МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

КАРБОВНИК ІВАН ДМИТРОВИЧ

УДК 535.37, 538.911, 538.958, 538.975

МЕХАНІЗМИ ФОРМУВАННЯ НАНОФАЗ ТА ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ В ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІЧНИХ І ГІБРИДНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі радіофізики та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Болеста Іван Михайлович,
Львівський національний університет імені Івана Франка, завідувач кафедри радіофізики та комп'ютерних технологій.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Неділько Сергій Герасимович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, завідувач науково-дослідної лабораторії «Спектроскопія конденсованого стану речовини»;

доктор фізико-математичних наук, професор
Студеняк Ігор Петрович,
Ужгородський національний університет, проректор з наукової роботи;

доктор фізико-математичних наук, професор
Пелещак Роман Михайлович,
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, завідувач кафедри фізики.

Захист відбудеться "18" грудня 2019 р. о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, велика фізична аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розіслано "____" листопада 2019 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09
докт. фіз.-мат. наук, професор А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Загальна тенденція розвитку електроніки пов'язана із зменшенням розмірів функціональних елементів та пристроїв, створених на їхній основі, які на сьогоднішній час досягнули нанометрового масштабу. Для реалізації функціональних нанорозмірних вузлів безпосередньо використовується взаємодія між окремими атомами та молекулами. Перехід на нанометровий рівень досягається наноструктуруванням, тобто формуванням нанооб'єктів з окремих складових частин (атомів чи молекул) шляхом їх агломерації (технології «знизу-вгору»), або дисоціацією масивних речовин на окремі складові елементи (технології «зверху-вниз»).

Актуальною задачею сучасної фізики напівпровідників і діелектриків є пошук та дослідження матеріалів із новими функціональними характеристиками для їхнього використання у сучасних приладах і системах мікро- та наноелектроніки. Один із перспективних напрямів пошуку пов'язаний із шаруватими кристалами, поверхня яких характеризується протяжними атомарно-гладкими ділянками з низькою густиною обірваних зв'язків. Ця особливість зумовлює їхнє застосування як підкладок для формування молекулярних, органічних та металічних наноструктур – природних еталонів нанорельєфу в метрології нанооб'єктів.

Інший підхід ґрунтується на створенні гібридних наноструктур «метал – діелектрик» чи «метал – напівпровідник» різного типу, встановлення їхніх властивостей та розробці способів керування ними. Незважаючи на суттєвий прогрес, основною рисою цього етапу є те, що швидкий емпіричний розвиток відповідних нанотехнологій значно випереджає розуміння суті фізичних процесів, які впливають на властивості нанооб'єктів і наноструктур, одержаних на їхній основі.

Ще один підхід пов'язаний з агрегацією нанонаповнювача у стабільних структурах з визначеною геометрією, що відкриває шлях до створення гібридних наноструктурованих матеріалів з покращеними характеристиками.

Прогрес розвитку таких матеріалів гальмується низкою невирішених фізичних задач. Тому вивчення аспектів, пов'язаних з фізичними явищами, які проявляються на нано- та субнанорозмірному рівнях структурної організації функціональних матеріалів, і з реалізацією квантово-розмірних ефектів є актуальною задачею. Проведені у дисертаційній роботі дослідження механізмів формування гібридних наноструктур та перебігу електронних процесів у таких структурах створюють підґрунтя для енергоефективних і керованих методик створення різноманітних функціональних матеріалів, а також для гнучкої системи маніпуляції їхніми функціональними характеристиками і прогнозування впливу зовнішніх чинників на ці характеристики.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі радіофізики та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка у рамках міжнародного українсько-американського проекту Фонду цивільних досліджень "Study And Application of Functional Engineered Nanomaterials For Environmental Risks Evaluation And Protection" (SAFENANOTEC) у період з 2014 по 2015 роки, а також під час виконання держбюджетних науково-дослідних робіт: «Електронні, фононні та імпедансні

спектри нано- та субмікронних фаз в йодидах лужноземельних металів» (номер держреєстрації 0107U002058, термін виконання з 1 січня 2007 р. по 31 грудня 2009 р.), «Фізико-хімія наносистем», (за державною програмою "Нанотехнології та наноматеріали", номер держреєстрації 0110U004825, термін виконання з 1 квітня 2009 р. по 31 грудня 2010 р.), «Оптичні спектри фрактальних кластерів» (номер держреєстрації 0110U001378, термін виконання з 1 січня 2010 р. по 31 грудня 2012 р.), «Моделювання пристроїв і матеріалів наноелектроніки з використанням технологій розподілених та паралельних обчислень» (номер держреєстрації 0112U001288, термін виконання з 1 січня 2012 р. по 31 грудня 2013 р.), «Експериментальне дослідження та комп'ютерне моделювання наноструктурованих метал-діелектричних композитів для наноплазмоніки» (номер держреєстрації: 0115U003253, термін виконання з 1 січня 2015 р. по 31 грудня 2016 р.), «Дослідження та застосування функціональних технологічних наноматеріалів для оцінки забруднення та захисту навколишнього середовища» (номер держреєстрації 0116U007287, термін виконання з 1 липня 2016 р. по 31 грудня 2016 р.), «Нове покоління мультифероїків, композитних і наноструктурованих матеріалів для функціональної електроніки і фотоніки» (номер державної реєстрації №0118U003608, термін виконання з 1 січня 2018 р. по 31 грудня 2020 р.) та «Універсальні вимірювальні комплекси для електрохімічних, корозійних та електроаналітичних досліджень» (номер державної реєстрації №0118U003608, термін виконання з 1 січня 2019 р. по 31 грудня 2020 р.).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи полягає у дослідженні механізмів утворення кристалічних, композитних і гібридних нанорозмірних структур, а також встановленні закономірностей та особливостей наноструктурування і перебігу електронних процесів у них, які визначають фізичні властивості та охоплюють повну ієрархію структурної організації їхніх компонентів, відображаючи стрімкий еволюційний розвиток діелектричних та напівпровідникових матеріалів для функціональної електроніки.

Для досягнення поставленої мети розв'язувались такі **задачі:**

– розвинути методологічні підходи до синтезу, параметризації та характеризації наноструктур в об'ємі та на поверхні діелектричних/напівпровідникових матеріалів;

– дослідити механізми формування наноструктур та природу електронних процесів у нанофазах, що формуються у шаруватих кристалах CdI_2, шляхом вивчення морфологічних особливостей, спектрів випромінювання та поглинання і коливних спектрів;

– розробити математичну модель провідної мережі нанотрубок усередині діелектричної матриці та провести комп'ютерні експерименти для встановлення електричних характеристик такої гібридної системи;

– синтезувати композитні системи гібридного типу «діелектрична матриця – нанонаповнювач» на основі результатів комп'ютерних симуляцій та дослідити їхні електричні властивості, а також вивчити вплив фізичних полів на ці властивості у реальних зразках нанокомпозитів такого класу;

– проаналізувати особливості одержання гібридних композитних люмінесцентних наноструктур та можливостей їхньої модифікації через вплив зовнішніх факторів;

– одержати гібридні наноструктуровані плівкові матеріали з поляризованою люмінесценцією;

– вивчити механізми орієнтування флуоресцентних органічних молекул, які формують нанометричні плівки на твердотільних підкладках, визначити ефективність поляризації орієнтованих наноструктурованих гібридних плівок.

Об'єктом дослідження є механізми формування наноструктур, які утворюються в об'ємі та на поверхні шаруватих кристалів CdI_2, гібридних поверхневих наноструктур та нанокомпозитних фаз, що одержані різними експериментальними методами, а також пов'язані із цими механізмами електронні процеси.

Предметом дослідження є зв'язок електронних процесів з оптичними та електричними властивостями кристалічних і гібридних наноструктур за умов впливу фізичних полів.

Методи дослідження. Для розв'язання поставлених завдань та досягнення кінцевої мети роботи проведено комплексно-систематичні дослідження із залученням методів атомно-силової мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії, флуоресцентної мікроскопії, оптичної та інфрачервоної спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіяння, імпедансної спектроскопії та комп'ютерного моделювання. Для опрацювання результатів вимірювань використовувалося сучасне програмне забезпечення.

