang-Vu T. Characterization of porous materials by capillary rise method / T. Dang-Vu, J. Hupka // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2005. – Vol. 39. – P. 47–65.

- 304 Исследование слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом / С. М. Жаркий, А. А. Карабутов, И. М. Пеливанов и др. // ФТП. – 2003. – Т. 37, №4. – С. 485–489.
- 305 Liyanage C.N. Functionalization of a porous silicon impedance sensor / C.N. Liyanage, D.J. Blackwood // Thin Solid Films. – 2014. – Vol. 550. – P. 677–682.
- 306 Porous silicon-based scaffolds for tissue engineering and other biomedical applications / J.L. Coffer, M.A. Whitehead, D.K. Nagesha et al. // Phys. Status Solidi A. Appl. Res. – 2005. – Vol. 202, №8. – P. 1451–1455.
- 307 Photoacoustic spectroscopy and its applications – a tutorial review / D. V Bageshwar, A.S. Pawar, V. V. Khanvilkar et al. // Eurasian Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 5, №2. – P. 187–203.
- 308 Tam A. C. Applications of Photoacoustic Sensing Techniques /A.C. Tam // Reviews of Modern Physics. – 1986. – Vol. 58, № 2. – P. 381–431.
- 309 Rosencwaig A. Photoacoustic Effect with Solids: A Theoretical Treatment / A. Rosencwaig, A. Gersho // Science. – 1975. – Vol. 190, № 4214. – P. 556–557
- 310 Shen Q. Characterization of thermal properties of porous silicon film/silicon using photoacoustic technique / Q. Shen, T. Toyoda // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. – Vol. 69, №3. – P. 1067–1073.
- 311 Thermal characterization of doped polyaniline and its composites with CoPc Sajan / D. George, S. Saravanan, M.R. Anantharaman et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 69, №23. – P. 235201(5).
- 312 Thermal characterization of nanocrystalline porous CePO<sub>4</sub> ceramics / S.D. George, R. Komban, K.G.K. Warrier et al.// Philosophical Magazine. – 2010. – Vol. 90, №6. – P. 717–729.

- 313 Korpiun P. On the Thermodynamics of the Photoacoustic Effect of Condensed Matter in Gas Cells / P. Korpiun, B. Btichner // Appl. Phys. B. – 1983. – Vol. 30, № 3. – P. 121–129.
- 314 González G. Thermal diffusion of a two layer system / G. González de la Cruz and Yu. G. Gurevich // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, №2. – P. 2188–2201.
- 315 On the thermal properties of two-Layer system / J.L. Lucio, J.J. Alvarado-Gil, O. Zelaya-Angel et al. // Phys. Stat. Sol. (A) . – 1995. – Vol. 150, №2. – P. 695–698.
- 316 Гуревич Ю.Г. Ефективна теплопровідність двошарових структур у фототермічних явищах / Ю.Г. Гуревич, І.М. Лашкевич, Г.М. Логвінов // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2002. – Вип. 133. Фізика. Електроніка.
- 317 Кристенсен Р. Введение в механику композитов / Р. Кристенсен. – М.: Мир, 1982. – 334 с.
- 318 Derjaguin B.V. Thermal expansion of water in fine pores / B.V. Derjaguin, V.V. Karasev, E.N. Khromova // J. Colloid Interface Sci. –1986. – Vol. 109, №2. – P. 586–587.
- 319 Clyne T.W. Residual stresses in surface coatings and their effects on interfacial debonding / T.W. Clyne // Key Engineering Materials (Switzerland). –1996. – Vol. 116–117. – P. 307–330.
- 320 Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothermal conditions / E. Samson, J. Marchand, K.A. Snyder et al. // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35, №1. – P. 141– 153.
- 321 Galimov A. Yu. Features of High-Viscosity Fluid Flow Through a Porous Medium Heated by Electromagnetic Radiation / A. Yu. Galimov and I. L. Khabibullin // Fluid Dynamics. – 2000. – Vol. 35, №5. – P. 725-733.

