

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

Проректор з наукової роботи

Київського національного

університету імені Тараса Шевченка

професор

В. С. Мартинюк

28 грудня 2019 р.

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Розробка фізичних зasad функціоналізації наноструктурованих матеріалів на основі карбону, напівпровідниківих гетероструктур та поруватого кремнію

**ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВИХІДНИХ КОМПОНЕНТІВ ДЛЯ
ВИГОТОВЛЕННЯ ГРАФЕН-МІСТКИХ ПОЛІМЕРНИХ НСМ НА ОСНОВІ
ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ, ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ
МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ ГРАФЕНОВИХ НАНОПЛАСТИНОК,
ВИГОТОВЛЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-МОДИФІКОВАНИХ НАНОПЛАСТИНОК
ТА ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ТА СТАТИЧНИХ
МЕХАНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИГОТОВЛЕНІХ НСМ**

(проміжний)

№ 19БФ051-05

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


М. В. Макарець

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


О.О. Коротченков

Головний метролог


В.В. Гостєв

2019

Розглянуто та прийнято Вченою радою університету, протокол № _____
від “ ____ ” 20 ____ р.

СПИСОК АВТОРІВ

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

О.Коротченков
(вступ, висновки,
реферат, розділ 3)

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

А.Г. Кузьмич
(розділ 4)

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

М.О. Боровий
(підрозділи 2.3, 4.2)

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

Р.М. Бурбело
(підрозділ 4.3)

Доцент,
докт. фіз.-мат. наук, доцент

О.Я. Оліх
(підрозділ 3.3)

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

Т.Л. Цареградська
(підрозділ 2.2)

Доцент,
канд. фіз.-мат. наук, доцент

I.V. Овсієнко
(підрозділи 2.1, 2.2, 2.4)

Доцент,
канд. фіз.-мат. наук, доцент

А.О. Подолян
(підрозділ 3.2)

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

А.Б. Надточій
(підрозділи 3.1, 3.2)

Наук. співроб.,
канд. фіз.-мат. наук

О.І. Половина
(підрозділи 1.1, 1.4, 1.5)

Наук. співроб.,
канд. фіз.-мат. наук

А.М. Горб
(підрозділи 1.2, 1.3, 1.5)

Провідний інженер

Р.Г. Чуприна
(підрозділ 1.1)

Провідний інженер,
канд. фіз.-мат. наук

Г.В. Сасенко
(підрозділ 2.2)

Інженер 1 кат.

О.М. Майко
(підрозділ 4.1)

Лаборант

П.О. Лішчук
(підрозділ 4.2)

Аспірант

В.І. Шмід
(підрозділ 3.1)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 118 с., 45 рис., 4 табл., 1 додаток, 74 джерела.

ГРАФЕН, ВУГЛЕЦЕВА НАНОТРУБКА, НАНОКОМПОЗИТ, ГЕТЕРОПЕРЕХІД, ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ, АГАРОЗА, УЛЬТРАЗВУК, ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ, ТЕРМОДЕСОРБЦІЯ.

Об'єкт дослідження: термічна та механічна стійкість нанокомпозитів на основі епоксидної смоли, термо-е.р.с. у кремній-германієвих гетероструктурах, процеси дифузії наночастинок у структурі “поруватий кремній-агарозний гель”, процеси утворенняnanoструктурного металу на поверхні нанокарбону.

Мета роботи: розробка фізичних зasad покращення термічної та механічної стійкості функціональних наноматеріалів на основі нанокарбонових структур, термоелектричних та теплофізичних властивостей гетероструктур Si/Ge та поруватого Si, шляхом модифікування їх структурно-морфологічних, механічних, магнітних властивостей різних форм карбонових наноматеріалів із металевими наночастинками, розміщеними на їх поверхні.

Методи дослідження: рентгеноструктурний аналіз, електронна мікроскопія, вимірювання електро- та магнітотранспортних характеристик, намагніченості та магнітоопору, термо-е.р.с., фототермоакустична та раманівська спектроскопія, дослідження механічних властивостей при статичному та динасічному навантаженні, дослідження термостійкості методом термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів.

Зареєстровано та пояснено ефекти руйнування довгих макромолекулярних епоксидних ланцюгів і амінових поперекових зв'язків, а також зв'язування окремих молекулярних груп, що входять до складу цих ланцюгів, і самих амінових зв'язків з активними поверхневими центрами окиснених та неокиснених багатошарових графенових нанопластинонок. Запропоновано узагальнену модель процесів, що відбуваються при утворенні nanoструктурних форм металу на поверхні карбонового компоненту нанокомпозиту. Запропоновано новий підхід до збільшення термо-е.р.с. композитних структур шляхом розміщення тонких кремнієвих шарів всередині германієвих квантових точок. Показано, що параметри термопружного відгуку від зразків гідрогелю агарози з наночастинками залежать від концентрації, просторового положення та поглиноподібної здатності наночастинок. Встановлено основні закономірності перенесення заряду в гетероструктурах CuS_{1.8}–CdSe.

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

ЗМІСТ

Скорочення та умовні познаки.....	8
Вступ.....	10
1 Визначення характеристик вихідних компонентів для виготовлення графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли, відпрацювання технологічних режимів модифікації поверхні графенових нанопластиноч, виготовлення поверхнево-модифікованих нанопластиноч та порівняльні дослідження термодеструкції та статичних механічних параметрів виготовлених НСМ.....	13
1.1 Приготування багатошарових графенових нанопластиноч та зразків.....	13
1.2 Експериментальні методики.....	19
1.3 Дослідження термодесорбції графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли.....	19
1.4 Дослідження механічних параметрів графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли.....	28
1.5 Основні результати розділу 1.....	28
2 Отримання модифікованих карбонових НСМ на основі карбонових нанотрубок та графеноподібних структур методами хімічної модифікації та інтеркаляції перехідними металами. 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	33

модифікування, на характер розподілення металу в карбонових НСМ.....	
2.1 Методи хімічної модифікації карбонового носія нанорозмірним металом.....	34
2.2 Теоретична модель утворенняnanoструктурного металу на поверхні різних форм карбонових НСМ	36
2.3 Експериментальне дослідження методів модифікації карбонових НСМ	43
2.3.1 Декорування карбонових НСМ наночастинками перехідних металів методом осадження з водносольового розчину.....	44
2.3.2 Хімічна модифікація карбонового НСМ кобальтмісткими комплексами.....	51
2.3.3 Модифікування багатостінних вуглецевих нанотрубок наночастинками кобальту методом двоступеневого інтеркалювання.....	57
2.4 Основні результати розділу 2.....	61
3 Розробка високочастотного ультразвукового реактора для модифікації інтерфейсних областей НСМ на основі напівпровідниковых гетероструктур. Дослідження термоелектричного ефекту у кремній-германієвих НСМ.....	62
3.1 Опис моделі високочастотного ультразвукового реактора та визначення основних параметрів діючої моделі реактора.....	62
3.2 Дослідження термоелектричного ефекту у кремній-германієвих nanoструктурзованих матеріалах.....	70
3.3 Еквівалентна модель тонкоплівкових напівпровідниковых	82

	фотоелектроперетворювачів на основі плівок A ^{II} B ^{VI}	
3.4	Основні результати розділу 3.....	90
4	Дослідження процесів формування фотоакустичного відгуку в НСМ “поруватий кремній-гель” на основі силікатних та агарозних гелів із вмістом наночастинок	91
4.1	Силікатні та агарозні гелі із вмістом наночастинок та їх основні характеристики.....	92
4.2	Імпульсна методика фотоакустичного моніторингу наночастинок у гідрогелі агарози.....	94
4.3	Дифузія наночастинок у зразках гідрогелю агарози.....	100
4.4	Основні результати розділу 4.....	105
	Висновки.....	107
	Перелік джерел посилання.....	110
	Додаток А Перелік засобів вимірювальної техніки, що використовувались при виконанні НДР.....	118

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

АПЦ	—	Активний поверхневий центр
БШГ	—	багатошаровий графен
БШГН	—	багатошаровий графеновий наповнювач
БШГО	—	багатошаровий графен окиснений
ВАХ	—	вольт-ампері характеристики
ВНТ	—	углецева нанотрубка
ВТ	—	високотемпературний
ДГЕБА	—	дигліcidіловий ефір бісфенолу А
ЕМЛ	—	епоксидний макромолекулярний ланцюг
ІСГ	—	інтеркальована сполука графену
ККТ	—	комплексна квантова точка
КНІ	—	кремній на ізоляторі
ЕЕВ	—	еквівалентна епоксидна вага
НСМ	—	наноструктурований матеріал
НТ	—	низькотемпературний
ПАЗ	—	поперековий аміновий зв'язок
ПЕПА	—	поліетилен-поліамін
ПЕСА	—	пентаетиленсекстамін
РДС	—	рентгенівська дифракційна спектроскопія
СЕ	—	сонячний елемент
СЕМ	—	скануюча електронна мікроскопія
СПЗ	—	ступінь поперекового зв'язування
ТДК	—	термодесрбційна крива
ТДМС	—	термодесрбційна мас-спектрометрія

ТЕПА	—	тетраетиленпентамін
ТЕТА	—	триетилентетрамін
ТРГ	—	термічно розширений графіт
УЗР	—	ультразвуковий реактор
ФА	—	фотоакустичний
ХОПФ	—	хімічне осадження з парової фази
ШК	—	штабельна конструкція

ВСТУП

Останнім часом досліджується цілий ряд нових композитних матеріалів із нанорозмірною складовою, що знаходять численні практичні застосування. Прикладами є напівпровідникові гетероструктури з квантовими ямами, дротами та точками, а також карбон-місткі наноструктури на основі різних модифікацій інтеркальованого графіту, фулеренів, фулеритів та вуглецевих нанотрубок. Використання таких матеріалів забезпечує покращення експлуатаційних характеристик систем обробки та передачі інформації, створення біомаркерів, носіїв лікарських препаратів, інструментів генної інженерії, а також знаходить застосування в енергетиці при розробці новітніх джерел енергії. Особливе місце серед цього класу наноструктур належить наноструктурованим композитам на основі карбону, напівпровідників та діелектричних компонентів, оскільки використання багатокомпонентних наповнювачів з різним типом наноматеріалів дозволяє програмувати потрібні фізичні характеристики таких функціоналізованих систем.

Особливістю таких систем є їх принципова відмінність від аналогів навіть мезоскопічних структур, оскільки при зниженні розмірності проявляється комплекс квантово-розмірних ефектів, що суттєво впливають на їх фізичні властивості.

Наукові дослідження, спрямовані на визначення фізичних закономірностей та механізмів впливу нанокомпонентів різної природи на фізичні властивості створених на їх основі нанокомпозитних матеріалів, активно розвиваються протягом останніх років. Зокрема, значну увагу приділено спін-поляризованому транспорту у графені, карбонових нанотрубках та багатошаровому графені як у мезоскопічних, так і в нанорозмірних структурах. Значний внесок у цьому напрямку внесено дослідниками Каліфорнійского університету у Санта Барбарі (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 напівпровідниківих 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 гіbridну 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 та підставу для її виконання.

Метою даної роботи є розробка фізичних зasad покращення термічної та механічної стійкості функціональних наноматеріалів на основі нанокарбонових структур, термоелектричних й теплофізичних властивостей гетероструктур Si/Ge та поруватого Si, шляхом модифікування їх структурно-

морфологічних, механічних, магнітних властивостей різних форм карбонових наноматеріалів із металевими наночастинками, розміщеними на їх поверхні.

Для досягнення поставленої мети використовуються методи рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії, вимірювання електрота магнітотранспортних характеристик, намагніченості та магнітоопору, термо-е.р.с., фототермоакустичної та раманівської спектроскопії, дослідження механічних властивостей при статичному та динасічному навантаженні, дослідження термостійкості методом термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів.

Галузі застосування результатів роботи включають виготовлення термоелектричних пристрій 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, пристрій 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 1-го етапу держбюджетної науково-дослідної теми НДР № 19БФ051–05 “Розробка фізичних зasad функціоналізації наноструктурованих матеріалів на основі карбону, напівпровідниківих гетероструктур та поруватого кремнію”, що має назву “Визначення характеристик вихідних компонентів для виготовлення графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли, відпрацювання технологічних режимів модифікації поверхні графенових нанопластиноч, виготовлення поверхневомодифікованих нанопластиноч та порівняльні дослідження термодеструкції та статичних механічних параметрів виготовлених НСМ” за період з 01.01.2019р. до 31.12.2019 р.

**1 ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВИХІДНИХ
КОМПОНЕНТІВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ГРАФЕН-МІСТКИХ
ПОЛІМЕРНИХ НСМ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ,
ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ
МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ ГРАФЕНОВИХ
НАНОПЛАСТИНОК, ВИГОТОВЛЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-
МОДИФІКОВАНИХ НАНОПЛАСТИНОК ТА ПОРІВНЯЛЬНІ
ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ТА СТАТИЧНИХ
МЕХАНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИГОТОВЛЕНИХ НСМ**

1.1 Приготування багатошарових графенових нанопластинок та зразків

У нашій роботі для одержання препаративних кількостей нанографітових структур використано електрохімічний спосіб обробки терморозширеного графіту у кислому водному середовищі [1] з наступним перенесенням дисперсії 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 на багато 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 нанопластинок (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.

Електроннографічні дослідження, виконані методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) підтвердили, що виготовлені частинки дійсно являють собою багатошарові графенові нанопластинки (БШГ), що мають лінійні розміри приблизно 5×5 μm та товщину порядку 50 нм (див. рис. 1.1).

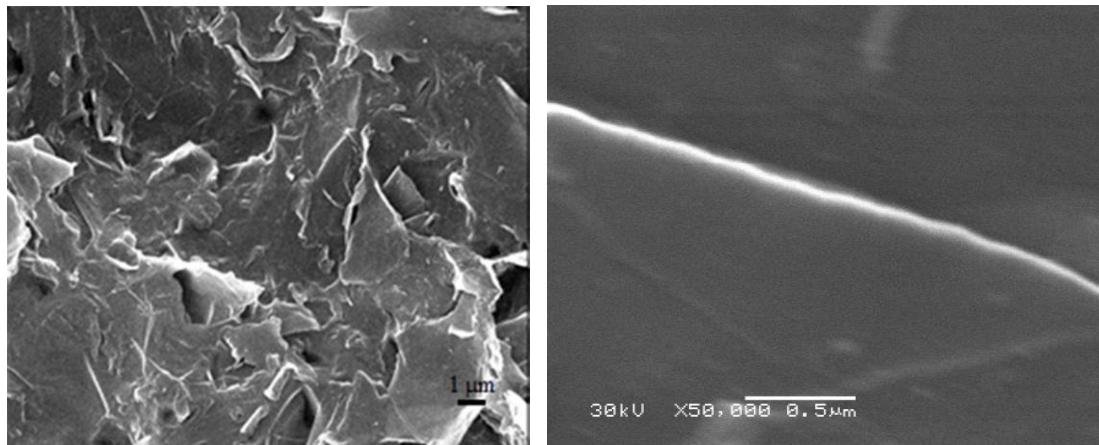


Рисунок 1.1 – СЕМ-фотографії БШГ-нанопластинок, одержаних електрохімічним способом обробки терморозширеного графіту під дією ультразвуку у кислому водному середовищі

Також методом рентгенівської дифракційної спектроскопії (РДС) були проведені рентгеноструктурні дослідження як вихідних лусочок графіту, так і БШГ-нанопластинок. Ці дослідження було виконано за допомогою дифрактометра 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. 1.2).

Значення питомої площи поверхні для отриманих БШГ-нанопластинок $S_f = 790 \text{ m}^2/\text{g}$ було одержано шляхом вимірювання кількості фізично адсорбованого азоту по адсорбційно-десорбційним ізотермам стандартним методом Брунауера-Емметта-Теллера [2], за допомогою устаткування

“Autosorb Station 3” фірми “Quantachrome Instruments Co” (USA) (США). Ізотерми наведено на рис. 1.3.

Для одержання окисленої форми графіту дисперсію відфільтрували, тверду речовину перенесли в термостійку плоскодонну колбу об’ємом 500 мл. При безперервному перемішуванні до мультиграфену додали 100 мл 98% H_2SO_4 , відбулось формування однорідної маси. До реакційної суміші додали 2 г KNO_3 , потім 4 г $K_2S_2O_8$, порціями по 200 мг внесли 8 г $KMnO_4$. Через 2 години реакційну суміш нагріли до 50 °C і піддали ультразвуковій обробці (20 кГц) протягом 30 хв. Потім реакційну суміш диспергували в 900 мл холодної дистильованої води. Одержану світло-коричневу колоїдну масу відфільтрували, промили трьома порціями дистильованої води, трьома порціями по 30 мл 0,5% перекису водню, дистильованою водою до нейтральної реакції. До одержаного окисленого мультиграфену додали 100 г свіжоприготовленої катіонообмінної смоли КУ-2-8, попередньо промитої від дрібнодисперсних включень.

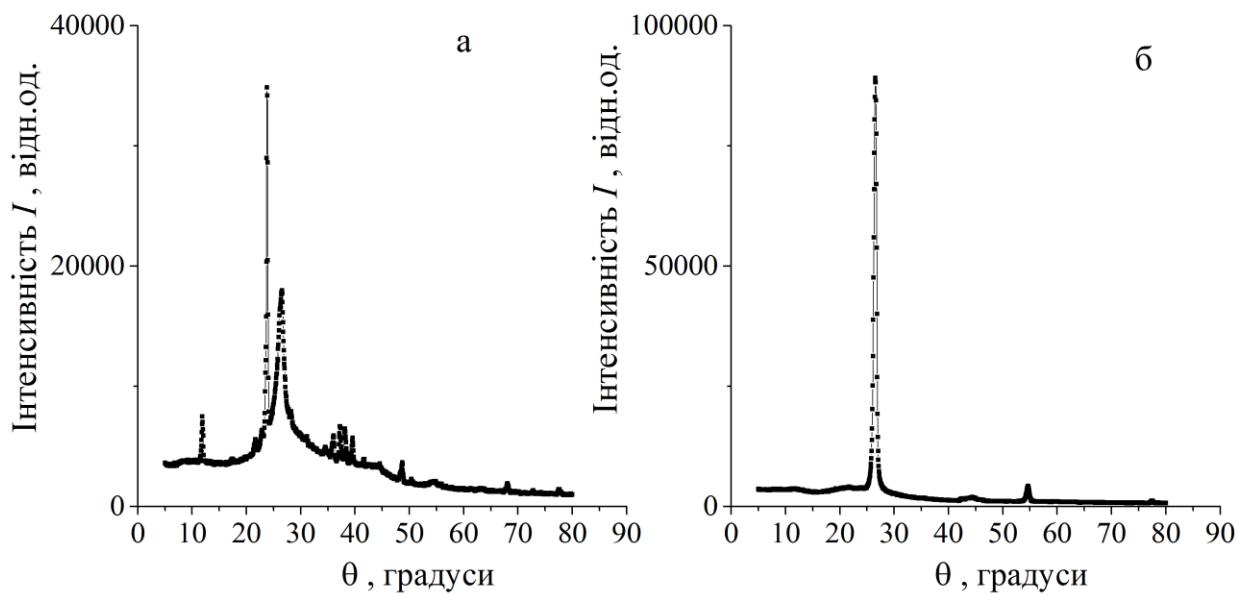


Рисунок 1.2 – Рентгеноструктурні діаграми вихідних лусочок терморозширеного графіту (а) та БШГ-нанопластинок (б)

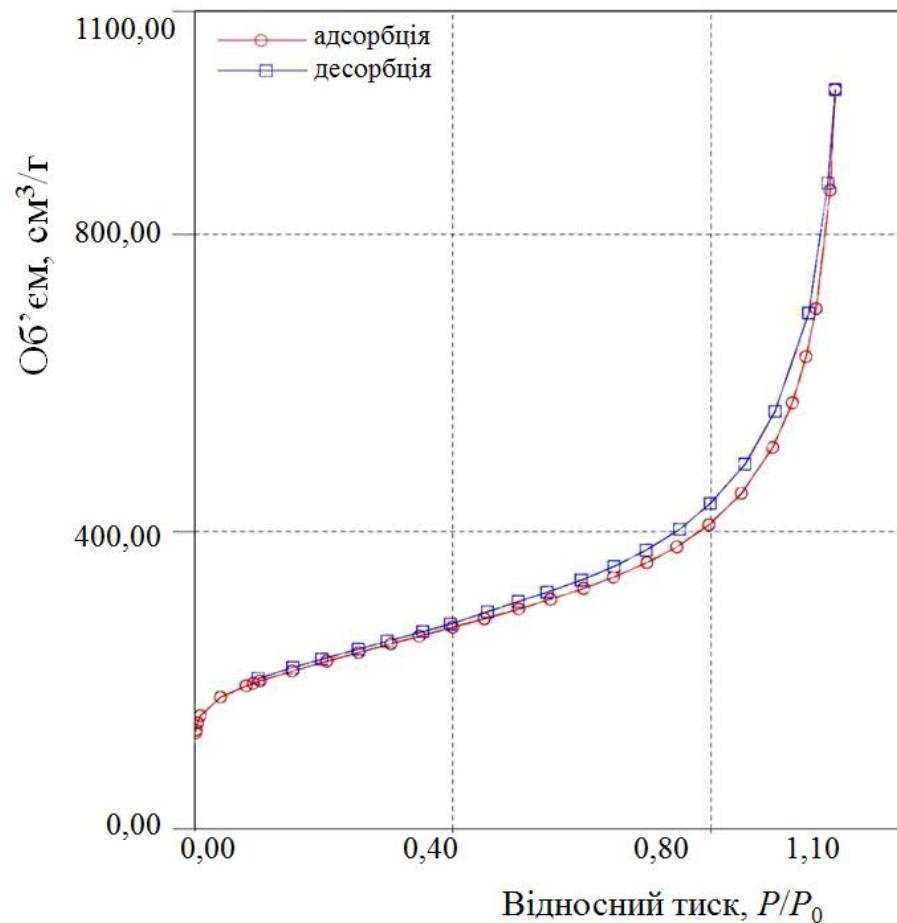


Рисунок 1.3 – Адсорбційно-десорбційні ізотерми неокиснених БШГ-нанопластиноок

Світло-коричневий осад відділили від катіонообмінної смоли, промили дистильованою водою до нейтральної реакції. Вихід окисленого багатошарового графену (БШГО) становив 3 г. Електронні мікрофотографії шарів БШГО показано на рис. 1.4.

Для приготування суспензії БШГ-нанопластиноок, функціоналізованих діоксидом титану (TiO_2), використовували наступну методику. В агатову ступку внесилася навіска (вагою 960 мг) анатазної форми діоксину 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 за методом «doctor blade» наносилася тонким шаром на пластину з нержавіючої сталі покриту шаром перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbI}_3$ та висушувалася за температури 120 °C. Отриманий зразок реагув на освітлення, що свідчить про осадження анатазу на БШГ-нанопластинки.

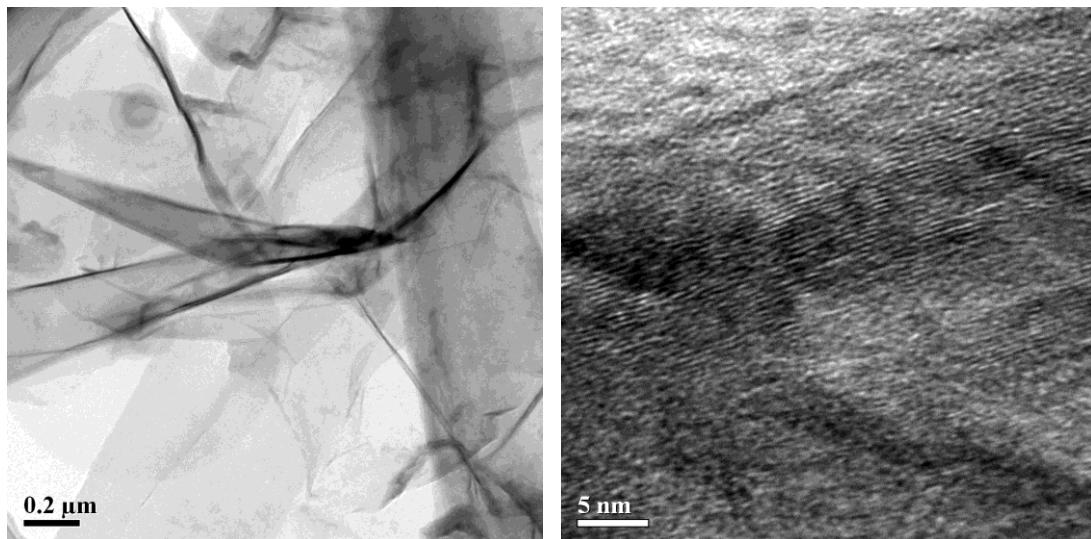


Рисунок 1.4 – Електронні мікрофотографії шарів БШГО

Для приготування графенових нанокомпозитів було використано комерційно-доступну діанову епоксидну смолу ЕД-20 з молекулярною вагою ~400 г/моль та епоксидним числом ~20,4 % [3]. Олігомерною основою смоли ЕД-20 є дігліcidіловий ефір бісфенолу А (ДГЕБА). На рис. 1.5 зображено 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).

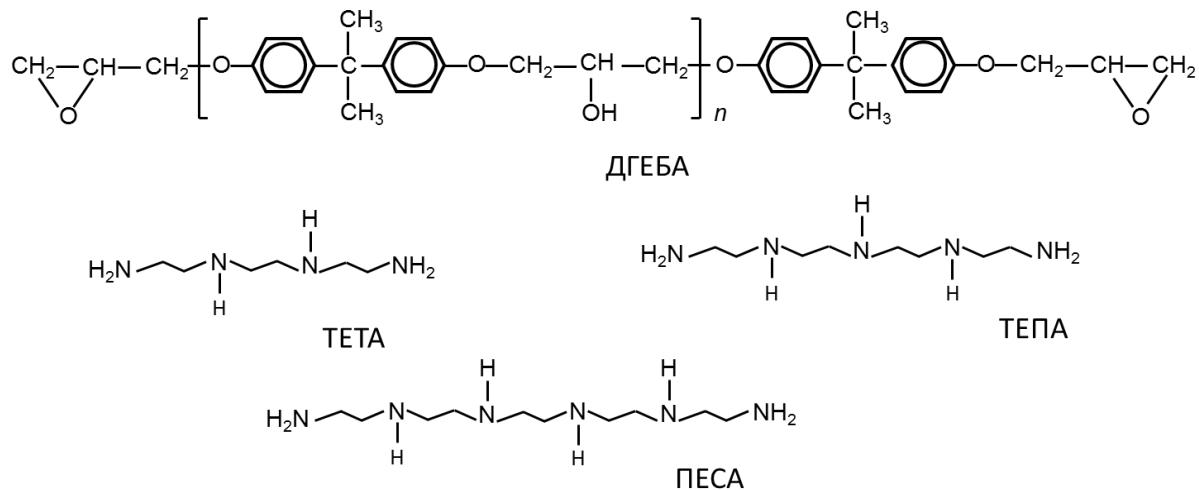


Рисунок 1.5 – Структурна формула повторюваної молекулярної одиниці ДГЕБА-олігомеру та молекул затверджуючих поліамінів

Вихідна епоксидна смола не піддавалася ніякому додатковому очищенню перед використанням. Відношення епоксидної суміші до затверджувача підтримувалося на рівні 5: 1 для усіх нанокомпозитів. В ході полімеризації олігомерні структурні одиниці об'єднуються один з одним, утворюючи довгі епоксидні макромолекулярні ланцюжки (ЕМЛ). У свою чергу, ці ЕМЛ зазнають багаточисельних переплутувань та хімічно з'єднуються аміновими молекулами, утворюючи тривимірну сітчасту молекулярну структуру.

Також, під час приготування епоксидних БШГ-нанокомпозитів не використовували жодних методик орієнтування графенових часток у вихідній рідкій суміші. Масова частка наповнювачів (C_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 Експериментальні методики

Частинки графену, занурені у епоксидну полімерну матрицю, призводять до перебудови її тривимірної молекулярної структури. За допомогою методу програмованої термічної (температурної) десорбції, де програмований нагрівач поєднаний з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів термічного розкладання (ТДМС), можна вивчати особливості взаємодії між окремими молекулярними групами, що входять до складу як ЕМЛ, так і поперекових амінових зв'язків (ПАЗ), адсорбованими молекулами (зокрема, молекулами води) та активними поверхневими центрами (АПЦ) БШГ-нанопластиинок.

Порівняльний аналіз впливу багатошарових графенових наповнювачів (БШГН) на структуру та термічну стійкість чистої смоли та її БШГН-нанокомпозитів виконувався на устаткуванні, оздобленому однополюсним мас-аналізатором MX 7304A. Мас-спектрометричний аналіз продуктів термічного розкладання виконувався у діапазоні $10\text{--}200 m/z$ (m – молекулярна маса, $z=+1$ – заряд частинки), у температурному інтервалі $25\text{--}800 ^\circ\text{C}$, за тиску 0,1 Па, та швидкості нагрівання $8 ^\circ\text{C}/\text{хв}$. Інші подробиці методики вимірювання можна знайти в [4].

1.3 Дослідження термодесорбції графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли

На рис. 1.6 наведено термодесорбційні мас-спектри позитивно заряджених продуктів термічно-наведеної деструкції чистої смоли та її БШГП-нанокомпозитів. Температури було вибрано таким чином, аби отримати максимальні інтенсивності представлених ліній.

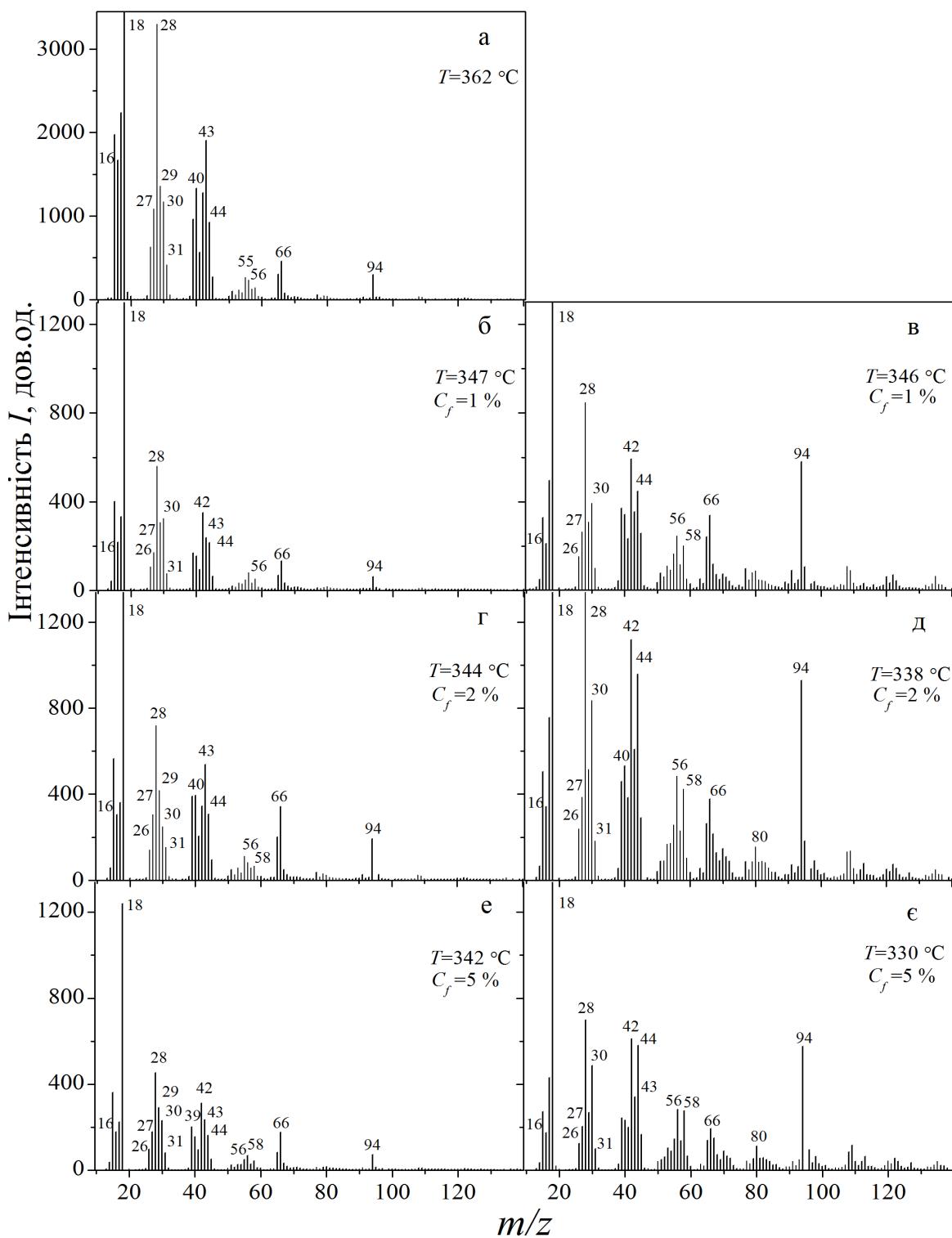


Рисунок 1.6 – Мас-спектри термічної десорбції чистої смоли (а) та ії БШГ-нанокомпозитів (б, г, е) і БШГО-нанокомпозитів (в, д, е)

Молекулярні групи, що відповідають спостережуваним лініям, було ідентифіковано, виходячи зі структурних формул макромолекули епоксидної

смоли та амінових наповнювачів (див. рис. 1.4). Як видно з рис. 1.6, 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. 1.7 зображені типові C_f -набори нормованих ТДК – $I(C_f, T) / I(0, T_{max})$ – для 17-го (а, б), 31-го (в, г), 43-го (д, е) та 56-го (є, ж) фрагментів для ненаповненої смоли та її нанокомпозитів, наповнених неокиснених (а, в, д, є) 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. 1.7, 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 нанопластинок.

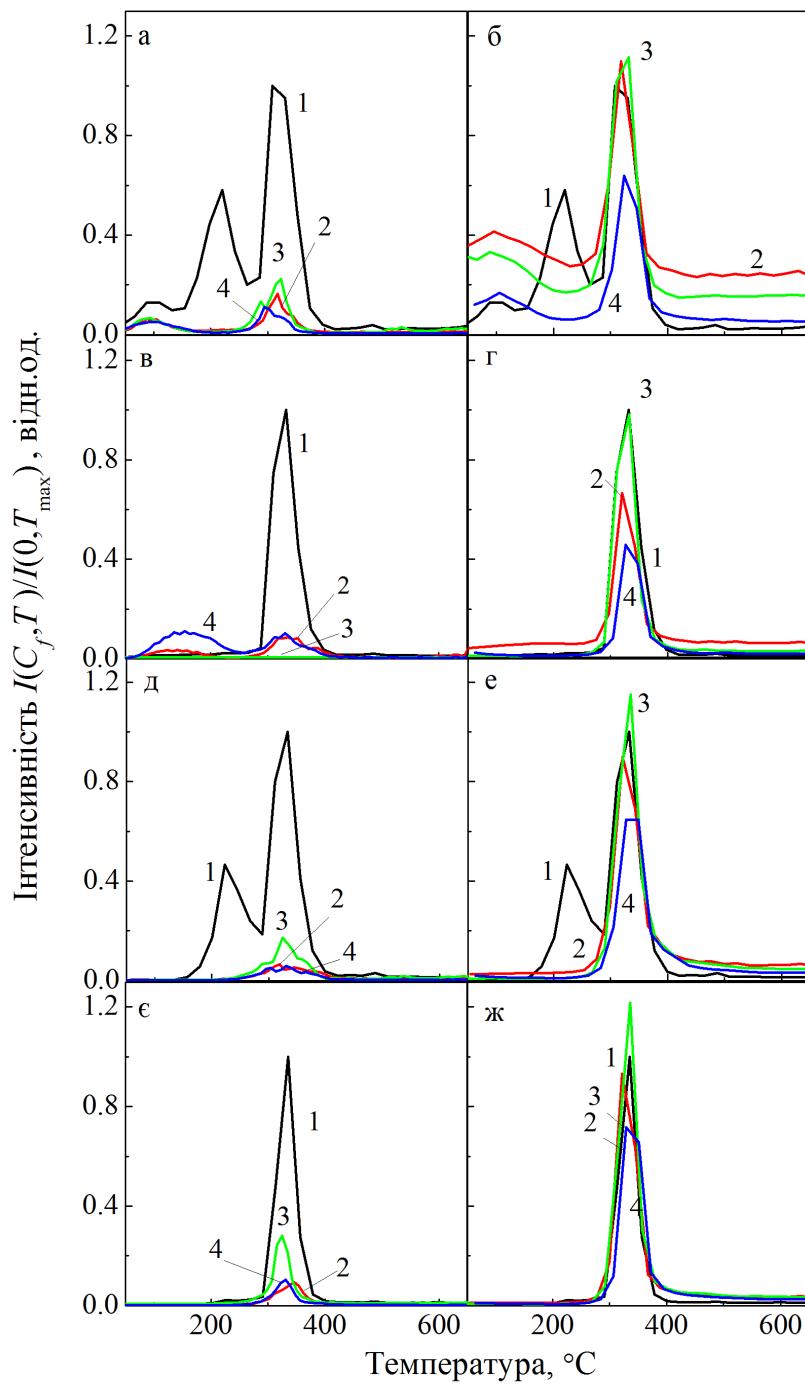


Рисунок 1.7 – Типові C_f -набори нормованих

термодесорбційних кривих $I(C_f, T) / I(0, T_{\max})$ 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» - $C_f = 0$, криві «2» - $C_f = 1\%$, криві «3» - $C_f = 2\%$, криві «4» - $C_f = 5\%$

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

На рис. 1.8 зображені концентраційні залежності нормованих інтенсивностей $I_{max}(C_f)/I_{max}(0)$ головних піків ТДК для різних молекулярних фрагментів ($m/z = 17, 31, 43, 56$) нанокомпозитів епоксидної смоли, наповненої неокисненим (рис. 1.8a) або окисненим (рис. 1.8б) багатошаровим графеном. Головні відмінності між обома типами нанокомпозитів у поведінці термодесорбції полягають у тому, що $I_{max}(C_f) < I_{max}(0)$ для БШГ-нанокомпозитів, в той час як для БШГО-нанокомпозитів виконується протилежна умова - $I_{max}(C_f) > I_{max}(0)$. Потрібно відзначити, що інші фрагменти виявляють подібну еволюцію зі зміною 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 $C_f \leq 1\%$, зростає для $1\% < C_f \leq 2\%$ і знову слабо зменшується для $2\% < C_f \leq 5\%$. 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 OH-груп з АПЦ БШГО-частинок.

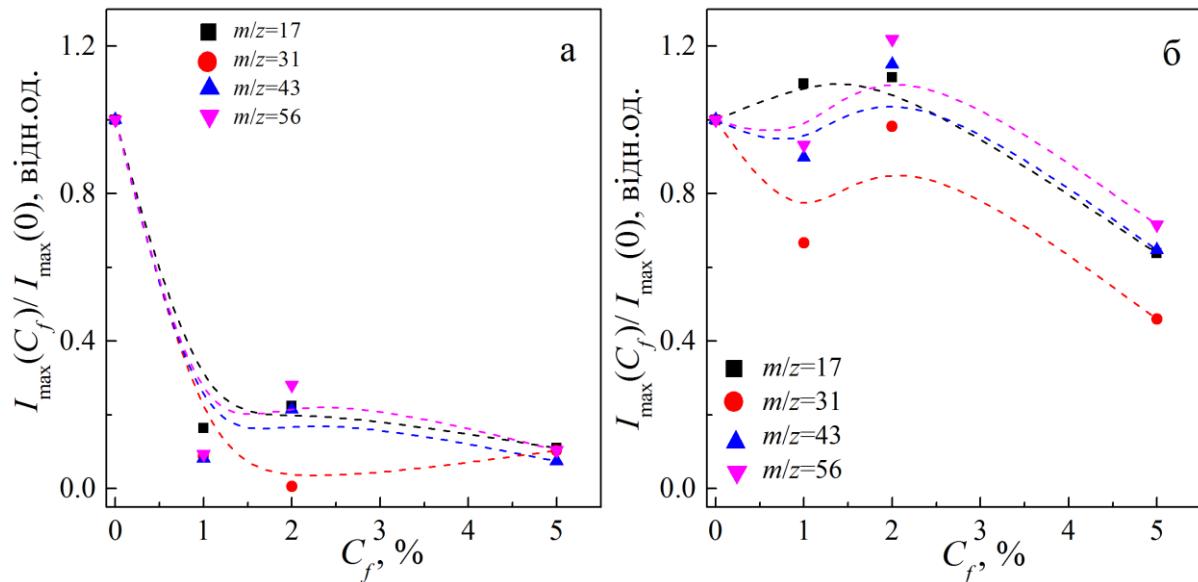


Рисунок 1.8 – Концентраційні залежності нормованих інтенсивностей $I_{max}(C_f)/I_{max}(0)$ головних піків ТДК для різних молекулярних фрагментів ($m/z = 17, 31, 43, 56$) нанокомпозитів епоксидної смоли, наповненої неокисненим (а) або окисненим (б) БШГ

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:

$$Q_n(C_f, T_1) = A_0 \int_{T_0}^{T_1} I_n(C_f, \tau) d\tau \quad (1.1)$$

де

A_0 – це розмірний параметр;

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

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

На рис. 1.9 наведено концентраційні залежності нормованих виходів $Q_n(C_f, T_1) / Q_n(0, T_1)$ різних молекулярних фрагментів для БШГ- (рис. 1.9а) та БШГО- (рис. 1.9б) нанокомпозитів епоксидної смоли, які оцінювалися за формулою (1.1) за температури $T_1 = 600$ °C, де всі значення $Q_n(C_f, T_1)$ є насиченими значеннями.

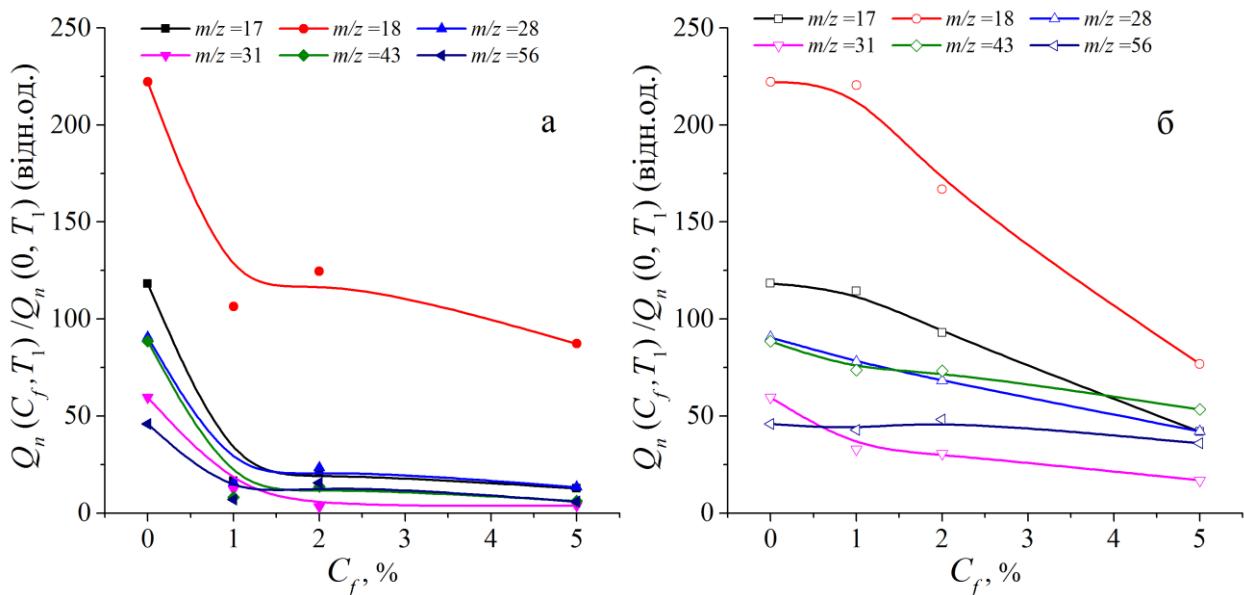


Рисунок 1.9 – Концентраційні залежності нормованих виходів $Q_n(C_f, T_1) / Q_n(0, T_1)$ різних молекулярних фрагментів ($m/z = 17, 18, 28, 31, 43, 56$) для БШГ- (а) та БШГО- (б) нанокомпозитів епоксидної смоли, які оцінювалися за формулою (1.1) за температури $T_1 = 600$ С

Для інших молекулярних фрагментів БШГ-нанокомпозитів отримані подібні залежності $Q_n(C_f, T_1)$: зменшення в діапазоні $C_f \leq 1\%$, зростання в діапазоні $1\% < C_f \leq 2\%$ та знову зменшення за умови $2\% < C_f \leq 5\%$. Це дозволяє зробити висновок, що для БШГ-нанокомпозитів термостійкість

зростає немонотонно: покращується за концентрації $C_f \leq 1\%$ та $2\% < C_f \leq 5\%$ і трохи погіршується за концентрації $1\% < C_f \leq 2\%$ (при цьому залишаючися більшою, ніж термостійкість вихідної смоли).