Достовірність результатів забезпечена сучасним рівнем експериментальної техніки, яка використовувалася для одержання зразків та проведення досліджень, відтворюваністю одержаних результатів, використанням апробованих теоретичних підходів.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що у дисертаційній роботі **вперше**:

1. Встановлено механізми формування нанорозмірних фаз на поверхні та в об'ємі шаруватих кристалах CdI_2, а також оцінено роль аніонної та катіонної підсистем у процесах, які визначають їхні властивості. Обґрунтовано дифузійну модель кінетики появи поверхневих нанокластерів, у якій швидкість їхнього росту визначається часовою зміною градієнта концентрації іонів кадмію у приреакційній області.
2. Вивчено вплив нестехіометрії на процеси формування нанофаз у CdI_2. Визначено граничну концентрацію уведених при вирощуванні надстехіометричних атомів кадмію (0,1 мол.%), при якій змінюються морфологічні характеристики наноструктур, сформованих в об'ємі кристалу. Встановлена структура локальних центрів, які формуються за участі нестехіометричних атомів Cd та запропонована модель, що описує параметри таких центрів.
3. Досліджено механізми формування нанофаз за наявності домішок. Виявлено нано- та мікропори, а також порожнисті мікротрубки довжиною біля 100 мкм з поперечними розмірами близько 1 мкм і товщиною стінок ~100 нм, сформовані в кристалах CdI_2, активованих BiI_3, та пояснено механізм їхнього утворення. На основі експериментів обґрунтовано модель формування домішковими атомами вісмуту та вакансією кадмію бімолекулярного кластера.
4. Продемонстровано, що поєднання специфічних матеріалів підкладки з різними органічними молекулами дозволяє спостерігати емісію світла з різними довжинами хвиль, що відкриває шлях до створення гібридних наноструктур, які

випромінюють біле світло. Досліджено діаграми колірності одержаних прототипів та показано можливість впливу на параметри багатокомпонентної люмінесценції шляхом зміни енергії збудження.

5. За допомогою контрольованого термічно-вакуумного осадження люмінесцентних рідкокристалічних органічних молекул одержано нові наноструктуровані гібридні плівки на різних підкладках та вивчено вплив зовнішнього електричного поля на впорядкування молекул, що формують плівку. Підтверджено орієнтацію молекул на поверхні та сформовано наноструктури, у яких ступінь лінійної поляризації люмінесценції сягає 60%.
6. Досліджено процес формування наноструктурованої флуоресцентної плівки при осадженні диполярних молекул у присутності поляризованого лазерного випромінювання з поза діапазону поглинання. Показано, що опромінення молекул нерезонансним поляризованим світлом під час осадження суттєво зменшує імовірність утворення агрегованих молекул. Одержано ступені поляризації для мономолекулярної області (24%) та для агрегованої області (35%).
7. Вивчено процеси формування з'єднань із тунельною електронною провідністю між нанотрубками у діелектричному середовищі. Запропоновано модель провідності гібридної системи «діелектрична матриця – нанонаповнювач» із формуванням матриці випадкових опорів для обчислення загальної провідності мережі.
8. Встановлено розрахункові залежності електричної провідності нанокомпозитів від геометричних параметрів нанотрубок і параметрів тунельного ефекту. На рівні симуляцій показано можливість контролю над орієнтацією нанотрубок у гібридних композитах та динамічного керування електричними властивостями системи «діелектрична матриця – нанонаповнювач».
9. Синтезовано нанокомпозитні структури «полімерна матриця – одностінкові вуглецеві нанотрубки» та «полімерна матриця – багатостінкові вуглецеві нанотрубки». Проведено комплексне дослідження змін електричного опору таких гібридних структур від температури, частоти прикладеної змінної напруги та дози поглинутого бета- та гамма-випромінювання. Показано, що додавання нанотрубок до полімеру підвищує електропровідність та покращує чутливість до радіаційного впливу. Виявлено ефект зміни опору обох підсистем нанокомпозиту під дією бета- та гамма-випромінювання.

Практичне значення одержаних результатів визначається, насамперед, комплексним розумінням механізмів формування нанофаз у функціональних матеріалах та фізики електронних процесів у цих матеріалах. Результати, одержані у роботі, створюють наукове підґрунтя для розвитку технологій створення та застосування гібридних наноматеріалів.

Одержані у роботі результати можуть бути використані при розробці інноваційних пристроїв електроніки, таких як сенсори іонізуючого випромінювання, органічні світлодіодні структури та покриття, що екранують електромагнітне випромінювання у певному діапазоні частот.

Виявлену в роботі зміну спектрів фотолюмінесценції кристалів йодистого кадмію під час їхнього тривалого витримування в атмосфері повітря потрібно враховувати під час практичного використання цих функціональних матеріалів.

Зменшення інтенсивності свічення кристалів CdI_2-Cd (з концентрацією надстехіометричного кадмію меншою від 0,1 мол.%) при дії на кристали зовнішніх електромагнітних полів можна використати для візуалізації ультрафіолетового випромінювання. Запропонований механізм електронних процесів, що пояснює зменшення інтенсивності свічення, дає змогу цілеспрямовано керувати параметрами, які зумовлюють чутливість кристалів до такого опромінення.

Створене програмне забезпечення для моделювання гібридних нанокомпозитів може бути використане дослідницькими групами, які займаються синтезом таких матеріалів.

Одержані результати також впроваджені у навчальний процес на факультеті електроніки та комп'ютерних технологій, де використовуються при викладанні курсів для магістрів та бакалаврів.

Особистий внесок здобувача. Спільно з науковим консультантом здобувачем здійснено вибір наукового напрямку досліджень, запропоновано мету та завдання роботи, вибрано об'єкт і предмет досліджень.

Безпосередньо дисертантом одержано основні результати дисертаційної роботи, проведено пошук, аналіз та систематизацію літературних даних щодо механізмів формування наноструктур у шаруватих кристалах та композитних структурах гібридного типу. У спільних працях за матеріалами дисертації авторові належить постановка і обґрунтування задачі, вибір методик дослідження, проведення низки вимірювань, аналіз експериментальних результатів, їхнє узагальнення та інтерпретація, а також формулювання висновків.

Принципові положення, що виносяться на захист, висновки до роботи та тексти спільних публікацій підготовлені автором особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень представлялися та обговорювалися на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях, семінарах та школах, зокрема, особисто здобувачем у формі усних та стендових доповідей. До переліку входять: міжнародна наукова конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (3-7 вересня 2008, Львів-Ворохта, Україна); 7th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (12-17 July 2009, Krakow, Poland); NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course "Bio-photonics Spectroscopy, Imaging, Sensing and Manipulation" (Erice, Sicily, Italy: 2-17 July 2009); 2-га міжнародна конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (2-6 вересня 2009, Львів-Ворохта, Україна); 5-й міжнародний семінар "Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes; Materials – Growth and Optical Properties" (1-5 June 2010, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine); XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids ISPCS (6–9.06.2010, Lviv, Ukraine); 3-тя міжнародна конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині» (9-12 вересня 2010, Львів-Шацьк, Україна); 11-th International Conference "Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science" (21-24 February 2012, Lviv-Slavske, Ukraine); XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids ISPCS (12-15 September 2012,

Lviv, Ukraine); 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (10-14 September 2012, Halle, Germany); 1st Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation in Solid State Physics and Material Science "BSANS-2012" (Riga, Latvia: 1-4 October 2012); 6-th International Conference "Advanced Computer Systems and Networks: Design and Application" (16-18 September 2013, Lviv, Ukraine); XIX th International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and advanced materials (12-15 June, 2013, Czestochowa, Poland); NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course "Nano-structures for optics and photonics" (Erice, Sicily, Italy: 4-19.07.2013); VI Українсько-польська науково-практична конференця «Електроніка та інформаційні технології» (28 –31 серпня 2014, Львів-Чинадієво, Україна); International Workshop "Nanoscience & Nanotechnology 2014" (06-07 October 2014, Frascati, Italy); Joint 12th Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (29 September – 2 October 2014, Riga, Latvia); International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" (27-30 September 2014, Lviv, Ukraine); 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (13-18 July 2014, Wroclaw, Poland, 2014); NATO International School of Atomic and Molecular Spectroscopy, Course "Nano–optics: principles enabling basic research and applications" (Erice, Sicily, Italy: 4-19 July 2015); International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials – 2015" NANO-2015 (Lviv, Ukraine: 26-29 August 2015); VII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (27-30 серпня 2015, Львів-Чинадієво, Україна); 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR 2015, 20-25 September, 2015, Tartu, Estonia; 13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (23-26 February, 2016, Lviv-Slavsko, Ukraine); International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials – 2016" NANO-2016 (Lviv, Ukraine: 26-29 August 2016); VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (27-30 серпня 2016, Львів-Чинадієво, Україна); IEEE International Conference on Electronics and Nanotechnology (18-20 April 2017, Kyiv, Ukraine); IEEE First Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (May 29 – June 2, 2017, Kyiv, Ukraine); 19th International Conference on Radiation Effects in Insulators (2-7 July 2017, Versailles, France); International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials – 2017" NANO-2017 (Chernivtsi, Ukraine: 25-27 August 2017); IEEE 9th International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computer Systems: Technology and Applications (21-23 September 2017, Bucharest, Romania); 7th International Youth Science Forum LITTERIS ET ARTIBUS 2017: Computer Science & Engineering (November 23-25 2017, Lviv, Ukraine); XIVth International Conference "Perspective technologies and methods in MEMS design" (18-22 April 2018, Polyana, Ukraine); International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" dedicated to the 100th Anniversary of the National Academy of Science of Ukraine (27-30 August 2018, Kyiv, Ukraine); 20th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies" (August 27-31, 2018, Palanga, Lithuania); IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP-2018, (9-14 September, 2018, Zatoka, Ukraine); VIII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (2-4 October, 2018,

Uzhhorod, Ukraine); 5th International Conference “Nanotechnologies” (19-22 November, 2018, Tbilisi, Georgia); IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (16-18 April 2019, Kyiv); Third International Conference “Actual Problems of Fundamental Science” (1-5 June, 2019, Lutsk – Lake Svityaz’, Ukraine).