- 322 Lysenko V. Gas permeability of porous silicon nanostructures / Vol. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki et al. // Physical Review. – 2004. – Vol. 70, №1. – P. 017301(4).

## ДОДАТОК А РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУРИ

**а) Розрахунок коефіцієнту теплопровідності для композитів епоксид/графен**

Розрахунок коефіцієнту теплопровідності для композитів епоксид/графен виконувався методом молекулярної динаміки з використанням програмного пакету LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) [12]. Метод молекулярної динаміки – це чисельний метод, який застосовує класичну механіку для опису руху атомів. Стратегія методу молекулярної динаміки полягає в тому, аби передбачити макроскопічні властивості атомної системи на основі мікроскопічних даних про зміни у системі з часом. Для опису міжатомної взаємодії використовувався потенціал узгодженого силового поля полімеру PCFF (Polymer Consistent Force Field). Взаємодія між атомами листа графену описувалася за допомогою адаптованого міжмолекулярного емпіричного потенціалу міжатомної взаємодії AIREBO (adaptive intermolecular reactive imperial bond order). Потенціал AIREBO містить три члени, які описують взаємодію ковалентних зв'язків, взаємодію Леннард-Джонса (ЛД) та взаємодію при крученні. Далекодіюча електростатична взаємодія між частинками моделювалась з використанням методу частинок в комірці PPPM (particle-particle-particle-mesh). Взаємодія між графеном та епоксидною смолою є Ван-дер-Ваальсовою і описувалася потенціалом Леннард-Джонса. На всіх гранях модельованої комірки накладались періодичні граничні умови.

Вихідну топологічну структуру ДГЕБА-ТЕТА-графену спочатку врівноважували за допомогою алгоритму спряженого градієнту, реалізованого в пакеті LAMMPS, а потім зберігалася в канонічному ансамблі *NVT* (в якому присутні три макроскопічні властивості - кількість атомів *N*, його об'єм *V* і температура *T* – є сталими величинами) при 300 К протягом 500 пс з кроком 0,2 фс для релаксації структури. Після досягнення рівноважного стану для отримання нанокомпозиту реалізовувалася полімеризація, в результаті якої

атоми азоту молекул ТЕТА зв'язувалися з  $\text{CH}_2\text{-O}$  групами молекул ДГЕБА, якщо просторовий отвір між сусідніми молекулами не перевищував 6 Å. Сформована таким чином структура зберігається у *NVT*-ансамблі при 300 К протягом 500 пс. Для усереднення результатів обчислень побудовано 5 модельних комірок. Густота нанокомпозиту становила близько 1,1 г/м<sup>3</sup>. Типова модельна комірка наведена на рис. А.1.

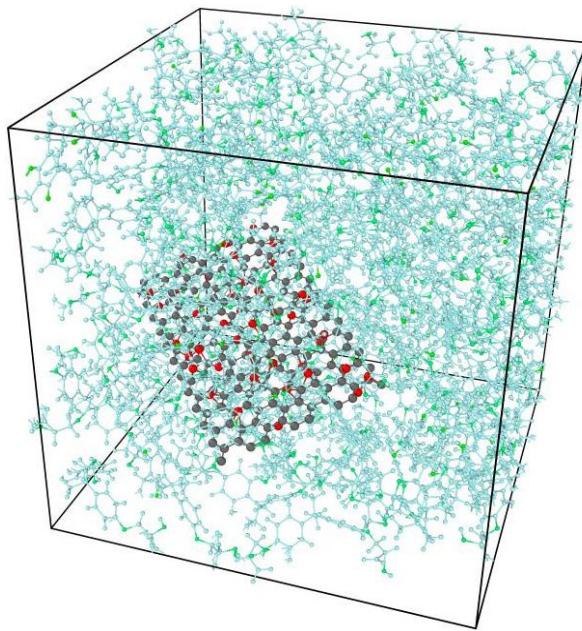


Рисунок А.1 – Структура моделі композиту епоксидна матриця/функціоналізований графен