Що стосується БШГО-нанокомпозитів, то вони демонструють дещо інші залежності $Q_n(C_f, T_1)$.Хоча наведені на рис. 1.9 залежності показують покращення термостійкості в усьому дослідженному діапазоні концентрацій, інші молекулярні фрагменти показують відмінну поведінку величин Q_n , а саме: зростання в діапазоні $C_f \leq 2\%$, яке змінюється зменшенням в діапазоні $2\% < C_f \leq 5\%$. В цілому, можна зробити висновок, що БШГО-нанокомпозитів термостійкість погіршується за концентрації $C_f \leq 2\%$ та покращується за концентрації $2\% < C_f \leq 5\%$.

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 [5–8] внаслідок сильних міжфазних взаємодій, що призводить до підвищення термостійкості;
- (2) зменшення ступеня поперекового зв'язування (СПЗ) [6–11], 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 [6], або внаслідок щільного пакування між графеновими шарами через $\pi-\pi$ зв'язок атомів вуглецю, що знаходяться у базових площинах [8]. В літературі також повідомлялося про те, що оксид графену може сприяти процесу гомополімеризації епоксидних смол [9]. Процес

гомополімеризації супроводжується не лише зниженням кількості поперекових зв'язків, але і вкороченням ЕМЛ [12].

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 [13] тривимірної молекулярної структури епоксидної смоли внаслідок хімічного та електростатичного зв'язування дипольних молекулярних груп з АПЦ нанопластиночок.

Однак, для БШГО-нанокомпозитів, поряд зі стабілізацією молекулярної структури смоли в околі наночастинок, відбувається руйнування поперекових зв'язків та довгих ЕМЛ, 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 C_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 у наношарах оксиду графену та подібних до нього гібридних структурах [14–16]. Механізм протонної провідності, який запропонував Хатакеяма та інші в [16], 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 [17].

Гідрофільні, полярні кисень-місткі функціональні молекулярні групи (а саме, гідроксильна, $[-OH]$, карбонільна $[-C=O]$, карбоксильна $[-(C=O)-OH]$, епоксидна $[=C-O-C=]$) у наношарах оксиду графену [18, 19] зв'язують воду та підтримують протонні потоки. Карбонільні та карбоксильні групи

локалізуються на краях графен-оксидного наношару, в той час як гідроксильні та епоксидні групи локалізуються лише на базових поверхнях графен-оксидних наношарів [19]. Саме ці молекулярні групи формують рух протонів у площинах графен-оксидних наношарів. Протони, що мігрують поверхнями графен-оксидних наношарів у нанокомпозитах, можуть створювати локальну зарядову та деформаційну нестабільність у міжфазних шарах, яка буде релаксувати внаслідок руйнування зв'язків між ЕМЛ та АПЦ.

1.4 Дослідження механічних параметрів графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли

Механічні параметри ненаповненої смоли та її нанокомпозитів визначалися по кривих «напруження-деформація», які вимірювалися на устаткуванні «Shopper» в режимі стискання досліджуваних зразків. По цих кривих розраховувалися три механічні параметри - межа міцності на стискання (P), статичний модуль Юнга (E_0) та межа плинності (σ_F). Коефіцієнт Пуассона (ν) розраховувався за допомогою співвідношення [20]:

$$(1 + \nu) = E_0 (1 - 2\nu) / 6\sigma_F. \quad (1.2)$$

Теоретичний розрахунок пружних модулів БШГ-нанокомпозитів виконувався методом молекулярної динаміки з використанням програмного пакету LAMMPS [21]. Модельована структура містила 100 молекул ДГЕБА-олігомеру, 50 молекул ТЕТА-затверджувача та графеновий шар, розміри якого варіювалась виходячи з вибраної концентрації композиту. Моделювання процесу полімеризації композиту детально описано в [22].

Розрахунок механічних характеристик композитів виконувався статичним методом, який ґрунтуються на використанні закону Гука:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (1.3)$$

де

$i, j, k, l = 1$ (координата x), $2(y)$ $3(z)$;

σ_{ij} , ε_{kl} – тензори пружних напружень і деформацій;

C_{ijkl} – матриця пружних сталих.

На першому кроці проводилась 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 ε_{kl} набуvalа невеликих значень, а інші дорівнювали нуллю.

Після цього здійснювалась повторна мінімізація енергії структури без зміни розмірів модельованої комірки. Максимальна амплітуда деформацій в наших розрахунках дорівнювала $\pm 0,004$.

Величина пружних напружень розраховувалась за співвідношенням:

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_k \sum_l \left[m^k (v_i^k v_j^k) + \frac{1}{2} (r_i^{kl}) f_j^{kl} \right], \quad (1.4)$$

де

V – об'єм системи;

m^k , v^k – маса та швидкість k -ої частинки, відповідно;

r^{kl} – відстань між частинками k та l ;

f^{kl} – сила, що діє на l -ту частинку з боку k -ої частинки.

За відомими σ_{ij} далі розраховувались компоненти матриці пружних сталих C_{ijkl} як похідна $\partial \sigma_{ij} / \partial \varepsilon_{kl}$, після чого визначались сталі Ламе λ та μ (модуль зсуву):

$$\lambda = \frac{1}{6} (C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}) \approx \frac{1}{3} (C_{12} + C_{23} + C_{13}), \quad (1.5a)$$

$$\mu = \frac{1}{3} (C_{44} + C_{55} + C_{66}). \quad (1.5b)$$

Нарешті, за отриманими в такий спосіб параметрами λ та μ розраховувались модуль Юнга E , об'ємний модуль (модуль всебічного стиснення) M та коефіцієнт Пуассона ν :

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad (1.6a)$$

$$M = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad (1.6b)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (1.6c)$$

У таблиці 1.1 наведено механічні параметри для чистої смоли ЕД-20 та її БШГ-нанокомпозитів, розраховані за експериментальними даними та методом молекулярної динаміки.

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- нівача (C_f , %)	Межа міцності на стискання [10^9 Н/м ²]	Статичний модуль Юнга	Статичний коєфіцієнт Пуасона,	Статичний модуль Юнга	Статичний коєфіцієнт Пуасона,
		[10^9 Н/м ²]	[1]	[10^9 Н/м ²]	[1]
Експеримент				Теорія	
0	4,02±0,09	4,815±0,09	0,307±0,005	4,06±0,29	0,33±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±0,27	0,34±0,02
1,0	3,33	5,096	0,367	3,54±0,23	0,36±0,01
2,0	-	-	-	3,25±0,50	0,37±0,03

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 ЕМЛ та нанопластиночками є відносно слабкою по базових площинах останніх і значно сильнішою поблизу їхніх бічних поверхонь.

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

Що стосується відмінностей між експериментальними та теоретичними концентраційними залежностями модуля Юнга можна пояснити розкидом нанопластиночок 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 [23–25].

1.5 Основні результати розділу 1

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

2. Дані, отримані методикою статичного механічного навантаження свідчать, що межа міцності на стискання епоксидної смоли, наповненої

неокисненими графеновими нанопластилнками, зростає лише за дуже малих концентрацій наповнювача ($C_f \leq 0,01\%$) і зменшується. Разом з тим, статичний модуль Юнга таких нанокомпозитів поступово зменшується зі зростанням вмісту наповнювача у всьому дослідженому інтервалі концентрацій ($C_f \leq 5\%$).

3. Отримані концентраційні залежності фізичних параметрів можна пояснити конкуренцією двох ефектів – ефекту руйнування довгих епоксидних макромолекулярних ланцюгів (ЕМЛ) і амінових поперекових зв'язків між ЕМЛ та ефектом зв'язуванням окремих молекулярних груп, що входять до складу цих ланцюгів, і самих амінових зв'язків з активними поверхневими центраторами багатошарових графенових нанопластилнок (як окиснених, так і неокиснених).

**2 ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ КАРБОНОВИХ НСМ НА
ОСНОВІ КАРБОНОВИХ НАНОТРУБОК ТА
ГРАФЕНОПОДІБНИХ СТРУКТУР МЕТОДАМИ ХІМІЧНОЇ
МОДИФІКАЦІЇ ТА ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ПЕРЕХІДНИМИ
МЕТАЛАМИ. 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**

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.

2.1 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 (роздчин, 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'ятиатомних 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 коефіцієнту поверхневого натягу, вона не може бути введеною у внутрішню порожнину ВНТ.

2.2 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 розвинutoю, поруватою і дефектною поверхнею характеризується терморозширений графіт, структура якого детально описана в [26]. Поверхня хімічно активованого дисперсного графіту є досить дефектною, проте, суттєво менш розвинutoю. Найменш розвинута і дефектна структура поверхні характерна для природного дисперсного графіту. Стан поверхні кожного карбонового НСМ характеризується крайовим кутом змочування θ .

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 геторогенних 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 для кожної стадії процесу деяку функцію $\psi_i = \psi_i(t)$ ($i=1, 2, 3$), 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 $\psi_i(t)$ 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:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\psi_1(t, \xi_1) &= \varphi_1(\xi_1)[m_1 - \psi_1(t_1, \xi_1)], \quad 0 \leq t \leq t_1 \\ \frac{d}{dt}\psi_2(t, \xi_2) &= \varphi_2(\xi_2)[m_2 - \psi_2(t_2, \xi_2)], \quad 0 \leq t \leq t_2 \\ \frac{d}{dt}\psi_3(t, \xi_3) &= \varphi_3(\xi_3)[m_3 - \psi_3(t_3, \xi_3)], \quad 0 \leq t \leq t_3\end{aligned}\quad (2.1)$$

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;

ξ_i – сукупність параметрів, які на i -й стадії визначають процес зародкоутворення (наприклад, температура T , кут змочування θ , 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 (2.1) має вигляд:

$$\psi_i(t, \xi_i) = m_i \left[1 - \exp(-\varphi_i(\xi_i)t) \right] Q(t-t_i), \quad (2.2)$$

де

$Q(t - t_i)$ – функція Хевісайда;

$i = 1, 2, 3$.

Рівняння (2.2) 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 i , відповідно, температуру T_g граничної розчинності солі у воді. З (2.2) 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:

$$\varphi_1(\xi_1) = \frac{D}{a^2} \exp \left[-\frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 V^3 \psi(\theta)}{kT / (\Delta G^{\alpha-\beta})^2} \right], \quad (2.3)$$

де

D – коефіцієнт дифузії;

a – діаметр молекули солі;

σ – фективний поверхневий натяг;

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

кристал (β – фаза);

V – молярний об'єм кристалічної фази солі.

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

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = \frac{\left[T_{\Gamma} (C_c) - T \right]}{T_{\Gamma}} \Delta H, \quad (2.4)$$

де

C_c – концентрація солі у водному розчині;

ΔH – зміна ентальпії при переході солі із розчину в кристалічну фазу.

Як випливає з формули (2.3), сукупність параметрів ξ_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 ΔH солі з розчину в кристалічну фазу, ефективний поверхневий натяг σ (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 θ .

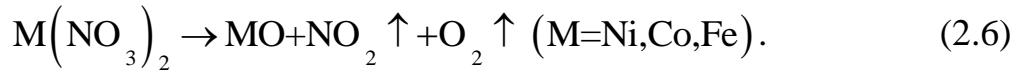
Таким чином, знання чисельних значень зазначених характеристик дозволяє моделювати процес росту кристалів солі на поверхні карбонового НСМ будь-якої структури і стану поверхні.

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:

$$J = \frac{a\nu_0}{V_c} \cdot \left[\frac{A_c}{3\pi kT} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{A_c}{kT}\right], \quad (2.7)$$

де

V_c – об'єм критичного зародку оксидної фази;

A_c – робота утворення критичного зародку оксидної фази;

E_a – енергія активації реакції термолізу;

ν_0 – частота утворення молекули оксиду з молекули солі металу.

Робота утворення критичного зародку оксидної фази A_c визначається, як:

$$A_c = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3 \psi(\theta)}{(\Delta g_{c-o})^2}, \quad g_c = G_c / V_c^M, \quad g_o = G_o / V_o^M, \quad (2.8)$$

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 (2.7) дає можливість сукупність параметрів ξ_2 на цій стадії процесу розділити на три групи:

- 1) параметри, що характеризують стан поверхні карбонового НСМ, який визначається через крайовий кут змочування θ ;
- 2) параметри кристалів солі, які утворилися на графітовій підкладці: питомі термодинамічні потенціали Гіббса g_c та g_o , коефіцієнт міжфазного натягу σ ;
- 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 [27]. Згідно до цієї роботи ступінь перетворення оксиду металу в метал за одиницю часу визначається як:

$$\alpha = 1 - \exp[-A(ch(Bt) - 1)], \quad (2.10)$$

де

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

$t_{0,5}$ – 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 (2.10) промоделювати процес відновлення металу з оксиду металу.

Таким чином, побудована з єдиних позицій узагальнена модель процесів, що відбуваються при утворенні наноструктурних 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.

2.3. 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:

- 1) рідкофазний метод хімічного відновлення металу на поверхні карбонового носія з водносольового розчину.
- 2) метод хімічного модифікування поверхні карбонового носія кобальтмісткими комплексами.

3) 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 катализаторів нікелю та ітрію (ВНТ-2) (для модифікації за методом 2).

2.3.1. 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-катализатору 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 $\sim (80\text{--}100)$ °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 проводилось в струмені водню при $T = 350^\circ\text{C}$ протягом 15 годин.

На рис. 2.1 наведено фрагменти дифрактограм, отриманих у фільтрованому K_{aco} випромінюванні ($\lambda = 0,17902 \text{ нм}$) для зразків нанографіту та ВНТ-1, модифікованих кобальтом (рис. 2.1a) та нікелем (рис. 2.1b).

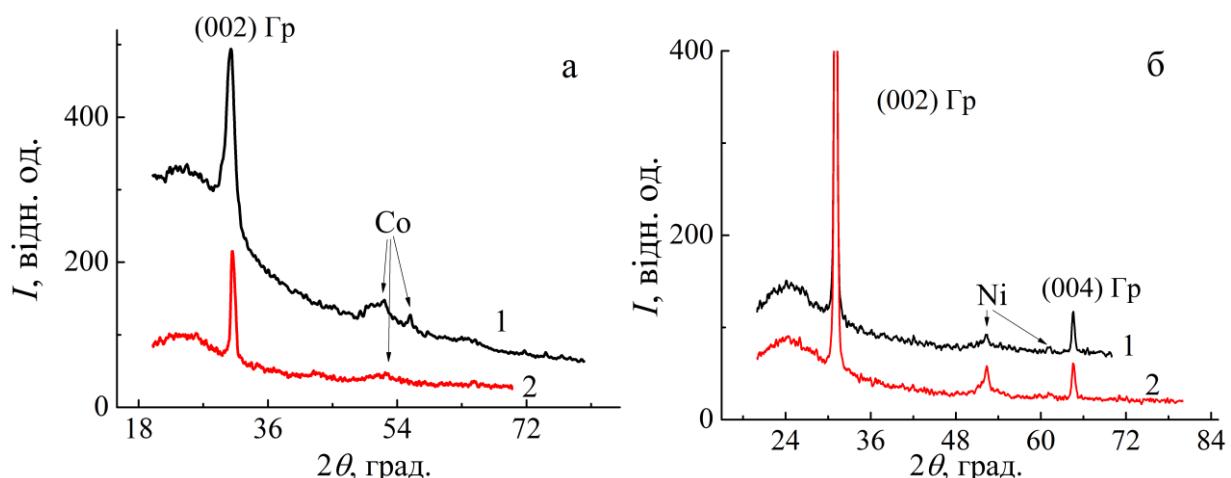


Рисунок 2.1 – фрагменти дифрактограм для зразків нанографіту та ВНТ-1, модифікованих кобальтом (а) та нікелем (б)

Як випливає з рис. 2.1, 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 2.1.

З таблиці 2.1 видно, що для всіх нанокарбонових структур ідентифікуються 002–графітові лінії, що відповідають величині міжплощинної відстані $d_{002} = 0,335 \text{ нм}$ для нанографіту та $d_{002} = 0,336 \text{ нм}$ для ВНТ-1.

Таблиця 2.1 – Розшифровка дифрактограм для зразків нанокарбону, декорованого наночастинками кобальту та нікелю

	Нанографіт		ВНТ-1		
N	2θ, град.	Відн. інтен. <i>I</i>	2θ, град.	Відн. інтен. <i>I</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	Co_3O_4
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)

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 кобальта CoO та шпінелі Co_3O_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. 2.2 наведено електронно-мікроскопічні зображення декорованих кобальтом ВНТ-1 в режимі електронної мікродифракції, а в таблиці 2.2 подано результати розрахунків міжплощинної відстані за результатами електронної мікродифракції. Як випливає з таблиці 2.2, за даними мікродифракції в зразку декорованих ВНТ-1 ідентифікуються фази гексагонального кобальту та оксидів кобальту (CoO та Co_3O_4), причому, присутність кілець вказує на мікродисперсний характер даних фаз.

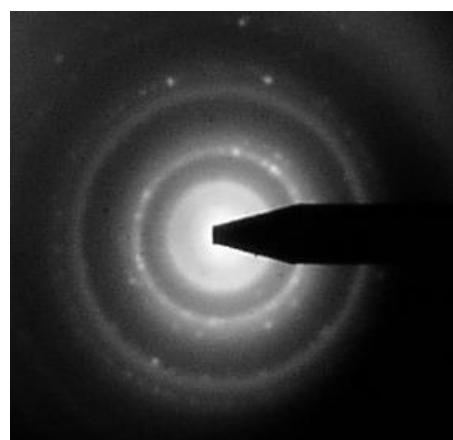


Рисунок 2.2 – Електронно-мікроскопічне зображення декорованих ВНТ-1 в режимі електронної мікро дифракції

Таблиця 2.2 – Значення міжплощинної відстані для графіту, кобальту та оксидів кобальту, визначені з даних електронної мікродифракції для декорованих ВНТ-1

Графіт		Co P64/mmc		CoO		Co_3O_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

Одним з дієвих методів контролю вмісту металу в НВМ є запропонований нами метод термо-магнітометрії [28], який дозволяє за вимірами температурної залежності відносної магнітної сприйнятливості НВМ визначити присутність в ньому магнітного металу.

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 χ – магнітна сприйнятливість, m – маса зразка, H_z – напруженість магнітного

поля у напрямку z . Результати дослідження наведено на рис. 2.3. Для порівняння на цьому рисунку також наведена залежність $\chi(T)$ для вихідних для декорування ВНТ-1.

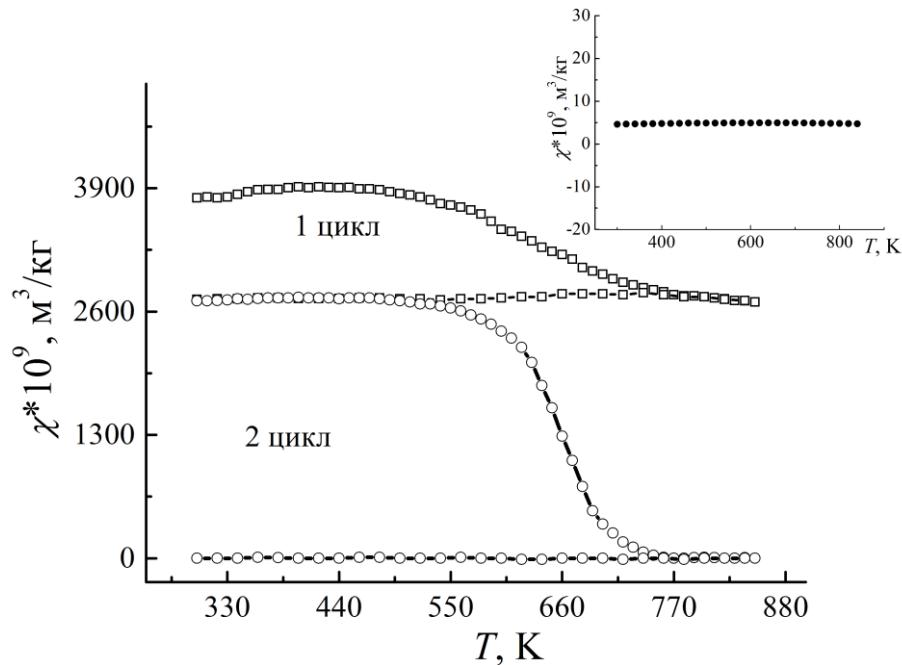


Рисунок 2.3 – Залежність $\chi(T)$ для зразка ВНТ-1, декорованих нанорозмірним кобальтом, вставка – залежність $\chi(T)$ для вихідних ВНТ

З рис. 2.3 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 розподілу частинок металу. Для кобальту температура Кюрі складає 1121 К, тобто знаходиться вище найбільшої температури вимірювання χ 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 χ 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.

2.3.2. Хімічна модифікація карбонового НСМ кобальтмісткими комплексами

Хімічна модифікація кобальтмісткими комплексами була проведена для ВНТ-3. На рис. 2.4 наведений фрагмент дифрактограми вихідних та підданих модифікації ВНТ-2. Як видно з рис. 2.4, на дифрактограмі для вихідних ВНТ-2 відсутні лінії, що відповідають відбиттям від графітових площин, тобто, в даному матеріалі відсутні багатошарові впорядковані вуглецеві структури, або зростки одностінних ВНТ. На дифрактограмі присутні смуги, що відповідають відбиттям від каталізатору нікеля та його оксида.

Хімічна модифікація ВНТ-2 кобальтмісткими комплексами була проведена за схемою, наведеною в таблиці 2.3.

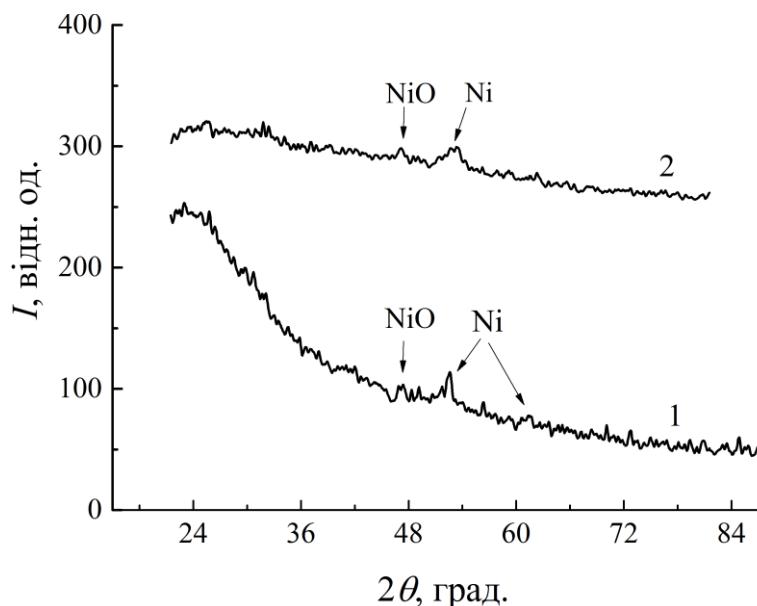


Рисунок 2.4 – Фрагмент дифрактограми вихідних (1) та модифікованих (2) ВНТ-2

З таблиці 2.3 видно, що на початкових етапах обробки з ВНТ-2 видалялись залишки металу-кatalізатору 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.

З рис. 2.4 (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-катализатору 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.

Таблиця 2.3 – 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 вуглецю
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
$\text{BHT} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (100 °C 18 годин + 10 годин) $\rightarrow \text{HCl}$ (100 °C) \rightarrow MEA(100 °C) $\rightarrow \text{CoCl}_2$ (60 °C)		

На рис. 2.5 наведено температурну залежність магнітної сприйнятливості для зразка вихідних для модифікування ВНТ-2.

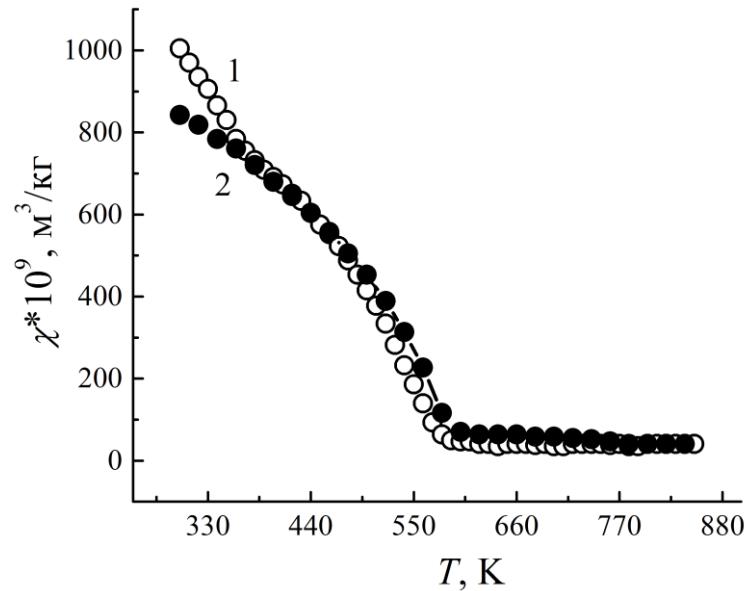


Рисунок 2.5 – Температурна залежність магнітної сприйнятливості для зразка вихідних ВНТ-2, 1 – нагрівання, 2 - охолодження

Як видно з рис. 2.5, 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 ~ 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 катализатору – перехідного металу. Як свідчать дані рентгенівської дифракції, в даному матеріалі присутній в якості залишків катализатору нікель, для якого температура Кюрі складає 630 К. Для даного матеріалу температура переходу з феромагнітного в парамагнітний стан складає ~ 580 К. Таке зменшення температури Кюрі пов'язано з тим, що нікель, який використовувався як катализатор для отримання ВНТ-2,

знаходиться в ньому в нанодисперсному стані. Зменшення розмірів частинок магнітного металу приводить до зниження температури Кюрі.

На рис. 2.6 наведено температурні залежності магнітної сприйнятливості для хімічно модифікованого кобальтмісткими комплексами ВНТ-2 для послідовних циклів нагрівання-охолодження.

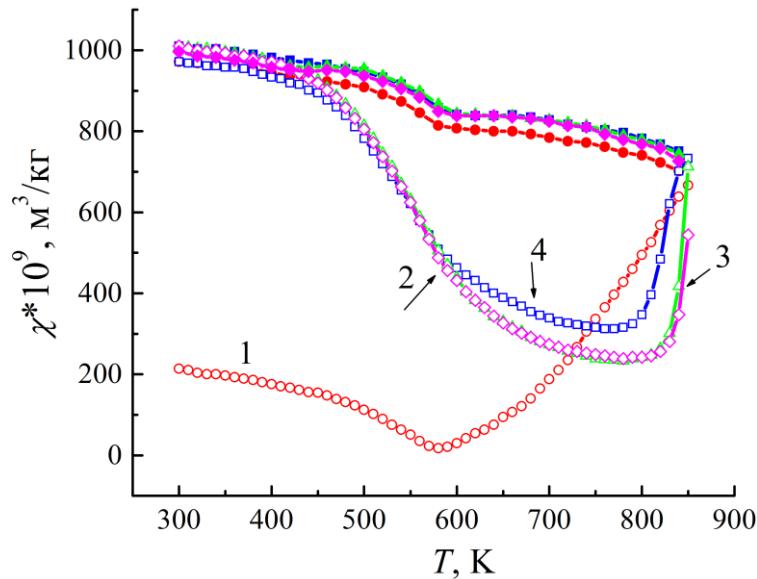


Рисунок 2.6 – Температурні залежності магнітної сприйнятливості для ВНТ-2, модифікованого кобальтмісткими комплексами для послідовних циклів нагрівання-охолодження, номер кривої відповідає номеру циклу, відкриті позначки – нагрівання, закриті - охолодження

Як видно з рис. 2.6, 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 χ 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 свіжевиготовлених 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 χ 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 χ із перегином при температурі 580 К, проте χ не зменшується до нуля, як при першому циклі нагрівання. При подальшому зростанні температури значення χ 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 χ зменшується, при 580 К присутній перегин в залежності $\chi(T)$, при подальшому нагріванні спостерігається різке зростання χ , 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 кобальтвмісних комплексів.

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

2.3.3 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 [29]. Існує декілька варіацій цього методу, основними з яких є відновлення металу дифенілом літію в інтеркальованих сполуках графіт-галогенід металу [30] 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-розподіленим 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 вуглеця. Інтеркалювання проводилося за стандартною схемою, яка була успішно застосована для отримання інтеркальованих сполук на основі ВОПГ з кобальтом [31, 32].

На рис. 2.7 наведено фрагмент дифрактограми, отриманої для зразка інтеркальованих ВНТ з кобальтом.

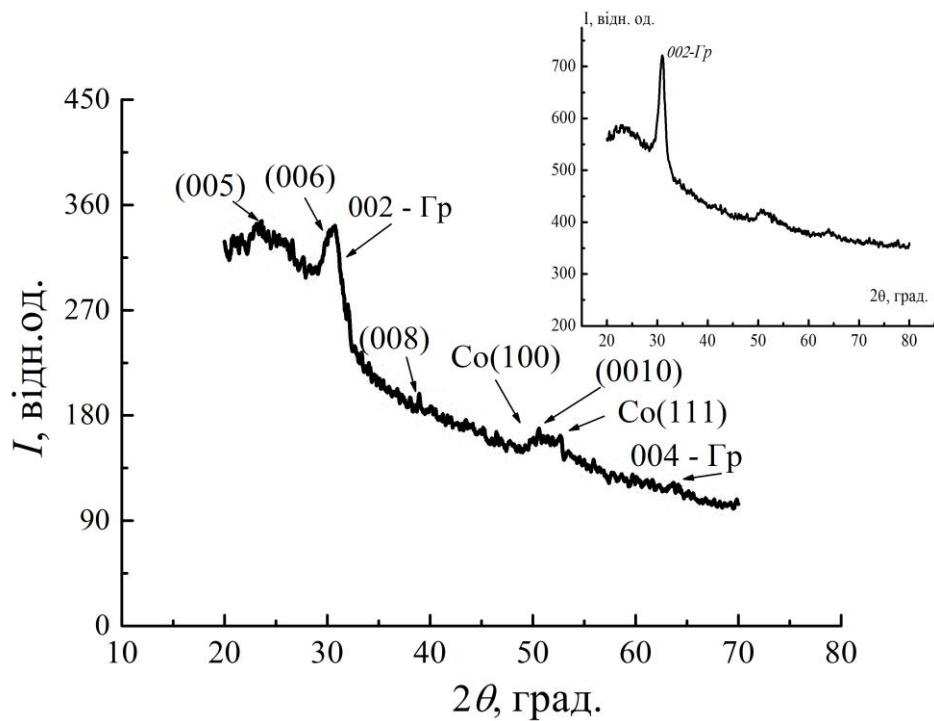


Рисунок 2.7 – Фрагмент дифрактограми зразка ВНТ, інтеркальованих кобальтом, на вставці фрагмент дифрактограми для вихідних ВНТ-1

Як видно з рис. 2.7, 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 $d_{002} \sim 0,340\text{nm}$, 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:

$$I_s = d_i + (n-1)d_{002} \quad (2.11)$$

де

d_i – відстань між шарами графіту, що містять шар інтеркалянту, $d_i = 0,74 \text{ nm}$.

Згідно з (2.11) розрахований параметр ідентичності для сполуки четвертої стадії буде складати 2.10 nm. Це значення непогано корелює із значенням параметру ідентичності $I_{sX-R} = 2,146 \text{ nm}$, визначеним 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. 2.8.

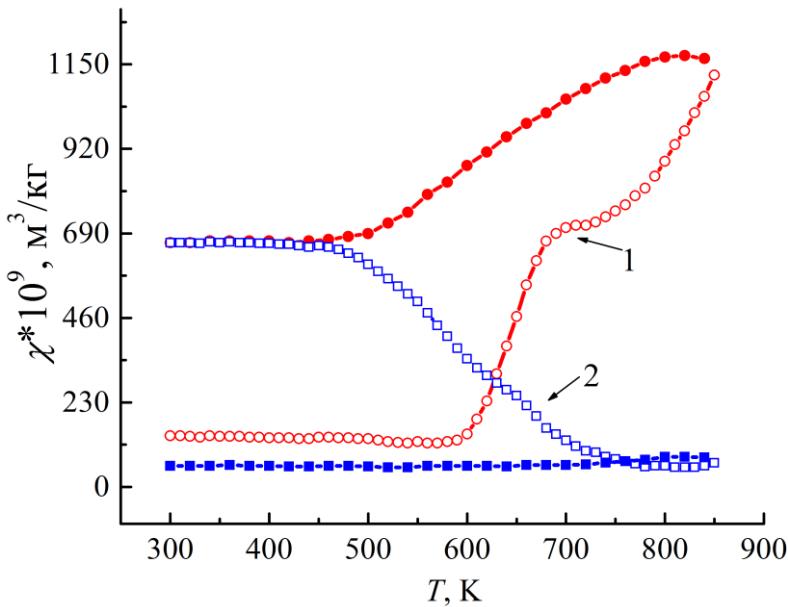


Рисунок 2.8 – Залежність $\chi(T)$ для ВНТ-1,

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

Як видно з рис. 2.8, характер температурної залежності $\chi(T)$ для ВНТ-1, інтеркальованих кобальтом, має ряд особливостей. При першому циклі нагрівання, величина магнітної сприйнятливості χ 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. Відомо, що при зростанні температури в IСГ 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 χ . Наступне термоциклування приводить до окислення нанорозмірних частинок кобальту, утворенню немагнітної фази CoO , що і відображає практичне нульове значення χ після повторного нагрівання.

2.4 Основні результати розділу 2

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-розподіленого металу в міжплощинний простір нанокарбону з утворенням інтеркальованої сполуки. При цьому спостерігається часткова руйнація структури частинок нанокарбону.

**3 РОЗРОБКА ВИСОКОЧАСТОТНОГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО
РЕАКТОРА ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ІНТЕРФЕЙСНИХ
ОБЛАСТЕЙ НСМ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ
ГЕТЕРОСТРУКТУР. ДОСЛІДЖЕННЯ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ЕФЕКТУ У КРЕМНІЙ-
ГЕРМАНІЄВИХ НСМ**

3.1 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 [33]. У той же час було показано [34], 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 ультразвука, системи охолодження або

термостату. Розглянемо більш детально спосіб підводу ультразвукової енергії до камери реактора. В загальному випадку можна сказати, що ультразвукова хвиля підводиться доsonoхімічної 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. 3.1: 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 побудові sonoхімічних реакторів в основному використовуються п'єзоелектричні перетворювачі. П'єзоелектрик з нанесеними на нього металевими електродами утворює п'єзоелектричний перетворювач. На рис. 3.2 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. 3.2) також відбуваються вздовж осі z .

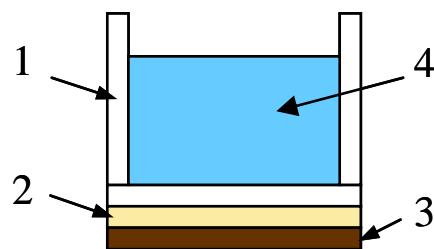


Рисунок 3.1 – Спрощена схема ультразвукового реактора.

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.

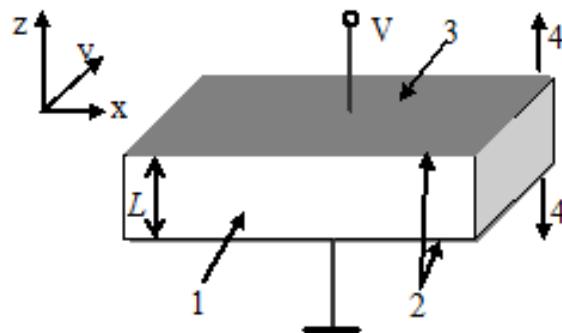


Рисунок 3.2 – П'єзоелектричний перетворювач поздовжнього типу. 1 – п'єзоелектрична пластина, 2 – електроди, 3 – робоча поверхня перетворювача, 4 – напрямок коливання поверхні перетворювача, L – товщина пластиини, V – електрична напруга. Вісь поляризації направлена вздовж осі z

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 пластиини, 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 (3.1), рівняння Пуассона (3.2) та рівняння стану (3.3–3.4) [35]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial D_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.2)$$

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + e_{mij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_m}, \quad (3.3)$$

$$D_i = e_{ikl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} - \varepsilon_{ij}^S \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}, \quad (3.4)$$

де

u_i – вектор механічних зміщень;

φ – електростатичний потенціал;

T_{ij} – тензор механічних напружень;

D_i – вектор електричної індукції;

c_{ijkl} – тензор пружних сталих;

e_{ikl} – тензор п'єзоелектричних коефіцієнтів;

ε_{ij}^S – тензор діелектричної проникності;

ρ – густина.

Розглянемо поширення акустичних хвиль у п'єзоелектричній пластині товщиною L у напрямку осі z (рис. 3.2). Тоді в одновимірному випадку, коли до уваги беруться тільки хвилі, що розповсюджуються вздовж осі z , будемо шукати розв'язок рівнянь (3.1)–(3.4) у вигляді плоских хвиль:

$$u_i = u_{0i} \exp(i k z + i \omega t), \quad (3.5)$$

де

u_{0i} – амплітуди механічних зміщень;

k – хвильове число;

ω – 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 (3.5) у рівняння (3.1)–(3.4) 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 хвиля 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

$$u_1 = a_1 \exp(-ikz) + b_1 \exp(ikz), \quad (3.6a)$$

$$\phi = - \int E_3 dz, \quad (3.6b)$$

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

$$u_i = a_i \exp(-ik_i(z - z_i)) + b_i \exp(ik_i(z - z_i)). \quad (3.7)$$

Механічні напруження у i -тому шарі будуть:

$$T_i = c_i ik_i (-a_i \exp(-ik_i(z - z_i)) + b_i \exp(ik_i(z - z_i))) - e_i E_{3i}. \quad (3.8)$$

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}

$$V_i = - \int_{z_i}^{z_{i+1}} E_3 dz = \frac{e_i}{\epsilon_i} (a_i (\exp(-ik_i L_i) - 1) + b_i (\exp(ik_i L_i) - 1)) + \frac{i I_i L_i}{\omega A \epsilon_i}, \quad (3.9)$$

де

k_i – хвильове число;

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

ε_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 [35]. Для цього запишемо граничні умови для i -го шару:

$$\begin{aligned} u_{ai} &= u_{i-1}|_{x=x_i} = u_i|_{x=x_i}; u_{bi} = u_i|_{x=x_{i+1}} = u_{i+1}|_{x=x_{i+1}} \\ T_{ai} &= T_{i-1}|_{x=x_i} = T_i|_{x=x_i}; T_{bi} = T_i|_{x=x_{i+1}} = T_{i+1}|_{x=x_{i+1}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Граничні умови (3.10) та рівняння (3.9) утворюють систему 3 лінійних рівнянь:

$$\begin{bmatrix} T_{ai} \\ T_{bi} \\ V_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{c_i k_i}{\tan(k_i L_i)} & \frac{c_i k_i}{\sin(k_i L_i)} & \frac{i e_i}{\omega A \varepsilon_i} \\ -\frac{c_i k_i}{\sin(k_i L_i)} & \frac{c_i k_i}{\tan(k_i L_i)} & \frac{i e_i}{\omega A \varepsilon_i} \\ -\frac{e_i}{\varepsilon_i} & \frac{e_i}{\varepsilon_i} & \frac{i L_i}{\omega A \varepsilon_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{ai} \\ u_{bi} \\ I_i \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

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 3×3 матриця є трьох-портовою імпедансною матрицею. Кожен порт має два полюси, тому імпедансу матрицю також називають шестиполюсником (рис. 3.3).

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 проглинача амплітуда зворотної хвилі дорівнює нулеві, тому залишається зв'язок між механічними напруженнями та зміщеннями у вигляді $T_b = Z_b u_b$.

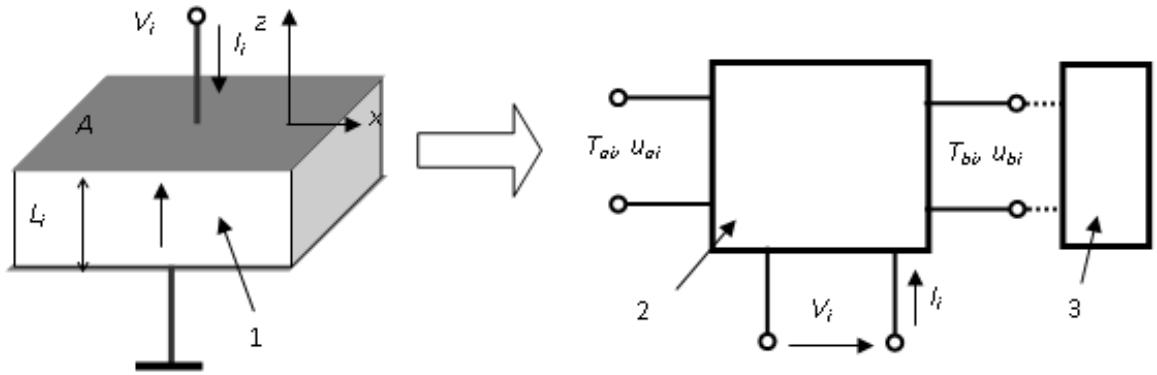


Рисунок 3.3 – Модель шестиполюсника (2) для п'єзоелектричного перетворювача (1); 3 – акустичне навантаження

Якщо шестиполюсник p справа та зліва (рис. 3.3) акустично з'єднаний з двополюсниками Z_a та Z_b , то можна легко отримати опір акустично-навантаженого п'єзоелектричного перетворювача у вигляді

$$R = p_{3,3} + \frac{p_{3,1}(Z_b p_{1,3} + p_{1,2} p_{2,3} - p_{1,3} p_{2,2}) + p_{3,2}(Z_a p_{1,3} + p_{1,3} p_{2,1} - p_{1,1} p_{2,3})}{Z_a Z_b - Z_a p_{2,2} - Z_b p_{1,1} + p_{1,1} p_{2,2} - p_{1,2} p_{2,2}}. \quad (3.12)$$

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

$$Z_a = \frac{Z_b q_{1,1} - q_{1,1} q_{2,2} + q_{1,2} q_{2,1}}{Z_b - q_{2,2}}. \quad (3.13)$$

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

$$Z_b = \frac{Z_a q_{2,2} - q_{1,1} q_{2,2} + q_{1,2} q_{2,1}}{Z_a - q_{1,1}}. \quad (3.14)$$

Таким чином, використовуючи формулі (3.13) та (3.14) будь яку кількість шарів механічно сполучених з перетворювачем можна звести до двополюсників та з (3.12) 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 комплексної провідності утвореного вібратора показали, що на частоті 405 кГц утворився резонанс, пов'язаний з коливаннями складеного вібратора (крива 2 рис. 3.4) як цілого, на відміну від коливань вільного п'єзоелектричного перетворювача (крива 1 рис. 3.4). Тобто на цій частоті можлива робота УЗР. На рис. 3.4 показано розрахунок провідності УЗР при наявності в ньому шару води висотою 25 мм.