Публікації. Основні результати дисертації висвітлено у 80 наукових працях, серед яких 26 рецензованих статей у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Web of Science та/або Scopus, 4 статті у наукових виданнях України, 2 патенти України, 10 публікацій у матеріалах міжнародних наукових конференцій, що входять до баз даних Web of Science та/або Scopus, 38 публікацій у матеріалах міжнародних і всеукраїнських наукових конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, загальних висновків та списку використаних літературних джерел із 315 бібліографічних посилань. Загальний обсяг дисертації становить 324 сторінки. Робота проілюстрована 121 рисунком та містить 6 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** сформульовано стан наукової проблеми, висвітлено ступінь її опрацьованості, обґрунтовано тему дисертації, сформульовано її мету та задачі, визначено об’єкт та предмет дослідження, наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, відзначено особистий внесок здобувача, розкритий зв’язок з науковими програмами, наведено відомості про стан реалізації та апробації результатів досліджень, публікації автора, а також структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертації присвячений аналізу прогресу, сучасного стану та можливостей розвитку електроніки, пов’язаними із використанням фізичних явищ, які проявляються на нано- та субнанорозмірному рівнях структурної організації функціональних матеріалів і пов’язуються з реалізацією квантово-розмірних ефектів.

Проведено літературний огляд фізичних властивостей наноструктур, які вважаються перспективними для подальшого розвитку мікро- та наноелектроніки. Однією з ключових проблем визначено потребу вивчення механізмів впливу на процес групування наночастинок з метою одержання нових наноматеріалів із покращеними властивостями.

Показано, що шаруваті кристали, для яких характерний сильний ковалентний зв'язок у кожному атомному шарі і слабкі Ван дер Ваальсові (ВдВ) взаємодії між окремими шарами, мають потенціал поєднуватися для створення гетероструктур, хімічний склад і електронна структура яких керовані на атомарному рівні.

Додавання нанорозмірних елементів наповнення, таких як наночастинки, нанотрубки чи наностержні, у діелектричну матрицю дозволяє синтезувати матеріали з істотно покращеними фізичними властивостями. Інтенсивний розвиток в області розробки нових електропровідних полімерних композитів з використанням нанодисперсних вуглецевих наповнювачів (нанотрубки, ультрадисперні форми графіту, вуглецеві волокна та нитки) зумовлений широкими можливостями використання цих матеріалів. Попри значний об’єм досліджень у цій області, проблема до кінця не вивчена і потребує додаткових досліджень.

У технологіях створення поверхневих наноструктур переважають методи нарощування тонких плівок на монокристалічних підкладках. Актуальною є проблема впорядкування оптично анізотропних випромінюючих елементів (органічних молекул) на поверхні-підкладці.

Відзначено, що основною рисою, яка об'єднує гібридні функціональні середовища, є невпорядкованість їх атомної структури та невивченість процесів наноструктурування у контексті взаємозв'язку та співвідношення між атомними й атомно-дефіцитними підсистемами, які визначають їх функціональність. З огляду на це, обґрунтовано концептуальну структуру подальших розділів роботи, яка схематично зображена на рис. 1.

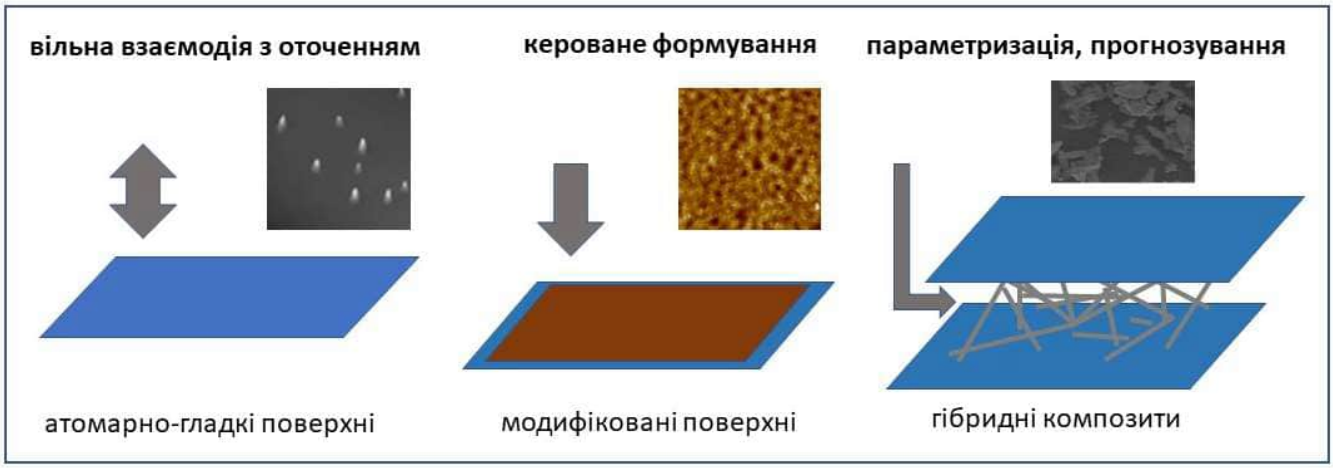

Рис. 1. Концепція вивчення механізмів формування наноструктур, об'єднаних парадигмою «знизу-вгору».

Підсумовано, що актуальним є розв'язання проблеми встановлення фізичних закономірностей та механізмів формування нанофаз у функціональних матеріалах з шаруватою чи гібридною структурою під дією зовнішніх впливів та їх технологічної модифікації з використанням комплексних структурних досліджень.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір основних експериментальних методів для комплексного та системного вивчення механізмів формування нанофаз у шаруватих кристалах йодистого кадмію та в гібридних системах з нанорозмірними компонентами.

Розглянуто фізичні принципи атомно-силової мікроскопії (АСМ), алгоритми для цифрової обробки одержаних АСМ-зображень та розрахунку параметрів нанокластерів.

Наведено методики дослідження спектрів поглинання, люмінесценції та збудження люмінесценції кристалів і описане відповідне експериментальне обладнання. Окрема увага зосереджена на принципах вимірювань лінійно поляризованої люмінесценції (рис. 2).

Розглянуто методики Фур'є-спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіяння світла і відповідні установки. Проаналізовано методи опрацювання спектрів і програмне забезпечення, яке для цього використовується.

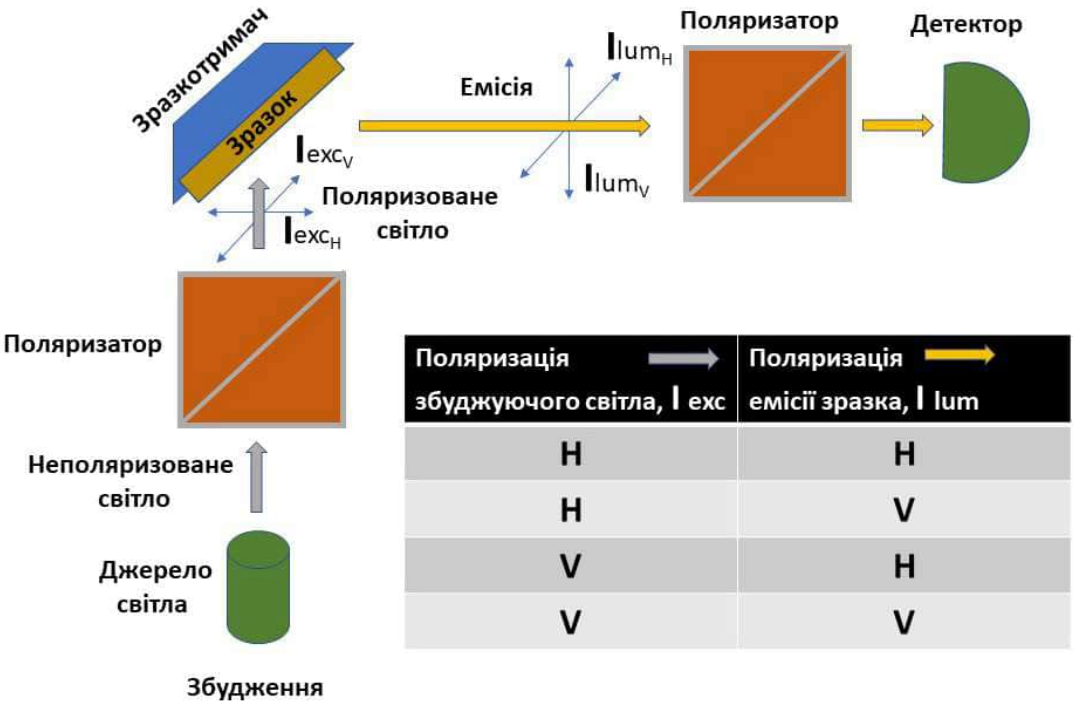

Рис. 2. Методика вимірювання спектрів лінійно поляризованої люмінесценції.