Для розрахунку коефіцієнту тепlopровідності ( $K$ ) систему було перетворено з *NVT*-ансамблю у *NVE*-ансамблі (мікроканонічний) (кількість атомів  $N$ , його об'єм  $V$  і енергія  $E$  – підтримувалися сталими). Для *NVE*-ансамблю перевірено флюктуації вектору теплового потоку  $J(t)$

$$J(t) = \frac{1}{Q} \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N r_i E_i \right), \quad (\text{A.1})$$

де

$$E_i = \frac{1}{2} m_i V_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N U(r_{ij}), \quad (\text{A.2})$$

$m_i$  – маса  $i$  – того атома;

$V_i$  – швидкість  $i$  – того атома;

$u(r_{ij})$  – повна потенціальна енергія  $i$  – того атома;

$r_{ij}$  – відстань між  $i$  – тим та  $j$  – тим атомами;

$r_i$  – положення  $i$  – того атома;

$E_i$  – повна енергія  $i$  – того атома.

Величину коефіцієнту тепlopровідності  $K$  обчислювали через інтегрування кореляційної функції теплового потоку  $\langle J(t)J(0) \rangle$  за спiввiдношенням Грiна-Кубо [68]:

$$\langle J(t)J(0) \rangle K = \frac{1}{3k_B T^2 \Omega} \int_0^{t_c} \langle J(t)J(0) \rangle_t dt, \quad (\text{A.3})$$

де

$k_B$  – стала Больцмана;

$t_c$  – час кореляції (1 нс).

### б) Розрахунок амплітуди тиску фотоакустичного сигналу

У роботі [36] було одержано наступний вираз для комплексної амплітуди фотоакустичного сигналу тиску:

$$P_A = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta_s I_0 \gamma P_0}{k_s L_g a_g T_0} \times \\ \times \left[ \frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (r-1)(b+1)\exp(-\sigma_s L_s) + 2(b-r)\exp(-\beta_s L_s)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s L_s) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s L_s)} \right]^*$$

де

$$b = k_b a_b / k_s a_s, \quad g = k_g a_g / k_s a_s, \quad b = k_b a_b / k_s a_s, \quad r = (1-j)\beta / 2a_s, \quad \sigma_s = (1+j)a_s.$$

Для спрощення аналізу та чисельних розрахунків, вводимо до розгляду безрозмірні величини  $X$  та  $Y$ :

$$X = a_s L_s, \quad Y = \beta_s L_s, \quad (\text{A.4})$$

де

$L_s$  – товщина зразка;

$\beta_s$  – коефіцієнт поглинання світла у зразку;

$a_s$  – коефіцієнт температуропровідності зразка  $a_s = \sqrt{\omega C_s \rho_s / 2k_s}$ ;

$\rho_s$  – густина зразка;

$C_s$  – ізобарична теплоємність зразка;

$k_s$  – коефіцієнт тепlopровідності зразка;

$\omega$  – частота модуляції світлового променю, що збуджує термопружні коливання зразка.

У цій системі позначені амплітуда звукової хвилі тиску, яка вимірюється мікрофоном, є функцією змінних  $X, Y, L$  та  $\omega$ :