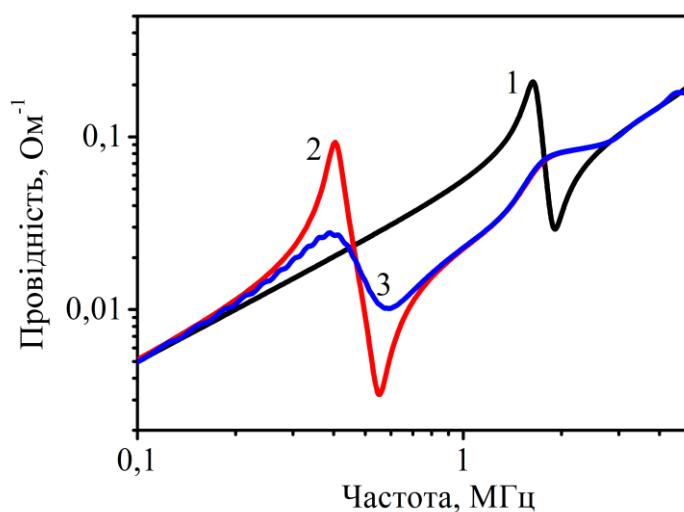


Рисунок 3.4 – Модуль повної провідності: 1 – вільний п'єзоелектричний перетворювач, 2 – УЗР, 3 – УЗР із водою

Як видно з рис. 3.4 (крива 3), вода призводить до зменшення розмаху резонансу і появі інтерференційних переколивань. 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 робочими частотами в діапазоні 300–500 кГц.

3.2 Дослідження термоелектричного ефекту у кремній-германієвих наноструктурованих матеріалах

Завдяки щільній упаковці, виділення тепла в мікросхемах силової електроніки може досягати $\sim 50 \text{ Вт}/\text{см}^2$, що знижує надійність електронних компонентів на основі кремнію із-за нерівномірного розподілу температури з перегрітими гарячими точками від 5°C до 30°C [36–38]. 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 [38].

Термоелектричний ККД найзручніше визначається показником термоелектричної добротності, $Z = S^2 / k\rho$, де S – коефіцієнт Зеебека, k – теплопровідність, а ρ – електричний опір. Кращі термоелектричні показники можна отримати при більших Z , що вимагає більших S і менших k і ρ . Пошук ефективних термоелектричних матеріалів є складним через безліч суперечливих вимог щодо властивостей, які повинні бути одночасно задоволені, що пояснюється тим, що коефіцієнти S , ρ і k зазвичай пов'язані один з одним і не є взаємовиключними [39]. На рис. 3.5 порівнюється зміна S і Z як функції електричного опору. З рис. 3.5 видно, що збільшення ρ підсилює коефіцієнт Зеебека. В той самий час, значно менші оптимальні електричні опори, що відповідають концентраціям легуючих речовин приблизно $10^{20}\text{--}10^{21} \text{ см}^{-3}$ максимізують показник термоелектричної добротності. Поліпшення коефіцієнта Зеебека дуже актуально для численних застосувань, що використовують тонкі плівки та досягнення їх високої термоелектричної чутливості [37, 40]. Загальний підхід до збільшення S полягає в посиленні розсіювання фононів, яке як правило залежить від інтерфейсу та меж в наноструктурованих матеріалах [37, 41–43]. У роботах

[44, 45] 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.

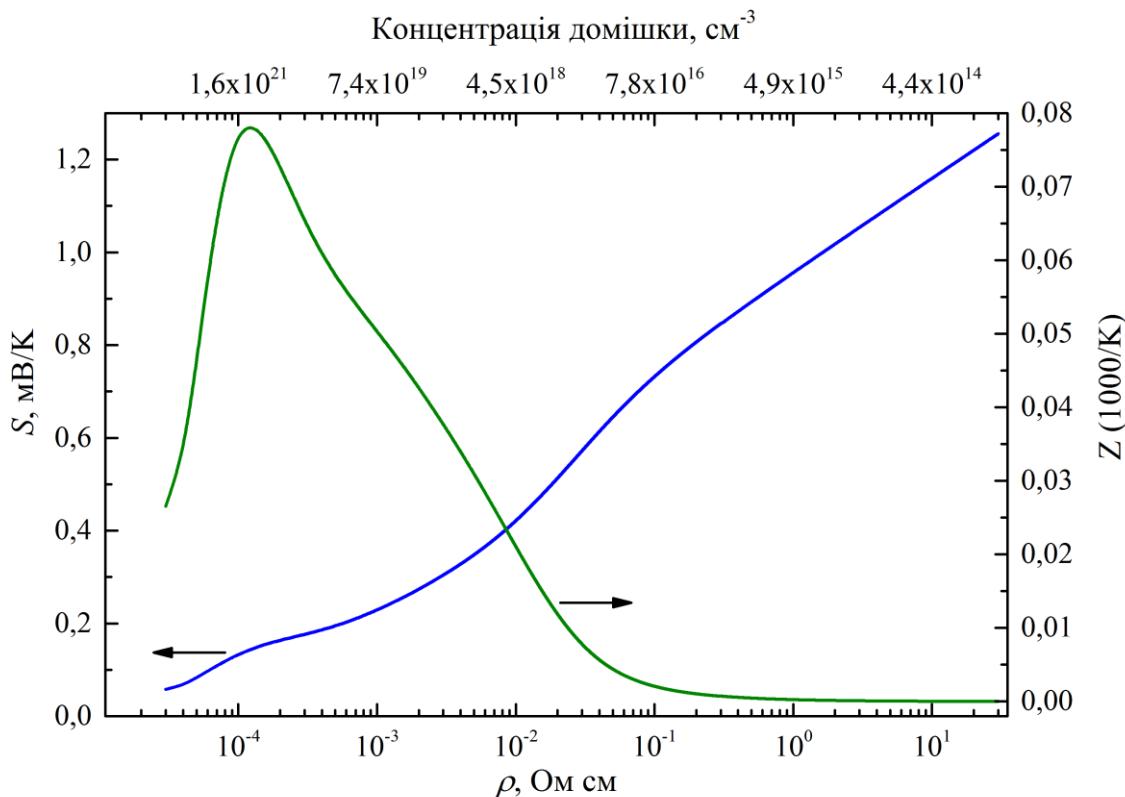


Рисунок 3.5 – Зміни коефіцієнту Зеєбека S та термоелектричної добродності Z зі зміною питомого електричного опору для об'ємного Si при $T = 300$ К. Теорія – згідно [46, 47]

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 посиленний ефект Зеєбека. Спостережуване посилення було змодельовано

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 легованіх 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°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} 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 В в плівці Ge_xSi_{1-x} товщиною 450 нм, дотримуючись методики, описаної в [48]. 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°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 $0,04 \text{ Ом} \times \text{см}$.

Третім набором зразків була серія багатошарових Ge/Si/Ge штабельних конструкцій (ШК) з різною термоелектричною функціональністю, що пояснюється різною товщиною вставленого Si та кількістю Ge підшарів. Вони були вирощені за допомогою ХОПФ на (001)-орієнтованих пластинах *p*-Si (10–25 Ом·см) діаметром 150 мм з ізоляційним шаром 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 ШК. Двократні ШК складаються з послідовності шарів Ge (12,6 моношарів) / Si (2 нм) / Ge (12,6 моношарів), тоді як у 3-кратних ШК 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. 3.6а для вирощування тонкоплівкового матеріалу, товщиною ~1,5 мкм, для термоелектричних вимірювань вирощували 40-кратні багатошарові ШК. Кожен багатошаровий ШК шар був відокремлений 20-нм проміжними шарами Si.

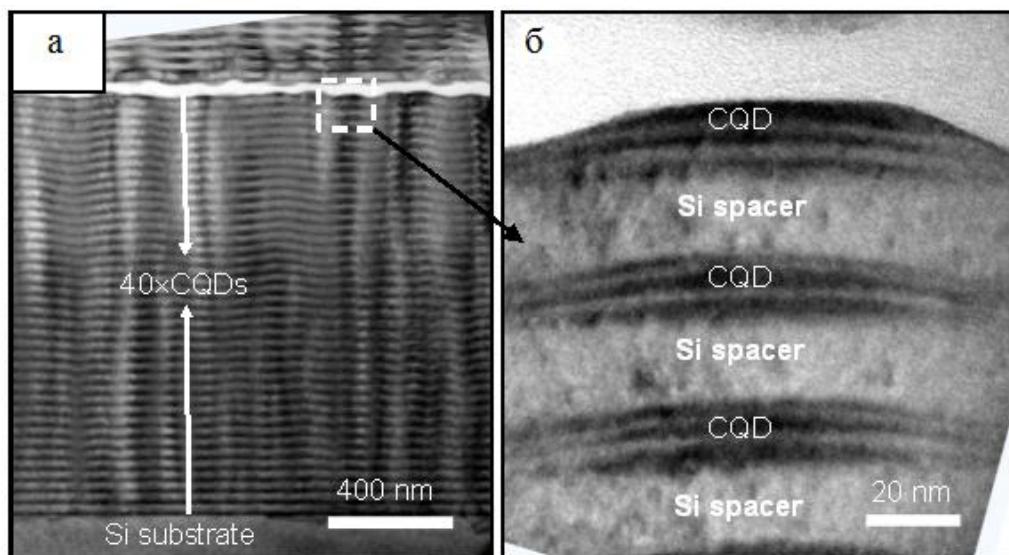


Рисунок 3.6 — Електронномікроскопічна фотографія структури 3-кратна ШК (40 періодів шарів ШК/Si) (а); збільшений фрагмент прямокутної області, позначеної пунктиром на (а), (б)

Коефіцієнт Зеєбека вимірювали за методикою, наведеною у [49]. Автоматизована вимірювальна установка схематично зображена на рис. 3.7. При протіканні струму через нагрівач із опором R (1 на рис. 3.7), встановленим на зразку, температура підвищується на стороні нагрівача зразка. Протилежний бік зразка приєднувався до тепловідводу кріостата із регульованою температурою (рис. 3.7). У свою чергу, різниця температур $\Delta T = T_2 - T_3$ створюється між діодами 2 і 3, що визначають температуру, а термоелектрична напруга ΔV вимірюється між контактами 4 і 5. Перед вимірюванням датчики температури були відкалібровані по температурі кріостата. Кріостат із закритим циклом (CS204, Advanced Research Systems) використовувався для зміни температури зразка.

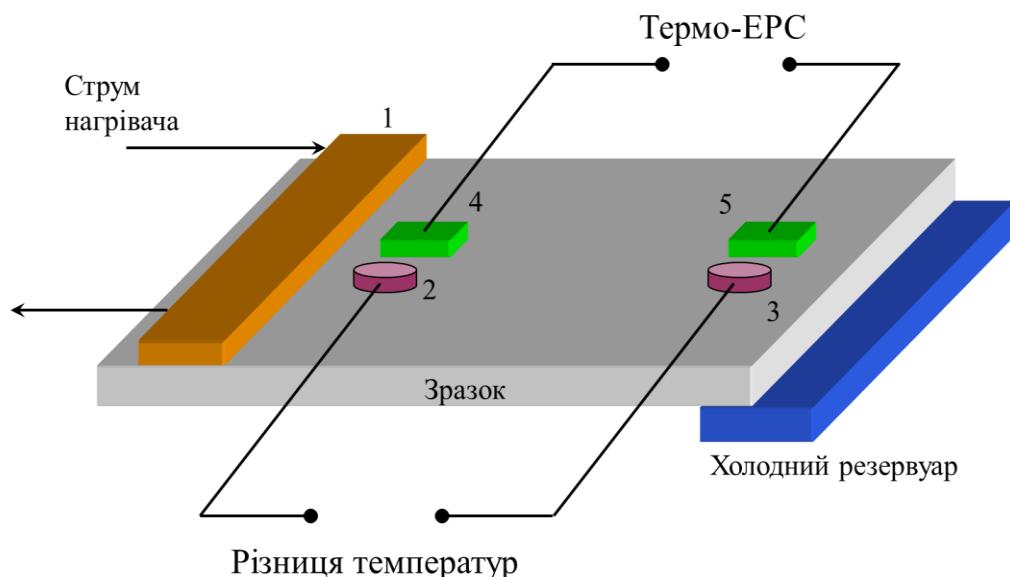


Рисунок 3.7 – Схема установки для виміру коефіцієнту Зеєбека. 1– нагрівач (100-Ом SMD резистор), 2 і 3– датчики температури (діоди BAP64-02NXP), 4 і 5– металеві омічні контакти (InGa)

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^2R , так і температура, що

вимірюється діодами 2 і 3, збільшуються з лінійною залежністю від часу. Така залежність наведена на рис. 3.8а. У момент $t = 0$ регулятор температури кріостата встановлюється на 5° більше попереднього значення температури, тому показання діода змінюються в часі, як показано на кривих 2 і 3 рис. 3.8а.

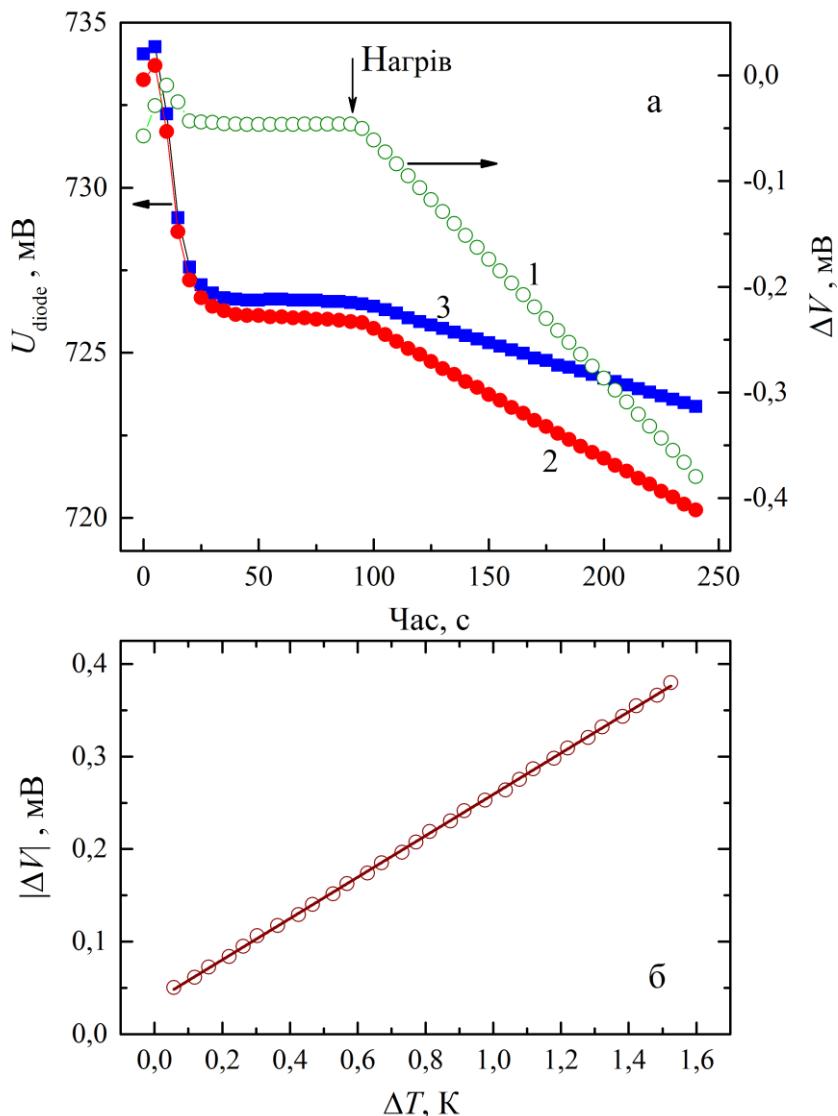


Рисунок 3.8 –Напруга на діодах-датчиках температури (2 і 3 на рис. 3.7) після включення нагрівача 1 (на рис. 3.7) в момент часу $t = 90$ с (а). Напруга ΔV для виміру коефіцієнту Зеебека в досліджуваних зразках при $T = 243$ К (б). Кружечки – експериментальні дані. Лінія – лінійна апроксимація даних, з якої одержується значення коефіцієнту Зеебека $S = 0,223$ мВ/К

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. 3.8а), напруга подається на нагрівач 1 на рис. 3.7 при $t = 90$ с (стрілка "Нагрів" на рис. 3.8а). При подачі напруги на нагрівач (1 на рис. 3.7) відбувається підвищення температури позаду нагрівача, що дає різницю температур ΔT між датчиками (2 і 3), які знаходяться на поверхні зразка. Отже, криві 2 і 3 на рис. 3.7а поступово розходяться за час, більший за той, який позначений стрілкою "Тепло". Зростаюча з часом різниця температур ΔT створює термоелектричну напругу ΔV (крива 1 на рис. 3.7а), яка реагує на зміни ΔT . Рисунок 3.7б показує лінійну апроксимацію залежності ΔV від ΔT , яка має нахил 0,223 мВ/К, що дорівнює значенню коефіцієнта Зеебека.

Спектри комбінаційного розсівання світла зразків наведено на рис. 3.9.

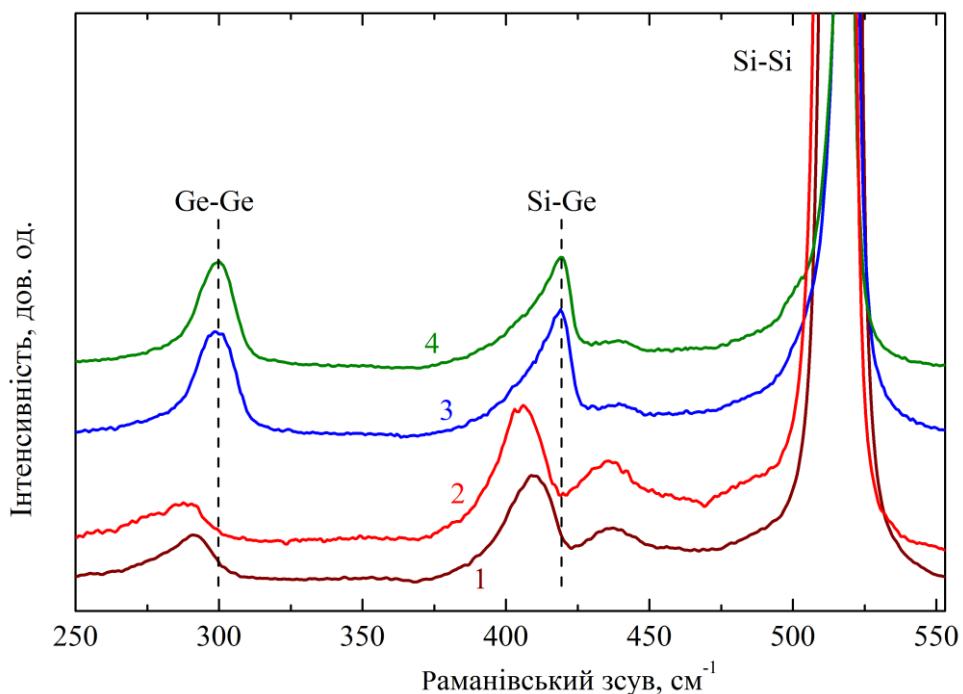


Рисунок 3.9 – Спектри комбінаційного розсівання світла зразків №1 (1), №2 (2), 2-кратна (3) та 3-кратна (4) структури ШК. Вертикальні пунктирні лінії демонструють зміни частот фононних мод Ge-Ge та Si-Ge в зразках

На спектрах чітко розрізнено три фононні моди сплаву $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, що відповідають коливанням Ge-Ge (з частотою ω_1), Si-Ge (ω_2) та Si-Si. Ці частоти залежать від складу x та механічної деформації $\langle S \rangle$ як [50]:

$$\omega_1 = 284 + 5x + 12x^2 + b_1 \langle S \rangle, \quad (3.15)$$

$$\omega_2 = 400 + 29x + 95x^2 - 170x^4 + b_2 \langle S \rangle, \quad (3.16)$$

де

b_1 та b_2 – деформаційні коефіцієнти зсуву фононних мод ω_1 та ω_2 .

Оцінка даних рис. 3.9 за формулами (3.15) та (3.16) дає концентрацію атомів Ge в усіх шарах зразків ШК біля 55%, що демонструє ефект перемішування Si та Ge в процесі вирощування. Відзначимо, що таке перемішування є типовим при кристалізації багатошарових структур Si/Ge [51, 52].

Виміряні температурні залежності коефіцієнта Зеебека для різних зразків показані точками на рис. 3.10. Ці дані свідчать про те, що S спадає зі зменшенням електричного опору наших зразків ($\approx 0,09 \text{ Ом} \times \text{см}$ у ШК, $0,04 \text{ Ом} \times \text{см}$ у №2, $0,03 \text{ Ом} \times \text{см}$ у №1, що відповідає загальному тренду, поданому на рис. 3.9.)

Теоретичні розрахунки, проведені для опису експериментальних даних рис. 3.10 в рамках кінетичного рівняння Больцмана, спиралися на розрахункову модель, представлена в роботі [53]. 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 (τ_p) та електронного (τ_e) часів релаксації. Фононний (τ_p) час релаксації враховує фонон-фононне розсіювання та Umklapp-процеси, сплавне (alloy) та інтерфейсне розсіювання. Електронний (τ_e) час релаксації враховує

розсіювання електронів на домішках та фононах. Сумарний час релаксації одержано з використанням правила Маттіссена.

Фононний час релаксації τ_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. 3.5. Електронний (τ_e) час релаксації було одержано саме для сплаву $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ з використанням підходу та чисельних параметрів, поданих у роботі [46]. Суцільна лінія 1 на рис. 3.10 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. 3.10. Видно, що аналогічно змодельовані криві $S(T)$ для включення τ_p та τ_e виявляють

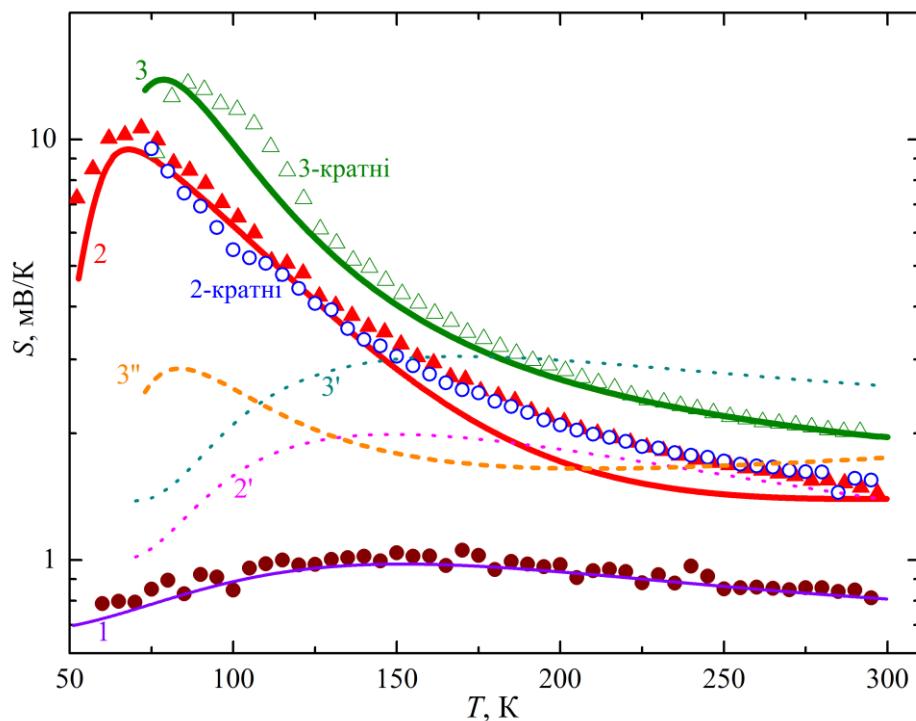


Рисунок 3.10 – Температурні залежності S для зразків №1, №2, 2-кратної та 3-кратної структури ШК, зняті експериментально (точки) та розраховані теоретично (лінії)

помітну розбіжність між очікуваними (криві 2' та 4') та вимірюваними (закриті та відкриті трикутники на рис. 3.10, відповідно) значеннями S . Тому ми можемо зробити висновок, що в наших зразках №2 та ШК посилення розсіювання фононів за рахунок внутрішніх меж шару $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ та підшарів $\text{Ge}/\text{Si}/\text{Ge}$ слід враховувати.

На рис. 3.10 видно, що підйом S найбільш виражений у зразках №2 та ШК (відкриті кола та трикутники). Зниження S при подальшому зниженні температури природно може бути пояснено внеском розсіювання фононів на границях [54, 55]. Як і очікувалося, збільшення кількості вбудованих розсіювачів може зробити цей ефект більш помітним, що також спостерігається на рис. 3.10 (світлі трикутники у порівнянні зі світлими кружечками).

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

Для знаходження коефіцієнту Зеєбека кожний шар квантових точок товщиною d (див. рис. 3.2) 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 [54]. При цьому виміряне значення S є середньозваженим від mN значень термо-ЕСС, генерованих у кожному з підшарів загальною кількістю m :

$$S = \frac{\sum (S_{d,i} + S_{p,i}) \sigma_i d_i}{\sum \sigma_i d_i}. \quad (3.17)$$

Суцільна лінія 2 на рис. 3.10 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. 3.10) значно краще описує експеримент, порівняно із кривою 2', що не враховує таке розсіювання.

Навпаки, у зразках ШК із квантовими точками Ge/Si/Ge моделювання у тому самому підході, що дає криву 2 для зразка №2, прогнозує залежність, подану кривою 3' на рис. 3.10. Видно, що розбіжність з експериментальними значеннями $S(T)$ значна (світлі трикутники). Виявилось, що експериментальну залежність $S(T)$ (світлі трикутники на рис. 3.10) можна правильно описати, враховуючи додатковий внесок фільтрації носіїв заряду з енергією, меншою за висоту баре'ру (крива 3 на рис. 3.10).

Прогнозований внесок шорсткості інтерфейсних областей в спостережуване значення коефіцієнту Зеебека незалежно перевірявся дослідженнями інфрачервоного пропускання зразками №2 та ШК – рис. 3.11.

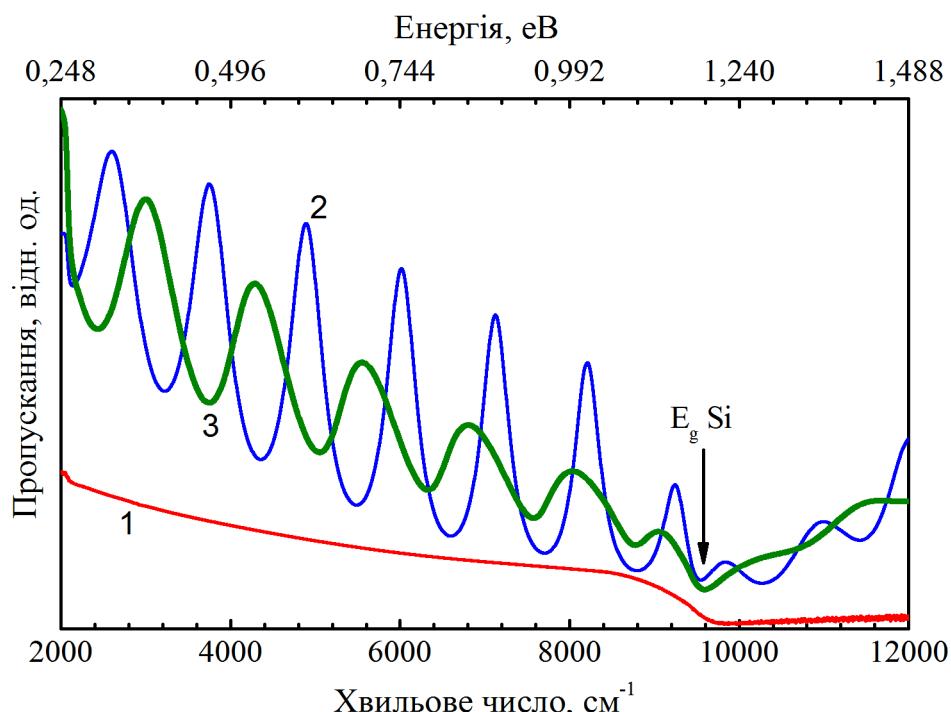


Рисунок 3.11 – Спектри інфрачервоного пропускання зразків №2 (1), 2-кратної (2) та 3- кратної (3) ШК структур

Спектри 2 і 3 на рис. 3.11 виявляють чіткі осциляції Фабрі-Перо, що виникати внаслідок інтерференції хвиль, відбитих від внутрішніх меж поділу в зразках ШК. Навпаки, таких осциляцій не спостерігається в зразку №2 (спектр 1 на рис. 3.11), 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 [55]. У свою чергу, збільшення шорсткості призводитиме до зростання коефіцієнту Зеєбека, що підтверджується наведеними вище теоретичними міркуваннями. У повній відповідності з цим очікуванням, зменшення амплітуди осциляцій Фабрі-Перо у спектрі 3 на рис. 3.11 для зразка 3-кратної ШК у порівнянні зі спектром 2 (2- кратної ШК) супроводжується зростанням коефіцієнту Зеєбека (дані для 3- кратної ШК на рис. 3.10 порівняно з даними для 2- кратної ШК).

3.3 Еквівалентна модель тонкоплівкових напівпровідникових фотоелектроперетворювачів на основі плівок $A^{II}B^{VI}$

Під час розробки реальних фотоелектричних пристройів широко використовуються еквівалентні моделі з нерозподіленими параметрами, що описують поведінку структур при постійному струмові. Такі моделі допомагають зрозуміти принципи роботи сонячних елементів (СЕ), інтерпретувати реальні вольт–амперні ВАХ характеристики (ВАХ), а також оптимізувати продуктивність СЕ шляхом моделювання [56]. Представлені результати зосереджені на визначенні належної еквівалентної моделі структури CuS–CdSe.

Об'єктом досліджень виступали фотоприймачі $CuS_{1.8}–CdSe$, виготовлені шляхом осадження у вакуумі на полікристалічну підкладку селеніду кадмію шару сульфіду міді. Товщина шару n –CdSe та концентрація носіїв заряду в

ньому дорівнюють 7 мкм та 10^{15} см^{-3} , відповідно; для шару $p - \text{CuS}_{1.8}$ відповідні величини складають 15 нм та $5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Типові ВАХ досліджених структур наведено на рис. 3.12. Видно, що при освітленні спостерігається S – подібна форма ВАХ, а крім того при $V > V_{oc}$ значення струму при освітленні суттєво переважає величину темнового струму при однаковому зміщенні. Це свідчить про те, що: 1) традиційні одна- (дво-) діодні моделі не застосовані до опису світлових ВАХ досліджуваних структур; 2) при освітленні частково змінюється механізм перенесення заряду. З літературі відомо декілька моделей для опису S – подібних ВАХ. В нашому випадку як вихідний варіант використаємо модель, запропоновану в роботі [57], еквівалентне схеме якої наведено на рис. 3.13.

Використовуючи правила Кірхгофа, зв'язок між прикладеною напругою V та відповідним струмом I може бути записаний у наступному вигляді [57]:

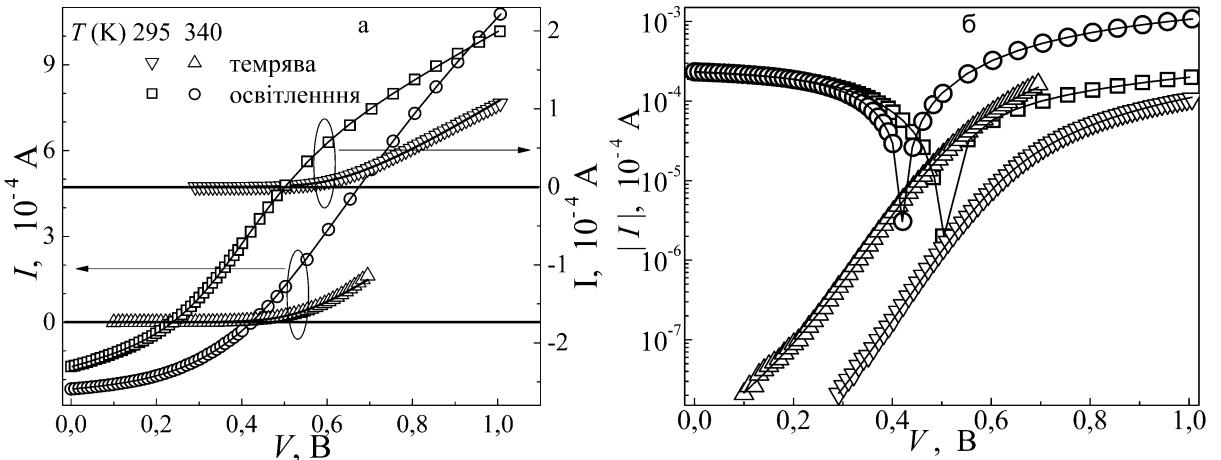


Рисунок 3.12 – Темнові (трикутники) та світлові (кола та квадрати) ВАХ структури $\text{CuS}_{1.8}-\text{CdSe}$. Точки – експеримент, лінії – апроксимація

$$V = IR_S + V_1 + V_2, \quad (3.18)$$

$$I = I_{SH,1} + I_{D,1} - I_{PH}, \quad (3.19)$$

$$I = I_{SH,2} - I_{D,2}, \quad (3.20)$$

де

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

$$I_{D,1} = I_{0,1} \left[\exp\left(\frac{qV_1}{n_1 kT}\right) - 1 \right], \quad (3.21)$$

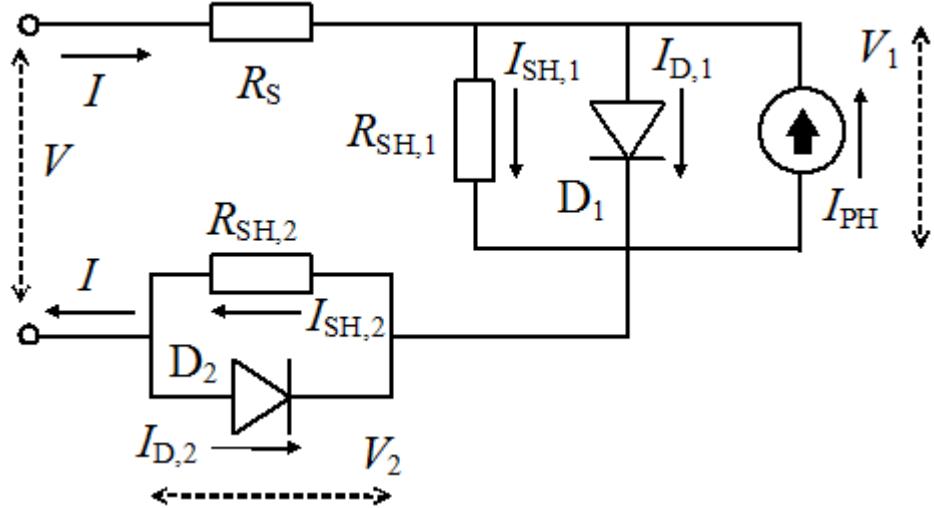


Рисунок 3.13 – Еквівалентна схема освітленого фотоперетворювача, запропонована в [25]

$$I_{D,2} = I_{0,2} \left[\exp\left(-\frac{qV_2}{n_2 kT}\right) - 1 \right], \quad (3.22)$$

де

$I_{0,i}$ та n_i – струми насиження та фактори неідеальності i -го діоду.

В роботі [58] запропоновано аналітичне співвідношення між V та I з використанням функції Ламберта:

$$\begin{aligned} V = & \left(I + I_{PH} + I_{0,1} \right) R_{SH,1} - \\ & - \frac{n_1 kT}{q} W \left\{ \frac{q}{n_1 kT} I_{0,1} R_{SH,1} \exp \left[\frac{q}{n_1 kT} R_{SH,1} (I + I_{PH} + I_{0,1}) \right] \right\} + \\ & + \frac{n_2 kT}{q} W \left\{ \frac{q}{n_2 kT} I_{0,2} R_{SH,2} \exp \left[-\frac{q}{n_2 kT} R_{SH,2} (I - I_{0,2}) \right] \right\} + \\ & (I - I_{0,2}) R_{SH,2} + IR_S \end{aligned}, \quad (3.23)$$

Загалом, вираз (3.23) може бути використаний для апроксимації експериментальних ВАХ, проте, як вказано в роботі [59], при пошуку мінімуму відповідної функції можливе арифметичне переповнення, пов'язане з необхідністю знаходження експоненти з великим значенням показника. Тому в [59] запропоновано при розрахунках замість (3.23) використовувати наступний вираз

$$V = IR_s + \frac{n_1 kT}{q} g(x_1) - \frac{n_2 kT}{q} g(x_2) - \\ - \frac{n_1 kT}{q} \log \left[\frac{q}{n_1 kT} I_{0,1} R_{SH,1} \right] + \frac{n_2 kT}{q} \log \left[\frac{q}{n_2 kT} I_{0,2} R_{SH,2} \right], \quad (3.24)$$

де

$$x_1 = \log \left[\frac{q}{n_1 kT} I_{0,1} R_{SH,1} \right] + \frac{q}{n_1 kT} R_{SH,1} (I + I_{PH} + I_{0,1}), \quad (3.25)$$

$$x_2 = \log \left[\frac{q}{n_2 kT} I_{0,2} R_{SH,2} \right] + \frac{q}{n_2 kT} R_{SH,2} (I - I_{0,2}), \quad (3.26)$$

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

$$g_{n+1}(x) = g_n(x) - \frac{2(g_n + \exp(g_n) - x)(1 + \exp(g_n))}{2(1 + \exp(g_n))^2 - (g_n + \exp(g_n) - x)\exp(g_n)}, \quad (3.27)$$

причому

$$g_0(x) = \begin{cases} x, & \text{при } x \leq -e \\ -e + \frac{1+e}{2e}(x+e), & \text{при } -e < x < e. \\ \log(x), & \text{при } x \geq e \end{cases} \quad (3.28)$$

Саме вирази (3.24–3.28) були використані для апроксимації експериментально отриманих ВАХ структур CuS_{1.8}–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 параметрів. Апроксимуючі

криві, що також наведені на рис. 3.12, свідчать про їхній добрий збіг з вимірюними залежностями.

При апроксимації 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 [60], де показано, що при апроксимації реальних фотоперетворювачів сума $R_{SH,2}$ та R_s з точністю до 0,003 % залишається сталою.

Апроксимація темнових ВАХ показала, що в цьому випадку прямує до нуля (ϵ меншою 10^{-25} А) величина $I_{0,2}$, тобто можна знехтувати наявністю зустрічно-увімкненого діода. Відповідні отримані еквівалентні схеми освітленого та неосвітленого фотоперетворювача $CuS_{1.8}-CdSe$ наведено на рис. 3.14. Зауважимо, що для темнового випадку схема співпадає із загальноприйнятою одно-діодною моделлю.

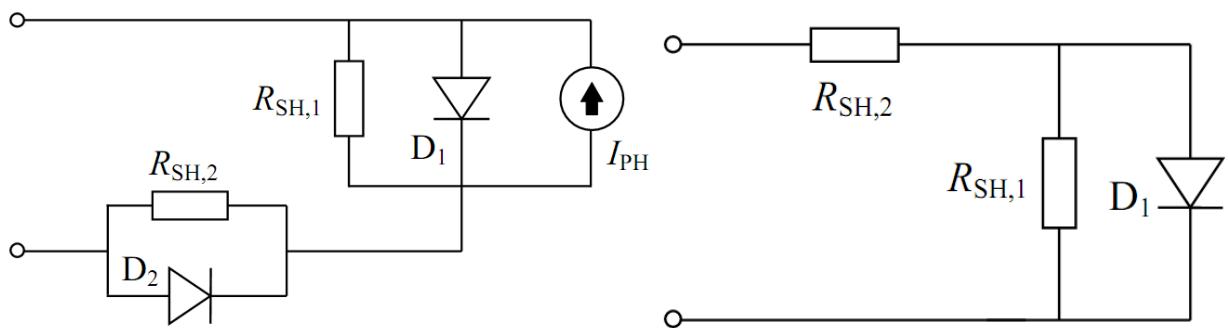


Рисунок 3.14 – Еквівалентні схеми освітленого (ліворуч) та неосвітленого (праворуч) фотоперетворювача $CuS_{1.8}-CdSe$

Наявність S – подібної форми (поява зустрічно увімкненого діода у еквівалентній схемі) 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.

На рис. 3.15а,б наведено отримані температурні залежності параметрів діоду D_1 , увімкненого у прямого напрямі. Зауважимо, що з літератури [61, 62] відомо, що в подібних структурах очікується перенесення заряду за рахунок тунелювання електронів з рівнів, розташованих в області просторового заряду, у валентну зону $p - \text{CuS}_{1.8}$, тобто тунельно-рекомбінаційний струм, а отже струм через D_1 має описуватись виразом

$$I_{D,1} = I_{0,1} [\exp(A_l V_1) - 1], \quad (3.29)$$

де величина тунельного коефіцієнта $A_l = q / n_l kT$ не залежить від температури, а температурна залежність струму насичення має описуватись виразом [61, 63]:

$$I_{0,1} = I_{00,1} \exp(\beta T). \quad (3.30)$$

Для струму насичення очікувана залежність спостерігається, проте у темряві при температурі близько 310 К спостерігається злам – див. рис. 3.15а. Величини $I_{00,1}$ та β 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.

Згідно з [63], величина β визначається температурною залежністю висоти бар'єра в $p-n$ структурі, а отже за наявності значного числа нерівноважних фото-носіїв вона змінюється. Зауважимо, що отримані величини β близькі до наведених у літературі [62] 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. 3.15б. 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. 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 граници розділу визначається не в останню чергу зарядом пасток, розташованих в області інтерфейсу. Їхнє заповнення при зниженні температури або(та) внаслідок наявності великої кількості фото генерованих носіїв викликає зниження висоти бар'єру та відповідне підсилення термоемісійних процесів і послаблення тунельних.

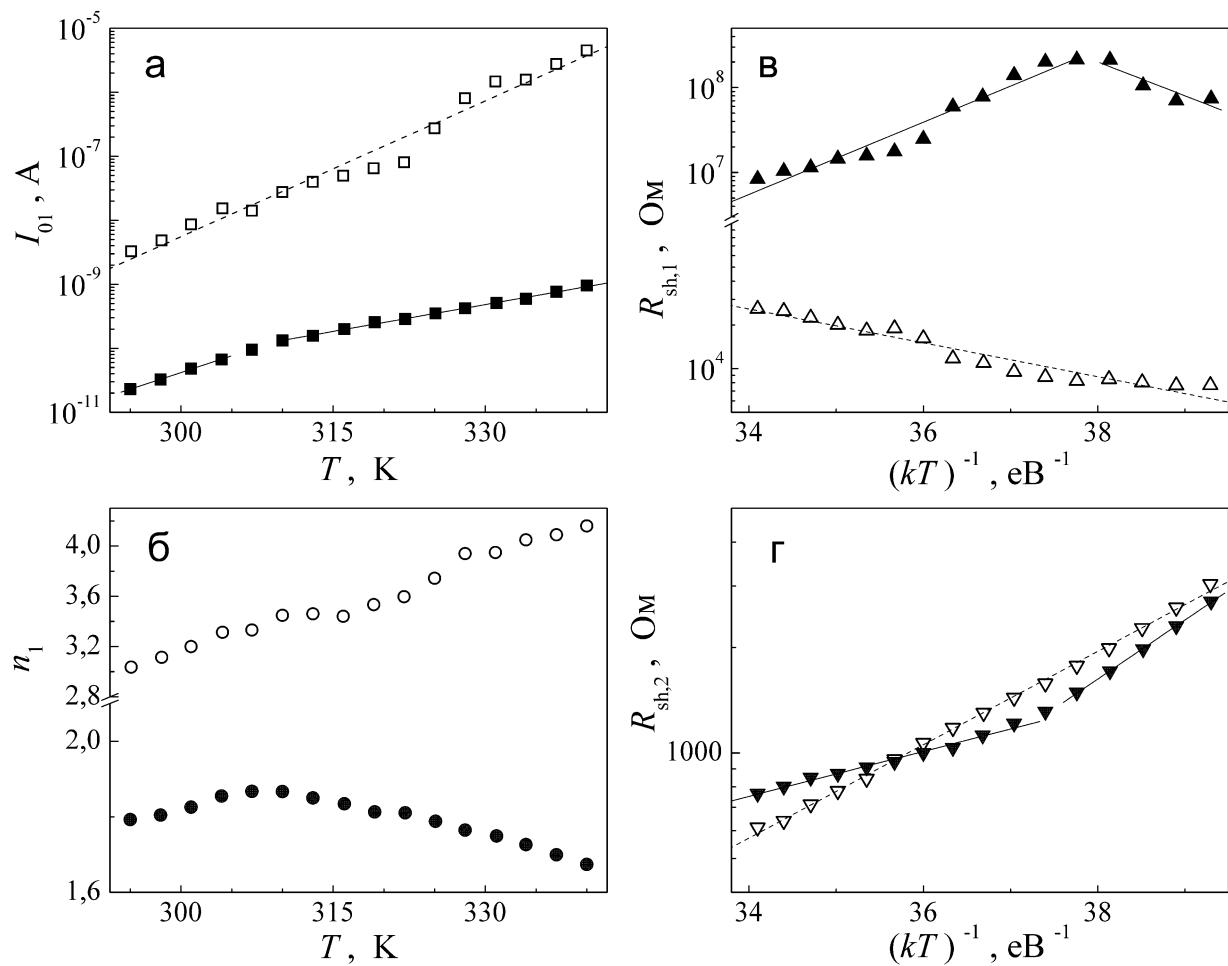


Рисунок 3.15 – Температурні залежності струму насищення діоду D_1 (а), фактору неідеальності D_1 (б), шунтуючих опорів D_1 (в) та D_2 (г). Точки отримані шляхом апроксимації експериментальних залежностей, лінії – апроксимуючі криві (лінійна апроксимація для а та б і відповідно до (3.31) на в та г). Порожні та заповнені символи відповідають освітленим та темновим ВАХ, відповідно

На рис. 3.15в наведено температурні залежності шунтуочного опору, які також свідчать про 1) наявність зламу при температурі близько 310 К; 2) при освітленні та при низьких температурах процеси зміни шунтуочного опору відбуваються подібним чином і величина $R_{SH,1}$ є термоактивованою:

$$R_{SH,1} = R_{SH0} \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right). \quad (3.31)$$

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 шунтуочного опору цілком очікувано суттєво зменшується.