Описано методологію, а також програмно-апаратне забезпечення для електричної характеризації наноструктур. Проаналізовано специфіку постановки експериментів методами імпеданс-спектроскопії, підходи до опрацювання одержаних спектрів імпедансу у рамках різних алгоритмів, процедуру відбору та аналізу результатів, специфіку моделювання експериментальних спектрів методами еквівалентних кіл.

Третій розділ дисертації висвітлює результати вивчення нанофаз, що формуються на поверхні та в об'ємі шаруватих кристалів, у яких створюються ідеальні ВдВ поверхні. З експериментальних міркувань, вибір йодистого кадмію як модельного кристалу обґрунтований тим, що ширина забороненої зони CdI_2 дозволяє ефективно використовувати оптичні методи для вивчення перебігу електронних процесів у сформованих нанофазах, а специфіка структури відкриває можливість локалізації домішок у різних кристалографічних позиціях.

Аналіз морфологічних характеристик свіжосколотої поверхні вирощеного з розплаву кристала CdI_2 методикою АСМ вказує на те, що на ній існують атомарно гладкі ділянки, розділені між собою сходинками (рис. 3). Сходинки є дефектними границями, які утворилися при вирощуванні кристала. Оскільки *c*-параметр ґратки CdI_2 становить 0,687 нм, сходинки складаються з 10–15 потрійних шарів I–Cd–I. Висоти наноструктур, сформованих на ВдВ–поверхні кристалів CdI_2, вирощених з газової фази, є суттєво меншими за відповідні висоти

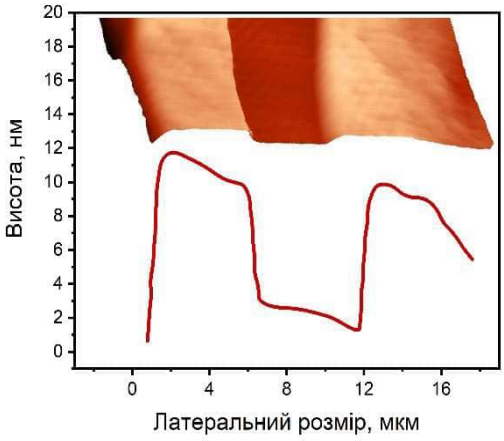

Рис. 3. АСМ-зображення атомарно гладких ділянок на поверхні CdI_2, розділених сходинкою, накладене на графік профіля висоти сходинки.

наноструктур, сформованих на ВдВ поверхні кристалів CdI_2, вирощених з розплаву (рис. 4). Структурною ознакою сходинок є те, що вони можуть перетинатися під кутом, кратним 60 градусів, що відповідає гексагональній щільній укладці атомів шаруватого кристалу.

Для встановлення механізму росту наноструктур, які виникають на поверхні кристалів CdI_2, було детально досліджено часову еволюцію їхнього формування. З цією метою, за допомогою опрацювання даних АСМ, аналізувалася динаміка морфологічних змін однієї і тієї ж ділянки поверхні свіжосколотого кристала, вирощеного з розплаву під час його витримування в атмосфері повітря. З такого аналізу одержаних зображень виділено три стадії формування поверхневих наноструктур. Перша стадія формування – це утворення нанопор, які виникають унаслідок розчинення матриці на виходах гвинтових дислокацій чи інших структурних дефектах ґратки. Пори мають овальну, близьку до шестикутної, форму, характерну для гексагональної щільної укладки атомів CdI_2. Профіль сформованих нанопор вказує на те, що їхня глибина не перевищує кількох нанометрів, а діаметр становить приблизно 200 нм. На другій стадії в утворених нанопорах починається зародження поверхневого нанокластера у вигляді конуса. На третій стадії спостерігається агрегація наноструктур. Зародки нанокластерів на новосколотій поверхні кристала з'являються у місцях найбільшої дефектності поверхні – нанопорах.

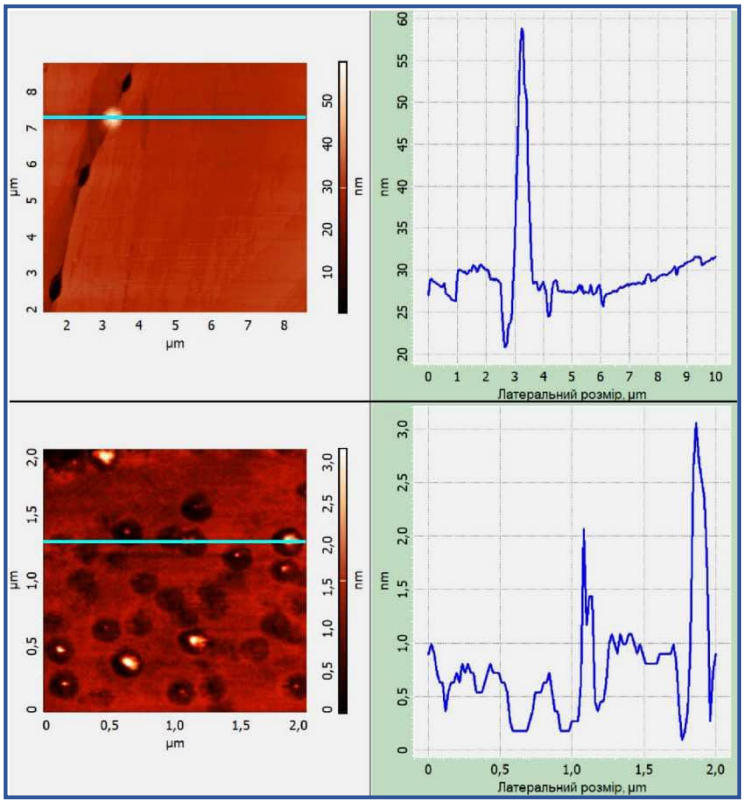

Рис. 4. Зародження наноструктур у порах, зафіксоване з використанням АСМ у кристалах йодистого кадмію вирощених з розплаву (зверху), та одержаних із газової фази (знизу). Праворуч – оцінка висоти відповідних наноутворень за профілем латерального перерізу.

Із зародків нанокластери продовжують свій подальший ріст за механізмом зустрічної дифузії компонентів до реакційної зони: з атмосфери надходять молекули кисню, води та вуглекислого газу (подані у порядку зменшення їхнього вмісту в повітрі та ймовірної участі в утворенні наноформувань), а зі сторони об'єму кристала – іони кадмію. Під час росту нанокластерів коефіцієнт дифузії іонів кадмію та площа реакційної зони мало змінюються, тому швидкість такого росту буде визначатися часовою зміною градієнта концентрації іонів кадмію у приреакційній зоні.

На рис. 5 показано, як змінюється кількість кластерів у процесі витримування кристалів в атмосфері повітря та відображено зміну об'єму конусоподібного нанокластера з часом, а також часову залежність зміни його швидкості росту.

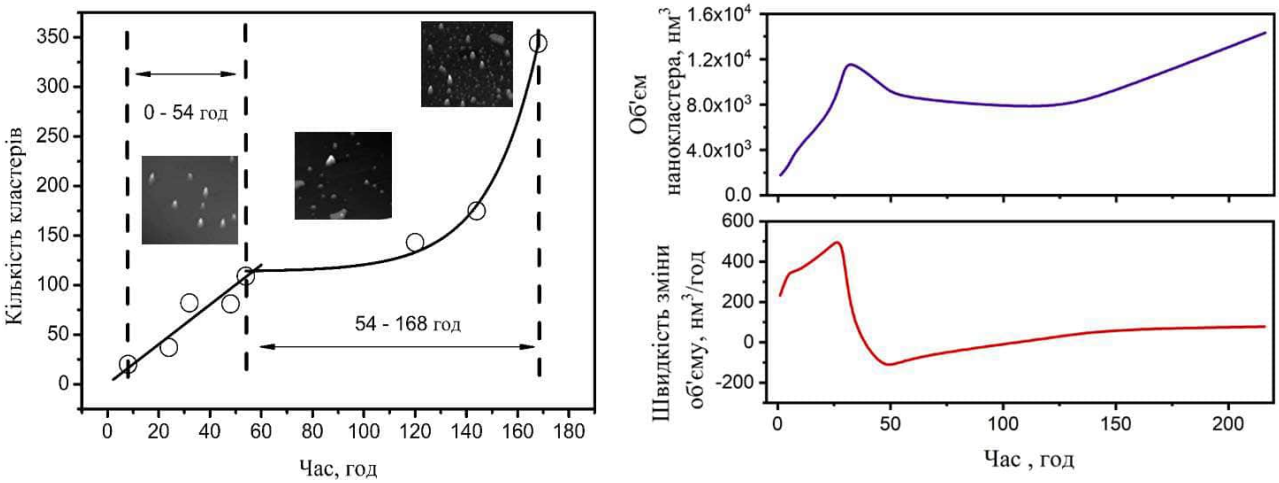

Рис. 5. Збільшення кількості нанокластерів на поверхні кристалів CdI_2 при витримуванні в атмосфері повітря (ліворуч) та динаміка зміни середнього об'єму нанокластера і швидкості цієї зміни.