$$P_A(\omega, L_s, X, Y) = P_{A0} G_0(\omega, L_s) [Q_1(\omega, L_s, X, Y) + j Q_2(\omega, L_s, X, Y)], \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} Q_1(\omega, L_s, X, Y) &= F_{n1}(X, Y) \frac{N_1(\omega, L_s, X, Y) D_1(\omega, L_s) + N_2(\omega, L_s, X, Y) D_2(\omega, L_s)}{D_1^2(\omega, L_s, X) + D_2^2(\omega, L_s, X)} - \\ &- F_{n2}(X, Y) \frac{N_2(\omega, L_s, X, Y) D_1(\omega, L_s) + N_1(\omega, L_s, X, Y) D_2(\omega, L_s)}{D_1^2(\omega, L_s, X) + D_2^2(\omega, L_s, X)}, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} Q_2(\omega, L_s, X, Y) &= F_{n2}(X, Y) \frac{N_1(\omega, L_s, X, Y) D_1(\omega, L_s) + N_2(\omega, L_s, X, Y) D_2(\omega, L_s)}{D_1^2(\omega, L_s, X) + D_2^2(\omega, L_s, X)} - \\ &- F_{n1}(X, Y) \frac{N_2(\omega, L_s, X, Y) D_1(\omega, L_s) + N_1(\omega, L_s, X, Y) D_2(\omega, L_s)}{D_1^2(\omega, L_s, X) + D_2^2(\omega, L_s, X)}, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} N_1(\omega, L_s, X, Y) &= 2 \cos(X) \{ r(X, Y) b(\omega, L_s, X) \sinh(X) + \\ &+ [r(X, Y) - b(\omega, L_s, X)] \cosh(X) - \sinh(X) \} + \\ &+ 2r(X, Y) \sin(X) [b(\omega, L_s, X) \cosh(X) + \sinh(X)] + \\ &+ 2[b(\omega, L_s, X) - r(X, Y)] \exp(-Y), \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned}
N_2(\omega, L_s, X, Y) = & 2 \sin(X) \{ r(X, Y) b(\omega, L_s, X) \cosh(X) + \\
& + [r(X, Y) - b(\omega, L_s, X)] \sinh(X) - \cosh(X) \} - \\
& - 2r(X, Y) \cos(X) [b(\omega, L_s, X) \sinh(X) + \cosh(X)] + 2r(X, Y) \exp(-Y), \quad (\text{A.9})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_1(\omega, L_s, X) = & \\
= & 2 \cos(X) [g^2(\omega, L_s, X) \sinh(X) + 2g(\omega, L_s, X) \cosh(X) + \sinh(X)], \quad (\text{A.10})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_2(\omega, L_s, X) = & \\
= & 2 \sin(X) [g^2(\omega, L_s, X) \cosh(X) + 2g(\omega, L_s, X) \sinh(X) + \cosh(X)], \quad (\text{A.11})
\end{aligned}$$

$$F_{n1}(X, Y) = Y^3 X^2 (Y^4 + 4X^4)^{-1}, \quad (\text{A.12})$$

$$F_{n2}(X, Y) = 2Y X^4 (Y^4 + 4X^4)^{-1}, \quad (\text{A.13})$$

$$r(X, Y) = \beta_s / (2a_s) = \beta_s L_s / (2a_s L_s) = Y / (2X), \quad (\text{A.14})$$

$$g(\omega, L_s, X) = b(\omega, L_s, X) = g_0 \omega^{-1/2} L_s X, \quad g_0 = \sqrt{2 \rho_g C_g k_g} / \rho_s C_s, \quad (\text{A.15})$$

$$P_{A0} = (I_0 P_0 T_0^{-1}) \sqrt{\gamma^2 \rho_g^{-1} C_g^{-1} k_g L_g^{-2}} / \rho_s C_s, \quad (\text{A.16})$$

$$G_0(\omega, L_s) = \omega^{-3/2} L_s^{-1}, \quad (\text{A.17})$$

де

$\gamma$  – відношення теплоємностей повітря;

$I_0$  – інтенсивність збуджуючого світла;

$P_0$  – тиск газу (повітря);

$T_0$  – температура газу (повітря);

$\rho_g(P_0, T_0)$  – густина повітря;

$L_g$  – відстань від передньої поверхні зразка до мікрофону (у наших вимірюваннях  $L_g = 4$ );

$C_g(P_0, T_0)$  – ізобарична теплоємність повітря;

$k_g(P_0, T_0)$  – коефіцієнт теплопровідності повітря.

У випадку зразка чистої епоксидної смоли за кімнатної температури знаходимо  $g_0 = 9,99 \times 10^{-8} \text{ м} \times \text{с}^{-1/2}$ . Якщо покласти  $I_0 = 1 \text{ мВт/см}^2 = 10^{-7} \text{ Вт/м}^2$ ,  $L_g = 1 \text{ мм} = 10^{-7} \text{ м}$ , та за нормальніх атмосферних умов ( $P_0 = 101,325 \text{ Па}$ ,  $T_0 = 298 \text{ К}$ ) значення сталої  $P_{A0}$  складає  $2,035 \times 10^{-11} \text{ кг} \times \text{с}^{-7/2}$ .