Температурна залежність другого шунтуочного опору також свідчить про наявність певних процесів зміни перенесення заряду при $T = 310$ К у темряві – див. рис. 3.15г. 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.

Отримані температурні залежності параметрів діоду D_2 , який необхідно враховувати лише при освітленні, наведено на рис. 3.16.

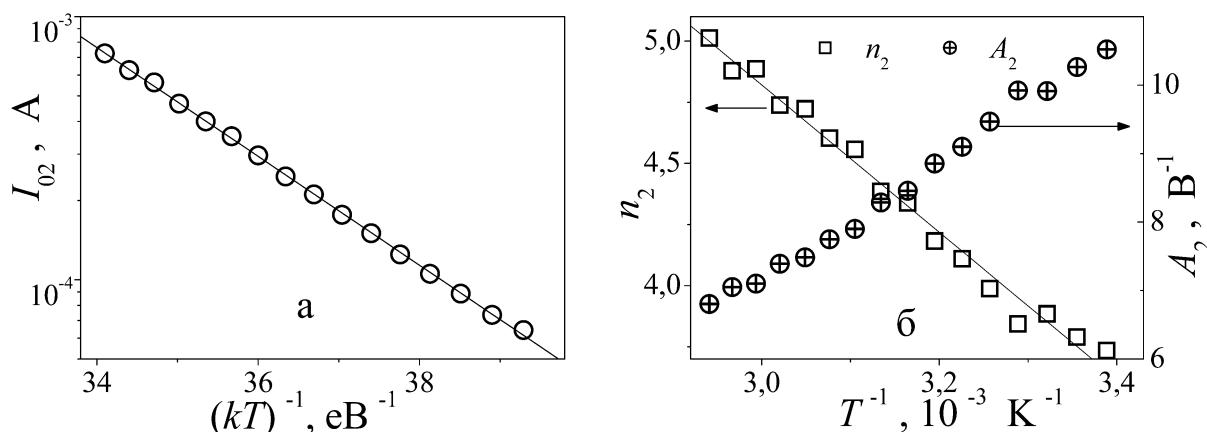


Рисунок 3.16 – Температурні залежності струму насичення діоду D_2 (а) та фактору неідеальності (б, ліва шкала) і тунельного коефіцієнту (б, права шкала) діоду D_2

Видно, що струм насилення є термоактивованим, характерна енергія складає 0,48 еВ. Це, а також, той факт, що тунельний коефіцієнт $A_2 = q / n_2 kT$ не залишається сталим (див. рис. 3.16б) є доказом, що зустрічно-увімкнених діод не є тунельним. З іншого боку, фактор неідеальності зростає при зростанні температури, тоді як для більшості випадків термоемісійного перенесення заряду через діодну структуру спостерігається протилежна залежність. Таким чином, фізичний механізм, який викликає появу D_2 на еквівалентній схемі потребує подальших досліджень.

3.3 Основні результати розділу 3

1. 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 ШК) збільшує коефіцієнт Зеєбека приблизно на 40%.

2. 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.

3. 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.

4. На основі проведених вимірювань вольт-амперних характеристик структур $\text{CuS}_{1.8}-\text{CdSe}$, показано доцільність використання дводіодної моделі (із зустрічно ввімкненим діодом) при освітленні структури та однодіодної в темряві.

5. Виявлено, що при температурі близько 310 К відбувається зміна темнового механізму провідності в структурах CuS_{1.8}–CdSe; характер перенесення заряду при освітленні збігається з темновим механізмом при $T < 310$ К.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ФОТОАКУСТИЧНОГО ВІДГУКУ В НСМ “ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ–ГЕЛЬ” НА ОСНОВІ СИЛІКАТНИХ ТА АГАРОЗНИХ ГЕОІВ ІЗ ВМІСТОМ НАНОЧАСТИНОК

Оптична візуалізація – один з основних інструментів візуалізації в техніці, медицині та інші, який заснований на взаємодії електромагнітного випромінювання з досліджуваним об'єктом. Перевагою оптичних методик є порівняно висока роздільна здатність (1–10 мкм), яка збільшується зі зменшенням довжини хвилі. Однак сильне оптичне поглинання в діапазоні коротких довжин хвиль є вирішальним обмеженням для підповерхневої візуалізації. 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 [64, 65].

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 [66].

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 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 m^2/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.

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.

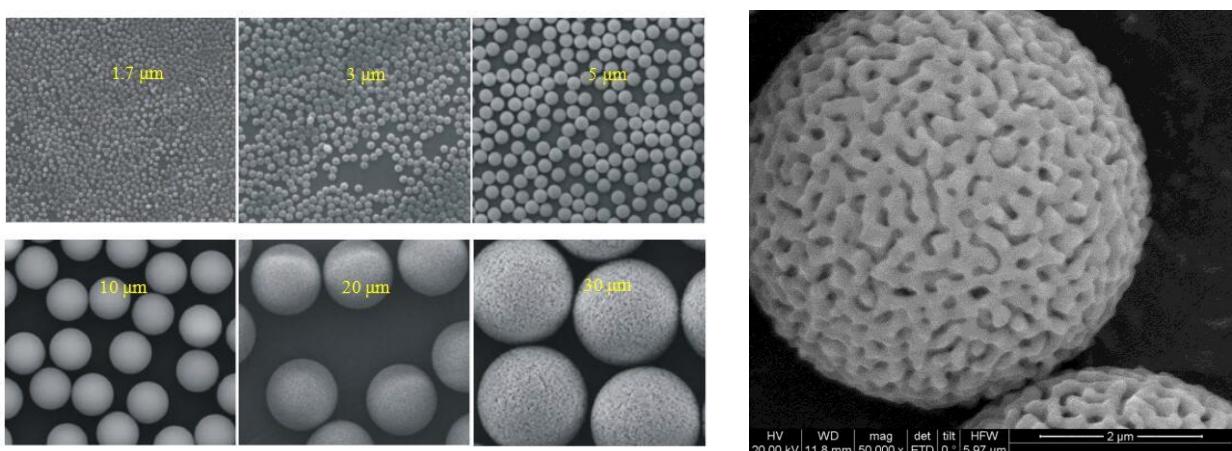


Рисунок 4.1 – SEM-мікрофотографії силікагелю моно-дисперсної хроматографії UniSil [67]

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 $\approx 0,9 \text{ г}/\text{cm}^3$.

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 цілей, а аналітичні агарози LM Sieve і Novagel GQT мають високу роздільну здатність [68].

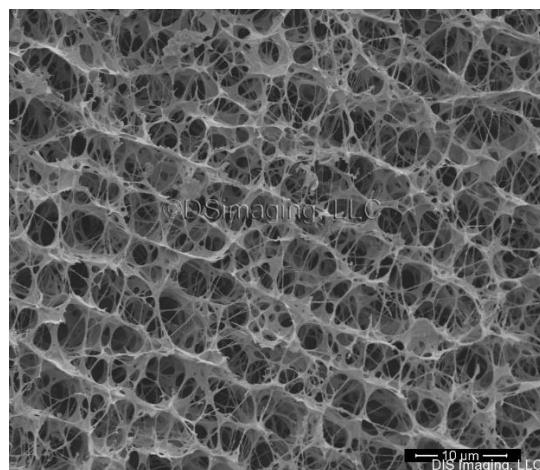


Рисунок 4.2 – SEM–мікрофотографії агарози (Gels-cryo SEM)

Агарози фірми Pharmacia (типу Sepharose CL) мають підвищена 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 виявлення наявності наночастинок в гелі та залежності параметрів фотоакустичного перетворення від просторового положення наночастинок та їх концентрації. Необхідно також з'ясувати яким чином неоднорідність гелю агарози за густину відображається на параметрах фотоакустичного відгуку.

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.

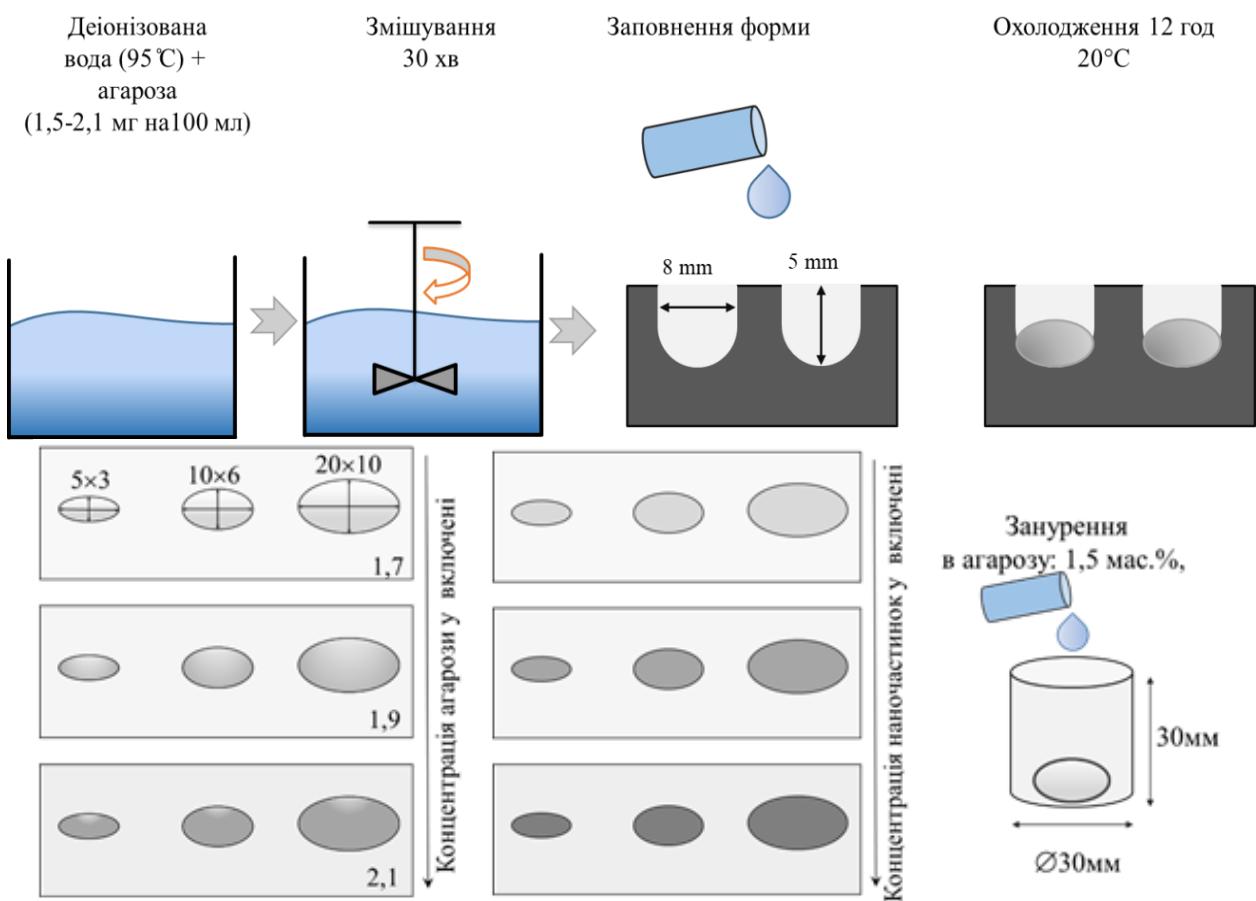


Рисунок 4.3 – Схема процедури виготовлення зразка з неоднорідними включеннями та розміри зразків з агарози

Другу партію неоднорідних включень виготовляли з додаванням до розчину наноматеріалів оксиду графену та нанодіамантів. Водна дисперсія оксиду графену була куплена на складі Graphenea [69]. Порошок з нанодіамантів виготовлявся компанією Ray Techniques Ltd [70].

Неоднорідне включення занурювали у стандартну форму висотою 30 мм та діаметром 20 мм з агарозою 1,5 мас.% (рис. 4.4).

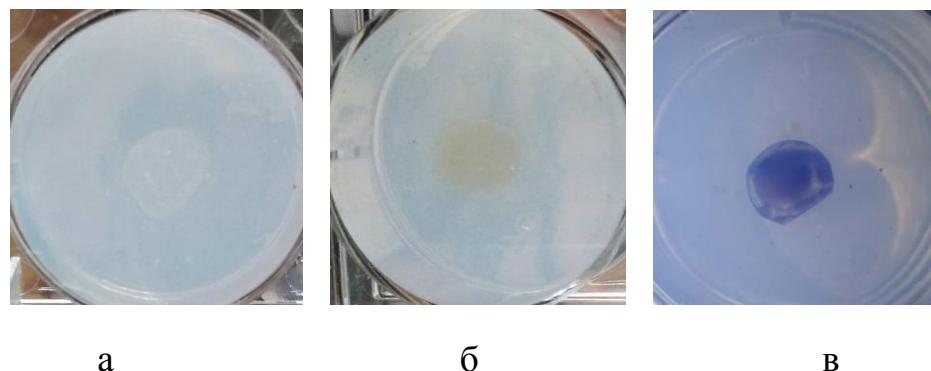


Рисунок 4.4 – Фотографії виготовлених зразків з неоднорідними включеннями: а – концентрація агарози 1,7 мас.%, 1,9 мас.% та 2,1 мас.%; б – неоднорідне включення з нанодіамантами; в - з оксидом графену

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 зразку. Photoакустичний буфер виготовлений з органічного скла, був оснащений кільцевим п'єзоелектричнім датчиком (PZT), що знаходиться в жорсткому контакті з буфером. П'єзоелектричний перетворювач кільцевої форми $20 \times 10 \times 1$ мм виготовлений фірмою Piezo Technology. Photoакустичний буфер контактував зі зразком через трансмісійний гель.

Індуковані фотоакустичні сигнали реєструвалися цифровим осцилографом. На рис. 4.5 також наведено типову форму фотоакустичного відгуку.

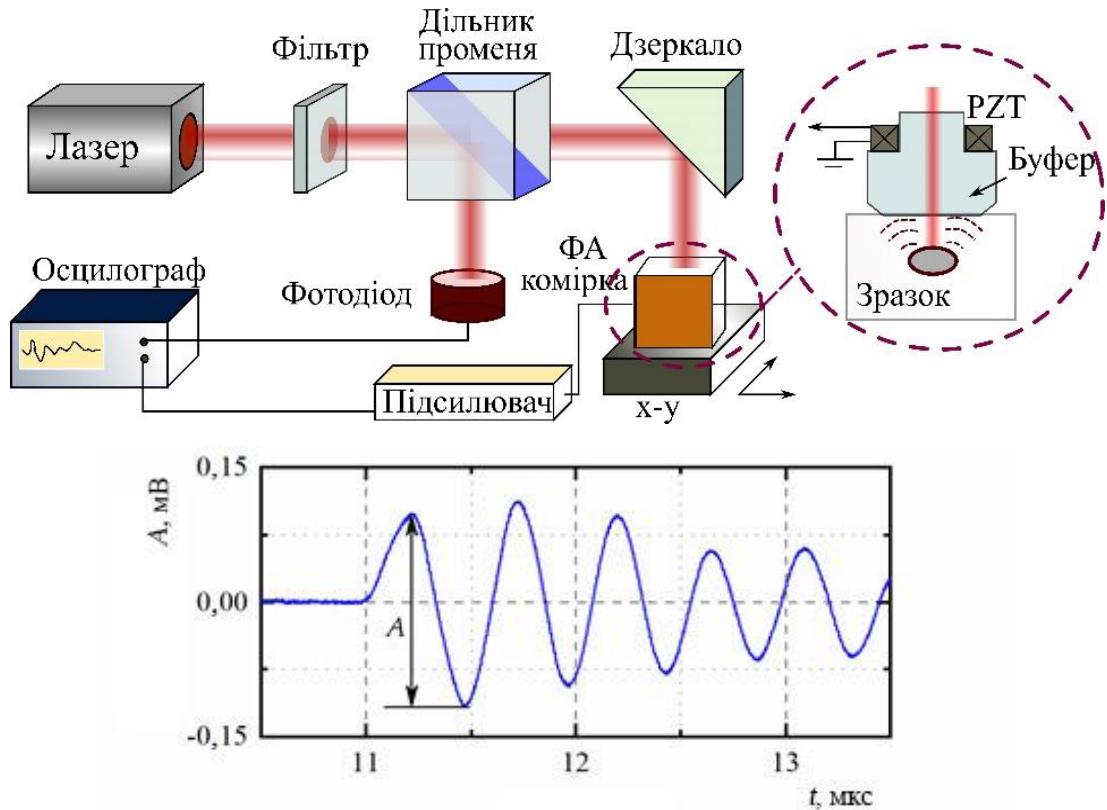


Рисунок 4.5 – Схема експериментальної установки та типовий фотоакустичний відгук

З осцилограммами 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 одним 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.

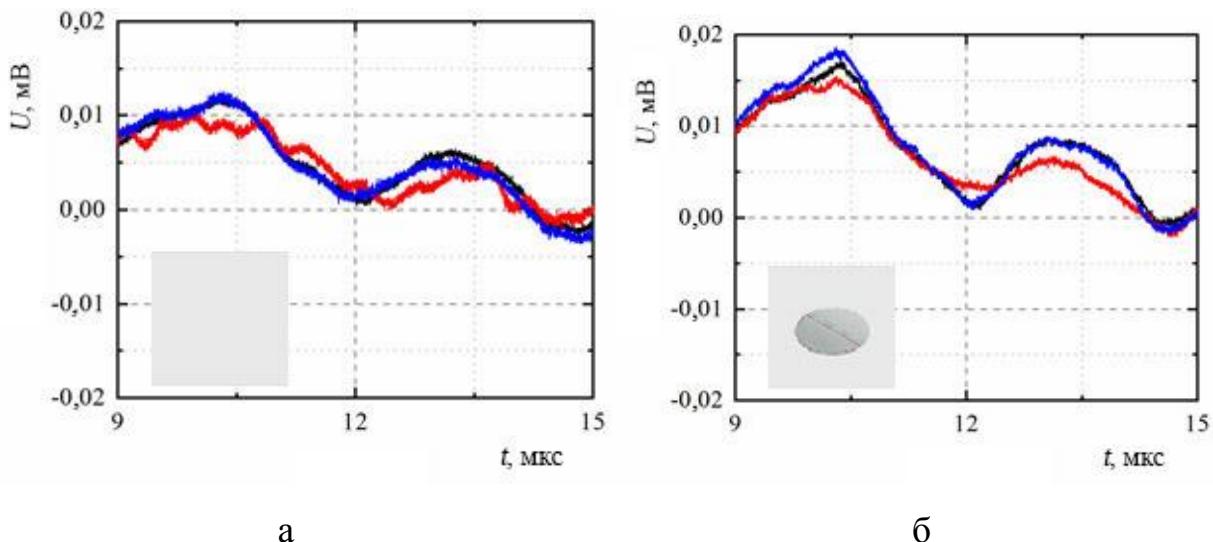


Рисунок 4.6 – Фрагмент осцилограмм фотоакустичних відгуків: а – для однорідного зразку агарози; б - зразки з неоднорідними включеннями з іншою концентрацією агарози 1,7 мас.%, 1,9 мас.% та 2,1 мас.%

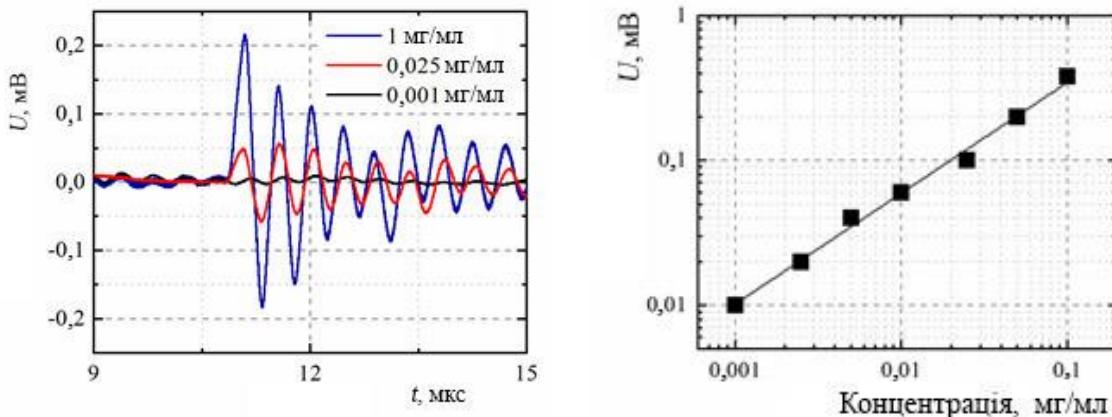


Рисунок 4.7 – Фотоакустичний відгук від зразків з неоднорідним включенням, в яких є наночастинки оксиду графену з концентрацією 0,001–0,1 мг/мл

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 готувалися з використанням наночастинок діамантів (див. рис. 4.8 та рис. 4.9).

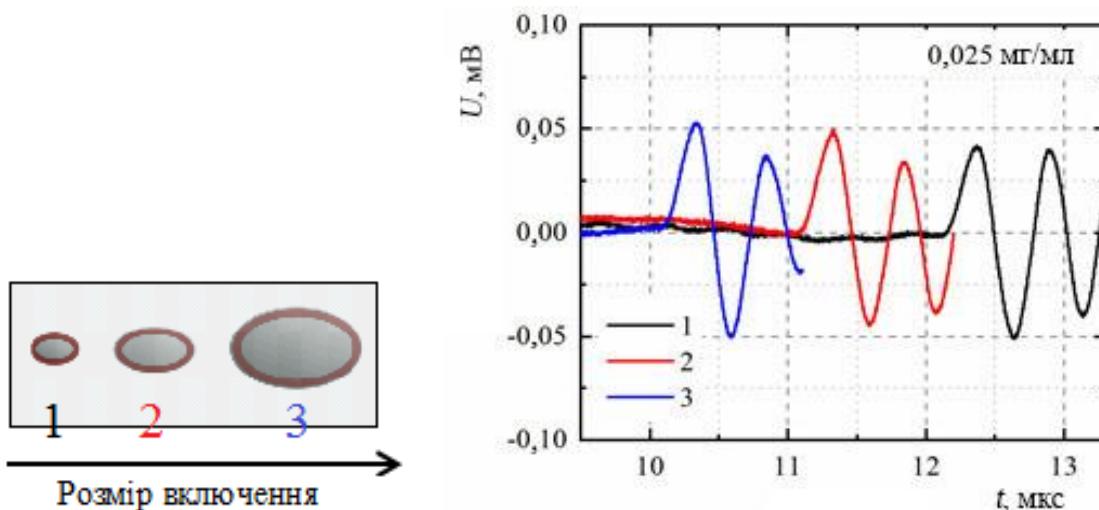


Рисунок 4.8 – Фотоакустичний відгук від зразків з неоднорідним включенням з наночастинками оксиду графена ($0,025 \text{ мг/мл}$) різного розміру

Вимірювання часу затримки фотоакустичного відгуку відносно імпульсу лазеру дозволяють розрахувати положення неоднорідного включення з наночастинками у зразку. Вимірюна швидкість повздовжніх хвиль у зразках агарози складає 1543 м/с.

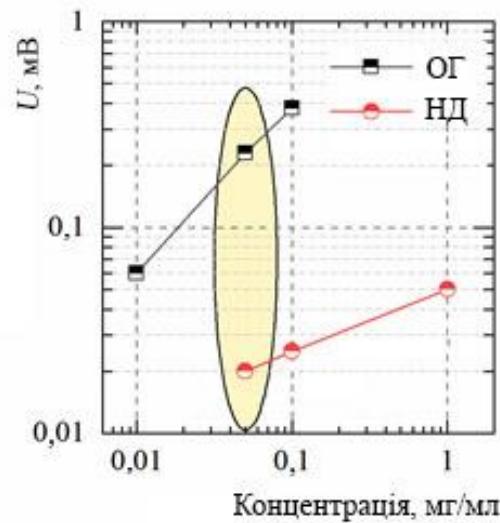


Рисунок 4.9 – Фотоакустичний відгук від зразків з агарози з включеннями з наночастинками: ОГ - оксиду графену з концентрацією $0,01\text{--}0,1 \text{ мг/мл}$; НД – нанодіамантів концентрацією $0,05\text{--}1 \text{ мг/мл}$

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.

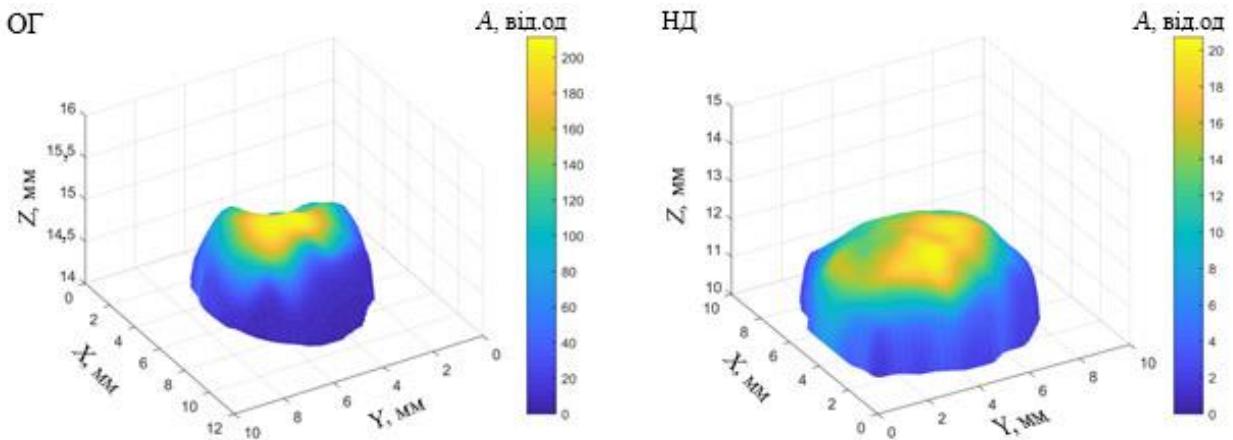


Рисунок 4.10 – 3D фототермоакустичні томограми зразків агарози з неоднорідними включеннями: ОГ- наночастинки оксиду графену концентрація 0,05 мг/мл; НД- наночастинки нанодіамантів концентрація 0,05 мг/мл

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 [71]. Для експериментатора завжди важливо мати доступ до нових, простих та надійних методів. Оптичні методи також успішно використовуються для вивчення дифузійних процесів [72]. 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 [73]. 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 [74]. Фотоакустична техніка заснована на періодичному нагріванні зразка, освітленого модульованим оптичним випромінюванням. У конфігурації газ-мікрофон зразок контактує з герметичною камерою. Okрім стабільного температурного градієнта, теплова хвиля з поверхні матеріалу нагріває стовпчик газу біля поверхні зразка. Цей тонкий шар газу буде діяти як акустичний поршень, що призведе до періодичної зміни тиску в комірці. Чутливий мікрофон, приєднаний до камери для зразків, може бути використаний для виявлення цього коливання тиску.

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.

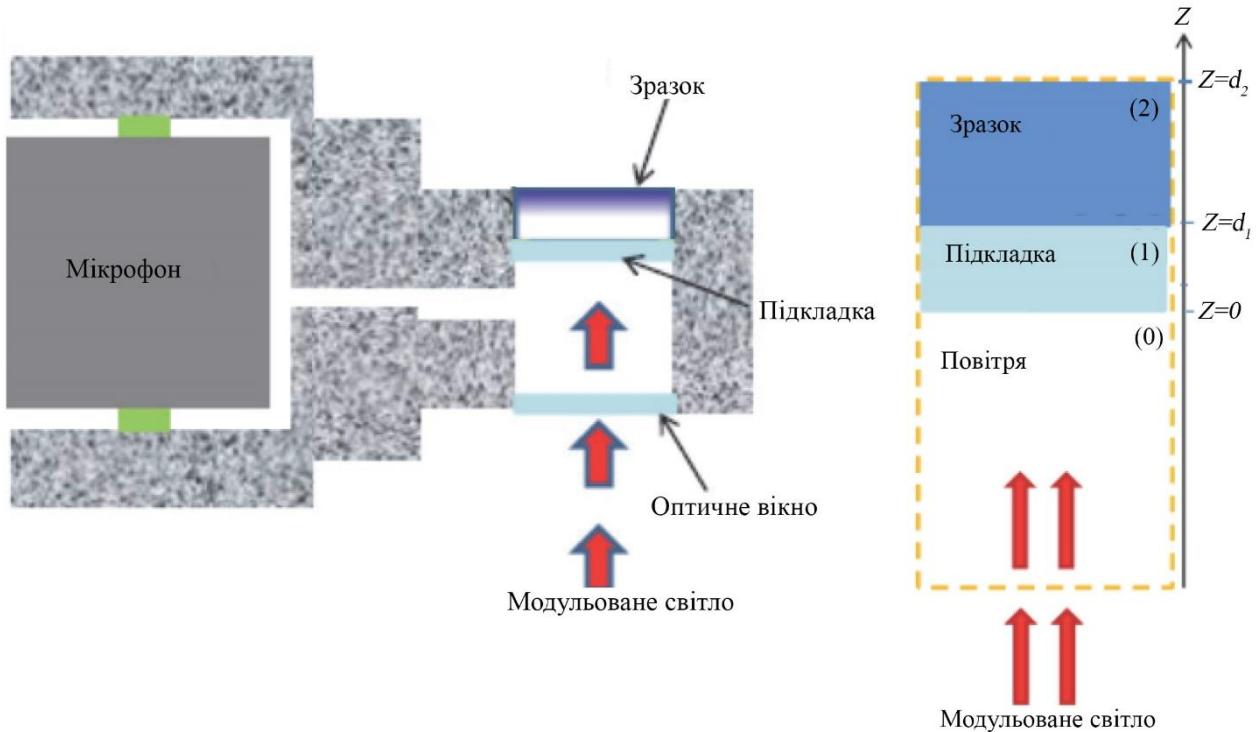


Рисунок 4.11 – Схема фотоакустичної комірки та модель для розрахунків

$$\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{D_{Th}} \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = -\frac{\Phi(z,t)}{\chi}, \quad (4.1)$$

$$\Phi(x,t) = F(z) \left(\frac{1 + \cos(\omega t)}{2} \right) = \operatorname{Re} \left[\frac{F(z)}{2} (1 + e^{i\omega t}) \right] \quad (4.2)$$

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);

ρ - густина;

c - теплоємність.

Для амплітуди змінної компоненти температури $\operatorname{Re}[\theta(z)e^{i\omega t}]$ одержимо наступне рівняння:

$$\frac{\partial^2 \theta(z)}{\partial z^2} - \sigma^2 \theta(z) = -\frac{F(z)}{2\chi}, \quad (4.3)$$

де

$$\sigma = \sqrt{\frac{i\omega}{D_{Th}}} = \frac{1+i}{\mu}, \quad (4.4a)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{2D_{Th}}{\omega}} = \sqrt{\frac{D_{Th}}{\pi f}}. \quad (4.4b)$$

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

η_j - ефективність перетворення поглинутого світла у тепло для шарів $j=1,2$;

R_j - коефіцієнт відбиття;

α_j - коефіцієнт поглинання;

I - інтенсивність світла в повітрі шар - 0.

Границні умови:

$$\begin{cases} \theta_0|_0 = \theta_1|_0, & \theta_1|_{d_1} = \theta_2|_{d_1} \\ \chi_0 \frac{d\theta_0}{dz}|_{z=0} = \chi_1 \frac{d\theta_1}{dz}|_{z=0} & \chi_1 \frac{d\theta_0}{dz}|_{z=d_1} = \chi_2 \frac{d\theta_1}{dz}|_{z=d_1} \end{cases}.$$

Вважаємо, що шар 2 достатньо товстий та теплова хвиля у ньому не відбувається на межі d_2 . Тоді для від'ємних $z \leq 0$:

$$\begin{aligned} \theta(z) &= \frac{(1-R_1)I}{2\epsilon_1 \sqrt{\pi f}(1+i)} \times e^{\sigma_0 z} \times \frac{\eta_1 r_1}{(\epsilon_{01}+1)(\epsilon_{21}+1)e^{\sigma_1 d_1} - (\epsilon_{01}-1)(\epsilon_{21}-1)e^{-\sigma_1 d_1}} \times \\ &\times \left[\left(\frac{\epsilon_{21}+1}{r_1+1} e^{\sigma_1 d_1} - \frac{\epsilon_{21}-1}{r_1-1} e^{-\sigma_1 d_1} + 2 \frac{\epsilon_{21}-r_1}{r_1^2-1} e^{-\sigma_1 d_1} \right) + 2(1-R_2) \frac{\eta_2 r_2}{r_2+1} e^{-(\alpha_1+\alpha_2)d_1} \right], \end{aligned}$$

а для шарів $j=0,1,2$ $\epsilon_m = \chi_m / \sqrt{D_{Thm}}$, $\epsilon_{mn} = \epsilon_m / \epsilon_n$, $r_m = \alpha_m / \sigma_m$.

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 α_2 буде залежати від поглинання у шарі агарози та поглинанні частинками що дифундують то другий доданок пропорційний α_2 буде визначати зміни амплітуди фотоакустичного сигналу у часі:

$$\theta(z) \approx I \frac{\alpha_2 \eta_1 (1 - R_1) \sqrt{D_{Th2}}}{4\pi i \varepsilon_1 f} \frac{2}{1 + \varepsilon_{21}} e^{-\sigma_1 d_1} e^{\sigma_0 z}. \quad (4.7)$$

Параметри підкладки з поліетилену та гідрогелю агарози: $d_1 = 150$ мкм, $d_2 = 1500$ мкм, $\chi_1 = 0,33$ Вт/(м×К), $\rho_1 = 0,923$ г/см³, $c_1 = 1,9 \times 10^3$ Дж/(кг×К), $D_{Th1} = 1,4 \times 10^{-7}$ м²/с, $D_2 = 1,46 \times 10^{-7}$ м²/с [72].

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 розчин 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 товщеною і розміщували у фотоакустичної комірці для вимірювань. Змінна складова потоку тепла в поліетилені пропорційна середній величині коливань температури в при поверхневому шарі зразка за товщеною, що дорівнює довжині теплової дифузії в зразку. Амплітуду фотоакустичного сигналу залежно від часу наведено на рис. 4.12.

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 μ . Після того, як довжина поглинання стає менше, швидкість зростання амплітуди ФА відгуку істотно зменшується (ефект фотоакустичного насилення).

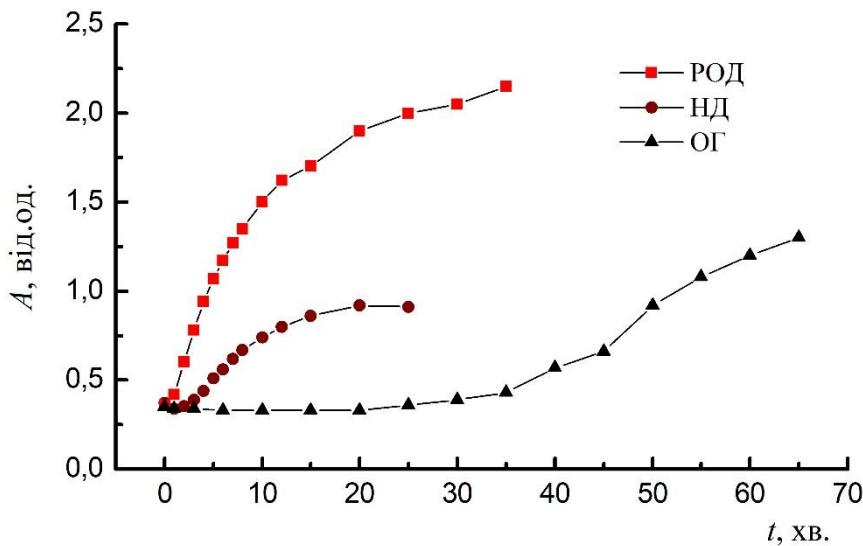


Рисунок 4.12 – Амплітуда фотоакустичного відгуку залежно від часу для дифузії різних наночастинок (РОД – родамін, НД – нанодіаманти, ОГ – оксид графену) у зразках гідрогелю агарози

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.

4.4 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. Продемонстровано можливість використовувати фотоакустичний метод з гармонійною модуляцією збуджуючого випромінювання для вивчення процесів дифузії в наночастинок у зразках гідрогелю агарози.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що розміщення тонких кремнієвих шарів всередині германієвих квантових точок здатне суттєво збільшити коефіцієнт Зеєбека. Збільшення кількості прошарків кремнію з одного до двох збільшує коефіцієнт Зеєбека приблизно на 40%. Запропонований підхід до збільшення коефіцієнту Зеєбека може бути використано для покращення термоелектричних пристройів на Ge/Si шляхом удосконалення внутрішньої інтерфейсної будови та селективного легування таких композитних структур.
2. 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. Зокрема, час затримки термопружного відгуку від зразків гідрогелю агарози з частинками нанодіамантів залежить від просторового розташування наночастинок у зразку. Ці результати відкривають нові можливості вивчення та моделювання поведінки біологічних тканин, зокрема, процесів дифузії в біополімерах.
3. Зареєстровано та пояснено ефекти руйнування довгих макромолекулярних епоксидних ланцюгів і амінових поперекових зв'язків, а також зв'язування окремих молекулярних груп, що входять до складу цих ланцюгів, і самих амінових зв'язків з активними поверхневими центрами окиснених та неокиснених багатошарових графенових нанопластиночок. Такі зміни стану інтерфейсів між полімерною матрицею та нанокарбоновим включенням спрямовані на поліпшення теплопередачі на інтерфейсах, а також покращення механічних та електричних властивостей нанокомпозитів.

4. Запропонована узагальнена модель процесів, що відбуваються при утворенні наноструктурних форм металу на поверхні карбонового компоненту нанокомпозиту. Запропоновані методи модифікації нанокарбонового компоненту в залежності від його структури і морфології поверхні, які дозволяють отримати нанорозмірний метал на поверхні та у міжшаровому просторі карбонового компоненту. Зокрема, декорування компоненту наночастинками кобальту чи нікелю приводить до утворення наночастинок металу на поверхні та частково в міжшаровому просторі частинок нанокарбону. Результати можуть мати широкий спектр застосувань, від фільтрації спінів та створення магнітних тунельних переходів до підвищеної біоактивності нанокарбонового компоненту.

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 Gregg S.J. *Adsorption, Surface Area and Porosity* / S.J. Gregg, K.S.W. Sing. – Academic Press: London, New York, 1982.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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.

- 9 Thermal diffusivity mapping of graphene based polymer nanocomposites / M. Gresil, Z.Wang, Q.-A.Poutrel, C. Soutis // Sci. Rep. – 2017. – Vol. 7. – P. 5536.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 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.
- 13 Grassie N. Polymer degradation and stabilization / N. Grassie, G. Scott. – Cambridge University Press: Cambridge, 1988.
- 14 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.
- 15 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.
- 16 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.
- 17 Kreuer K.D. Proton conductivity: materials and applications / K.D. Kreuer // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 610–641.

- 18 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.
- 19 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.
- 20 Козлов Г.В. Ангармонические эффекты и физико- механические свойства полимеров / Г.В. Козлов, Д.С Сандитов. – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
- 21 Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // J. Comp. Phys. – 1995. – Vol. 117. – P. 1–19.
- 22 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.
- 23 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.
- 24 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.
- 25 Molecularly controlled epoxy network nanostructures / S. Morsch, Y. Liu, P. Greensm et al. // Polymer. – 2017. – Vol. 108. – P. 146–153.
- 26 Characterization of nanodispersed graphite / Yu. M. Perets, I. V. Ovsiienko, L. L. Vovchenko et al. // УФЖ. – 2012. – Т. 57, №4. – С. 219–223.
- 27 Черепанов В.А. Химическая кинетика / В.А. Черепанов, Т.В. Аксенова.– Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. – 132 с.

- 28 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.
- 29 Термическая стабильность нанокомпозитных материалов графит-кобальт / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, Н.И. Захаренко и др. // Неорган.мат. – 2004. – №2. – С. 209–214.
- 30 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.
- 31 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.
- 32 Magnetoresistance of graphite intercalated with cobalt / I. Ovsienko, L.Matzui, I.Berkutov et al. //J. Mater. Sci. – 2018. – Vol. 53, № 1. – P. 716–726.
- 33 Mason T.J. Ultrasonic cleaning: An historical perspective / T.J. Mason // Ultrasonics Sonochemistry. – 2016. – Vol. 29. – P. 519–523.
- 34 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.
- 35 Royer D. Elastic waves in solids I-II / D. Royer, E. Dieulesaint. – Springer; 1st Ed., 2010.
- 36 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. – P. 314.

- 37 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.
- 38 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.
- 39 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.
- 40 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.
- 41 Pichanusakorn P. Nanostructured thermoelectrics. / P. Pichanusakorn, P. Bandaru // Mater. Sci. Eng. – 2010. – Vol. R67. – P. 19–63.
- 42 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.
- 43 Gayner C. Recent advances in thermoelectric materials. / C. Gayner, K. K. Kar // Progr. Mater. Sci. – 2016. – Vol. 83. – P. 330–382.
- 44 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.
- 45 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.
- 46 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.

- 47 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.
- 48 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.
- 49 Martin J. High temperature Seebeck coefficient metrology. / J. Martin, T. Tritt, C. Uher // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 121101.
- 50 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.
- 51 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.
- 52 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.
- 53 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.
- 54 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.
- 55 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.

- 56 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.
- 57 Origin of the Kink in Current-Density Versus Voltage Curves and Efficiency Enhancement of Polymer-C₆₀ Heterojunction Solar Cells. / F. A. de Castro, J. Heier, F. Nüesch, R. Hany // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2010. – Vol. 16, №6. – P. 1690–1699.
- 58 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.
- 59 Roberts K. On calculating of Current-Voltage Characteristics of Multi-Diode Models for Organic Solar Sells / K. Roberts, S. R. Valluri // arXiv preprint arXiv. – 2015. – 1601.02679.
- 60 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. – C. 590–597.
- 61 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.
- 62 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.
- 63 Electrical and photoelectrical properties of photosensitive heterojunctions n-TiO₂/p-CdTe / V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk et al. // Semicond. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 26, №12. – P. 125006.
- 64 Beard P. Biomedical photoacoustic imaging // Interface Focus. – 2011. – Vol.1, №4. – P. 602–631.

- 65 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.
- 66 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.).
- 67 Suzhou Nanomicro Technology Co., Ltd. – Режим доступу: <http://en.nanomicrotech.com>. – Заголовок з екрану.
- 68 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.
- 69 Graphenea. – Режим доступу: <https://www.graphenea.com/collections/graphene-oxide>. – Заголовок з екрану.
- 70 Ray Techniques Ltd. – Режим доступу: <https://www.nanodiamond.co.il> / Slurries. – Заголовок з екрану.
- 71 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.
- 72 Photothermal science and techniques / D. Almond, P. Patel; ed. by E. Dobbs, S.B. Palmer. – London: Chapman and Hall, 1996. – 241 p.
- 73 Vargas H. Photoacoustic and elated photothermal techniques / H. Vargas; L.C.M. Miranda // Phys. Rep. - 1988. –Vol.161, №2. –P. 43–101.
- 74 Bialkowski S.E. Photothermal spectroscopy methods for chemical Analysis. - John Wiley & Sons, New York, 1996. – 270 p.