Для довших часів витримування (понад 100 годин) дифузія іонів кадмію в об'ємі кристала вирівнює градієнт його концентрації, унаслідок чого у приреакційній зоні зі сторони кристала встановлюється певна рівноважна концентрація іонів кадмію, що забезпечує подальший ріст нанокластера за дифузійним механізмом. Швидкість росту нанокластера і далі поступово зростає, проте є значно меншою у порівнянні з першою ділянкою (витримування до 50 годин).

Вивчено вплив катіонної та аніонної підсистем на формування поверхневих наноструктур в CdI_2. З цією метою було досліджено часову динаміку формування наноутворень на поверхні кристалів $CdBr_2$, в яких присутній тільки катіон Cd, та кристалів PbI_2, що характеризуються наявністю аніона I. Витримування кристалів $CdBr_2$ в атмосфері повітря упродовж тижня показали, що формування наноструктур на поверхні цих кристалів є інтенсивнішим, ніж на поверхні чистих кристалів CdI_2. За аналогічних умов, поверхня кристалів PbI_2, при їхньому витримуванні в атмосфері повітря упродовж тижня, залишається атомарно-гладкою з середньою шорсткістю, що становить приблизно 1 нм. На основі цього зроблено висновок про те, що за формування нанофаз на поверхні кристалів CdI_2 при їхньому витримуванні в атмосфері повітря відповідає катіон Cd^{2+}, а аніон I^- впливає на швидкість формування цих нанофаз. У кристалах $CdBr_2$ аніон Br є хімічно більш активним, тому формування наноструктур на поверхні цих кристалів відбувається швидше.

Для встановлення фазового складу наноструктур було застосовано експериментальні методи інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіяння світла (КРС) та вимірювання спектрів фотолюмінесценції (ФЛ).

Формування наноструктур веде до помітної трансформації КРС та змін у коливних спектрах у середній ІЧ області (рис. 6). З результатів випливає, що приблизно вдвічі зростає інтенсивність смуг КРС з максимумами при 3000 см$^{-1}$ та 3930 см$^{-1}$. Дві широкі смуги з максимумами при 3490 та 3310 см$^{-1}$ трансформуються у три вузьких смуги з максимумами при 3470, 3340, 3260 см$^{-1}$ та виникає нова смуга з максимумом при 3690 см$^{-1}$.

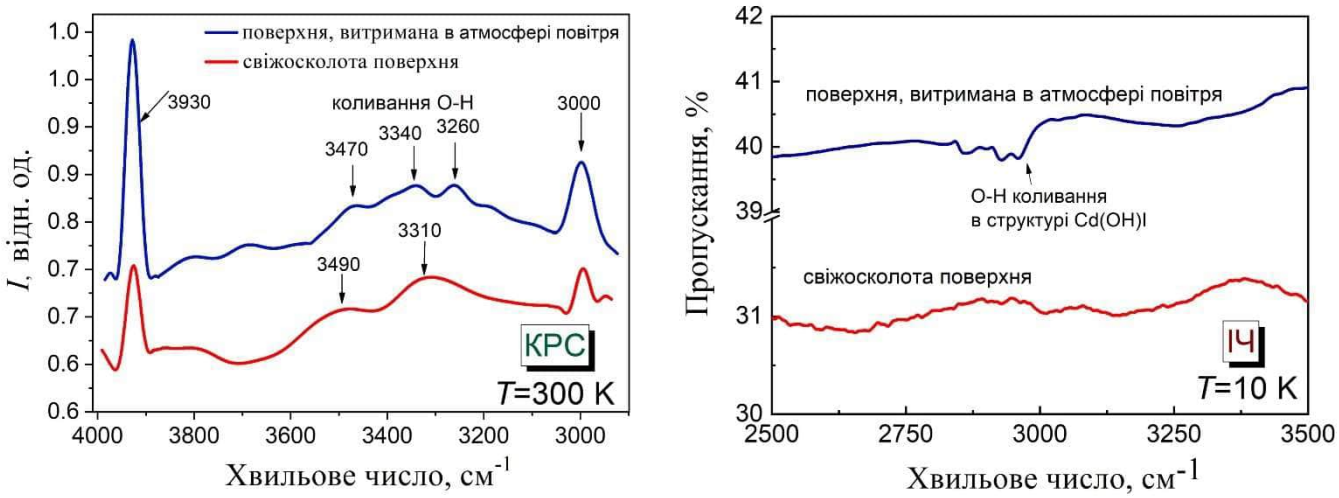

Рис. 6. Спектри КРС (ліворуч) та ІЧ пропускання (праворуч) свіжовирощених кристалів CdI_2 та кристалів CdI_2, у яких сформувалися наноструктури.

Додатково, у низькочастотній області виникає смуга з максимумом при 290 $см^{-1}$. Усі наведені частоти є вищими, аніж частоти коливань ґратки CdI_2, тож, найвірогідніше, пов'язані з фазами, що сформувалися у процесі післяростового витримування кристалів.

Результати ІЧ спектроскопії та спектроскопії КРС вказують на те, що відмінності у спектрах спричинені фазами CdO та Cd(OH). Такий висновок підтверджений вимірюваннями спектрів ФЛ. Наноструктури $Cd(OH)_2$ зумовлюють смуги свічення з максимумами при 2,4 та 2,45 еВ, а додаткові смуги з максимумами при 1,87, 2,28, 2,64, 2,78, 3,00, 3,15 еВ пов'язуються зі свіченням наноструктур CdO. Положенння люмінесцентних смуг, які відповідають свіченню кластерів $Cd(OH)_2$ та CdO, практично не залежить від температури на ділянці температур 80…290 К.

Механізм виникнення оксиду та гідроксиду кадмію пов'язаний із тим, що, за умови конденсації води на поверхні кристалу, здійснюється реакція гідролізу з утворенням гідроксиду кадмію:

$$CdI_2 + H_2O = Cd(OH)I + HI,\ Cd(OH)I + H_2O = Cd(OH)_2 + HI.$$

Під час розкладу гідроксиду утворюється оксид кадмію. Цей процес можна відобразити хімічним рівнянням

$$Cd(OH)_2 = CdO + H_2O.$$

Оскільки молекула йоду має ковалентний неполярний зв'язок, енергія її взаємодії з водою незначна, унаслідок чого зв'язок O-H-I у сполуці Cd(OH)I є слабким. Відповідно, зростає кількість вільних гідроксидних груп, частоти коливань яких зсуваються у діапазон більших хвильових чисел. Таким чином, коливні частоти, виявлені в спектрах КРС та ІЧ спектрах витриманих на повітрі кристалів CdI_2, вказують на те, що до складу наноструктур, сформованих на поверхні CdI_2, входять гідроксид ($Cd(OH)_2$) та оксид (CdO) кадмію.

Досліджено вплив нестехіометрії на процеси формування нанофаз у кристалах йодистого кадмію. Для дослідження таких процесів формування наноструктур та електронних явищ у них було вирощено кристали йодистого кадмію з

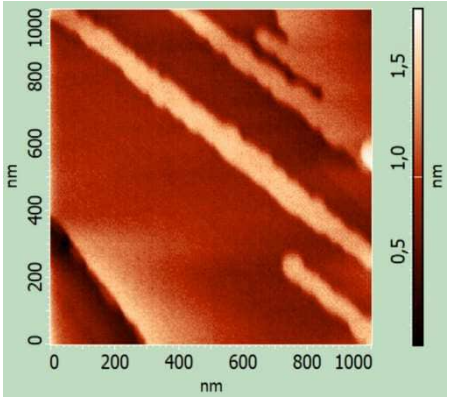

Рис. 7. Нанострічки, сформовані на поверхні CdI_2.

контрольованим відхиленням від формульного складу. Встановлено, що надстехіометричні атоми не формують наноструктур на поверхні, яка залишається атомарно-гладкою при концентрації надлишкового кадмію, меншій за 0,1 мол.%. При концентраціях надстехіометричних атомів Cd 0,1 мол.% та більших, на поверхні кристалів CdI_2-Cd при витримуванні в атмосфері повітря виявлено формування нанострічок, висота яких становить 0,6–0,7 нм, а довжина не перевищує 1,5 мкм (рис. 7). Виявлено також утворення наноструктур в об'ємі кристалів при концентрації надстехіометричних атомів, більшій за 0,1 мол.%.

З аналізу спектрів поглинання, люмінесценції та збудження люмінесценції випливає, що надстехіометричні атоми Cd_i зумовлюють появу у кристалах CdI_2 додаткових смуг поглинання (та збудження люмінесценції) при 370–385 нм та 395–410 нм і люмінесценцію з максимумом при 670 нм (рис. 8). Ці смуги (крім смуг на ділянці 370–385 нм) спостерігаються тільки при концентраціях Cd_i, менших від 10^{-1} мол.%, при більших концентраціях вони зникають. Спектральне положення смуг при 370–385 нм не залежить від температури, а максимум довгохвильової смуги зміщується від 395 нм до 410 нм при нагріванні від 77 K до 290 K.