У загальному випадку, для знаходження невідомих значень змінних  $X_0$  та  $Y_0$  маємо систему рівнянь:

$$P_{A0} G_0(\omega, L_s) Q(\omega, L_s, X_0, Y_0) ATF(\omega) = P_{\exp}(\omega), \quad (\text{A.18})$$

$$Q_2(\omega, L_s, X_0, Y_0) / Q_1(\omega, L_s, X_0, Y_0) = tg[\Phi_{\exp}(\omega) + PFT(\omega)], \quad (\text{A.19})$$

де

$P_{\exp}(\omega)$  – експериментально виміряне значення амплітуди фотоакустичного сигналу тиску;

$\Phi_{\exp}(\omega)$  – експериментально виміряне значення фази фотоакустичного сигналу тиску;

$ATF(\omega)$  – амплітудно-частотна характеристика приймального тракту;

$PFT(\omega)$  – фазово-частотна характеристика приймального тракту;

$$Q(\omega, L_s, X_0, Y_0) = \sqrt{Q_1^2(\omega, L_s, X_0, Y_0) + Q_2^2(\omega, L_s, X_0, Y_0)}. \quad (\text{A.20})$$

Характеристики  $ATF(\omega)$  та  $PFT(\omega)$  визначаються в процесі калібрування вимірювальної установки, де використовуються зразки з відомими значеннями теплоємності, теплопровідності, коефіцієнту поглинання світла.

Система рівнянь (A.5-A.20) не має точного аналітичного розв'язку. Проте, цей розв'язок можна знайти графічним способом, використовуючи відповідні стандартні програми для персональних комп'ютерів, наприклад, «Maple».

У випадку вимірювання теплових характеристик епоксидної смоли та її графенових нанокомпозитів, вирази для функцій, що входять у систему

рівнянь (A.5-A.20) можна дещо спростити, враховуючи конкретні значення параметрів досліджуваних зразків.

Величина  $\beta_s$  на робочій довжині хвилі збуджуючого світла (395 нм) складає  $\beta_m = 3,5 \times 10^3 \text{ м}^{-1}$  для чистої смоли [69],  $\beta_f = 1,176 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$  для графіту та графену [70]. Тому за однакової товщини досліджуваних зразків  $L_s = 0,0014 \text{ м}^{-1}$  виконуються умови  $\beta_m^{-1} < L_s$  та  $\beta_c^{-1} \ll L_s$ , тобто зразки є оптично непрозорими і у розрахункових формулах ми покладаємо  $\exp(\beta_m L_s) \approx 0$ .

Крім того у всьому діапазоні частот  $1\text{Гц} < \omega / 2\pi < 1000 \text{ Гц}$  досліджувані зразки є «термічно товстими», оскільки довжина теплової дифузії ( $\mu_s$ ) для них є меншою товщини зразка:

$$\mu_s = \mu_s(\omega, \varphi_f) = \sqrt{2k_s/\omega\rho_s C_s(\varphi_f)} \ll L_s, \quad \mu_s(\varphi_f) = \sqrt{\omega\rho_s C_s(\varphi_f)/2k_s}. \quad (\text{A.21})$$

Це означає, що у розрахункових формулах можна покласти

$$\exp(-a_s L_s) \approx 0 \quad (\text{A.22})$$

Враховуючи співвідношення (A.21) та (A.22), знаходимо:

$$\frac{N_1(\omega, L_s, X, Y)D_1(\omega, L_s) + N_2(\omega, L_s, X, Y)D_2(\omega, L_s)}{D_1^2(\omega, L_s, X) + D_2^2(\omega, L_s, X)} \approx \frac{r(X, Y) - 1}{1 + g(\omega, L_s, X)}, \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{N_2(\omega, L_s, X, Y)D_1(\omega, L_s) + N_1(\omega, L_s, X, Y)D_2(\omega, L_s)}{D_1^2(\omega, L_s, X) + D_2^2(\omega, L_s, X)} \approx \frac{r(X, Y)}{1 + g(\omega, L_s, X)}, \quad (\text{A.24})$$