Провідний інженер

Р.Г. Чуприна
(підрозділ 1.1)

Провідний інженер,
канд. фіз.-мат. наук

Г.В. Саєнко
(підрозділ 2.2)

Провідний інженер

О. М. Майко
(підрозділ 4.1)

Лаборант

П.О. Ліщук
(підрозділ 4.2)

Аспірант

В.І. Шмід
(підрозділ 3.1)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 118 с., 45 рис., 4 табл., 1 додаток, 74 джерела.

ГРАФЕН, ВУГЛЕЦЕВА НАНОТРУБКА, НАНОКОМПОЗИТ, ГЕТЕРОПЕРЕХІД, ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ, АГАРОЗА, УЛЬТРАЗВУК, ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕФЕКТ, ТЕРМОДЕСОРБЦІЯ.

Об'єкт дослідження: термічна та механічна стійкість нанокомпозитів на основі епоксидної смоли, термо-е.р.с. у кремній-германієвих гетероструктурах, процеси дифузії наночастинок у структурі “поруватий кремній-агарозний гель”, процеси утворенняnanoструктурного металу на поверхні нанокарбону.

Мета роботи: розробка фізичних зasad покращення термічної та механічної стійкості функціональних наноматеріалів на основі нанокарбонових структур, термоелектричних та теплофізичних властивостей гетероструктур Si/Ge та поруватого Si, шляхом модифікування їх структурно-морфологічних, механічних, магнітних властивостей різних форм карбонових наноматеріалів із металевими наночастинками, розміщеними на їх поверхні.

Методи дослідження: рентгеноструктурний аналіз, електронна мікроскопія, вимірювання електро- та магнітотранспортних характеристик, намагніченості та магнітоопору, термо-е.р.с., фототермоакустична та раманівська спектроскопія, дослідження механічних властивостей при статичному та динасічному навантаженні, дослідження термостійкості методом термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів.

Зареєстровано та пояснено ефекти руйнування довгих макромолекулярних епоксидних ланцюгів і амінових поперекових зв'язків, а також зв'язування окремих молекулярних груп, що входять до складу цих ланцюгів, і самих амінових зв'язків з активними поверхневими центрами окиснених та неокиснених багатошарових графенових нанопластинонок. Запропоновано узагальнену модель процесів, що відбуваються при утворенні nanoструктурних форм металу на поверхні карбонового компоненту нанокомпозиту. Запропоновано новий підхід до збільшення термо-е.р.с. композитних структур шляхом розміщення тонких кремнієвих шарів всередині германієвих квантових точок. Показано, що параметри термопружного відгуку від зразків гідрогелю агарози з наночастинками залежать від концентрації, просторового положення та поглиноподібної здатності наночастинок. Встановлено основні закономірності перенесення заряду в гетероструктурах CuS_{1.8}–CdSe.

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

ЗМІСТ

Скорочення та умовні познаки.....	8
Вступ.....	10
1 Визначення характеристик вихідних компонентів для виготовлення графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли, відпрацювання технологічних режимів модифікації поверхні графенових нанопластиноч, виготовлення поверхнево-модифікованих нанопластиноч та порівняльні дослідження термодеструкції та статичних механічних параметрів виготовлених НСМ.....	13
1.1 Приготування багатошарових графенових нанопластиноч та зразків.....	13
1.2 Експериментальні методики.....	19
1.3 Дослідження термодесорбції графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли.....	19
1.4 Дослідження механічних параметрів графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли.....	28
1.5 Основні результати розділу 1.....	28
2 Отримання модифікованих карбонових НСМ на основі карбонових нанотрубок та графеноподібних структур методами хімічної модифікації та інтеркаляції перехідними металами. 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	33

модифікування, на характер розподілення металу в карбонових НСМ.....	
2.1 Методи хімічної модифікації карбонового носія нанорозмірним металом.....	34
2.2 Теоретична модель утворенняnanoструктурного металу на поверхні різних форм карбонових НСМ	36
2.3 Експериментальне дослідження методів модифікації карбонових НСМ	43
2.3.1 Декорування карбонових НСМ наночастинками перехідних металів методом осадження з водносольового розчину.....	44
2.3.2 Хімічна модифікація карбонового НСМ кобальтмісткими комплексами.....	51
2.3.3 Модифікування багатостінних вуглецевих нанотрубок наночастинками кобальту методом двоступеневого інтеркалювання.....	57
2.4 Основні результати розділу 2.....	61
3 Розробка високочастотного ультразвукового реактора для модифікації інтерфейсних областей НСМ на основі напівпровідниковых гетероструктур. Дослідження термоелектричного ефекту у кремній-германієвих НСМ.....	62
3.1 Опис моделі високочастотного ультразвукового реактора та визначення основних параметрів діючої моделі реактора.....	62
3.2 Дослідження термоелектричного ефекту у кремній-германієвих nanoструктурзованих матеріалах.....	70
3.3 Еквівалентна модель тонкоплівкових напівпровідниковых	82

	фотоелектроперетворювачів на основі плівок A ^{II} B ^{VI}	
3.4	Основні результати розділу 3.....	90
4	Дослідження процесів формування фотоакустичного відгуку в НСМ “поруватий кремній-гель” на основі силікатних та агарозних гелів із вмістом наночастинок	91
4.1	Силікатні та агарозні гелі із вмістом наночастинок та їх основні характеристики.....	92
4.2	Імпульсна методика фотоакустичного моніторингу наночастинок у гідрогелі агарози.....	94
4.3	Дифузія наночастинок у зразках гідрогелю агарози.....	100
4.4	Основні результати розділу 4.....	105
	Висновки.....	107
	Перелік джерел посилання.....	110
	Додаток А Перелік засобів вимірювальної техніки, що використовувались при виконанні НДР.....	118

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

АПЦ	—	Активний поверхневий центр
БШГ	—	багатошаровий графен
БШГН	—	багатошаровий графеновий наповнювач
БШГО	—	багатошаровий графен окиснений
ВАХ	—	вольт-ампері характеристики
ВНТ	—	углецева нанотрубка
ВТ	—	високотемпературний
ДГЕБА	—	дигліcidіловий ефір бісфенолу А
ЕМЛ	—	епоксидний макромолекулярний ланцюг
ІСГ	—	інтеркальована сполука графену
ККТ	—	комплексна квантова точка
КНІ	—	кремній на ізоляторі
ЕЕВ	—	еквівалентна епоксидна вага
НСМ	—	наноструктурований матеріал
НТ	—	низькотемпературний
ПАЗ	—	поперековий аміновий зв'язок
ПЕПА	—	поліетилен-поліамін
ПЕСА	—	пентаетиленсекстамін
РДС	—	рентгенівська дифракційна спектроскопія
СЕ	—	сонячний елемент
СЕМ	—	скануюча електронна мікроскопія
СПЗ	—	ступінь поперекового зв'язування
ТДК	—	термодесрбційна крива
ТДМС	—	термодесрбційна мас-спектрометрія

ТЕПА	—	тетраетиленпентамін
ТЕТА	—	триетилентетрамін
ТРГ	—	термічно розширений графіт
УЗР	—	ультразвуковий реактор
ФА	—	фотоакустичний
ХОПФ	—	хімічне осадження з парової фази
ШК	—	штабельна конструкція

ВСТУП

Останнім часом досліджується цілий ряд нових композитних матеріалів із нанорозмірною складовою, що знаходять численні практичні застосування. Прикладами є напівпровідникові гетероструктури з квантовими ямами, дротами та точками, а також карбон-місткі наноструктури на основі різних модифікацій інтеркальованого графіту, фулеренів, фулеритів та вуглецевих нанотрубок. Використання таких матеріалів забезпечує покращення експлуатаційних характеристик систем обробки та передачі інформації, створення біомаркерів, носіїв лікарських препаратів, інструментів генної інженерії, а також знаходить застосування в енергетиці при розробці новітніх джерел енергії. Особливе місце серед цього класу наноструктур належить наноструктурованим композитам на основі карбону, напівпровідників та діелектричних компонентів, оскільки використання багатокомпонентних наповнювачів з різним типом наноматеріалів дозволяє програмувати потрібні фізичні характеристики таких функціоналізованих систем.

Особливістю таких систем є їх принципова відмінність від аналогів навіть мезоскопічних структур, оскільки при зниженні розмірності проявляється комплекс квантово-розмірних ефектів, що суттєво впливають на їх фізичні властивості.

Наукові дослідження, спрямовані на визначення фізичних закономірностей та механізмів впливу нанокомпонентів різної природи на фізичні властивості створених на їх основі нанокомпозитних матеріалів, активно розвиваються протягом останніх років. Зокрема, значну увагу приділено спін-поляризованому транспорту у графені, карбонових нанотрубках та багатошаровому графені як у мезоскопічних, так і в нанорозмірних структурах. Значний внесок у цьому напрямку внесено дослідниками Каліфорнійского університету у Санта Барбарі (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 напівпровідниківих 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 гіbridну 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 та підставу для її виконання.

Метою даної роботи є розробка фізичних зasad покращення термічної та механічної стійкості функціональних наноматеріалів на основі нанокарбонових структур, термоелектричних й теплофізичних властивостей гетероструктур Si/Ge та поруватого Si, шляхом модифікування їх структурно-

морфологічних, механічних, магнітних властивостей різних форм карбонових наноматеріалів із металевими наночастинками, розміщеними на їх поверхні.

Для досягнення поставленої мети використовуються методи рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії, вимірювання електрота магнітотранспортних характеристик, намагніченості та магнітоопору, термо-е.р.с., фототермоакустичної та раманівської спектроскопії, дослідження механічних властивостей при статичному та динасічному навантаженні, дослідження термостійкості методом термодесорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів.

Галузі застосування результатів роботи включають виготовлення термоелектричних пристрій 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, пристрій 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 1-го етапу держбюджетної науково-дослідної теми НДР № 19БФ051–05 “Розробка фізичних зasad функціоналізації наноструктурованих матеріалів на основі карбону, напівпровідниківих гетероструктур та поруватого кремнію”, що має назву “Визначення характеристик вихідних компонентів для виготовлення графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли, відпрацювання технологічних режимів модифікації поверхні графенових нанопластиноч, виготовлення поверхневомодифікованих нанопластиноч та порівняльні дослідження термодеструкції та статичних механічних параметрів виготовлених НСМ” за період з 01.01.2019р. до 31.12.2019 р.

**1 ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВИХІДНИХ
КОМПОНЕНТІВ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ГРАФЕН-МІСТКИХ
ПОЛІМЕРНИХ НСМ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ,
ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ РЕЖИМІВ
МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ ГРАФЕНОВИХ
НАНОПЛАСТИНОК, ВИГОТОВЛЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-
МОДИФІКОВАНИХ НАНОПЛАСТИНОК ТА ПОРІВНЯЛЬНІ
ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ТА СТАТИЧНИХ
МЕХАНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИГОТОВЛЕНИХ НСМ**

1.1 Приготування багатошарових графенових нанопластинок та зразків

У нашій роботі для одержання препаративних кількостей нанографітових структур використано електрохімічний спосіб обробки терморозширеного графіту у кислому водному середовищі [1] з наступним перенесенням дисперсії 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 на багато 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 нанопластинок (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.

Електроннографічні дослідження, виконані методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) підтвердили, що виготовлені частинки дійсно являють собою багатошарові графенові нанопластинки (БШГ), що мають лінійні розміри приблизно 5×5 μm та товщину порядку 50 нм (див. рис. 1.1).

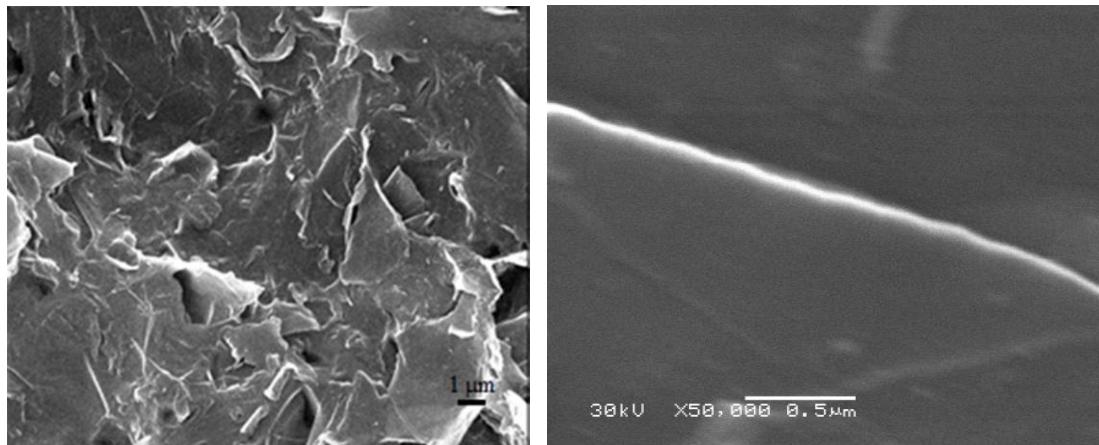


Рисунок 1.1 – СЕМ-фотографії БШГ-нанопластинок, одержаних електрохімічним способом обробки терморозширеного графіту під дією ультразвуку у кислому водному середовищі

Також методом рентгенівської дифракційної спектроскопії (РДС) були проведені рентгеноструктурні дослідження як вихідних лусочок графіту, так і БШГ-нанопластинок. Ці дослідження було виконано за допомогою дифрактометра 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. 1.2).

Значення питомої площи поверхні для отриманих БШГ-нанопластинок $S_f = 790 \text{ m}^2/\text{g}$ було одержано шляхом вимірювання кількості фізично адсорбованого азоту по адсорбційно-десорбційним ізотермам стандартним методом Брунауера-Емметта-Теллера [2], за допомогою устаткування

“Autosorb Station 3” фірми “Quantachrome Instruments Co” (USA) (США). Ізотерми наведено на рис. 1.3.

Для одержання окисленої форми графіту дисперсію відфільтрували, тверду речовину перенесли в термостійку плоскодонну колбу об’ємом 500 мл. При безперервному перемішуванні до мультиграфену додали 100 мл 98% H_2SO_4 , відбулось формування однорідної маси. До реакційної суміші додали 2 г KNO_3 , потім 4 г $K_2S_2O_8$, порціями по 200 мг внесли 8 г $KMnO_4$. Через 2 години реакційну суміш нагріли до 50 °C і піддали ультразвуковій обробці (20 кГц) протягом 30 хв. Потім реакційну суміш диспергували в 900 мл холодної дистильованої води. Одержану світло-коричневу колоїдну масу відфільтрували, промили трьома порціями дистильованої води, трьома порціями по 30 мл 0,5% перекису водню, дистильованою водою до нейтральної реакції. До одержаного окисленого мультиграфену додали 100 г свіжоприготовленої катіонообмінної смоли КУ-2-8, попередньо промитої від дрібнодисперсних включень.

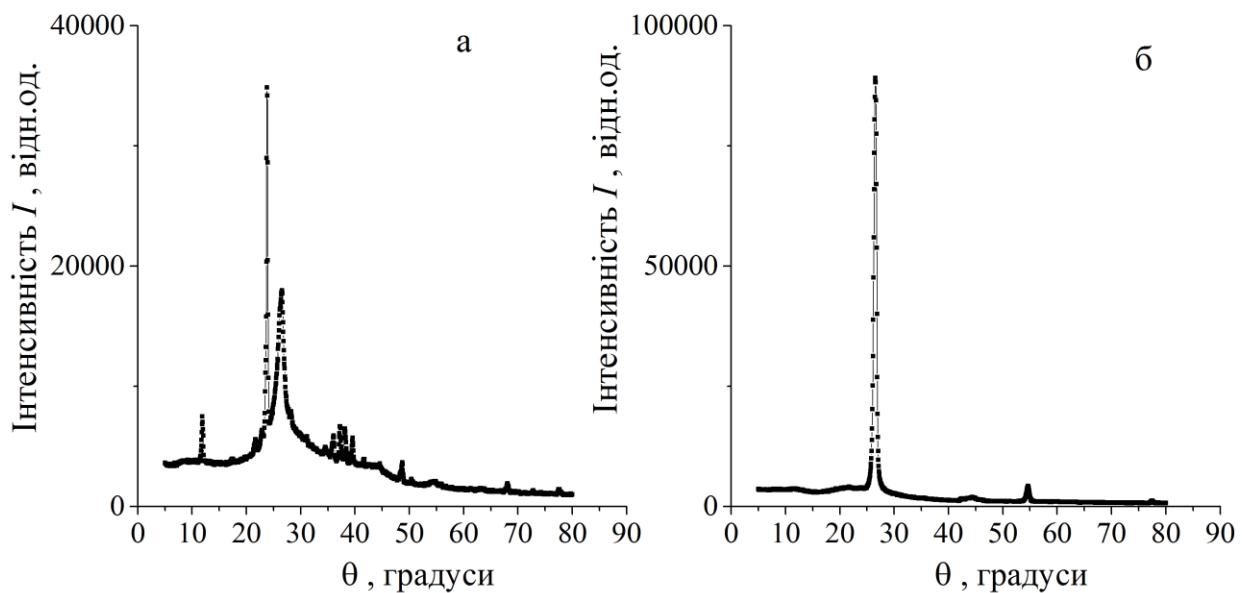


Рисунок 1.2 – Рентгеноструктурні діаграми вихідних лусочок терморозширеного графіту (а) та БШГ-нанопластинок (б)

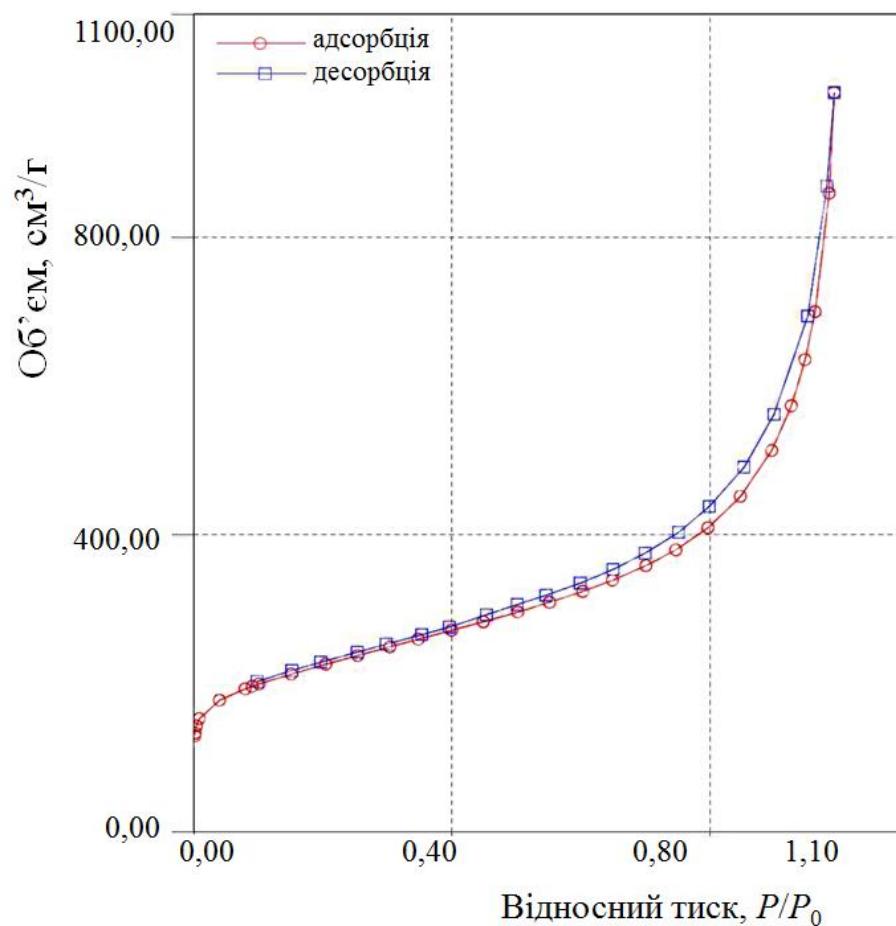


Рисунок 1.3 – Адсорбційно-десорбційні ізотерми неокиснених БШГ-нанопластиноок

Світло-коричневий осад відділили від катіонообмінної смоли, промили дистильованою водою до нейтральної реакції. Вихід окисленого багатошарового графену (БШГО) становив 3 г. Електронні мікрофотографії шарів БШГО показано на рис. 1.4.

Для приготування суспензії БШГ-нанопластиноок, функціоналізованих діоксидом титану (TiO_2), використовували наступну методику. В агатову ступку внесилася навіска (вагою 960 мг) анатазної форми діоксину 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 за методом «doctor blade» наносилася тонким шаром на пластину з нержавіючої сталі покриту шаром перовскіту $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{PbI}_3$ та висушувалася за температури 120 °C. Отриманий зразок реагув на освітлення, що свідчить про осадження анатазу на БШГ-нанопластинки.

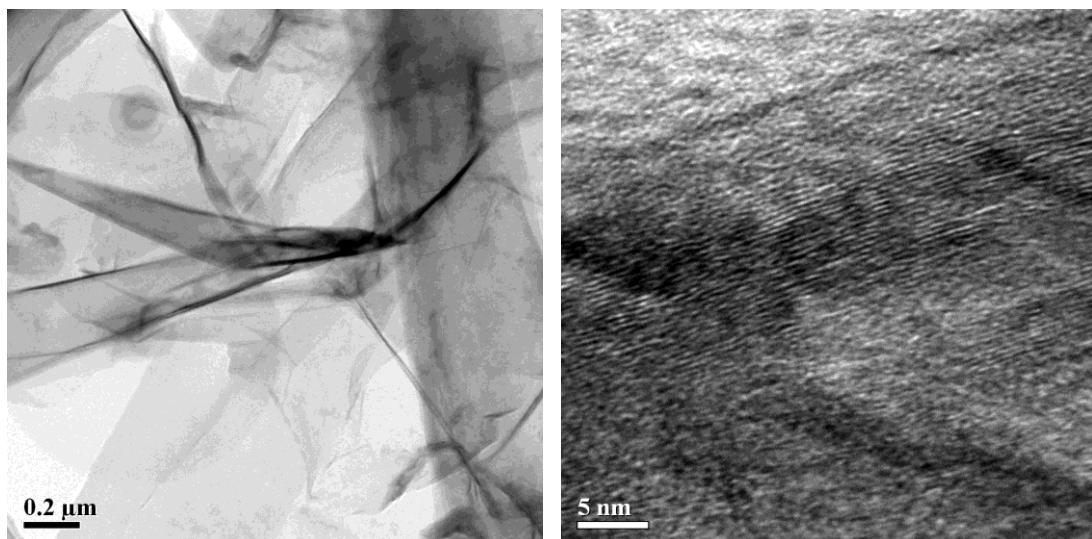


Рисунок 1.4 – Електронні мікрофотографії шарів БШГО

Для приготування графенових нанокомпозитів було використано комерційно-доступну діанову епоксидну смолу ЕД-20 з молекулярною вагою ~400 г/моль та епоксидним числом ~20,4 % [3]. Олігомерною основою смоли ЕД-20 є дігліcidіловий ефір бісфенолу А (ДГЕБА). На рис. 1.5 зображено 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).

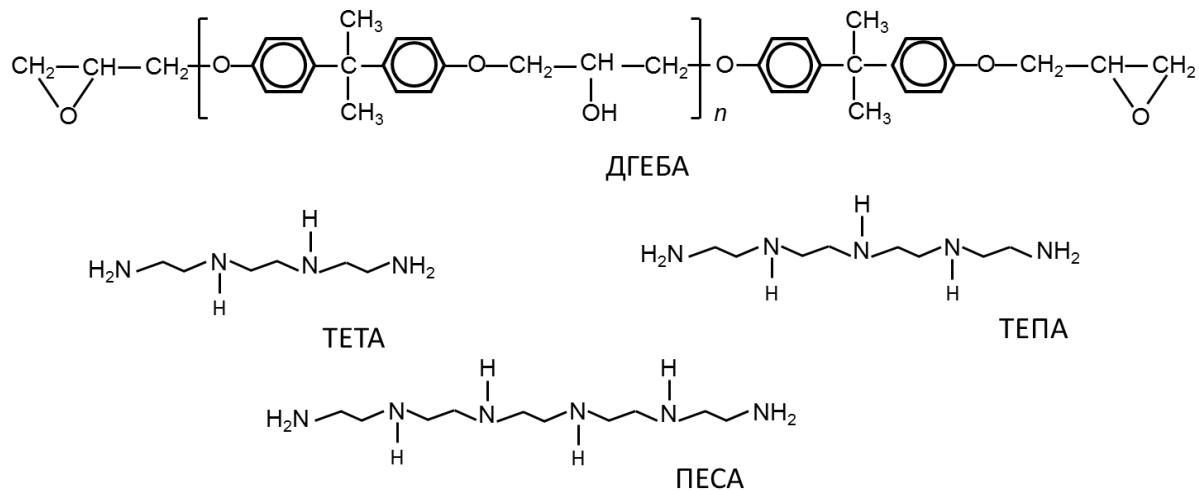


Рисунок 1.5 – Структурна формула повторюваної молекулярної одиниці ДГЕБА-олігомеру та молекул затверджуючих поліамінів

Вихідна епоксидна смола не піддавалася ніякому додатковому очищенню перед використанням. Відношення епоксидної суміші до затверджувача підтримувалося на рівні 5: 1 для усіх нанокомпозитів. В ході полімеризації олігомерні структурні одиниці об'єднуються один з одним, утворюючи довгі епоксидні макромолекулярні ланцюжки (ЕМЛ). У свою чергу, ці ЕМЛ зазнають багаточисельних переплутувань та хімічно з'єднуються аміновими молекулами, утворюючи тривимірну сітчасту молекулярну структуру.

Також, під час приготування епоксидних БШГ-нанокомпозитів не використовували жодних методик орієнтування графенових часток у вихідній рідкій суміші. Масова частка наповнювачів (C_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 Експериментальні методики

Частинки графену, занурені у епоксидну полімерну матрицю, призводять до перебудови її тривимірної молекулярної структури. За допомогою методу програмованої термічної (температурної) десорбції, де програмований нагрівач поєднаний з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів термічного розкладання (ТДМС), можна вивчати особливості взаємодії між окремими молекулярними групами, що входять до складу як ЕМЛ, так і поперекових амінових зв'язків (ПАЗ), адсорбованими молекулами (зокрема, молекулами води) та активними поверхневими центрами (АПЦ) БШГ-нанопластинок.

Порівняльний аналіз впливу багатошарових графенових наповнювачів (БШГН) на структуру та термічну стійкість чистої смоли та її БШГН-нанокомпозитів виконувався на устаткуванні, оздобленому однополюсним мас-аналізатором MX 7304A. Мас-спектрометричний аналіз продуктів термічного розкладання виконувався у діапазоні $10\text{--}200 m/z$ (m – молекулярна маса, $z=+1$ – заряд частинки), у температурному інтервалі $25\text{--}800 ^\circ\text{C}$, за тиску 0,1 Па, та швидкості нагрівання $8 ^\circ\text{C}/\text{хв}$. Інші подrobiці методики вимірювання можна знайти в [4].

1.3 Дослідження термодесорбції графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли

На рис. 1.6 наведено термодесорбційні мас-спектри позитивно заряджених продуктів термічно-наведеної деструкції чистої смоли та її БШГП-нанокомпозитів. Температури було вибрано таким чином, аби отримати максимальні інтенсивності представлених ліній.

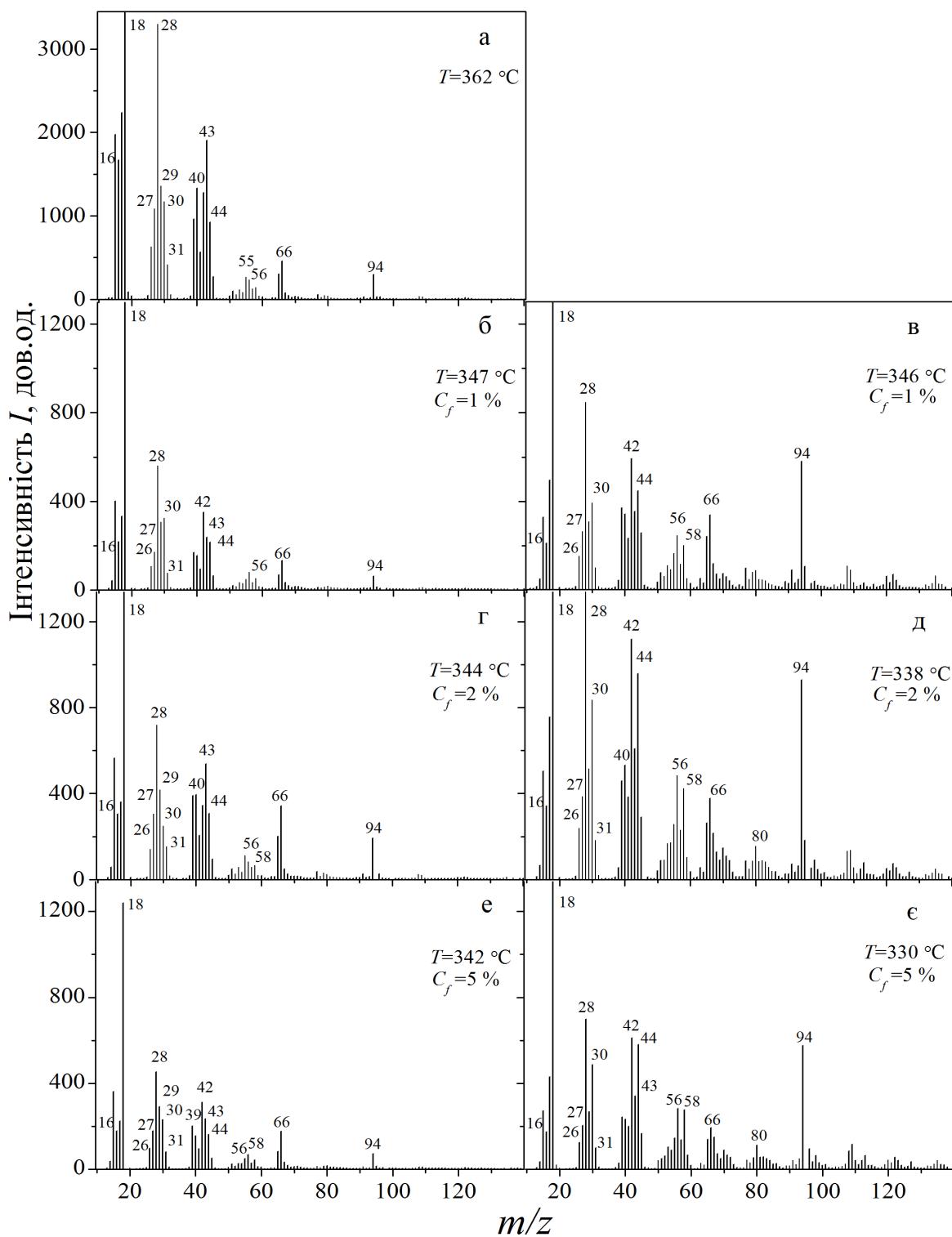


Рисунок 1.6 – Мас-спектри термічної десорбції чистої смоли (а) та ії БШГ-нанокомпозитів (б, г, е) і БШГО-нанокомпозитів (в, д, е)

Молекулярні групи, що відповідають спостережуваним лініям, було ідентифіковано, виходячи зі структурних формул макромолекули епоксидної

смоли та амінових наповнювачів (див. рис. 1.4). Як видно з рис. 1.6, 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. 1.7 зображені типові C_f -набори нормованих ТДК – $I(C_f, T) / I(0, T_{max})$ – для 17-го (а, б), 31-го (в, г), 43-го (д, е) та 56-го (є, ж) фрагментів для ненаповненої смоли та її нанокомпозитів, наповнених неокиснених (а, в, д, є) 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. 1.7, 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 нанопластинок.

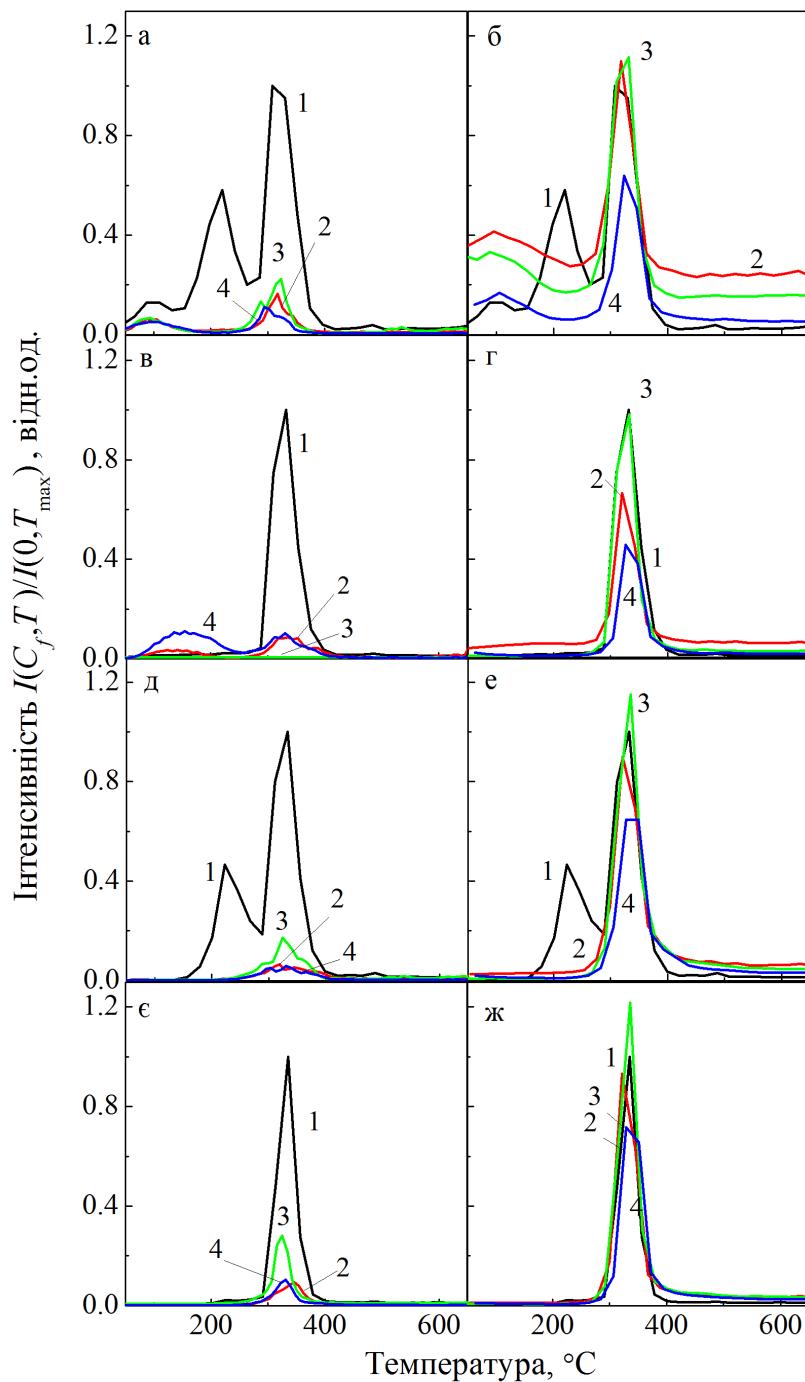


Рисунок 1.7 – Типові C_f -набори нормованих

термодесорбційних кривих $I(C_f, T) / I(0, T_{\max})$ 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» - $C_f = 0$, криві «2» - $C_f = 1\%$, криві «3» - $C_f = 2\%$, криві «4» - $C_f = 5\%$

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

На рис. 1.8 зображені концентраційні залежності нормованих інтенсивностей $I_{max}(C_f)/I_{max}(0)$ головних піків ТДК для різних молекулярних фрагментів ($m/z = 17, 31, 43, 56$) нанокомпозитів епоксидної смоли, наповненої неокисненим (рис. 1.8a) або окисненим (рис. 1.8б) багатошаровим графеном. Головні відмінності між обома типами нанокомпозитів у поведінці термодесорбції полягають у тому, що $I_{max}(C_f) < I_{max}(0)$ для БШГ-нанокомпозитів, в той час як для БШГО-нанокомпозитів виконується протилежна умова - $I_{max}(C_f) > I_{max}(0)$. Потрібно відзначити, що інші фрагменти виявляють подібну еволюцію зі зміною 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 $C_f \leq 1\%$, зростає для $1\% < C_f \leq 2\%$ і знову слабо зменшується для $2\% < C_f \leq 5\%$. 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 OH-груп з АПЦ БШГО-частинок.

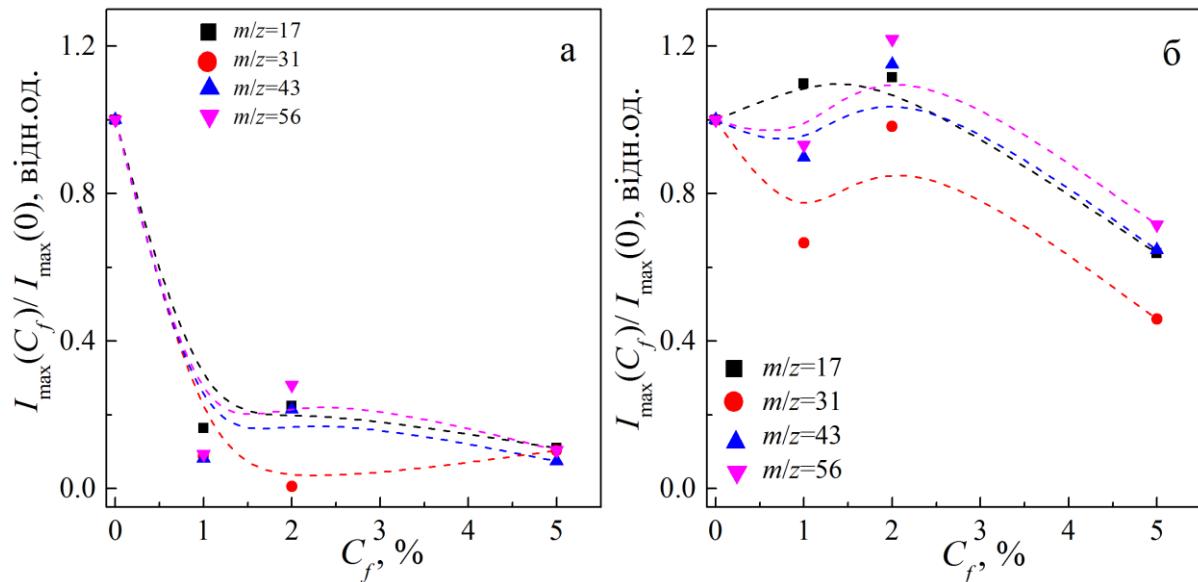


Рисунок 1.8 – Концентраційні залежності нормованих інтенсивностей $I_{max}(C_f)/I_{max}(0)$ головних піків ТДК для різних молекулярних фрагментів ($m/z = 17, 31, 43, 56$) нанокомпозитів епоксидної смоли, наповненої неокисненим (а) або окисненим (б) БШГ

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:

$$Q_n(C_f, T_1) = A_0 \int_{T_0}^{T_1} I_n(C_f, \tau) d\tau \quad (1.1)$$

де

A_0 – це розмірний параметр;

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

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

На рис. 1.9 наведено концентраційні залежності нормованих виходів $Q_n(C_f, T_1) / Q_n(0, T_1)$ різних молекулярних фрагментів для БШГ- (рис. 1.9а) та БШГО- (рис. 1.9б) нанокомпозитів епоксидної смоли, які оцінювалися за формулою (1.1) за температури $T_1 = 600$ °C, де всі значення $Q_n(C_f, T_1)$ є насиченими значеннями.

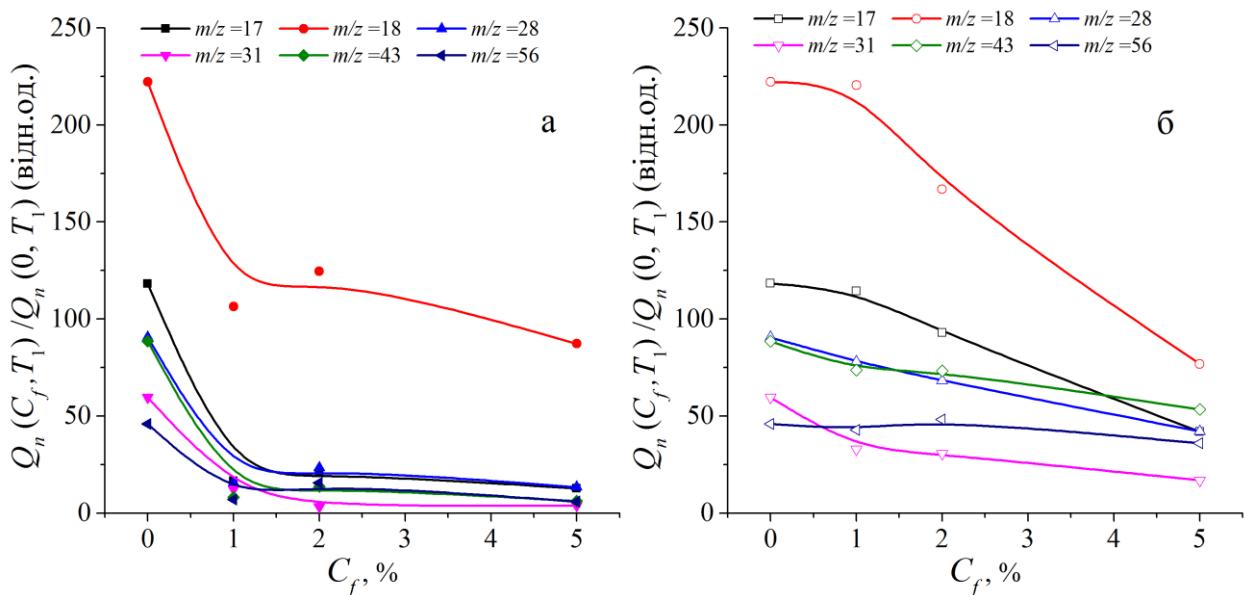


Рисунок 1.9 – Концентраційні залежності нормованих виходів $Q_n(C_f, T_1) / Q_n(0, T_1)$ різних молекулярних фрагментів ($m/z = 17, 18, 28, 31, 43, 56$) для БШГ- (а) та БШГО- (б) нанокомпозитів епоксидної смоли, які оцінювалися за формулою (1.1) за температури $T_1 = 600$ С

Для інших молекулярних фрагментів БШГ-нанокомпозитів отримані подібні залежності $Q_n(C_f, T_1)$: зменшення в діапазоні $C_f \leq 1\%$, зростання в діапазоні $1\% < C_f \leq 2\%$ та знову зменшення за умови $2\% < C_f \leq 5\%$. Це дозволяє зробити висновок, що для БШГ-нанокомпозитів термостійкість

зростає немонотонно: покращується за концентрації $C_f \leq 1\%$ та $2\% < C_f \leq 5\%$ і трохи погіршується за концентрації $1\% < C_f \leq 2\%$ (при цьому залишаючися більшою, ніж термостійкість вихідної смоли).

Що стосується БШГО-нанокомпозитів, то вони демонструють дещо інші залежності $Q_n(C_f, T_1)$.Хоча наведені на рис. 1.9 залежності показують покращення термостійкості в усьому дослідженному діапазоні концентрацій, інші молекулярні фрагменти показують відмінну поведінку величин Q_n , а саме: зростання в діапазоні $C_f \leq 2\%$, яке змінюється зменшенням в діапазоні $2\% < C_f \leq 5\%$. В цілому, можна зробити висновок, що БШГО-нанокомпозитів термостійкість погіршується за концентрації $C_f \leq 2\%$ та покращується за концентрації $2\% < C_f \leq 5\%$.

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 [5–8] внаслідок сильних міжфазних взаємодій, що призводить до підвищення термостійкості;
- (2) зменшення ступеня поперекового зв'язування (СПЗ) [6–11], 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 [6], або внаслідок щільного пакування між графеновими шарами через $\pi-\pi$ зв'язок атомів вуглецю, що знаходяться у базових площинах [8]. В літературі також повідомлялося про те, що оксид графену може сприяти процесу гомополімеризації епоксидних смол [9]. Процес

гомополімеризації супроводжується не лише зниженням кількості поперекових зв'язків, але і вкороченням ЕМЛ [12].