Додаткові смуги поглинання та люмінесценції у кристалах з концентрацією Cd_i $c<c_{гр}$ пов'язуються з $[Cd_i^{2+}I_6^-]^{4-}$центрами, які формують локалізовані у октаедричних порожнинах ВдВ щілин атоми Cd_i та атоми йоду із двох сусідніх потрійних шарів. Такі центри зумовлюють появу локальних станів у забороненій зоні CdI_2 під дном зони провідності, сформованої *p*-станами йоду, а спостережувані смуги поглинання в області 395–410 нм та люмінесценція з максимумом при 670 нм пов'язуються з переходами носіїв між станами валентної зони та локальним рівнем.

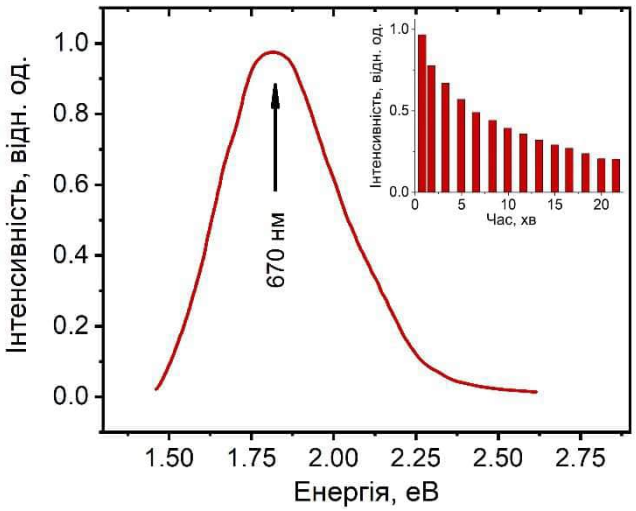

Рис. 8. Смуга ФЛ, пов'язана із локальними центрами у кристалах CdI_2. На вставці – часова залежність інтенсивності цієї смуги від часу при зона-зонному опроміненні.

Смуги на ділянці 370–385 нм зумовлені металічними кластерами $(CdI_i)_n$, які формуються у процесі вирощування кристалів. Цей висновок підтверджений розрахунками в рамках теорії Мі спектрів екстинкції (поглинання плюс розсіяння) кластерів $(CdI_i)_n$, з яких випливає, що кластери металічного кадмію зумовлюють появу вузької смуги поглинання на ділянці 360 – 400 нм, спектральне положення якої залежить від радіуса кластера і зміщується в довгохвильову область з ростом радіуса. Оцінене із спектрів значення радіуса кластерів становить $R = 10\ldots30$ нм і вони містять $N \approx 10^5\ldots10^6$атомів.

Концентраційна залежність смуг поглинання і люмінесценції кристалів CdI_2–Cd_i пояснена в рамках такої моделі. При малих концентраціях відстань між атомами Cd_i

$r = N^{-1/3}$є значною, а отже реалізується взаємодія між *s*-станами кадмію та *p*-станами йоду (*s*-*p* взаємодія). Збільшення концентрації надстехіометричних атомів зменшує відстань між ними, а при $r \leq r_{кр}$ виникає взаємодія між *s*-станами сусідніх нестехіометричних атомів Cd_i (*s*-*s* взаємодія). Вона зумовлюватиме об'єднання атомів Cd_i у нанорозмірні кластери і, відповідно, зникнення локальних центрів $[Cd^{2+}I_6^-]^{4-}$. Іншими словами, поодинокі атоми надстехіометричного кадмію Cd_i та кластери $(CdI_i)_n$ служать будівельним матеріалом для формування великих (за атомними масштабами) наноструктур, якими є, зокрема, згадані вище нанострічки.

Встановлено, що при зона-зонному опроміненні кристалів CdI_2-Cd (c < 0,1 мол. %) інтенсивність люмінесценції центрів $[Cd^{2+}I_6^-]^{4-}$ зменшується з часом (вставка на рис. 8). Запропоновано феноменологічну модель для кількісного опису ефекту часової залежності інтенсивності низькоенергетичної смуги люмінесценції системи CdI_2-Cd та визначено емпіричні параметри, які характеризують переріз захоплення та долю центрів, що зникають при ультрафіолетовому опроміненні.

Введення надстехіометричного йоду приводить до довгохвильового зміщення краю поглинання CdI_2 та виникнення додаткових смуг поглинання на ділянках ~440 та ~555 нм. Інтенсивна смуга в спектрах кристалів CdI_2–I_2 з максимумом при 555 нм пов'язується з центрами, до складу яких входять атоми надстехіометричного йоду та катіонні вакансії V_{Cd}^{2-}: *p*-орбіталі йоду утворюватимуть між собою σ_p-зв'язок, тобто існуватиме квазімолекулярний центр (V_{Cd}^{2-} – I_2). Такий процес буде особливо ймовірним при локалізації вакансій кадмію V_{Cd}^{2-} на краю структурного шару, де координаційне число катіонів рівне 4.

Вивчено утворення нанофаз у шаруватих кристалах, легованих неізоморфною домішкою, якою є, зокрема, вісмут. Показано, що у кристалах CdI_2–BiI_3 формуються мікропори, мікротрубки (рис. 9) та домішкові мікрофази BiI_3, при цьому діаметр пор становить ~1 мкм за глибини ~10 нм, протяжність каналів мікропор досягає ~1 мм, а значення ширини досягає ~100 мкм. Довжина мікротрубок досягає ~100 мкм за поперечних розмірів ~1 мкм та товщині стінок ~100 нм. Під час витримування мікротрубок в атмосфері повітря на їхній поверхні формуються наноструктури квазі-кубічної форми, розміри яких досягають субмікронних значень у межах 200…400 нм, а висота – 80…100 нм.

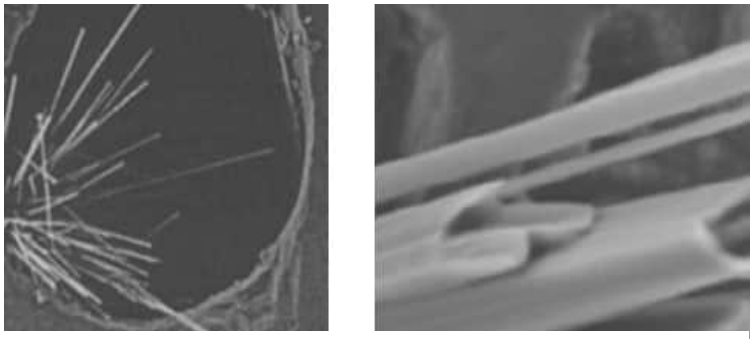

Рис. 9. Мікротрубки, сформовані у кристалах CdI_2–BiI_3.

Запропоновано механізм формування трубчатих структур, пов'язаний із нестійкістю шарів I–Cd–I з домішкою Bi відносно деформації згину. На краю шару виникають нескомпенсовані заряди, оскільки іон Cd^{2+} в цьому положенні має координаційне число 4, а не 6. Цей нескомпенсований заряд є причиною невідповідності висоти сходинки і значення *c*-параметра кристалічної решітки CdI_2. Ефект виникнення нескомпенсованого заряду істотно посилюється в CdI_2-BiI_3, оскільки, через дію, в першу чергу, пружних сил, іони Bi^{3+} будуть вибудовуватися на

краях потрійних шарів I-Cd-I, а відповідні їм вакансії – на протилежному. Компенсація надлишкового заряду за допомогою реакцій з навколишнім середовищем в процесі вирощування кристалів CdI_2–BiI_3 з розплаву виключається, тому єдиним механізмом зменшення вільної енергії шару з нескомпенсованим зарядом є його згортання у трубкоподібну структуру.

У низькотемпературному спектрі люмінесценції кристалів CdI_2, легованих BiI_3, спостерігаються три смуги свічення: при 1,26 еВ, 1,74 еВ та 2,05 еВ (рис. 10). Смуга з максимумом при 1,26 еВ відповідає свіченню фази BiI_3. Смуга люмінесценції при ~2,05 еВ відповідає матриці CdI_2. Інтенсивне свічення на ділянці з максимумом при 1,74 еВ відповідає люмінесценції бімолекулярного кластера BiI_3, сформованого двома іонами Bi^{3+} та катіонною вакансією кадмію.

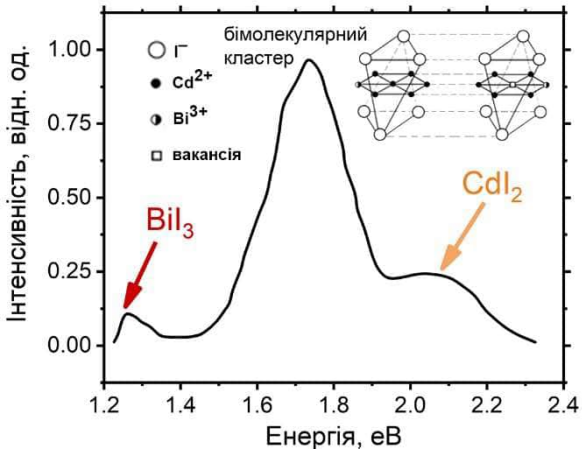

Рис. 10. Спектр ФЛ кристалів CdI_2, легованих BiI_3, одержаний при T=8 К. На вставці – модель бімолекулярного кластера з катіонною вакансією.