і система рівнянь (A.18-A.19) набуває вигляду:

$$\frac{X_0 r(X_0, Y_0)}{g(\omega, L_s, X_0) + 1} \sqrt{\frac{2r^2(X_0, Y_0) - 2r(X_0, Y_0) + 1}{4r^4(X_0, Y_0) + 1}} = \frac{P_{\text{exp}}(\omega)}{ATF(\omega)G_0(\omega, L_s)}, \quad (\text{A.25})$$

$$\frac{2r^3(X, Y) + r(X, Y) - 1}{2r^3(X, Y) + 2r^2(X, Y) - r(X, Y)} = \tan[\Phi_{\text{exp}}(\omega) + PFT(\omega)]. \quad (\text{A.26})$$

Однак, як показує аналіз, і ця система рівнянь не має аналітичного розв'язку.

Тому, окрім наведеного вище наближення, у своєму аналізі результатів

експериментальних вимірювань фотоакустичних характеристик зразків ми використали спрощений підхід, вважаючи змінну  $Y$  відомою. А саме, для розрахунку  $Y_0$  у випадку чистої смоли ми використали значення  $\beta_m (Y_0 = \beta_m L_s)$ , а для композитів  $Y_0 = \beta_C L_s$ , де  $\beta_C = \beta_m (1 - \varphi_f) + \beta_f \varphi_f$ . Тому для оцінки теплоємності композитів  $C_s(\varphi_f)$  ми використовували формулу (A.27).

Теоретичні розрахунки питомої теплоємності композитів  $C_s(\varphi_f)$  проводилися за допомогою моделі теплової рівноваги за формулою [9]:

$$C_s(\varphi_f) = \frac{\rho_m C_{p,m}(1 - \varphi_f) + \rho_f C_{p,f}\varphi_f}{\rho_m(1 - \varphi_f) + \rho_f\varphi_f}, \quad (\text{A.27})$$

де

$C_p$  – ізобарична теплоємність;

$\rho$  – густина;

$\varphi_f$  – об'ємна концентрація наповнювача;

індекси "m", "f" відносяться до епоксидної смоли та графену, відповідно.

Для чистої смоли  $C_{p,m} = 1100 \text{ Дж}/(\text{кг} \times \text{К})$  [33], для неокисленого графену  $C_{p,f} = 7100 \text{ Дж}/(\text{кг} \times \text{К})$  [34], а для окисленого графену  $C_{p,f} = 790 \text{ Дж}/(\text{кг} \times \text{К})$  [35].

**ДОДАТОК Б - Перелік засобів вимірювань та вимірювальної техніки, що використовувались при виконанні НДР №19БФ051-05**

Назва теми: "Розробка фізичних засад функціоналізації наноструктурованих матеріалів на основі карбону, напівпровідникових гетероструктур та поруватого кремнію"

Таблиця Б1- Перелік засобів вимірювань та вимірювальної техніки

№ п.п.	Назва засобу вимірювань та вимірювальної техніки	Тип засобу вимірювань та вимірювальної техніки	Зав.№	Місце знаходження
1	2	3	4	5
1	Осцилограф	C1-83	№ С10339	к. 434
2	Мілівольтметр	B3-41	№3598	к. 336/432
3	Вольтметр	B7-40/4	№864989	к. 432
4	Частотомір	Ч3-34	№ H05351	к. 237
5	Генератор	Г3-112	№8218	к. 449
6	Вага лабораторна рівноплеча	ВЛР	№926	к. 224
7	Дифрактометр рентгенівський	ДРОН-4.07	№76	к. 233
8	Вольтметр	B7-35	№ГО70490	к. 125/235
9	Головка лазерна неперевна, довжина хвилі 532 нм, потужність 1 Вт	DPSSL MGL 1w H532	№ГО70490	к. 125
10	Головка лазерна імпульсна 1064 нм, 532 нм, 800 мДж	И325-1А	9012041	к. 125
11	Нано-вольтметр	Unip. 232 В	114599	к. 125

Керівник НДР  
докт.фіз.-мат.наук, проф.

Олег КОРОТЧЕНКОВ