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 [13] тривимірної молекулярної структури епоксидної смоли внаслідок хімічного та електростатичного зв'язування дипольних молекулярних груп з АПЦ нанопластиночок.

Однак, для БШГО-нанокомпозитів, поряд зі стабілізацією молекулярної структури смоли в околі наночастинок, відбувається руйнування поперекових зв'язків та довгих ЕМЛ, 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 C_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 у наношарах оксиду графену та подібних до нього гібридних структурах [14–16]. Механізм протонної провідності, який запропонував Хатакеяма та інші в [16], 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 [17].

Гідрофільні, полярні кисень-місткі функціональні молекулярні групи (а саме, гідроксильна, $[-OH]$, карбонільна $[-C=O]$, карбоксильна $[-(C=O)-OH]$, епоксидна $[=C-O-C=]$) у наношарах оксиду графену [18, 19] зв'язують воду та підтримують протонні потоки. Карбонільні та карбоксильні групи

локалізуються на краях графен-оксидного наношару, в той час як гідроксильні та епоксидні групи локалізуються лише на базових поверхнях графен-оксидних наношарів [19]. Саме ці молекулярні групи формують рух протонів у площинах графен-оксидних наношарів. Протони, що мігрують поверхнями графен-оксидних наношарів у нанокомпозитах, можуть створювати локальну зарядову та деформаційну нестабільність у міжфазних шарах, яка буде релаксувати внаслідок руйнування зв'язків між ЕМЛ та АПЦ.

1.4 Дослідження механічних параметрів графен-містких полімерних НСМ на основі епоксидної смоли

Механічні параметри ненаповненої смоли та її нанокомпозитів визначалися по кривих «напруження-деформація», які вимірювалися на устаткуванні «Shopper» в режимі стискання досліджуваних зразків. По цих кривих розраховувалися три механічні параметри - межа міцності на стискання (P), статичний модуль Юнга (E_0) та межа плинності (σ_F). Коефіцієнт Пуассона (ν) розраховувався за допомогою співвідношення [20]:

$$(1 + \nu) = E_0 (1 - 2\nu) / 6\sigma_F. \quad (1.2)$$

Теоретичний розрахунок пружних модулів БШГ-нанокомпозитів виконувався методом молекулярної динаміки з використанням програмного пакету LAMMPS [21]. Модельована структура містила 100 молекул ДГЕБА-олігомеру, 50 молекул ТЕТА-затверджувача та графеновий шар, розміри якого варіювалась виходячи з вибраної концентрації композиту. Моделювання процесу полімеризації композиту детально описано в [22].

Розрахунок механічних характеристик композитів виконувався статичним методом, який ґрунтуються на використанні закону Гука:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (1.3)$$

де

$i, j, k, l = 1$ (координата x), 2 (y) 3 (z);

σ_{ij} , ε_{kl} – тензори пружних напружень і деформацій;

C_{ijkl} – матриця пружних сталих.

На першому кроці проводилась 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 ε_{kl} набуvalа невеликих значень, а інші дорівнювали нуллю.

Після цього здійснювалась повторна мінімізація енергії структури без зміни розмірів модельованої комірки. Максимальна амплітуда деформацій в наших розрахунках дорівнювала $\pm 0,004$.

Величина пружних напружень розраховувалась за співвідношенням:

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_k \sum_l \left[m^k (v_i^k v_j^k) + \frac{1}{2} (r_i^{kl}) f_j^{kl} \right], \quad (1.4)$$

де

V – об'єм системи;

m^k , v^k – маса та швидкість k -ої частинки, відповідно;

r^{kl} – відстань між частинками k та l ;

f^{kl} – сила, що діє на l -ту частинку з боку k -ої частинки.

За відомими σ_{ij} далі розраховувались компоненти матриці пружних сталих C_{ijkl} як похідна $\partial \sigma_{ij} / \partial \varepsilon_{kl}$, після чого визначались сталі Ламе λ та μ (модуль зсуву):

$$\lambda = \frac{1}{6} (C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}) \approx \frac{1}{3} (C_{12} + C_{23} + C_{13}), \quad (1.5a)$$

$$\mu = \frac{1}{3} (C_{44} + C_{55} + C_{66}). \quad (1.5b)$$

Нарешті, за отриманими в такий спосіб параметрами λ та μ розраховувались модуль Юнга E , об'ємний модуль (модуль всебічного стиснення) M та коефіцієнт Пуассона ν :

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad (1.6a)$$

$$M = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad (1.6b)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (1.6c)$$

У таблиці 1.1 наведено механічні параметри для чистої смоли ЕД-20 та її БШГ-нанокомпозитів, розраховані за експериментальними даними та методом молекулярної динаміки.

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- нівача (C_f , %)	Межа міцності на стискання [10^9 Н/м ²]	Статичний модуль Юнга	Статичний коєфіцієнт Пуасона,	Статичний модуль Юнга	Статичний коєфіцієнт Пуасона,
		[10^9 Н/м ²]	[1]	[10^9 Н/м ²]	[1]
Експеримент				Теорія	
0	4,02±0,09	4,815±0,09	0,307±0,005	4,06±0,29	0,33±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±0,27	0,34±0,02
1,0	3,33	5,096	0,367	3,54±0,23	0,36±0,01
2,0	-	-	-	3,25±0,50	0,37±0,03

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 ЕМЛ та нанопластиночками є відносно слабкою по базових площинах останніх і значно сильнішою поблизу їхніх бічних поверхонь.

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

Що стосується відмінностей між експериментальними та теоретичними концентраційними залежностями модуля Юнга можна пояснити розкидом нанопластиночок 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 [23–25].

1.5 Основні результати розділу 1

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

2. Дані, отримані методикою статичного механічного навантаження свідчать, що межа міцності на стискання епоксидної смоли, наповненої

неокисненими графеновими нанопластилнками, зростає лише за дуже малих концентрацій наповнювача ($C_f \leq 0,01\%$) і зменшується. Разом з тим, статичний модуль Юнга таких нанокомпозитів поступово зменшується зі зростанням вмісту наповнювача у всьому дослідженому інтервалі концентрацій ($C_f \leq 5\%$).

3. Отримані концентраційні залежності фізичних параметрів можна пояснити конкуренцією двох ефектів – ефекту руйнування довгих епоксидних макромолекулярних ланцюгів (ЕМЛ) і амінових поперекових зв'язків між ЕМЛ та ефектом зв'язуванням окремих молекулярних груп, що входять до складу цих ланцюгів, і самих амінових зв'язків з активними поверхневими центраторами багатошарових графенових нанопластилнок (як окиснених, так і неокиснених).

**2 ОТРИМАННЯ МОДИФІКОВАНИХ КАРБОНОВИХ НСМ НА
ОСНОВІ КАРБОНОВИХ НАНОТРУБОК ТА
ГРАФЕНОПОДІБНИХ СТРУКТУР МЕТОДАМИ ХІМІЧНОЇ
МОДИФІКАЦІЇ ТА ІНТЕРКАЛЯЦІЇ ПЕРЕХІДНИМИ
МЕТАЛАМИ. 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**

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.

2.1 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 (роздчин, 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'ятиатомних 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 коефіцієнту поверхневого натягу, вона не може бути введеною у внутрішню порожнину ВНТ.

2.2 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 розвинutoю, поруватою і дефектною поверхнею характеризується терморозширений графіт, структура якого детально описана в [26]. Поверхня хімічно активованого дисперсного графіту є досить дефектною, проте, суттєво менш розвинutoю. Найменш розвинута і дефектна структура поверхні характерна для природного дисперсного графіту. Стан поверхні кожного карбонового НСМ характеризується крайовим кутом змочування θ .

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 геторогенних 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 утворенні наноструктурних 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 для кожної стадії процесу деяку функцію $\psi_i = \psi_i(t)$ ($i=1, 2, 3$), 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 $\psi_i(t)$ 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:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\psi_1(t, \xi_1) &= \varphi_1(\xi_1) [m_1 - \psi_1(t_1, \xi_1)], \quad 0 \leq t \leq t_1 \\ \frac{d}{dt}\psi_2(t, \xi_2) &= \varphi_2(\xi_2) [m_2 - \psi_2(t_2, \xi_2)], \quad 0 \leq t \leq t_2 \\ \frac{d}{dt}\psi_3(t, \xi_3) &= \varphi_3(\xi_3) [m_3 - \psi_3(t_3, \xi_3)], \quad 0 \leq t \leq t_3\end{aligned}\quad (2.1)$$

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;

ξ_i – сукупність параметрів, які на i -й стадії визначають процес зародкоутворення (наприклад, температура T , кут змочування θ , 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 (2.1) має вигляд:

$$\psi_i(t, \xi_i) = m_i \left[1 - \exp(-\varphi_i(\xi_i)t) \right] Q(t-t_i), \quad (2.2)$$

де

$Q(t - t_i)$ – функція Хевісайда;

$i = 1, 2, 3$.

Рівняння (2.2) 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 i , відповідно, температуру T_g граничної розчинності солі у воді. З (2.2) 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:

$$\varphi_1(\xi_1) = \frac{D}{a^2} \exp \left[-\frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 V^3 \psi(\theta)}{kT / (\Delta G^{\alpha-\beta})^2} \right], \quad (2.3)$$

де

D – коефіцієнт дифузії;

a – діаметр молекули солі;

σ – фективний поверхневий натяг;

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

кристал (β – фаза);

V – молярний об'єм кристалічної фази солі.

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

$$\Delta G^{\alpha-\beta} = \frac{\left[T_{\Gamma} (C_c) - T \right]}{T_{\Gamma}} \Delta H, \quad (2.4)$$

де

C_c – концентрація солі у водному розчині;

ΔH – зміна ентальпії при переході солі із розчину в кристалічну фазу.

Як випливає з формули (2.3), сукупність параметрів ξ_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 ΔH солі з розчину в кристалічну фазу, ефективний поверхневий натяг σ (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 θ .

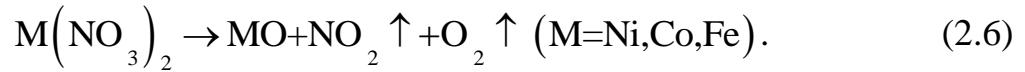
Таким чином, знання чисельних значень зазначених характеристик дозволяє моделювати процес росту кристалів солі на поверхні карбонового НСМ будь-якої структури і стану поверхні.

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:

$$J = \frac{a\nu_0}{V_c} \cdot \left[\frac{A_c}{3\pi kT} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{A_c}{kT}\right], \quad (2.7)$$

де

V_c – об'єм критичного зародку оксидної фази;

A_c – робота утворення критичного зародку оксидної фази;

E_a – енергія активації реакції термолізу;

ν_0 – частота утворення молекули оксиду з молекули солі металу.

Робота утворення критичного зародку оксидної фази A_c визначається, як:

$$A_c = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3 \psi(\theta)}{(\Delta g_{c-o})^2}, \quad g_c = G_c / V_c^M, \quad g_o = G_o / V_o^M, \quad (2.8)$$

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 (2.7) дає можливість сукупність параметрів ξ_2 на цій стадії процесу розділити на три групи:

- 1) параметри, що характеризують стан поверхні карбонового НСМ, який визначається через крайовий кут змочування θ ;
- 2) параметри кристалів солі, які утворилися на графітовій підкладці: питомі термодинамічні потенціали Гіббса g_c та g_o , коефіцієнт міжфазного натягу σ ;
- 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 [27]. Згідно до цієї роботи ступінь перетворення оксиду металу в метал за одиницю часу визначається як:

$$\alpha = 1 - \exp[-A(ch(Bt) - 1)], \quad (2.10)$$

де

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

$t_{0,5}$ – 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 (2.10) промоделювати процес відновлення металу з оксиду металу.

Таким чином, побудована з єдиних позицій узагальнена модель процесів, що відбуваються при утворенні наноструктурних 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.

2.3. 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:

- 1) рідкофазний метод хімічного відновлення металу на поверхні карбонового носія з водносольового розчину.
- 2) метод хімічного модифікування поверхні карбонового носія кобальтмісткими комплексами.

3) 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).

2.3.1. 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 $\sim (80\text{--}100)$ °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 проводилось в струмені водню при $T = 350^\circ\text{C}$ протягом 15 годин.

На рис. 2.1 наведено фрагменти дифрактограм, отриманих у фільтрованому K_{aco} випромінюванні ($\lambda = 0,17902 \text{ нм}$) для зразків нанографіту та ВНТ-1, модифікованих кобальтом (рис. 2.1а) та нікелем (рис. 2.1б).

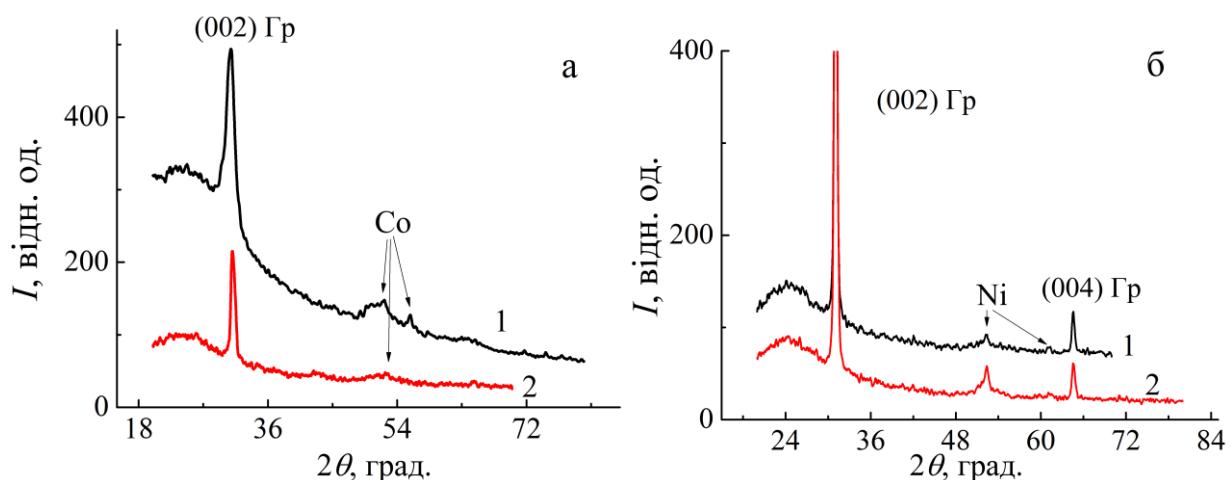


Рисунок 2.1 – фрагменти дифрактограм для зразків нанографіту та ВНТ-1, модифікованих кобальтом (а) та нікелем (б)

Як випливає з рис. 2.1, 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 2.1.

З таблиці 2.1 видно, що для всіх нанокарбонових структур ідентифікуються 002–графітові лінії, що відповідають величині міжплощинної відстані $d_{002} = 0,335 \text{ нм}$ для нанографіту та $d_{002} = 0,336 \text{ нм}$ для ВНТ-1.

Таблиця 2.1 – Розшифровка дифрактограм для зразків нанокарбону, декорованого наночастинками кобальту та нікелю

	Нанографіт		ВНТ-1		
N	2θ, град.	Відн. інтен. <i>I</i>	2θ, град.	Відн. інтен. <i>I</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	Co_3O_4
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)

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 кобальта CoO та шпінелі Co_3O_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. 2.2 наведено електронно-мікроскопічні зображення декорованих кобальтом ВНТ-1 в режимі електронної мікродифракції, а в таблиці 2.2 подано результати розрахунків міжплощинної відстані за результатами електронної мікродифракції. Як випливає з таблиці 2.2, за даними мікродифракції в зразку декорованих ВНТ-1 ідентифікуються фази гексагонального кобальту та оксидів кобальту (CoO та Co_3O_4), причому, присутність кілець вказує на мікродисперсний характер даних фаз.

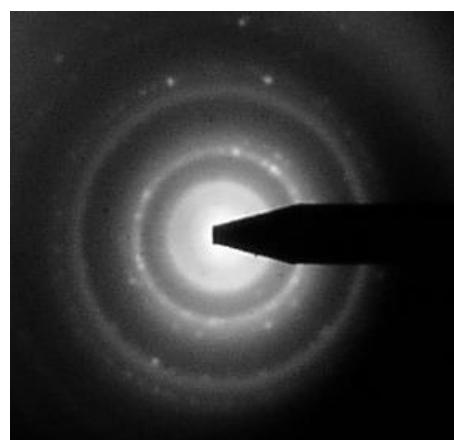


Рисунок 2.2 – Електронно-мікроскопічне зображення декорованих ВНТ-1 в режимі електронної мікро дифракції

Таблиця 2.2 – Значення міжплощинної відстані для графіту, кобальту та оксидів кобальту, визначені з даних електронної мікродифракції для декорованих ВНТ-1

Графіт		Co P64/mmc		CoO		Co_3O_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

Одним з дієвих методів контролю вмісту металу в НВМ є запропонований нами метод термо-магнітометрії [28], який дозволяє за вимірами температурної залежності відносної магнітної сприйнятливості НВМ визначити присутність в ньому магнітного металу.

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 χ – магнітна сприйнятливість, m – маса зразка, H_z – напруженість магнітного

поля у напрямку z . Результати дослідження наведено на рис. 2.3. Для порівняння на цьому рисунку також наведена залежність $\chi(T)$ для вихідних для декорування ВНТ-1.

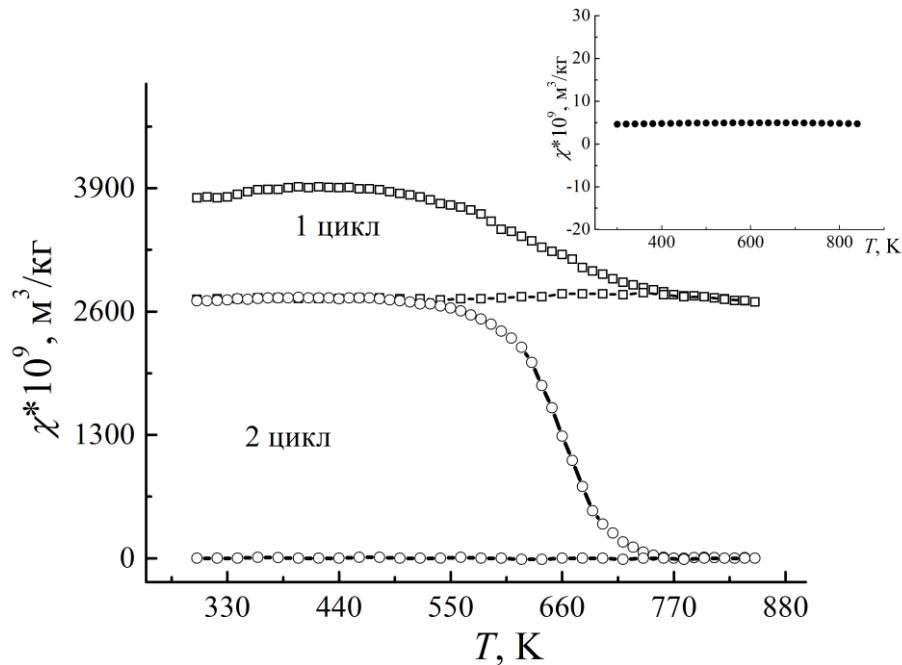


Рисунок 2.3 – Залежність $\chi(T)$ для зразка ВНТ-1, декорованих нанорозмірним кобальтом, вставка – залежність $\chi(T)$ для вихідних ВНТ

З рис. 2.3 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 розподілу частинок металу. Для кобальту температура Кюрі складає 1121 К, тобто знаходиться вище найбільшої температури вимірювання χ 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 χ 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.

2.3.2. Хімічна модифікація карбонового НСМ кобальтмісткими комплексами

Хімічна модифікація кобальтмісткими комплексами була проведена для ВНТ-3. На рис. 2.4 наведений фрагмент дифрактограми вихідних та підданих модифікації ВНТ-2. Як видно з рис. 2.4, на дифрактограмі для вихідних ВНТ-2 відсутні лінії, що відповідають відбиттям від графітових площин, тобто, в даному матеріалі відсутні багатошарові впорядковані вуглецеві структури, або зростки одностінних ВНТ. На дифрактограмі присутні смуги, що відповідають відбиттям від каталізатору нікеля та його оксида.

Хімічна модифікація ВНТ-2 кобальтмісткими комплексами була проведена за схемою, наведеною в таблиці 2.3.

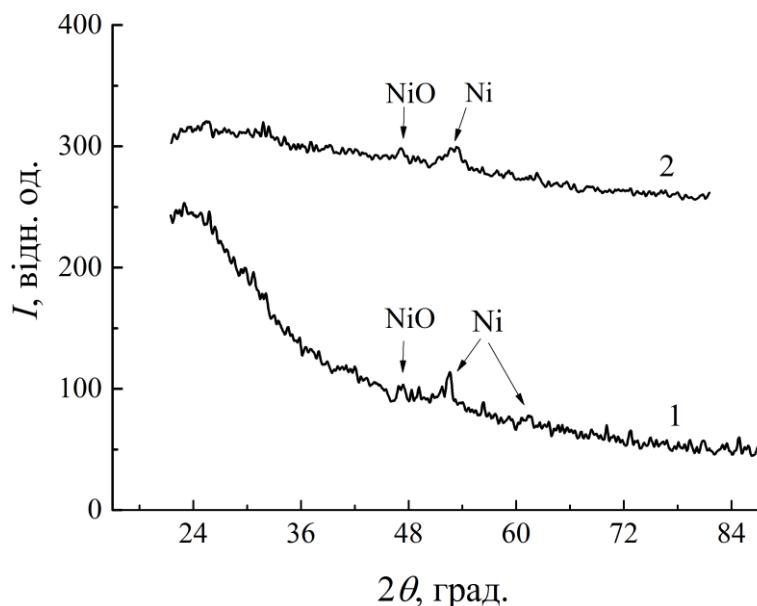


Рисунок 2.4 – Фрагмент дифрактограми вихідних (1) та модифікованих (2) ВНТ-2

З таблиці 2.3 видно, що на початкових етапах обробки з ВНТ-2 видалялись залишки металу-кatalізатору 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.

З рис. 2.4 (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-катализатору 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.

Таблиця 2.3 – 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 вуглецю
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
$\text{BHT} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (100 °C 18 годин + 10 годин) $\rightarrow \text{HCl}$ (100 °C) \rightarrow MEA(100 °C) $\rightarrow \text{CoCl}_2$ (60 °C)		

На рис. 2.5 наведено температурну залежність магнітної сприйнятливості для зразка вихідних для модифікування ВНТ-2.

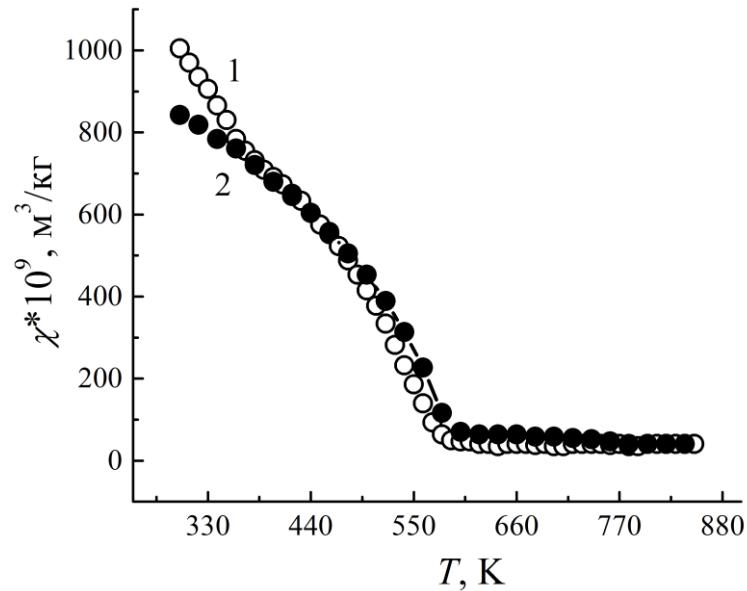


Рисунок 2.5 – Температурна залежність магнітної сприйнятливості для зразка вихідних ВНТ-2, 1 – нагрівання, 2 - охолодження

Як видно з рис. 2.5, 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 ~ 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 катализатору – перехідного металу. Як свідчать дані рентгенівської дифракції, в даному матеріалі присутній в якості залишків катализатору нікель, для якого температура Кюрі складає 630 К. Для даного матеріалу температура переходу з феромагнітного в парамагнітний стан складає ~ 580 К. Таке зменшення температури Кюрі пов'язано з тим, що нікель, який використовувався як катализатор для отримання ВНТ-2,

знаходиться в ньому в нанодисперсному стані. Зменшення розмірів частинок магнітного металу приводить до зниження температури Кюрі.

На рис. 2.6 наведено температурні залежності магнітної сприйнятливості для хімічно модифікованого кобальтмісткими комплексами ВНТ-2 для послідовних циклів нагрівання-охолодження.

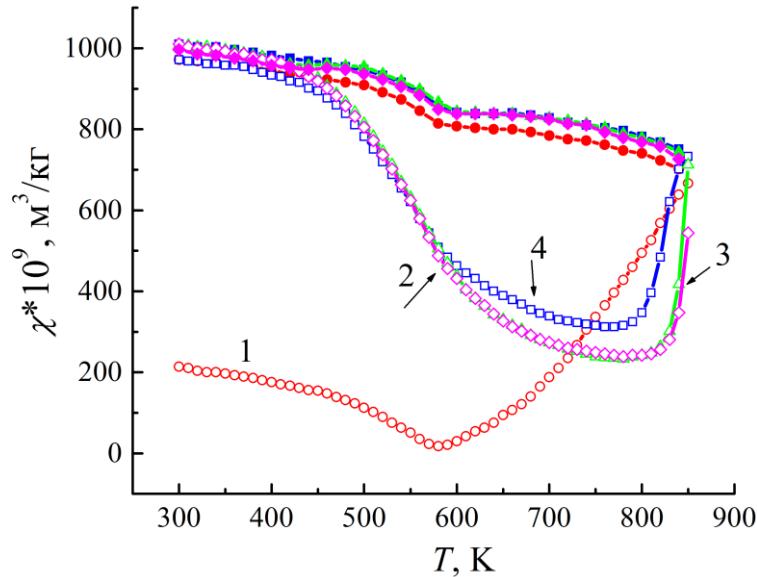


Рисунок 2.6 – Температурні залежності магнітної сприйнятливості для ВНТ-2, модифікованого кобальтмісткими комплексами для послідовних циклів нагрівання-охолодження, номер кривої відповідає номеру циклу, відкриті позначки – нагрівання, закриті - охолодження

Як видно з рис. 2.6, 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 χ 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 свіжевиготовлених 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 χ 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 χ із перегином при температурі 580 К, проте χ не зменшується до нуля, як при першому циклі нагрівання. При подальшому зростанні температури значення χ 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 χ зменшується, при 580 К присутній перегин в залежності $\chi(T)$, при подальшому нагріванні спостерігається різке зростання χ , 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 кобальтвмісних комплексів.

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

2.3.3 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 [29]. Існує декілька варіацій цього методу, основними з яких є відновлення металу дифенілом літію в інтеркальованих сполуках графіт-галогенід металу [30] 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-розподіленим 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 вуглеця. Інтеркалювання проводилося за стандартною схемою, яка була успішно застосована для отримання інтеркальованих сполук на основі ВОПГ з кобальтом [31, 32].

На рис. 2.7 наведено фрагмент дифрактограми, отриманої для зразка інтеркальованих ВНТ з кобальтом.

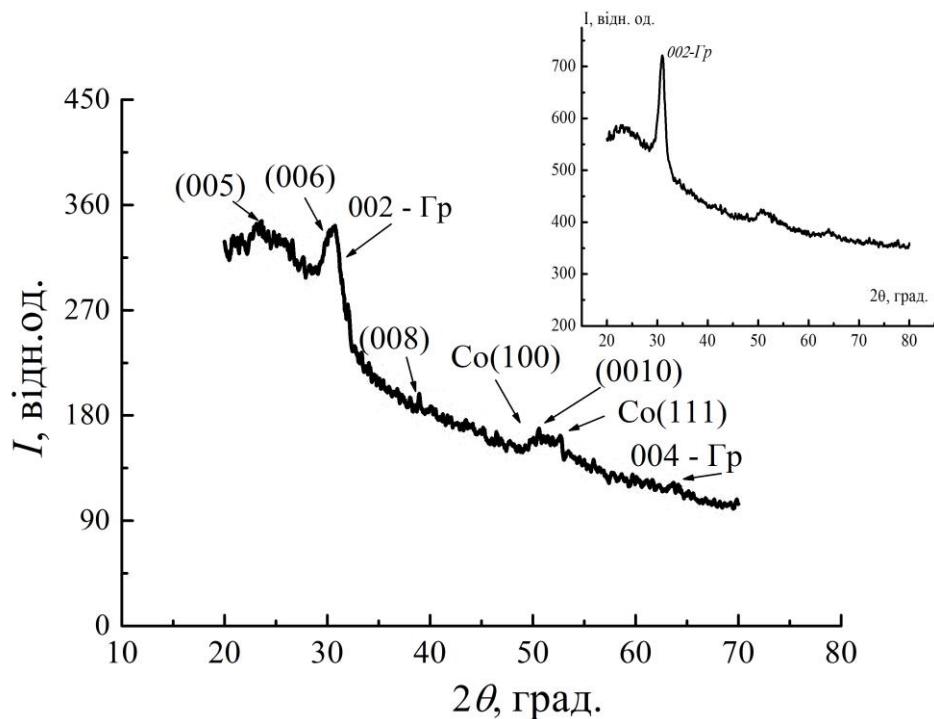


Рисунок 2.7 – Фрагмент дифрактограми зразка ВНТ, інтеркальованих кобальтом, на вставці фрагмент дифрактограми для вихідних ВНТ-1

Як видно з рис. 2.7, 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 $d_{002} \sim 0,340\text{nm}$, 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:

$$I_s = d_i + (n-1)d_{002} \quad (2.11)$$

де

d_i – відстань між шарами графіту, що містять шар інтеркалянту, $d_i = 0,74 \text{ nm}$.

Згідно з (2.11) розрахований параметр ідентичності для сполуки четвертої стадії буде складати 2.10 nm. Це значення непогано корелює із значенням параметру ідентичності $I_{sX-R} = 2,146 \text{ nm}$, визначеним 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. 2.8.

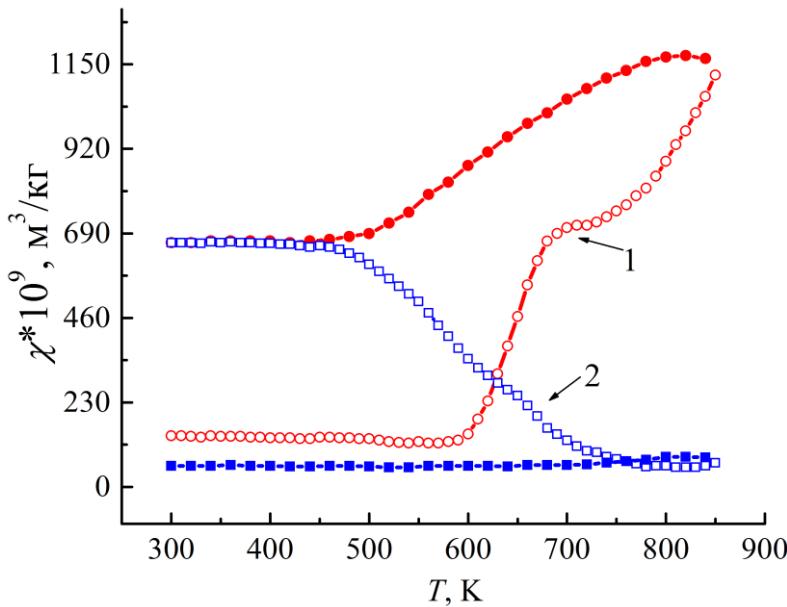


Рисунок 2.8 – Залежність $\chi(T)$ для ВНТ-1,

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

Як видно з рис. 2.8, характер температурної залежності $\chi(T)$ для ВНТ-1, інтеркальованих кобальтом, має ряд особливостей. При першому циклі нагрівання, величина магнітної сприйнятливості χ 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. Відомо, що при зростанні температури в IСГ 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 χ . Наступне термоциклування приводить до окислення нанорозмірних частинок кобальту, утворенню немагнітної фази CoO , що і відображає практичне нульове значення χ після повторного нагрівання.

2.4 Основні результати розділу 2

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-розподіленого металу в міжплощинний простір нанокарбону з утворенням інтеркальованої сполуки. При цьому спостерігається часткова руйнація структури частинок нанокарбону.

**3 РОЗРОБКА ВИСОКОЧАСТОТНОГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО
РЕАКТОРА ДЛЯ МОДИФІКАЦІЇ ІНТЕРФЕЙСНИХ
ОБЛАСТЕЙ НСМ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ
ГЕТЕРОСТРУКТУР. ДОСЛІДЖЕННЯ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ЕФЕКТУ У КРЕМНІЙ-
ГЕРМАНІЄВИХ НСМ**

3.1 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 [33]. У той же час було показано [34], 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 ультразвука, системи охолодження або

термостату. Розглянемо більш детально спосіб підводу ультразвукової енергії до камери реактора. В загальному випадку можна сказати, що ультразвукова хвиля підводиться доsonoхімічної 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. 3.1: 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 побудові sonoхімічних реакторів в основному використовуються п'єзоелектричні перетворювачі. П'єзоелектрик з нанесеними на нього металевими електродами утворює п'єзоелектричний перетворювач. На рис. 3.2 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. 3.2) також відбуваються вздовж осі z .

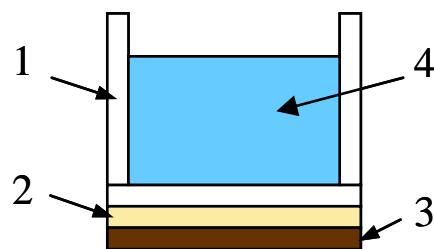


Рисунок 3.1 – Спрощена схема ультразвукового реактора.

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.

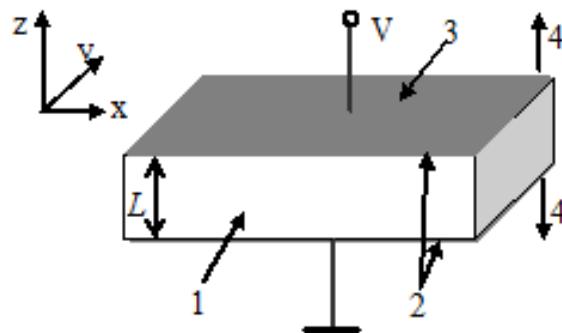


Рисунок 3.2 – П'єзоелектричний перетворювач поздовжнього типу. 1 – п'єзоелектрична пластина, 2 – електроди, 3 – робоча поверхня перетворювача, 4 – напрямок коливання поверхні перетворювача, L – товщина пластиини, V – електрична напруга. Вісь поляризації направлена вздовж осі z

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 пластиини, 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 (3.1), рівняння Пуассона (3.2) та рівняння стану (3.3–3.4) [35]:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j}, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial D_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.2)$$

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + e_{mij} \frac{\partial \varphi}{\partial x_m}, \quad (3.3)$$

$$D_i = e_{ikl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} - \varepsilon_{ij}^S \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}, \quad (3.4)$$

де

u_i – вектор механічних зміщень;

φ – електростатичний потенціал;

T_{ij} – тензор механічних напружень;

D_i – вектор електричної індукції;

c_{ijkl} – тензор пружних сталих;

e_{ikl} – тензор п'єзоелектричних коефіцієнтів;

ε_{ij}^S – тензор діелектричної проникності;

ρ – густина.

Розглянемо поширення акустичних хвиль у п'єзоелектричній пластині товщиною L у напрямку осі z (рис. 3.2). Тоді в одновимірному випадку, коли до уваги беруться тільки хвилі, що розповсюджуються вздовж осі z , будемо шукати розв'язок рівнянь (3.1)–(3.4) у вигляді плоских хвиль:

$$u_i = u_{0i} \exp(i k z + i \omega t), \quad (3.5)$$

де

u_{0i} – амплітуди механічних зміщень;

k – хвильове число;

ω – 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 (3.5) у рівняння (3.1)–(3.4) 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 хвиля 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

$$u_1 = a_1 \exp(-ikz) + b_1 \exp(ikz), \quad (3.6a)$$

$$\phi = - \int E_3 dz, \quad (3.6b)$$

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

$$u_i = a_i \exp(-ik_i(z - z_i)) + b_i \exp(ik_i(z - z_i)). \quad (3.7)$$

Механічні напруження у i -тому шарі будуть:

$$T_i = c_i ik_i (-a_i \exp(-ik_i(z - z_i)) + b_i \exp(ik_i(z - z_i))) - e_i E_{3i}. \quad (3.8)$$

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}

$$V_i = - \int_{z_i}^{z_{i+1}} E_3 dz = \frac{e_i}{\epsilon_i} (a_i (\exp(-ik_i L_i) - 1) + b_i (\exp(ik_i L_i) - 1)) + \frac{i I_i L_i}{\omega A \epsilon_i}, \quad (3.9)$$

де

k_i – хвильове число;

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

ε_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 [35]. Для цього запишемо граничні умови для i -го шару:

$$\begin{aligned} u_{ai} &= u_{i-1}|_{x=x_i} = u_i|_{x=x_i}; u_{bi} = u_i|_{x=x_{i+1}} = u_{i+1}|_{x=x_{i+1}} \\ T_{ai} &= T_{i-1}|_{x=x_i} = T_i|_{x=x_i}; T_{bi} = T_i|_{x=x_{i+1}} = T_{i+1}|_{x=x_{i+1}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Граничні умови (3.10) та рівняння (3.9) утворюють систему 3 лінійних рівнянь:

$$\begin{bmatrix} T_{ai} \\ T_{bi} \\ V_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{c_i k_i}{\tan(k_i L_i)} & \frac{c_i k_i}{\sin(k_i L_i)} & \frac{i e_i}{\omega A \varepsilon_i} \\ -\frac{c_i k_i}{\sin(k_i L_i)} & \frac{c_i k_i}{\tan(k_i L_i)} & \frac{i e_i}{\omega A \varepsilon_i} \\ -\frac{e_i}{\varepsilon_i} & \frac{e_i}{\varepsilon_i} & \frac{i L_i}{\omega A \varepsilon_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{ai} \\ u_{bi} \\ I_i \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

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 3×3 матриця є трьох-портовою імпедансною матрицею. Кожен порт має два полюси, тому імпедансу матрицю також називають шестиполюсником (рис. 3.3).

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 проглинача амплітуда зворотної хвилі дорівнює нулеві, тому залишається зв'язок між механічними напруженнями та зміщеннями у вигляді $T_b = Z_b u_b$.

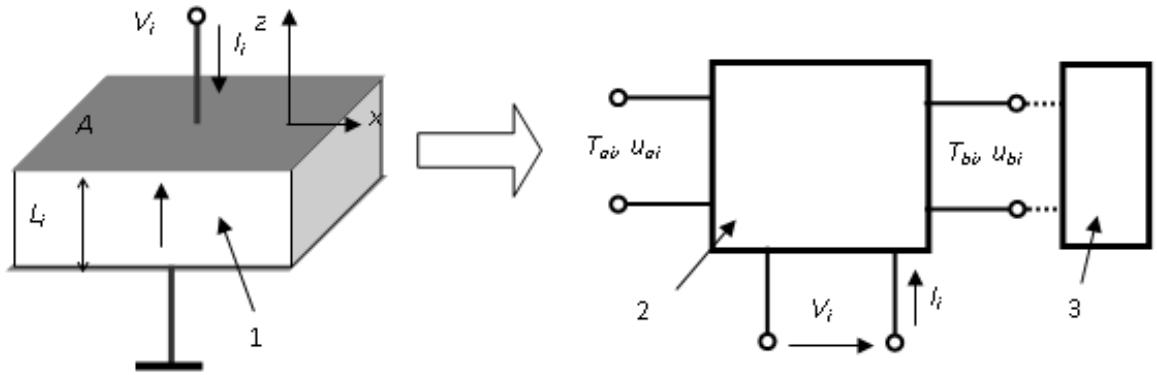


Рисунок 3.3 – Модель шестиполюсника (2) для п'єзоелектричного перетворювача (1); 3 – акустичне навантаження

Якщо шестиполюсник p справа та зліва (рис. 3.3) акустично з'єднаний з двополюсниками Z_a та Z_b , то можна легко отримати опір акустично-навантаженого п'єзоелектричного перетворювача у вигляді

$$R = p_{3,3} + \frac{p_{3,1}(Z_b p_{1,3} + p_{1,2} p_{2,3} - p_{1,3} p_{2,2}) + p_{3,2}(Z_a p_{1,3} + p_{1,3} p_{2,1} - p_{1,1} p_{2,3})}{Z_a Z_b - Z_a p_{2,2} - Z_b p_{1,1} + p_{1,1} p_{2,2} - p_{1,2} p_{2,2}}. \quad (3.12)$$

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

$$Z_a = \frac{Z_b q_{1,1} - q_{1,1} q_{2,2} + q_{1,2} q_{2,1}}{Z_b - q_{2,2}}. \quad (3.13)$$

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

$$Z_b = \frac{Z_a q_{2,2} - q_{1,1} q_{2,2} + q_{1,2} q_{2,1}}{Z_a - q_{1,1}}. \quad (3.14)$$

Таким чином, використовуючи формулі (3.13) та (3.14) будь яку кількість шарів механічно сполучених з перетворювачем можна звести до двополюсників та з (3.12) 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 комплексної провідності утвореного вібратора показали, що на частоті 405 кГц утворився резонанс, пов'язаний з коливаннями складеного вібратора (крива 2 рис. 3.4) як цілого, на відміну від коливань вільного п'єзоелектричного перетворювача (крива 1 рис. 3.4). Тобто на цій частоті можлива робота УЗР. На рис. 3.4 показано розрахунок провідності УЗР при наявності в ньому шару води висотою 25 мм.

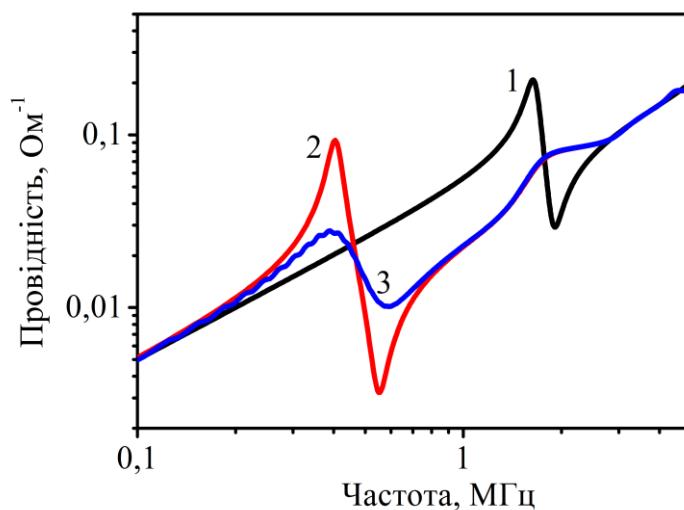


Рисунок 3.4 – Модуль повної провідності: 1 – вільний п'єзоелектричний перетворювач, 2 – УЗР, 3 – УЗР із водою

Як видно з рис. 3.4 (крива 3), вода призводить до зменшення розмаху резонансу і появі інтерференційних переколивань. 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 робочими частотами в діапазоні 300–500 кГц.

3.2 Дослідження термоелектричного ефекту у кремній-германієвих наноструктурованих матеріалах

Завдяки щільній упаковці, виділення тепла в мікросхемах силової електроніки може досягати $\sim 50 \text{ Вт}/\text{см}^2$, що знижує надійність електронних компонентів на основі кремнію із-за нерівномірного розподілу температури з перегрітими гарячими точками від 5°C до 30°C [36–38]. 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 [38].