При впровадженні тривалентного іона Bi^{3+} в регулярний вузол кристалічної решітки йодистого кадмію найпростіший механізм компенсації заряду може бути реалізований заміною трьох іонів Cd^{2+} двома іонами Bi^{3+} з утворенням катіонної вакансії V_{Cd}. У цьому випадку утворюється кластер, що складається з двох молекул BiI_3 та вакансії кадмію (вставка на рис. 10). Домішкові атоми, разом з вакансією кадмію, формують бімолекулярний кластер BiI_3, зі смугою екситонного поглинання при 2,5 еВ. У чистому кристалі BiI_3 цей пік знаходиться при 2,07 еВ з півшириною 65 меВ. У CdI_2-BiI_3 він зміщується в сторону більших енергій. Величина зміщення E=0,52 еВ може бути пов'язана з квантуванням екситонів бімолекулярних кластерів BiI_3 у матриці CdI_2.

У **четвертому розділі** дисертації описано одержання наноструктур за допомогою контрольованого термічно-вакуумного осадження на діелектричні поверхні, а також представлено результати досліджень електронних явищ у таких гібридних структурах і обговорено потенційні аспекти їхнього застосування на практиці.

Апробовано розрахунковий підхід до моделювання формування агрегатів на поверхні у процесі осадження. Із застосуванням цього підходу реконструйовано морфологію наноструктурованих плівок срібла (рис. 11). За допомогою статистичних алгоритмів оцінено параметри таких плівок та проведено порівняння із реальними структурами, одержаними експериментально.

Розв'язок рівнянь Максвела методом скінчених різниць у часовій області показав, що у сформованих наноструктурованих плівках срібла добре виражений локальний ефект, який полягає у виникненні «гарячих точок» – локального резонансного підсилення поля наночастинками (рис. 12).

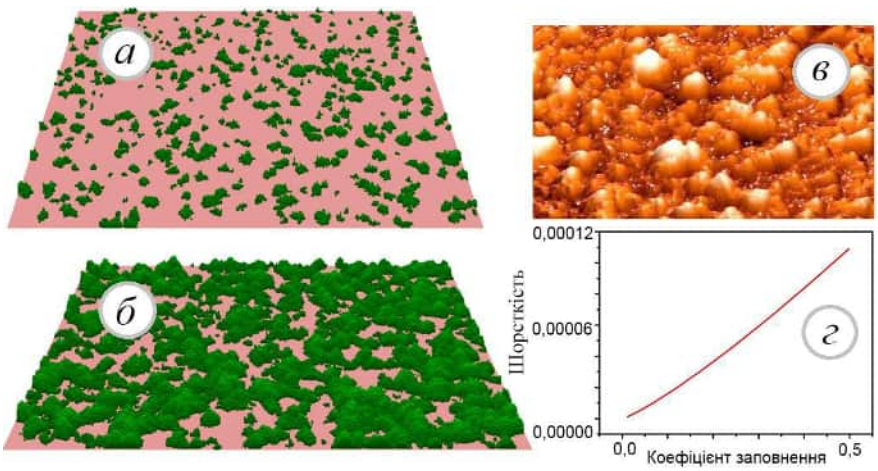

Рис. 11. Тривимірні комп'ютерні моделі (*а*, *б*),
реальна морфологія (*в*) та шорсткість (*с*) наноструктурованої плівки срібла.

В одержаних спектрах оптичного поглинання ультратонких плівок срібла зафіксовано характерну для плазмонного резонансу смугу, положення і форма якої залежить від розміру та форми елементів острівкової структури (рис. 13, ліворуч). Встановлено чутливість спектрів оптичного поглинання наноструктурованих плівок до навколишньої атмосфери, що відкриває потенціал використання таких структур для виявлення шкідливих газів. Експозиція зразків у атмосфері CO_2 приводить до незначного синього зсуву піку поглинання, розширення смуги і зменшення максимального рівня поглинання (рис. 13, праворуч). Довші часи експозиції спричинюють зменшення висоти піку поглинання. Зміна залежить від морфології плівки і більш виразна для товстіших плівок (плівок з більшими кластерами срібла). У випадку CO_2 атоми срібла реагують з нейтральним діоксидом вуглецю з утворенням комплексів $Ag(CO)_n$. Тому кількість кластерів срібла, що взаємодіють з поглинутим світлом зменшується, і півширина відповідних смуг збільшується. Водночас, внесок сформованих комплексів відображається в розширенні спектрів і загальному зниженні рівня поглинання. У випадку NO_2, можлива окислювальна реакція, яка призводить до утворення катіонів Ag^+, тому резонанс, пов'язаний із нейтральними атомами Ag_0, не спостерігається.

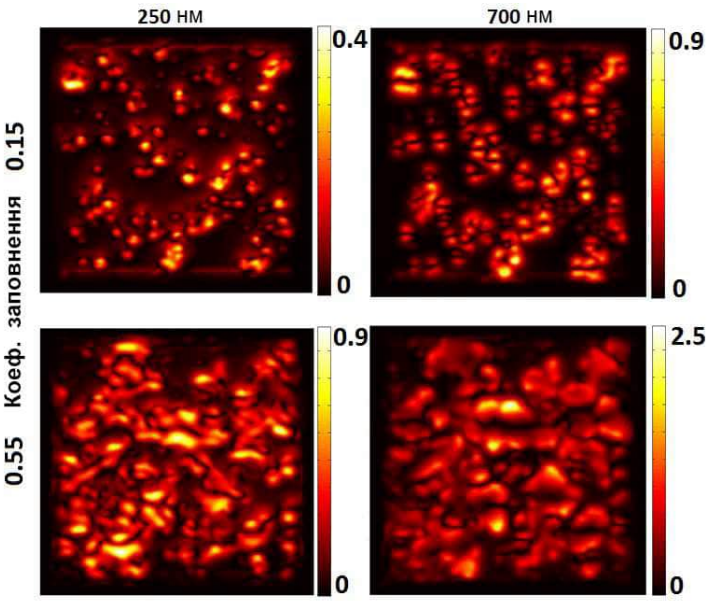

Рис. 12. Розрахована локальна інтенсивність поля нормована до інтенсивності падаючої хвилі на різних частотах.

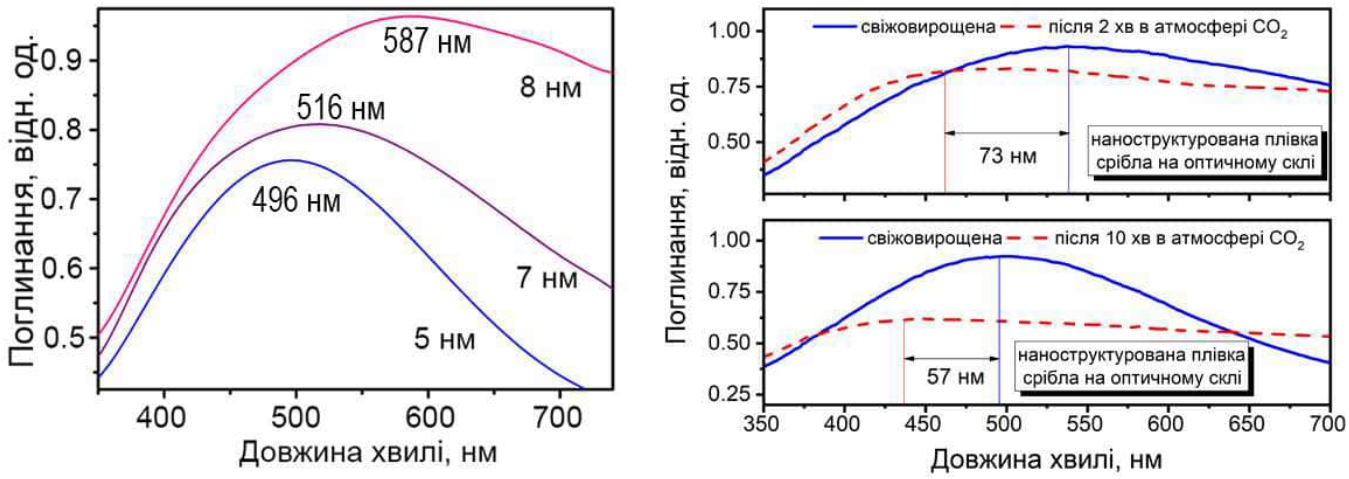

Рис. 13. Резонансне поглинання світла у наноструктурованих плівках срібла (ліворуч) та вплив витримування у амосфері CO_2 на спектри поглинання (праворуч).

Вивчення процесів формування нанофаз в гібридних органічно-неорганічних структурах плівкового типу проводилося з використанням двох типів органічних молекул: 1-пентил-2/,3/-дифлуоро-3///-метил-4////-октил-*p*-куінкуефенил (далі позначений як М1) та 9,10-Біс (4-пентилфенилетинил)антрацен (М2). Продемонстровано, що поєднання специфічних матеріалів підкладки з різними органічними молекулами дозволяє спостерігати одночасну емісію світла з різними довжинами хвиль, що, в кінцевому випадку, відкриває шлях до створення структур, які випромінюють біле світло (рис. 14). Показано можливість впливу на параметри мультиколірної люмінесценції одержаних структур шляхом зміни енергії збудження.