Термоелектричний ККД найзручніше визначається показником термоелектричної добротності, $Z = S^2 / k\rho$, де S – коефіцієнт Зеебека, k – теплопровідність, а ρ – електричний опір. Кращі термоелектричні показники можна отримати при більших Z , що вимагає більших S і менших k і ρ . Пошук ефективних термоелектричних матеріалів є складним через безліч суперечливих вимог щодо властивостей, які повинні бути одночасно задоволені, що пояснюється тим, що коефіцієнти S , ρ і k зазвичай пов'язані один з одним і не є взаємовиключними [39]. На рис. 3.5 порівнюється зміна S і Z як функції електричного опору. З рис. 3.5 видно, що збільшення ρ підсилює коефіцієнт Зеебека. В той самий час, значно менші оптимальні електричні опори, що відповідають концентраціям легуючих речовин приблизно $10^{20}\text{--}10^{21} \text{ см}^{-3}$ максимізують показник термоелектричної добротності. Поліпшення коефіцієнта Зеебека дуже актуально для численних застосувань, що використовують тонкі плівки та досягнення їх високої термоелектричної чутливості [37, 40]. Загальний підхід до збільшення S полягає в посиленні розсіювання фононів, яке як правило залежить від інтерфейсу та меж в наноструктурованих матеріалах [37, 41–43]. У роботах

[44, 45] 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.

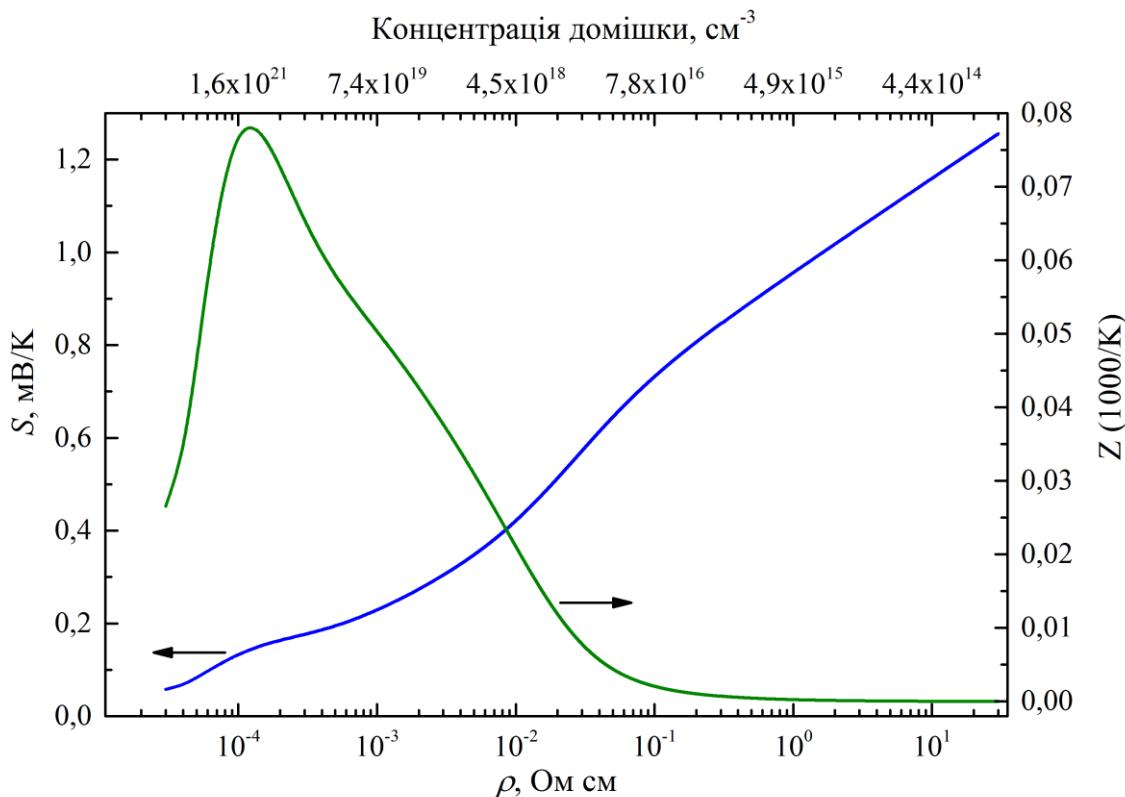


Рисунок 3.5 – Зміни коефіцієнту Зеєбека S та термоелектричної добродності Z зі зміною питомого електричного опору для об'ємного Si при $T = 300$ К. Теорія – згідно [46, 47]

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 посиленний ефект Зеєбека. Спостережуване посилення було змодельовано

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 легованіх 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°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} 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 В в плівці Ge_xSi_{1-x} товщиною 450 нм, дотримуючись методики, описаної в [48]. 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°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 $0,04 \text{ Ом} \times \text{см}$.

Третім набором зразків була серія багатошарових Ge/Si/Ge штабельних конструкцій (ШК) з різною термоелектричною функціональністю, що пояснюється різною товщиною вставленого Si та кількістю Ge підшарів. Вони були вирощені за допомогою ХОПФ на (001)-орієнтованих пластинах *p*-Si (10–25 Ом·см) діаметром 150 мм з ізоляційним шаром 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 ШК. Двократні ШК складаються з послідовності шарів Ge (12,6 моношарів) / Si (2 нм) / Ge (12,6 моношарів), тоді як у 3-кратних ШК 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. 3.6а для вирощування тонкоплівкового матеріалу, товщиною ~1,5 мкм, для термоелектричних вимірювань вирощували 40-кратні багатошарові ШК. Кожен багатошаровий ШК шар був відокремлений 20-нм проміжними шарами Si.

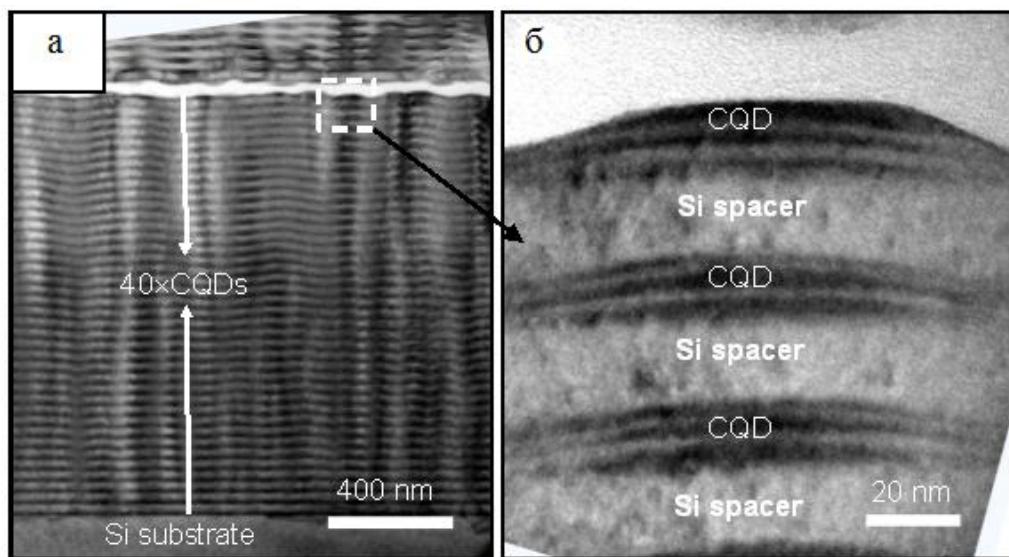


Рисунок 3.6 — Електронномікроскопічна фотографія структури 3-кратна ШК (40 періодів шарів ШК/Si) (а); збільшений фрагмент прямокутної області, позначеної пунктиром на (а), (б)

Коефіцієнт Зеєбека вимірювали за методикою, наведеною у [49]. Автоматизована вимірювальна установка схематично зображена на рис. 3.7. При протіканні струму через нагрівач із опором R (1 на рис. 3.7), встановленим на зразку, температура підвищується на стороні нагрівача зразка. Протилежний бік зразка приєднувався до тепловідводу кріостата із регульованою температурою (рис. 3.7). У свою чергу, різниця температур $\Delta T = T_2 - T_3$ створюється між діодами 2 і 3, що визначають температуру, а термоелектрична напруга ΔV вимірюється між контактами 4 і 5. Перед вимірюванням датчики температури були відкалібровані по температурі кріостата. Кріостат із закритим циклом (CS204, Advanced Research Systems) використовувався для зміни температури зразка.

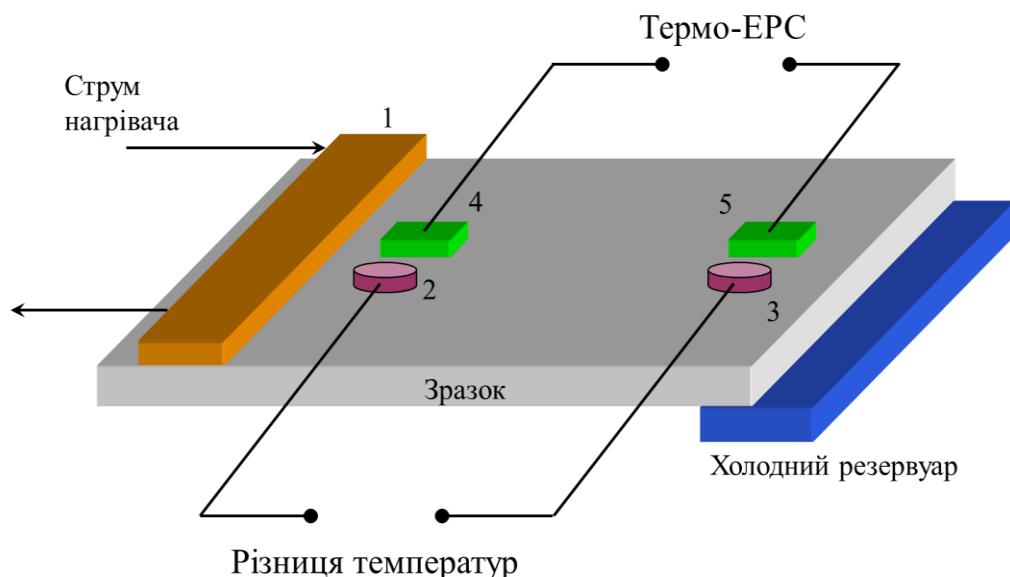


Рисунок 3.7 – Схема установки для виміру коефіцієнту Зеєбека. 1– нагрівач (100-Ом SMD резистор), 2 і 3– датчики температури (діоди BAP64-02NXP), 4 і 5– металеві омічні контакти (InGa)

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^2R , так і температура, що

вимірюється діодами 2 і 3, збільшуються з лінійною залежністю від часу. Така залежність наведена на рис. 3.8а. У момент $t = 0$ регулятор температури кріостата встановлюється на 5° більше попереднього значення температури, тому показання діода змінюються в часі, як показано на кривих 2 і 3 рис. 3.8а.

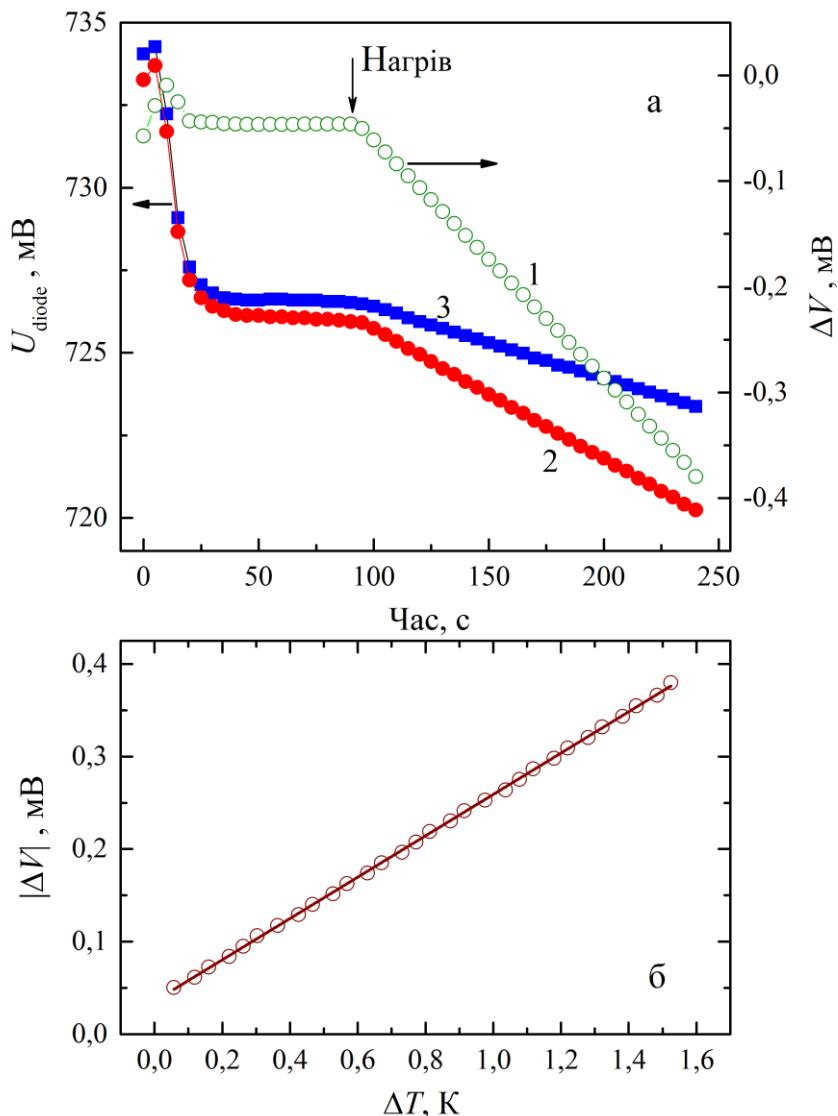


Рисунок 3.8 –Напруга на діодах-датчиках температури (2 і 3 на рис. 3.7) після включення нагрівача 1 (на рис. 3.7) в момент часу $t = 90$ с (а). Напруга ΔV для виміру коефіцієнту Зеебека в досліджуваних зразках при $T = 243$ К (б). Кружечки – експериментальні дані. Лінія – лінійна апроксимація даних, з якої одержується значення коефіцієнту Зеебека $S = 0,223$ мВ/К

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. 3.8а), напруга подається на нагрівач 1 на рис. 3.7 при $t = 90$ с (стрілка "Нагрів" на рис. 3.8а). При подачі напруги на нагрівач (1 на рис. 3.7) відбувається підвищення температури позаду нагрівача, що дає різницю температур ΔT між датчиками (2 і 3), які знаходяться на поверхні зразка. Отже, криві 2 і 3 на рис. 3.7а поступово розходяться за час, більший за той, який позначений стрілкою "Тепло". Зростаюча з часом різниця температур ΔT створює термоелектричну напругу ΔV (крива 1 на рис. 3.7а), яка реагує на зміни ΔT . Рисунок 3.7б показує лінійну апроксимацію залежності ΔV від ΔT , яка має нахил 0,223 мВ/К, що дорівнює значенню коефіцієнта Зеебека.

Спектри комбінаційного розсівання світла зразків наведено на рис. 3.9.

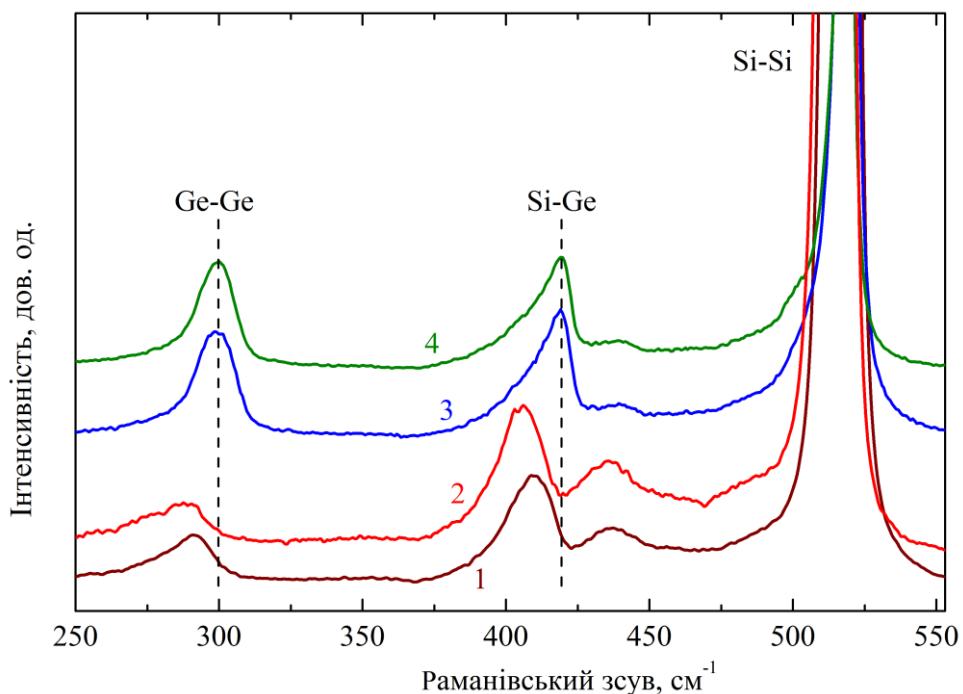


Рисунок 3.9 – Спектри комбінаційного розсівання світла зразків №1 (1), №2 (2), 2-кратна (3) та 3-кратна (4) структури ШК. Вертикальні пунктирні лінії демонструють зміни частот фононних мод Ge-Ge та Si-Ge в зразках

На спектрах чітко розрізнено три фононні моди сплаву $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, що відповідають коливанням Ge-Ge (з частотою ω_1), Si-Ge (ω_2) та Si-Si. Ці частоти залежать від складу x та механічної деформації $\langle S \rangle$ як [50]:

$$\omega_1 = 284 + 5x + 12x^2 + b_1 \langle S \rangle, \quad (3.15)$$

$$\omega_2 = 400 + 29x + 95x^2 - 170x^4 + b_2 \langle S \rangle, \quad (3.16)$$

де

b_1 та b_2 – деформаційні коефіцієнти зсуву фононних мод ω_1 та ω_2 .

Оцінка даних рис. 3.9 за формулами (3.15) та (3.16) дає концентрацію атомів Ge в усіх шарах зразків ШК біля 55%, що демонструє ефект перемішування Si та Ge в процесі вирощування. Відзначимо, що таке перемішування є типовим при кристалізації багатошарових структур Si/Ge [51, 52].

Виміряні температурні залежності коефіцієнта Зеебека для різних зразків показані точками на рис. 3.10. Ці дані свідчать про те, що S спадає зі зменшенням електричного опору наших зразків ($\approx 0,09 \text{ Ом} \times \text{см}$ у ШК, $0,04 \text{ Ом} \times \text{см}$ у №2, $0,03 \text{ Ом} \times \text{см}$ у №1, що відповідає загальному тренду, поданому на рис. 3.9.)

Теоретичні розрахунки, проведені для опису експериментальних даних рис. 3.10 в рамках кінетичного рівняння Больцмана, спиралися на розрахункову модель, представлена в роботі [53]. 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 (τ_p) та електронного (τ_e) часів релаксації. Фононний (τ_p) час релаксації враховує фонон-фононне розсіювання та Umklapp-процеси, сплавне (alloy) та інтерфейсне розсіювання. Електронний (τ_e) час релаксації враховує

розсіювання електронів на домішках та фононах. Сумарний час релаксації одержано з використанням правила Маттіссена.

Фононний час релаксації τ_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. 3.5. Електронний (τ_e) час релаксації було одержано саме для сплаву $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ з використанням підходу та чисельних параметрів, поданих у роботі [46]. Суцільна лінія 1 на рис. 3.10 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. 3.10. Видно, що аналогічно змодельовані криві $S(T)$ для включення τ_p та τ_e виявляють

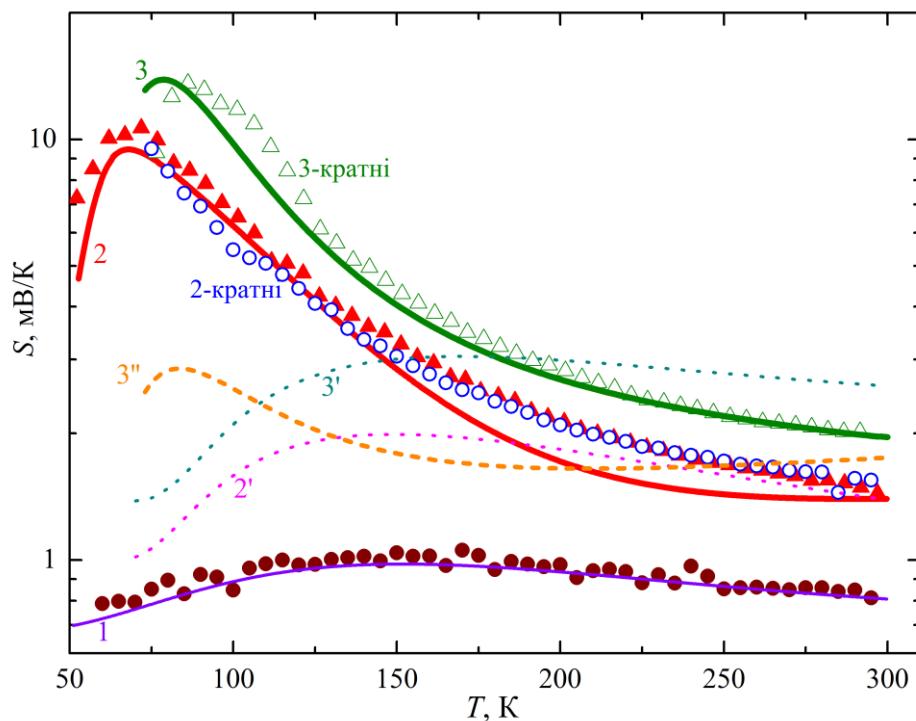


Рисунок 3.10 – Температурні залежності S для зразків №1, №2, 2-кратної та 3-кратної структури ШК, зняті експериментально (точки) та розраховані теоретично (лінії)

помітну розбіжність між очікуваними (криві 2' та 4') та вимірюваними (закриті та відкриті трикутники на рис. 3.10, відповідно) значеннями S . Тому ми можемо зробити висновок, що в наших зразках №2 та ШК посилення розсіювання фононів за рахунок внутрішніх меж шару $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ та підшарів $\text{Ge}/\text{Si}/\text{Ge}$ слід враховувати.

На рис. 3.10 видно, що підйом S найбільш виражений у зразках №2 та ШК (відкриті кола та трикутники). Зниження S при подальшому зниженні температури природно може бути пояснено внеском розсіювання фононів на границях [54, 55]. Як і очікувалося, збільшення кількості вбудованих розсіювачів може зробити цей ефект більш помітним, що також спостерігається на рис. 3.10 (світлі трикутники у порівнянні зі світлими кружечками).

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

Для знаходження коефіцієнту Зеєбека кожний шар квантових точок товщиною d (див. рис. 3.2) 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 [54]. При цьому виміряне значення S є середньозваженим від mN значень термо-ЕСС, генерованих у кожному з підшарів загальною кількістю m :

$$S = \frac{\sum (S_{d,i} + S_{p,i}) \sigma_i d_i}{\sum \sigma_i d_i}. \quad (3.17)$$

Суцільна лінія 2 на рис. 3.10 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. 3.10) значно краще описує експеримент, порівняно із кривою 2', що не враховує таке розсіювання.

Навпаки, у зразках ШК із квантовими точками Ge/Si/Ge моделювання у тому самому підході, що дає криву 2 для зразка №2, прогнозує залежність, подану кривою 3' на рис. 3.10. Видно, що розбіжність з експериментальними значеннями $S(T)$ значна (світлі трикутники). Виявилось, що експериментальну залежність $S(T)$ (світлі трикутники на рис. 3.10) можна правильно описати, враховуючи додатковий внесок фільтрації носіїв заряду з енергією, меншою за висоту баре'ру (крива 3 на рис. 3.10).

Прогнозований внесок шорсткості інтерфейсних областей в спостережуване значення коефіцієнту Зеебека незалежно перевірявся дослідженнями інфрачервоного пропускання зразками №2 та ШК – рис. 3.11.

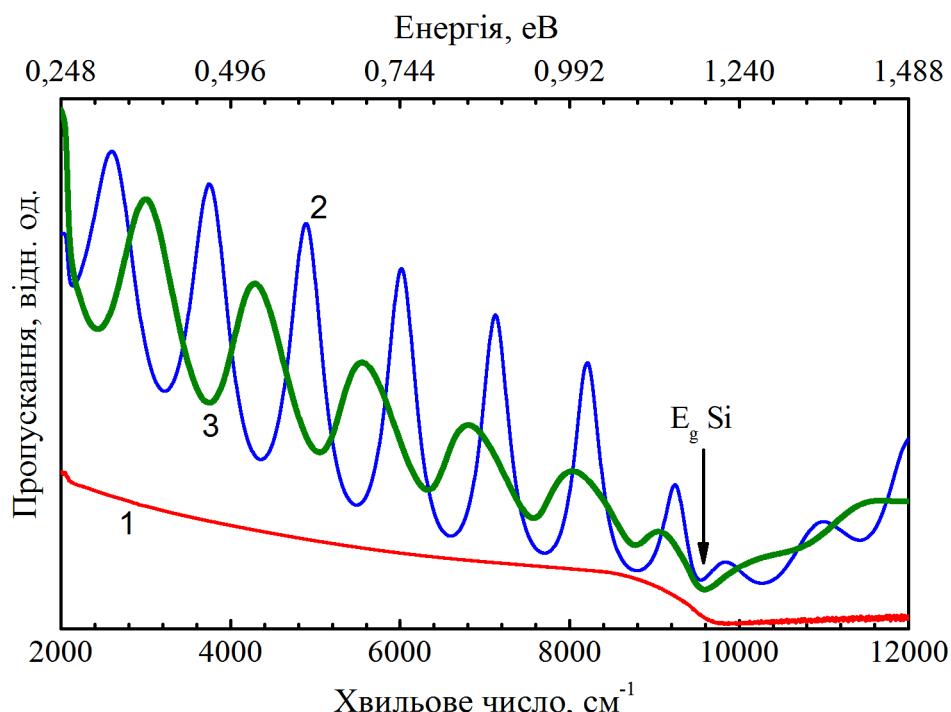


Рисунок 3.11 – Спектри інфрачервоного пропускання зразків №2 (1), 2-кратної (2) та 3- кратної (3) ШК структур

Спектри 2 і 3 на рис. 3.11 виявляють чіткі осциляції Фабрі-Перо, що виникати внаслідок інтерференції хвиль, відбитих від внутрішніх меж поділу в зразках ШК. Навпаки, таких осциляцій не спостерігається в зразку №2 (спектр 1 на рис. 3.11), 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 [55]. У свою чергу, збільшення шорсткості призводитиме до зростання коефіцієнту Зеєбека, що підтверджується наведеними вище теоретичними міркуваннями. У повній відповідності з цим очікуванням, зменшення амплітуди осциляцій Фабрі-Перо у спектрі 3 на рис. 3.11 для зразка 3-кратної ШК у порівнянні зі спектром 2 (2- кратної ШК) супроводжується зростанням коефіцієнту Зеєбека (дані для 3- кратної ШК на рис. 3.10 порівняно з даними для 2- кратної ШК).

3.3 Еквівалентна модель тонкоплівкових напівпровідникових фотоелектроперетворювачів на основі плівок $A^{II}B^{VI}$

Під час розробки реальних фотоелектричних пристройів широко використовуються еквівалентні моделі з нерозподіленими параметрами, що описують поведінку структур при постійному струмові. Такі моделі допомагають зрозуміти принципи роботи сонячних елементів (СЕ), інтерпретувати реальні вольт–амперні ВАХ характеристики (ВАХ), а також оптимізувати продуктивність СЕ шляхом моделювання [56]. Представлені результати зосереджені на визначенні належної еквівалентної моделі структури CuS–CdSe.

Об'єктом досліджень виступали фотоприймачі $CuS_{1.8}–CdSe$, виготовлені шляхом осадження у вакуумі на полікристалічну підкладку селеніду кадмію шару сульфіду міді. Товщина шару n –CdSe та концентрація носіїв заряду в

ньому дорівнюють 7 мкм та 10^{15} см^{-3} , відповідно; для шару $p - \text{CuS}_{1.8}$ відповідні величини складають 15 нм та $5 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Типові ВАХ досліджених структур наведено на рис. 3.12. Видно, що при освітленні спостерігається S – подібна форма ВАХ, а крім того при $V > V_{oc}$ значення струму при освітленні суттєво переважає величину темнового струму при однаковому зміщенні. Це свідчить про те, що: 1) традиційні одна- (дво-) діодні моделі не застосовані до опису світлових ВАХ досліджуваних структур; 2) при освітленні частково змінюється механізм перенесення заряду. З літературі відомо декілька моделей для опису S – подібних ВАХ. В нашому випадку як вихідний варіант використаємо модель, запропоновану в роботі [57], еквівалентне схеме якої наведено на рис. 3.13.

Використовуючи правила Кірхгофа, зв'язок між прикладеною напругою V та відповідним струмом I може бути записаний у наступному вигляді [57]:

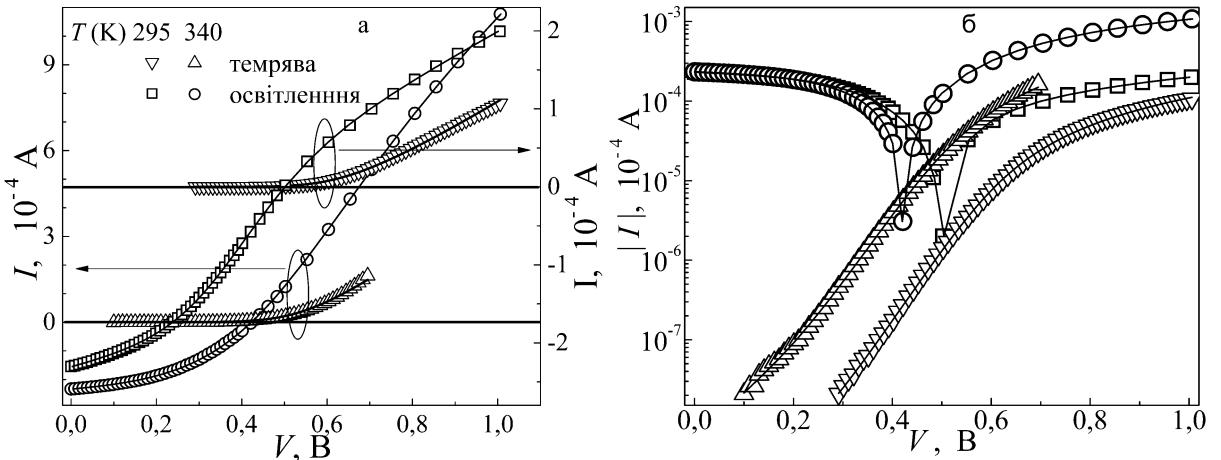


Рисунок 3.12 – Темнові (трикутники) та світлові (кола та квадрати) ВАХ структури $\text{CuS}_{1.8}-\text{CdSe}$. Точки – експеримент, лінії – апроксимація

$$V = IR_S + V_1 + V_2, \quad (3.18)$$

$$I = I_{SH,1} + I_{D,1} - I_{PH}, \quad (3.19)$$

$$I = I_{SH,2} - I_{D,2}, \quad (3.20)$$

де

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

$$I_{D,1} = I_{0,1} \left[\exp\left(\frac{qV_1}{n_1 kT}\right) - 1 \right], \quad (3.21)$$

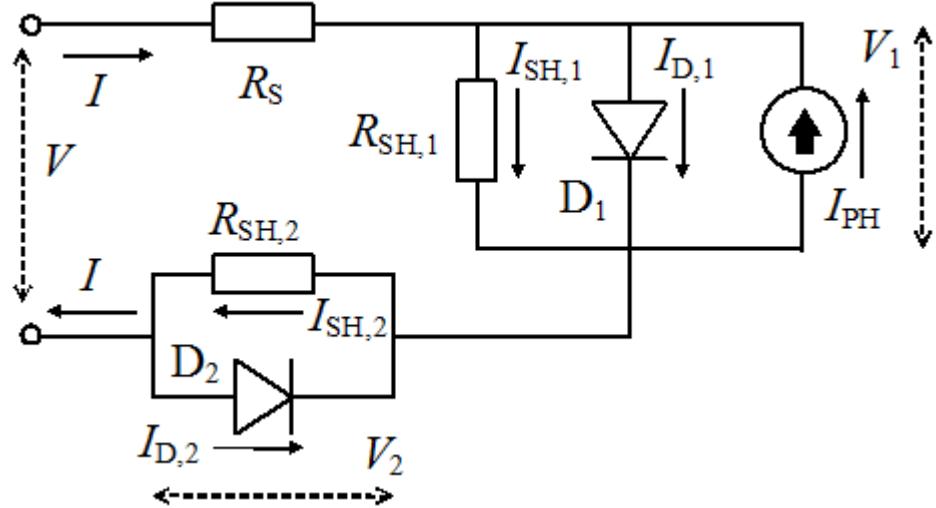


Рисунок 3.13 – Еквівалентна схема освітленого фотоперетворювача, запропонована в [25]

$$I_{D,2} = I_{0,2} \left[\exp\left(-\frac{qV_2}{n_2 kT}\right) - 1 \right], \quad (3.22)$$

де

$I_{0,i}$ та n_i – струми насиження та фактори неідеальності i -го діоду.

В роботі [58] запропоновано аналітичне співвідношення між V та I з використанням функції Ламберта:

$$\begin{aligned} V = & \left(I + I_{PH} + I_{0,1} \right) R_{SH,1} - \\ & - \frac{n_1 kT}{q} W \left\{ \frac{q}{n_1 kT} I_{0,1} R_{SH,1} \exp \left[\frac{q}{n_1 kT} R_{SH,1} (I + I_{PH} + I_{0,1}) \right] \right\} + \\ & + \frac{n_2 kT}{q} W \left\{ \frac{q}{n_2 kT} I_{0,2} R_{SH,2} \exp \left[-\frac{q}{n_2 kT} R_{SH,2} (I - I_{0,2}) \right] \right\} + \\ & (I - I_{0,2}) R_{SH,2} + IR_S \end{aligned}, \quad (3.23)$$

Загалом, вираз (3.23) може бути використаний для апроксимації експериментальних ВАХ, проте, як вказано в роботі [59], при пошуку мінімуму відповідної функції можливе арифметичне переповнення, пов'язане з необхідністю знаходження експоненти з великим значенням показника. Тому в [59] запропоновано при розрахунках замість (3.23) використовувати наступний вираз

$$V = IR_s + \frac{n_1 kT}{q} g(x_1) - \frac{n_2 kT}{q} g(x_2) - \\ - \frac{n_1 kT}{q} \log \left[\frac{q}{n_1 kT} I_{0,1} R_{SH,1} \right] + \frac{n_2 kT}{q} \log \left[\frac{q}{n_2 kT} I_{0,2} R_{SH,2} \right], \quad (3.24)$$

де

$$x_1 = \log \left[\frac{q}{n_1 kT} I_{0,1} R_{SH,1} \right] + \frac{q}{n_1 kT} R_{SH,1} (I + I_{PH} + I_{0,1}), \quad (3.25)$$

$$x_2 = \log \left[\frac{q}{n_2 kT} I_{0,2} R_{SH,2} \right] + \frac{q}{n_2 kT} R_{SH,2} (I - I_{0,2}), \quad (3.26)$$

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

$$g_{n+1}(x) = g_n(x) - \frac{2(g_n + \exp(g_n) - x)(1 + \exp(g_n))}{2(1 + \exp(g_n))^2 - (g_n + \exp(g_n) - x)\exp(g_n)}, \quad (3.27)$$

причому

$$g_0(x) = \begin{cases} x, & \text{при } x \leq -e \\ -e + \frac{1+e}{2e}(x+e), & \text{при } -e < x < e. \\ \log(x), & \text{при } x \geq e \end{cases} \quad (3.28)$$

Саме вирази (3.24–3.28) були використані для апроксимації експериментально отриманих ВАХ структур CuS_{1.8}–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 параметрів. Апроксимуючі

криві, що також наведені на рис. 3.12, свідчать про їхній добрий збіг з вимірюними залежностями.

При апроксимації 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 [60], де показано, що при апроксимації реальних фотоперетворювачів сума $R_{SH,2}$ та R_s з точністю до 0,003 % залишається сталою.

Апроксимація темнових ВАХ показала, що в цьому випадку прямує до нуля (ϵ меншою 10^{-25} А) величина $I_{0,2}$, тобто можна знехтувати наявністю зустрічно-увімкненого діода. Відповідні отримані еквівалентні схеми освітленого та неосвітленого фотоперетворювача $CuS_{1.8}-CdSe$ наведено на рис. 3.14. Зауважимо, що для темнового випадку схема співпадає із загальноприйнятою одно-діодною моделлю.

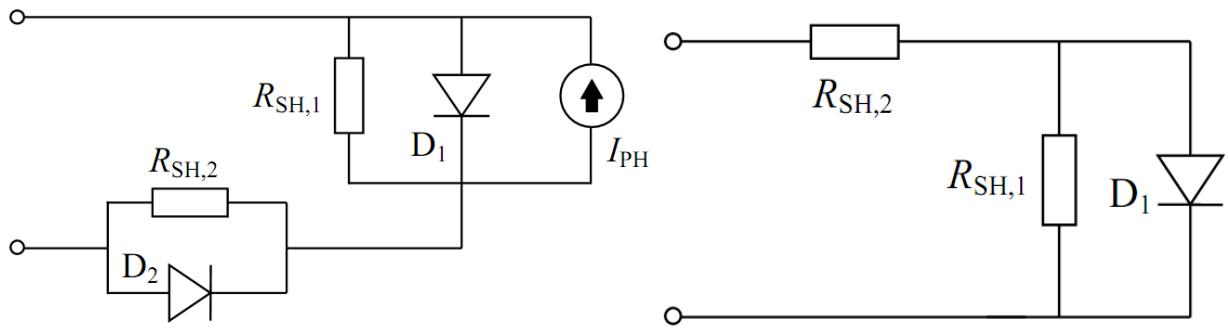


Рисунок 3.14 – Еквівалентні схеми освітленого (ліворуч) та неосвітленого (праворуч) фотоперетворювача $CuS_{1.8}-CdSe$

Наявність S – подібної форми (поява зустрічно увімкненого діода у еквівалентній схемі) 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.

На рис. 3.15а,б наведено отримані температурні залежності параметрів діоду D_1 , увімкненого у прямого напрямі. Зауважимо, що з літератури [61, 62] відомо, що в подібних структурах очікується перенесення заряду за рахунок тунелювання електронів з рівнів, розташованих в області просторового заряду, у валентну зону $p - \text{CuS}_{1.8}$, тобто тунельно-рекомбінаційний струм, а отже струм через D_1 має описуватись виразом

$$I_{D,1} = I_{0,1} [\exp(A_l V_1) - 1], \quad (3.29)$$

де величина тунельного коефіцієнта $A_l = q / n_l kT$ не залежить від температури, а температурна залежність струму насичення має описуватись виразом [61, 63]:

$$I_{0,1} = I_{00,1} \exp(\beta T). \quad (3.30)$$

Для струму насичення очікувана залежність спостерігається, проте у темряві при температурі близько 310 К спостерігається злам – див. рис. 3.15а. Величини $I_{00,1}$ та β 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.

Згідно з [63], величина β визначається температурною залежністю висоти бар'єра в $p-n$ структурі, а отже за наявності значного числа нерівноважних фото-носіїв вона змінюється. Зауважимо, що отримані величини β близькі до наведених у літературі [62] 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. 3.15б. 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. 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 граници розділу визначається не в останню чергу зарядом пасток, розташованих в області інтерфейсу. Їхнє заповнення при зниженні температури або(та) внаслідок наявності великої кількості фото генерованих носіїв викликає зниження висоти бар'єру та відповідне підсилення термоемісійних процесів і послаблення тунельних.

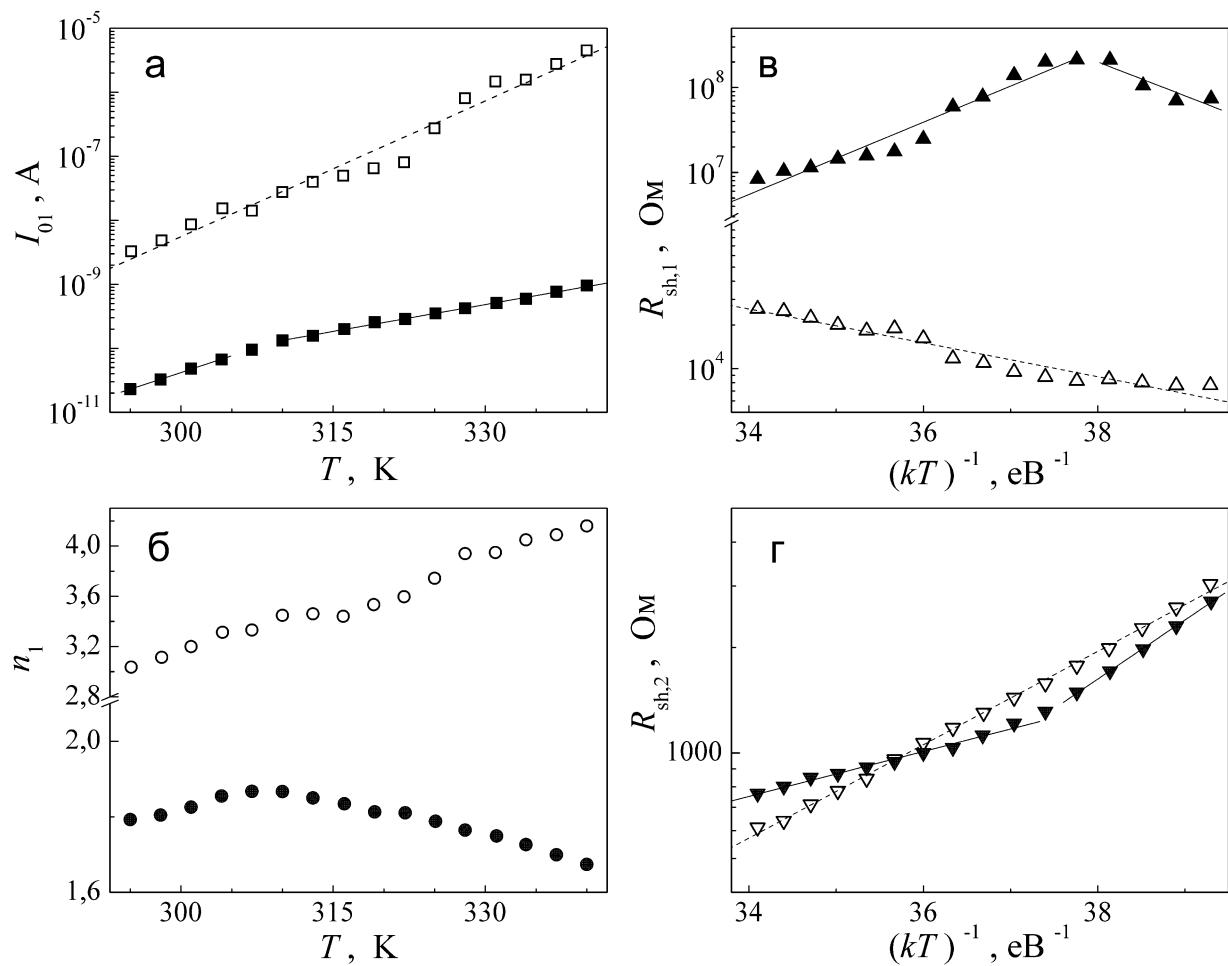


Рисунок 3.15 – Температурні залежності струму насищення діоду D_1 (а), фактору неідеальності D_1 (б), шунтуючих опорів D_1 (в) та D_2 (г). Точки отримані шляхом апроксимації експериментальних залежностей, лінії – апроксимуючі криві (лінійна апроксимація для а та б і відповідно до (3.31) на в та г). Порожні та заповнені символи відповідають освітленим та темновим ВАХ, відповідно

На рис. 3.15в наведено температурні залежності шунтувочого опору, які також свідчать про 1) наявність зламу при температурі близько 310 К; 2) при освітленні та при низьких температурах процеси зміни шунтувочого опору відбуваються подібним чином і величина $R_{SH,1}$ є термоактивованою:

$$R_{SH,1} = R_{SH0} \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right). \quad (3.31)$$

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 шунтувочого опору цілком очікувано суттєво зменшується.

Температурна залежність другого шунтувочого опору також свідчить про наявність певних процесів зміни перенесення заряду при $T = 310$ К у темряві – див. рис. 3.15г. 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.

Отримані температурні залежності параметрів діоду D_2 , який необхідно враховувати лише при освітленні, наведено на рис. 3.16.

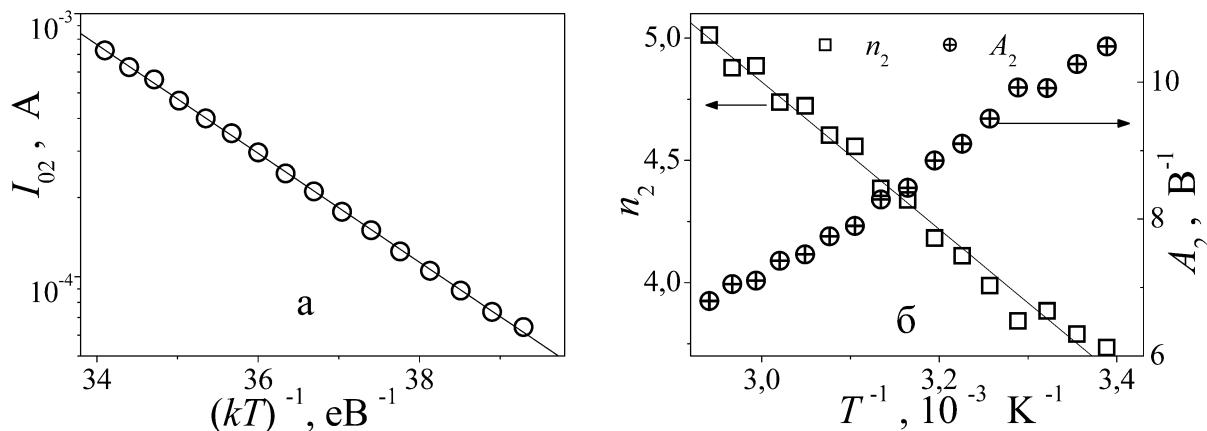


Рисунок 3.16 – Температурні залежності струму насичення діоду D_2 (а) та фактору неідеальності (б, ліва шкала) і тунельного коефіцієнту (б, права шкала) діоду D_2

Видно, що струм насилення є термоактивованим, характерна енергія складає 0,48 еВ. Це, а також, той факт, що тунельний коефіцієнт $A_2 = q / n_2 kT$ не залишається сталим (див. рис. 3.16б) є доказом, що зустрічно-увімкнених діод не є тунельним. З іншого боку, фактор неідеальності зростає при зростанні температури, тоді як для більшості випадків термоемісійного перенесення заряду через діодну структуру спостерігається протилежна залежність. Таким чином, фізичний механізм, який викликає появу D_2 на еквівалентній схемі потребує подальших досліджень.

3.3 Основні результати розділу 3

1. 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 ШК) збільшує коефіцієнт Зеєбека приблизно на 40%.

2. 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.

3. 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.

4. На основі проведених вимірювань вольт-амперних характеристик структур $\text{CuS}_{1.8}-\text{CdSe}$, показано доцільність використання дводіодної моделі (із зустрічно ввімкненим діодом) при освітленні структури та однодіодної в темряві.

5. Виявлено, що при температурі близько 310 К відбувається зміна темнового механізму провідності в структурах CuS_{1.8}–CdSe; характер перенесення заряду при освітленні збігається з темновим механізмом при $T < 310$ К.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ФОТОАКУСТИЧНОГО ВІДГУКУ В НСМ “ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ–ГЕЛЬ” НА ОСНОВІ СИЛІКАТНИХ ТА АГАРОЗНИХ ГЕОІВ ІЗ ВМІСТОМ НАНОЧАСТИНОК

Оптична візуалізація – один з основних інструментів візуалізації в техніці, медицині та інші, який заснований на взаємодії електромагнітного випромінювання з досліджуваним об'єктом. Перевагою оптичних методик є порівняно висока роздільна здатність (1–10 мкм), яка збільшується зі зменшенням довжини хвилі. Однак сильне оптичне поглинання в діапазоні коротких довжин хвиль є вирішальним обмеженням для підповерхневої візуалізації. 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 [64, 65].

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 поглинутої частини електромагнітного випромінювання. Дослідження фотоакустичних явищ у багатофазних системах є складним питанням [66].

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 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 m^2/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.

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.

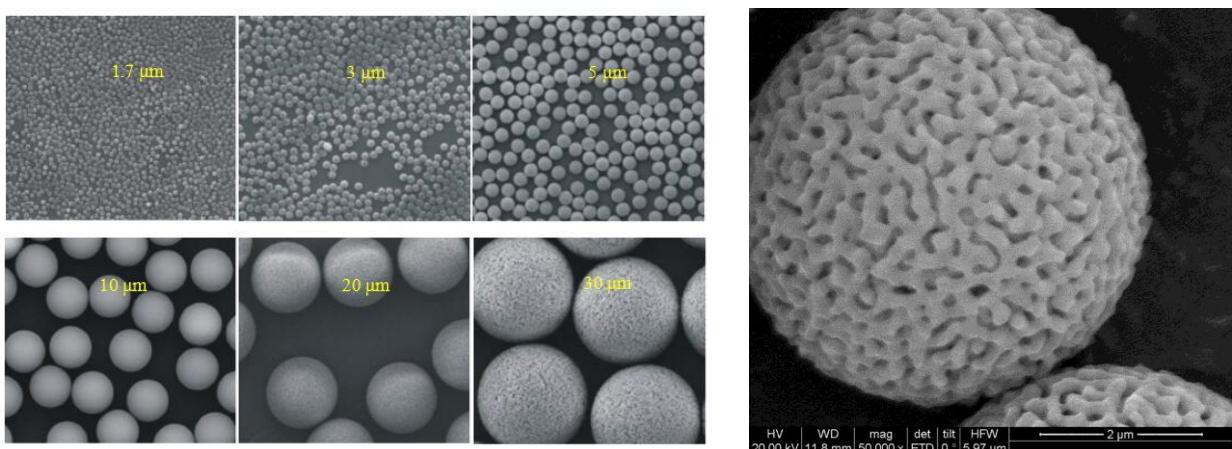


Рисунок 4.1 – SEM-мікрофотографії силікагелю моно-дисперсної хроматографії UniSil [67]

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 $\approx 0,9 \text{ г}/\text{cm}^3$.

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 цілей, а аналітичні агарози LM Sieve і Novagel GQT мають високу роздільну здатність [68].

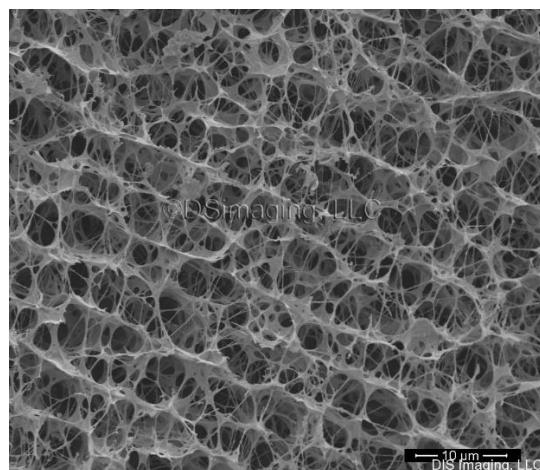


Рисунок 4.2 – SEM–мікрофотографії агарози (Gels-cryo SEM)

Агарози фірми Pharmacia (типу Sepharose CL) мають підвищена 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 виявлення наявності наночастинок в гелі та залежності параметрів фотоакустичного перетворення від просторового положення наночастинок та їх концентрації. Необхідно також з'ясувати яким чином неоднорідність гелю агарози за густину відображається на параметрах фотоакустичного відгуку.

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.

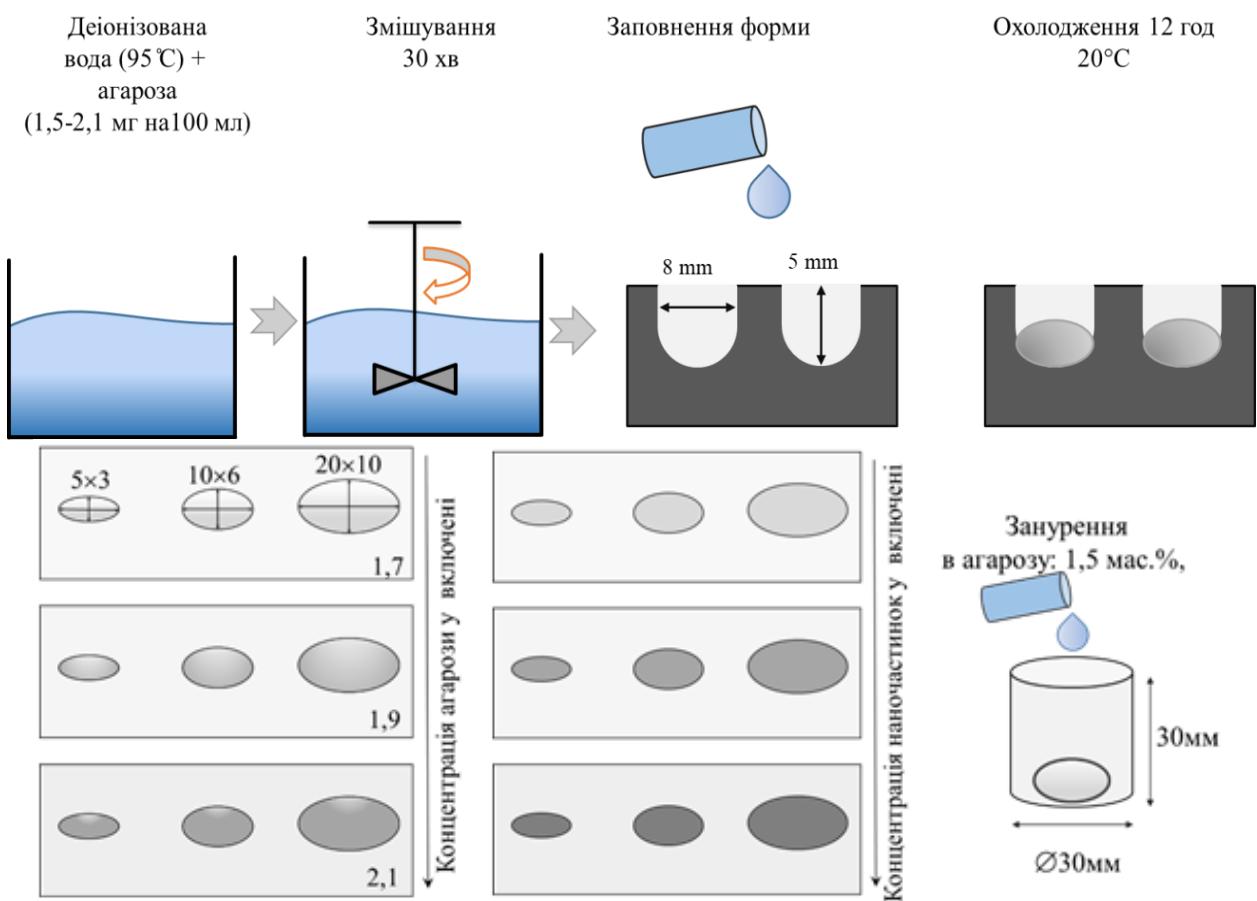


Рисунок 4.3 – Схема процедури виготовлення зразка з неоднорідними включеннями та розміри зразків з агарози

Другу партію неоднорідних включень виготовляли з додаванням до розчину наноматеріалів оксиду графену та нанодіамантів. Водна дисперсія оксиду графену була куплена на складі Graphenea [69]. Порошок з нанодіамантів виготовлявся компанією Ray Techniques Ltd [70].

Неоднорідне включення занурювали у стандартну форму висотою 30 мм та діаметром 20 мм з агарозою 1,5 мас.% (рис. 4.4).

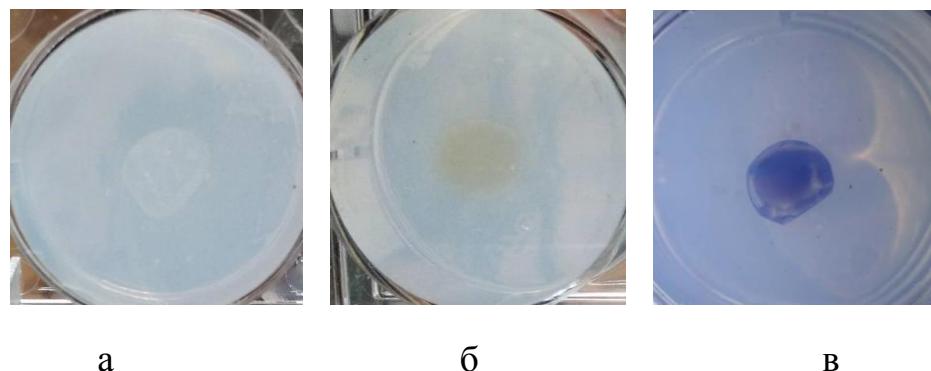


Рисунок 4.4 – Фотографії виготовлених зразків з неоднорідними включеннями: а – концентрація агарози 1,7 мас.%, 1,9 мас.% та 2,1 мас.%; б – неоднорідне включення з нанодіамантами; в - з оксидом графену

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 зразку. Photoакустичний буфер виготовлений з органічного скла, був оснащений кільцевим п'єзоелектричнім датчиком (PZT), що знаходиться в жорсткому контакті з буфером. П'єзоелектричний перетворювач кільцевої форми $20 \times 10 \times 1$ мм виготовлений фірмою Piezo Technology. Photoакустичний буфер контактував зі зразком через трансмісійний гель.

Індуковані фотоакустичні сигнали реєструвалися цифровим осцилографом. На рис. 4.5 також наведено типову форму фотоакустичного відгуку.

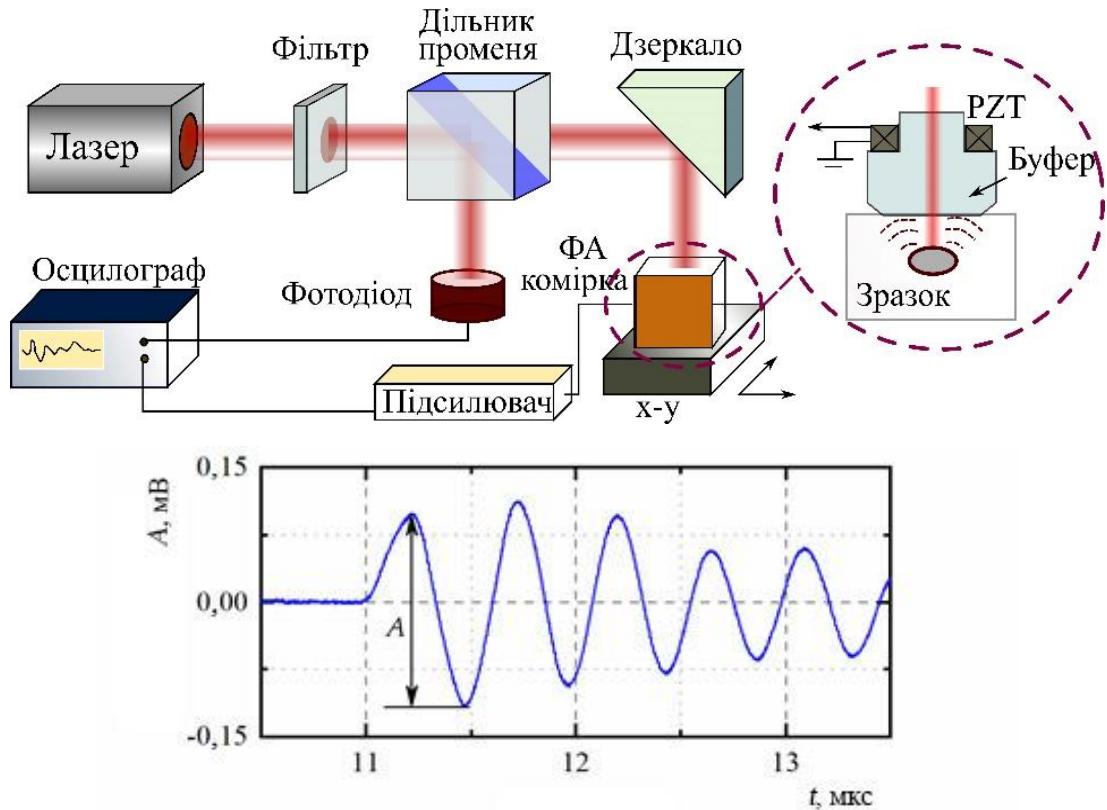


Рисунок 4.5 – Схема експериментальної установки та типовий фотоакустичний відгук

З осцилограммами 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 одним 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.

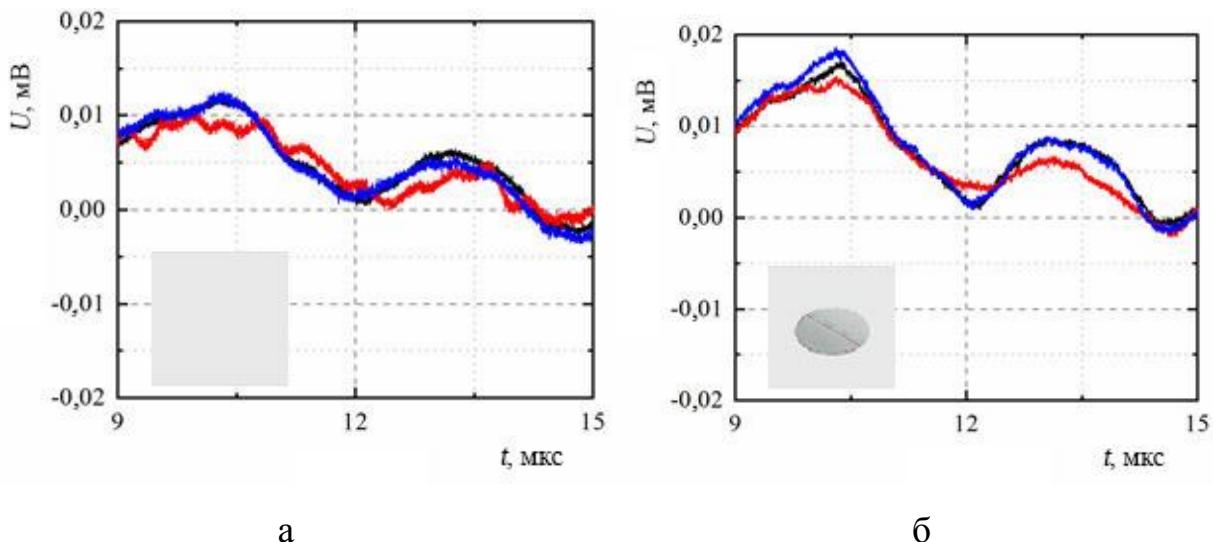


Рисунок 4.6 – Фрагмент осцилограмм фотоакустичних відгуків: а – для однорідного зразку агарози; б - зразки з неоднорідними включеннями з іншою концентрацією агарози 1,7 мас.%, 1,9 мас.% та 2,1 мас.%

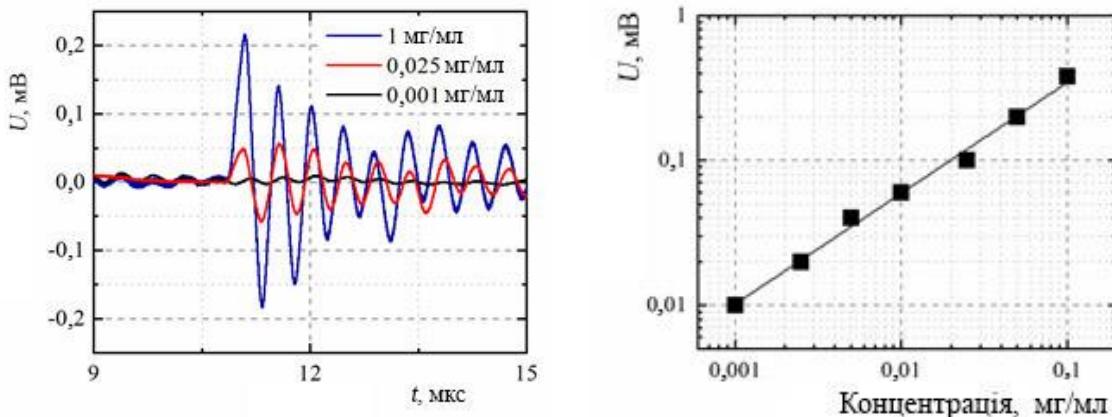


Рисунок 4.7 – Фотоакустичний відгук від зразків з неоднорідним включенням, в яких є наночастинки оксиду графену з концентрацією 0,001–0,1 мг/мл

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 готувалися з використанням наночастинок діамантів (див. рис. 4.8 та рис. 4.9).

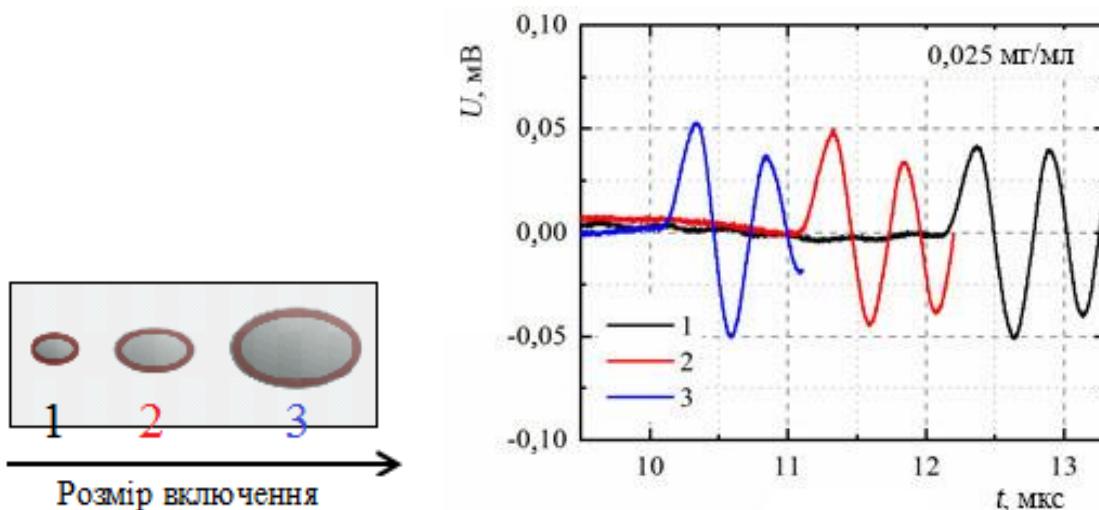


Рисунок 4.8 – Фотоакустичний відгук від зразків з неоднорідним включенням з наночастинками оксиду графена ($0,025 \text{ мг/мл}$) різного розміру

Вимірювання часу затримки фотоакустичного відгуку відносно імпульсу лазеру дозволяють розрахувати положення неоднорідного включення з наночастинками у зразку. Вимірюна швидкість повздовжніх хвиль у зразках агарози складає 1543 м/с.

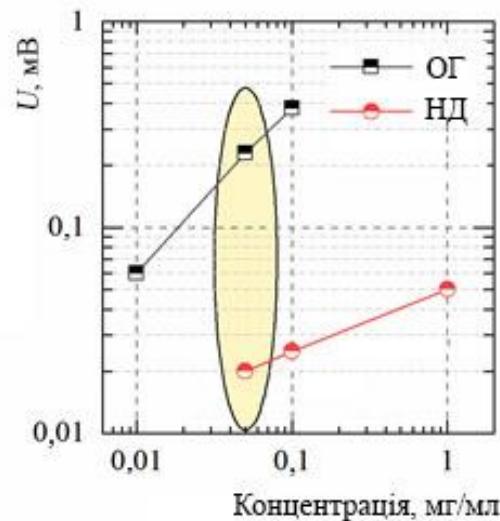


Рисунок 4.9 – Фотоакустичний відгук від зразків з агарози з включеннями з наночастинками: ОГ - оксиду графену з концентрацією $0,01\text{--}0,1 \text{ мг/мл}$; НД – нанодіамантів з концентрацією $0,05\text{--}1 \text{ мг/мл}$

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.

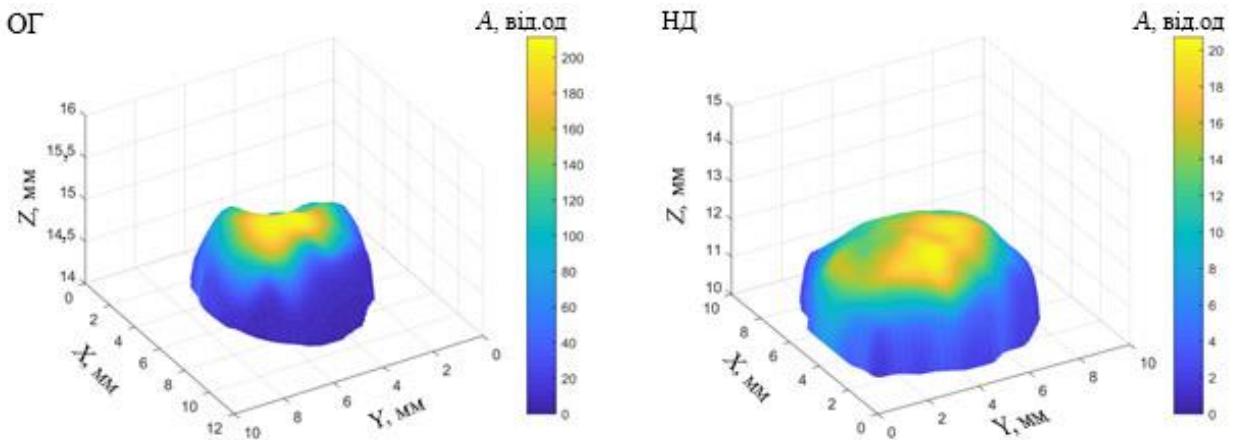


Рисунок 4.10 – 3D фототермоакустичні томограми зразків агарози з неоднорідними включеннями: ОГ- наночастинки оксиду графену концентрація 0,05 мг/мл; НД- наночастинки нанодіамантів концентрація 0,05 мг/мл

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 [71]. Для експериментатора завжди важливо мати доступ до нових, простих та надійних методів. Оптичні методи також успішно використовуються для вивчення дифузійних процесів [72]. 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 [73]. 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 [74]. Фотоакустична техніка заснована на періодичному нагріванні зразка, освітленого модульованим оптичним випромінюванням. У конфігурації газ-мікрофон зразок контактує з герметичною камерою. Okрім стабільного температурного градієнта, теплова хвиля з поверхні матеріалу нагріває стовпчик газу біля поверхні зразка. Цей тонкий шар газу буде діяти як акустичний поршень, що призведе до періодичної зміни тиску в комірці. Чутливий мікрофон, приєднаний до камери для зразків, може бути використаний для виявлення цього коливання тиску.

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.

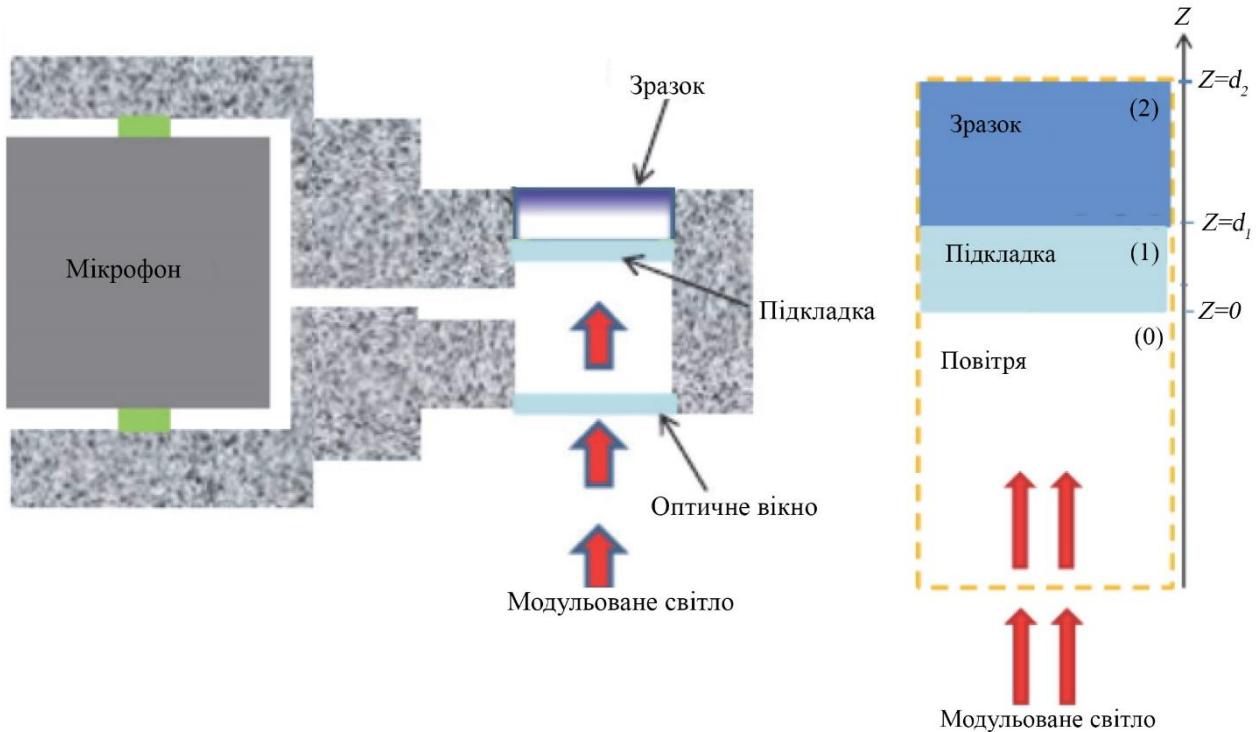


Рисунок 4.11 – Схема фотоакустичної комірки та модель для розрахунків

$$\frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - \frac{1}{D_{Th}} \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = -\frac{\Phi(z,t)}{\chi}, \quad (4.1)$$

$$\Phi(x,t) = F(z) \left(\frac{1 + \cos(\omega t)}{2} \right) = \operatorname{Re} \left[\frac{F(z)}{2} (1 + e^{i\omega t}) \right] \quad (4.2)$$

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);

ρ - густина;

c - теплоємність.

Для амплітуди змінної компоненти температури $\operatorname{Re}[\theta(z)e^{i\omega t}]$ одержимо наступне рівняння:

$$\frac{\partial^2 \theta(z)}{\partial z^2} - \sigma^2 \theta(z) = -\frac{F(z)}{2\chi}, \quad (4.3)$$

де

$$\sigma = \sqrt{\frac{i\omega}{D_{Th}}} = \frac{1+i}{\mu}, \quad (4.4a)$$

$$\mu = \sqrt{\frac{2D_{Th}}{\omega}} = \sqrt{\frac{D_{Th}}{\pi f}}. \quad (4.4b)$$

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

η_j - ефективність перетворення поглинутого світла у тепло для шарів $j=1,2$;

R_j - коефіцієнт відбиття;

α_j - коефіцієнт поглинання;

I - інтенсивність світла в повітрі шар - 0.

Границні умови:

$$\begin{cases} \theta_0|_0 = \theta_1|_0, & \theta_1|_{d_1} = \theta_2|_{d_1} \\ \chi_0 \frac{d\theta_0}{dz}|_{z=0} = \chi_1 \frac{d\theta_1}{dz}|_{z=0} & \chi_1 \frac{d\theta_0}{dz}|_{z=d_1} = \chi_2 \frac{d\theta_1}{dz}|_{z=d_1} \end{cases}.$$

Вважаємо, що шар 2 достатньо товстий та теплова хвиля у ньому не відбувається на межі d_2 . Тоді для від'ємних $z \leq 0$:

$$\begin{aligned} \theta(z) &= \frac{(1-R_1)I}{2\epsilon_1 \sqrt{\pi f}(1+i)} \times e^{\sigma_0 z} \times \frac{\eta_1 r_1}{(\epsilon_{01}+1)(\epsilon_{21}+1)e^{\sigma_1 d_1} - (\epsilon_{01}-1)(\epsilon_{21}-1)e^{-\sigma_1 d_1}} \times \\ &\times \left[\left(\frac{\epsilon_{21}+1}{r_1+1} e^{\sigma_1 d_1} - \frac{\epsilon_{21}-1}{r_1-1} e^{-\sigma_1 d_1} + 2 \frac{\epsilon_{21}-r_1}{r_1^2-1} e^{-\sigma_1 d_1} \right) + 2(1-R_2) \frac{\eta_2 r_2}{r_2+1} e^{-(\alpha_1+\alpha_2)d_1} \right], \end{aligned}$$

а для шарів $j=0,1,2$ $\epsilon_m = \chi_m / \sqrt{D_{Thm}}$, $\epsilon_{mn} = \epsilon_m / \epsilon_n$, $r_m = \alpha_m / \sigma_m$.

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 α_2 буде залежати від поглинання у шарі агарози та поглинанні частинками що дифундують то другий доданок пропорційний α_2 буде визначати зміни амплітуди фотоакустичного сигналу у часі:

$$\theta(z) \approx I \frac{\alpha_2 \eta_1 (1 - R_1) \sqrt{D_{Th2}}}{4\pi i \varepsilon_1 f} \frac{2}{1 + \varepsilon_{21}} e^{-\sigma_1 d_1} e^{\sigma_0 z}. \quad (4.7)$$

Параметри підкладки з поліетилену та гідрогелю агарози: $d_1 = 150$ мкм, $d_2 = 1500$ мкм, $\chi_1 = 0,33$ Вт/(м×К), $\rho_1 = 0,923$ г/см³, $c_1 = 1,9 \times 10^3$ Дж/(кг×К), $D_{Th1} = 1,4 \times 10^{-7}$ м²/с, $D_2 = 1,46 \times 10^{-7}$ м²/с [72].

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 розчин 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 товщеною і розміщували у фотоакустичної комірці для вимірювань. Змінна складова потоку тепла в поліетилені пропорційна середній величині коливань температури в при поверхневому шарі зразка за товщеною, що дорівнює довжині теплової дифузії в зразку. Амплітуду фотоакустичного сигналу залежно від часу наведено на рис. 4.12.

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 μ . Після того, як довжина поглинання стає менше, швидкість зростання амплітуди ФА відгуку істотно зменшується (ефект фотоакустичного насилення).

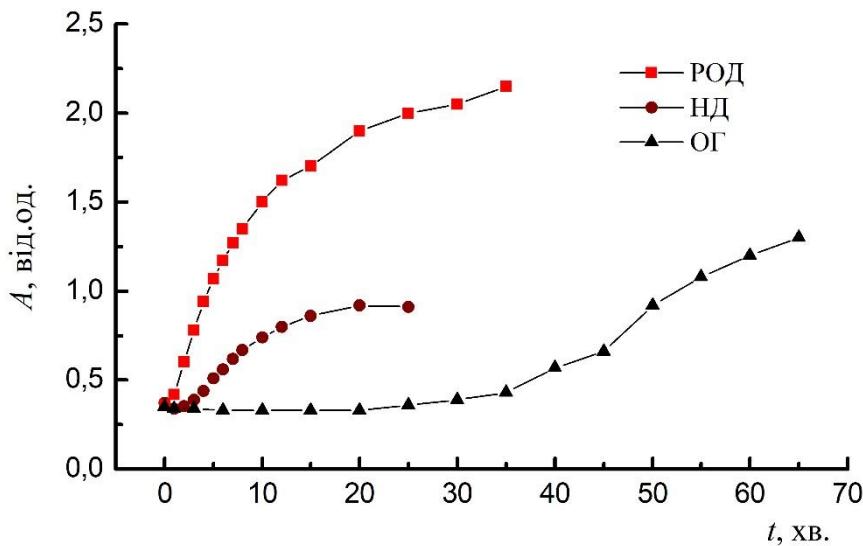


Рисунок 4.12 – Амплітуда фотоакустичного відгуку залежно від часу для дифузії різних наночастинок (РОД – родамін, НД – нанодіаманти, ОГ – оксид графену) у зразках гідрогелю агарози

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.

4.4 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. Продемонстровано можливість використовувати фотоакустичний метод з гармонійною модуляцією збуджуючого випромінювання для вивчення процесів дифузії в наночастинок у зразках гідрогелю агарози.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що розміщення тонких кремнієвих шарів всередині германієвих квантових точок здатне суттєво збільшити коефіцієнт Зеєбека. Збільшення кількості прошарків кремнію з одного до двох збільшує коефіцієнт Зеєбека приблизно на 40%. Запропонований підхід до збільшення коефіцієнту Зеєбека може бути використано для покращення термоелектричних пристройів на Ge/Si шляхом удосконалення внутрішньої інтерфейсної будови та селективного легування таких композитних структур.
2. 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. Зокрема, час затримки термопружного відгуку від зразків гідрогелю агарози з частинками нанодіамантів залежить від просторового розташування наночастинок у зразку. Ці результати відкривають нові можливості вивчення та моделювання поведінки біологічних тканин, зокрема, процесів дифузії в біополімерах.
3. Зареєстровано та пояснено ефекти руйнування довгих макромолекулярних епоксидних ланцюгів і амінових поперекових зв'язків, а також зв'язування окремих молекулярних груп, що входять до складу цих ланцюгів, і самих амінових зв'язків з активними поверхневими центрами окиснених та неокиснених багатошарових графенових нанопластиночок. Такі зміни стану інтерфейсів між полімерною матрицею та нанокарбоновим включенням спрямовані на поліпшення теплопередачі на інтерфейсах, а також покращення механічних та електричних властивостей нанокомпозитів.

4. Запропонована узагальнена модель процесів, що відбуваються при утворенні наноструктурних форм металу на поверхні карбонового компоненту нанокомпозиту. Запропоновані методи модифікації нанокарбонового компоненту в залежності від його структури і морфології поверхні, які дозволяють отримати нанорозмірний метал на поверхні та у міжшаровому просторі карбонового компоненту. Зокрема, декорування компоненту наночастинками кобальту чи нікелю приводить до утворення наночастинок металу на поверхні та частково в міжшаровому просторі частинок нанокарбону. Результати можуть мати широкий спектр застосувань, від фільтрації спінів та створення магнітних тунельних переходів до підвищеної біоактивності нанокарбонового компоненту.

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 Gregg S.J. *Adsorption, Surface Area and Porosity* / S.J. Gregg, K.S.W. Sing. – Academic Press: London, New York, 1982.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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.

- 9 Thermal diffusivity mapping of graphene based polymer nanocomposites / M. Gresil, Z.Wang, Q.-A.Poutrel, C. Soutis // Sci. Rep. – 2017. – Vol. 7. – P. 5536.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 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.
- 13 Grassie N. Polymer degradation and stabilization / N. Grassie, G. Scott. – Cambridge University Press: Cambridge, 1988.
- 14 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.
- 15 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.
- 16 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.
- 17 Kreuer K.D. Proton conductivity: materials and applications / K.D. Kreuer // Chem. Mater. – 1996. – Vol. 8. – P. 610–641.

- 18 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.
- 19 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.
- 20 Козлов Г.В. Ангармонические эффекты и физико- механические свойства полимеров / Г.В. Козлов, Д.С Сандитов. – Новосибирск: Наука, 1994. – 261 с.
- 21 Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // J. Comp. Phys. – 1995. – Vol. 117. – P. 1–19.
- 22 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.
- 23 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.
- 24 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.
- 25 Molecularly controlled epoxy network nanostructures / S. Morsch, Y. Liu, P. Greensm et al. // Polymer. – 2017. – Vol. 108. – P. 146–153.
- 26 Characterization of nanodispersed graphite / Yu. M. Perets, I. V. Ovsiienko, L. L. Vovchenko et al. // УФЖ. – 2012. – Т. 57, №4. – С. 219–223.
- 27 Черепанов В.А. Химическая кинетика / В.А. Черепанов, Т.В. Аксенова.– Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2016. – 132 с.

- 28 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.
- 29 Термическая стабильность нанокомпозитных материалов графит-кобальт / Л.Л. Вовченко, Л.Ю. Мацуй, Н.И. Захаренко и др. // Неорган.мат. – 2004. – №2. – С. 209–214.
- 30 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.
- 31 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.
- 32 Magnetoresistance of graphite intercalated with cobalt / I. Ovsienko, L.Matzui, I.Berkutov et al. //J. Mater. Sci. – 2018. – Vol. 53, № 1. – P. 716–726.
- 33 Mason T.J. Ultrasonic cleaning: An historical perspective / T.J. Mason // Ultrasonics Sonochemistry. – 2016. – Vol. 29. – P. 519–523.
- 34 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.
- 35 Royer D. Elastic waves in solids I-II / D. Royer, E. Dieulesaint. – Springer; 1st Ed., 2010.
- 36 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. – P. 314.

- 37 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.
- 38 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.
- 39 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.
- 40 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.
- 41 Pichanusakorn P. Nanostructured thermoelectrics. / P. Pichanusakorn, P. Bandaru // Mater. Sci. Eng. – 2010. – Vol. R67. – P. 19–63.
- 42 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.
- 43 Gayner C. Recent advances in thermoelectric materials. / C. Gayner, K. K. Kar // Progr. Mater. Sci. – 2016. – Vol. 83. – P. 330–382.
- 44 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.
- 45 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.
- 46 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.

- 47 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.
- 48 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.
- 49 Martin J. High temperature Seebeck coefficient metrology. / J. Martin, T. Tritt, C. Uher // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108. – P. 121101.
- 50 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.
- 51 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.
- 52 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.
- 53 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.
- 54 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.
- 55 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.

- 56 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.
- 57 Origin of the Kink in Current-Density Versus Voltage Curves and Efficiency Enhancement of Polymer-C₆₀ Heterojunction Solar Cells. / F. A. de Castro, J. Heier, F. Nüesch, R. Hany // IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. – 2010. – Vol. 16, №6. – P. 1690–1699.
- 58 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.
- 59 Roberts K. On calculating of Current-Voltage Characteristics of Multi-Diode Models for Organic Solar Sells / K. Roberts, S. R. Valluri // arXiv preprint arXiv. – 2015. – 1601.02679.
- 60 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. – C. 590–597.
- 61 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.
- 62 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.
- 63 Electrical and photoelectrical properties of photosensitive heterojunctions n-TiO₂/p-CdTe / V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk et al. // Semicond. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 26, №12. – P. 125006.
- 64 Beard P. Biomedical photoacoustic imaging // Interface Focus. – 2011. – Vol.1, №4. – P. 602–631.

- 65 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.
- 66 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.).
- 67 Suzhou Nanomicro Technology Co., Ltd. – Режим доступу: <http://en.nanomicrotech.com>. – Заголовок з екрану.
- 68 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.
- 69 Graphenea. – Режим доступу: <https://www.graphenea.com/collections/graphene-oxide>. – Заголовок з екрану.
- 70 Ray Techniques Ltd. – Режим доступу: <https://www.nanodiamond.co.il> / Slurries. – Заголовок з екрану.
- 71 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.
- 72 Photothermal science and techniques / D. Almond, P. Patel; ed. by E. Dobbs, S.B. Palmer. – London: Chapman and Hall, 1996. – 241 p.
- 73 Vargas H. Photoacoustic and elated photothermal techniques / H. Vargas; L.C.M. Miranda // Phys. Rep. - 1988. –Vol.161, №2. –P. 43–101.
- 74 Bialkowski S.E. Photothermal spectroscopy methods for chemical Analysis. - John Wiley & Sons, New York, 1996. – 270 p.

ДОДАТОК А - Перелік засобів вимірюваної техніки, що використовувались при виконанні НДР №19БФ051-05

Назва теми: "Розробка фізичних зasad функціоналізації наноструктурованих матеріалів на основі карбону, напівпровідникових гетероструктур та поруватого кремнію"

Таблиця А1 - Перелік засобів вимірюваної техніки

№ п.п.	Назва засобу вимірюваної техніки	Тип засобу вимірюваної техніки	Зав.№	Місце знаходження
1	2	3	4	5
1	Осцилограф	С1-83	№ С10339	к. 434
2	Мілівольтметр	В3-41	№3598	к. 336/432
3	Вольтметр	В7-40/4	№864989	к. 432
4	Частотомір	Ч3-34	№ Н05351	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	В7-35	№ГО70490	к. 125/235
9	Головка лазерна неперервна, довжина хвилі 532 нм, потужність 1 Вт	DPSSL MGL 1w H532	№ГО70490	к. 125
10	Головка лазерна імпульсна 1064 нм, 532 нм, 800 мДж	ИЗ25-1А	9012041	к. 125
11	Нано-вольтметр	Unip. 232 В	114599	к. 125

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

О. Коротченков