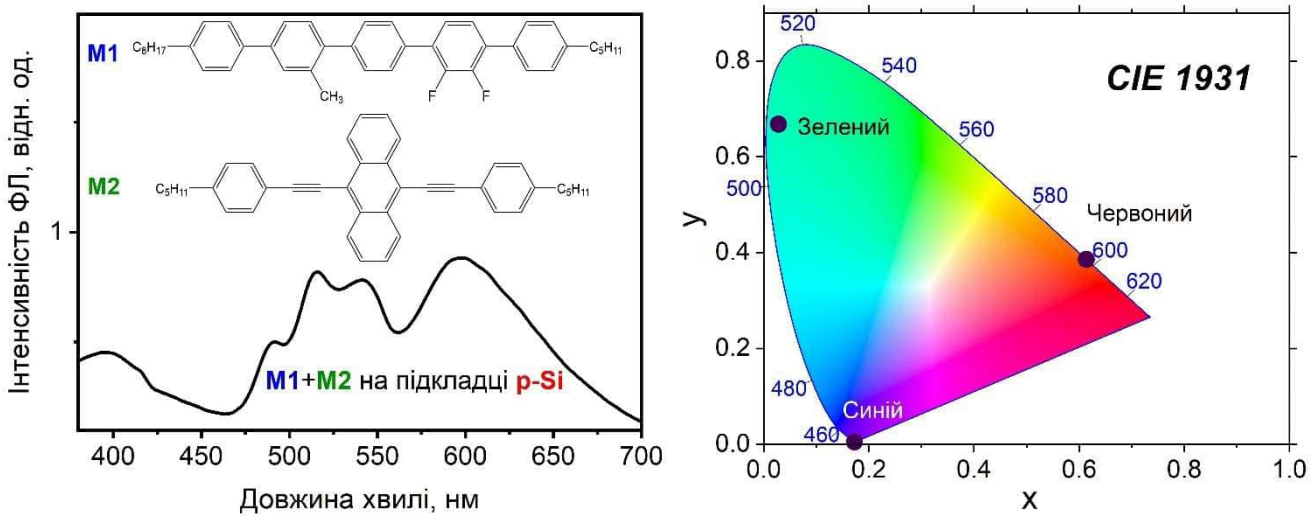

Рис. 14. Спектр одержаної гібридної структури з багатокомпонентною ФЛ (ліворуч) та хроматична діаграма у стандарті колірної відповідності CIE1931 для цього спектру (праворуч).

Досліджено можливості впливу зовнішніх полів та модифікації поверхні на впорядкування люмінесцентних рідкокристалічних молекул у процесі термічного вакуумного осадження на діелектричні на напівпровідникові підкладки та особливості формування наноструктур плівкового типу (середня товщина у діапазоні 100-150 нм) з поляризованою люмінесценцією. Основою для нанесення плівок слугував шар SnO_2 на поверхні оптичного скла. Такий провідний шар необхідний для

забезпечення можливості прикладання електричного поля під час процесу осадження. Перша геометрія експерименту передбачала прикладання електричного поля перпендикулярно до поверхні підкладки, у другій геометрії підкладка розташовувалася між електродами паралельно до вектора **E** (рис. 15, ліворуч). Спостерігається чітка відмінність у впорядкуванні молекул M1 для різних геометрій експерименту з прикладанням електричного поля. Домінуюча орієнтація агрегованих молекул є менш вираженою у випадку молекули M2. Для люмінесценції розчину молекули M1 характерна чітка смуга при 375 нм, зв'язана з π-π переходом. Ця смуга зберігається для плівок на основі молекули M1, які одержані в обох конфігураціях прикладання електричного поля. Для плівкових структур на основі молекули M1 виникає також смуга при 440 нм, яка відповідає молекулярній агрегації (рис. 15, праворуч). Квантовий вихід люмінесценції є вищим для плівок з домінуючою паралельною орієнтацією молекулярних кластерів. Для розчинів і плівок на основі молекул M2 також спостерігається смуга, що відповідає π-π переходові. З явищем агрегації у спектрах люмінесценції M2 пов'язана додаткова смуга з максимумом приблизно при 600 нм (рис. 15, праворуч). Із спектральних залежностей ФЛ розраховано ступінь лінійної поляризації $\rho = (I\| - I\perp)/(I\| + I\perp)$, що становить 60% для орієнтованих плівок на основі молекул M1 і 28% для плівок на основі молекул M2. Різниця у ступені поляризації пояснюється відсутністю дипольного моменту у M2 та, відповідно, неефективним орієнтуванням цієї молекули в електричному полі.

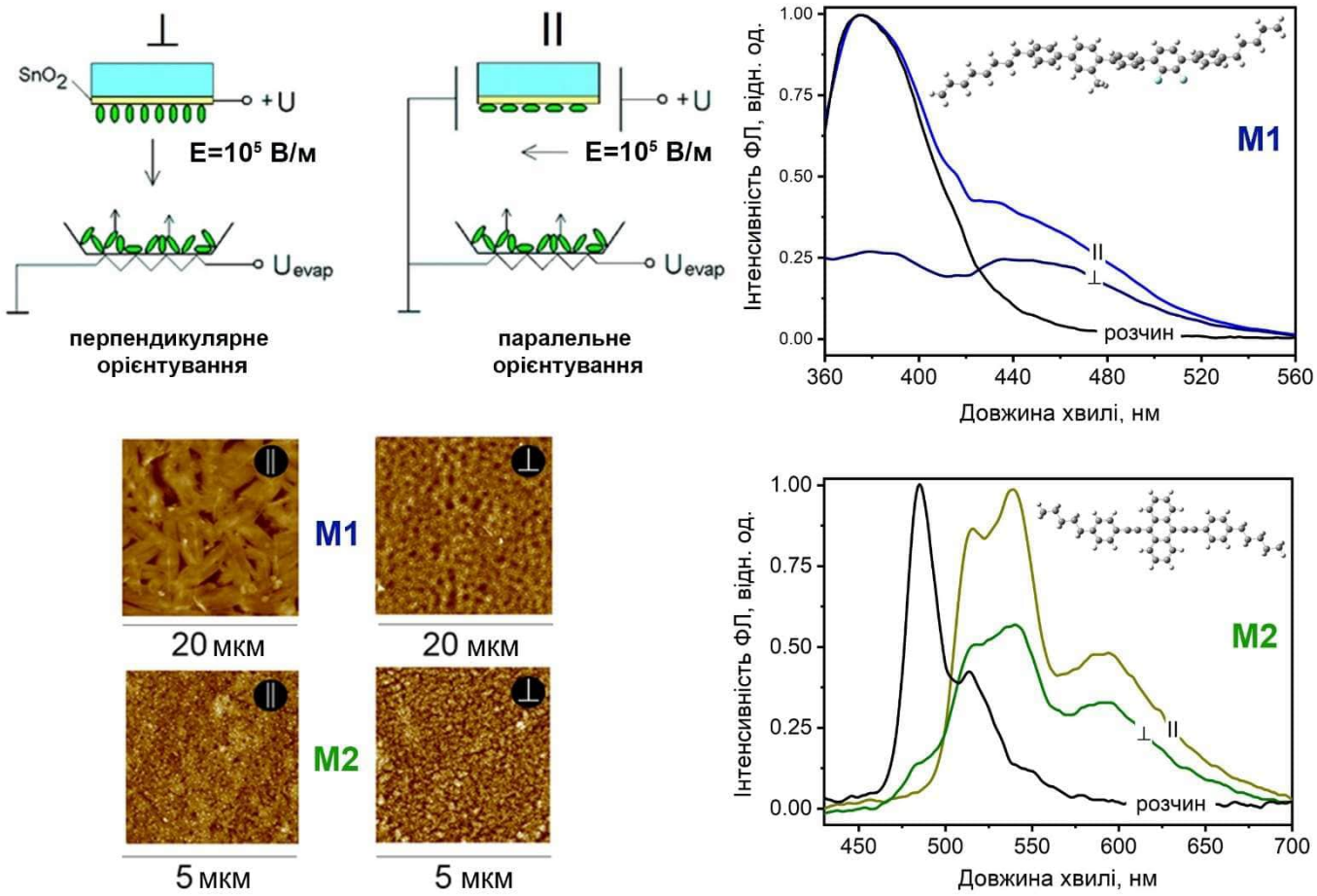

Рис. 15. Геометрія експериментів з упорядкування люмінесцентних молекул електричним полем (ліворуч вверху), АСМ-зображення впорядкованих структур (ліворуч внизу) та спектри ФЛ одержаних структур і відповідних розчинів (праворуч).

Досліджено формування наноструктурованої флуоресцентної тонкої плівки у процесі термічного вакуумного осадження диполярних молекул під дією поляризованого лазерного випромінювання з поза діапазону поглинання. Показано, що опромінення молекул 4-(*n*-пентил)-3-хлоро-4‴-трифлуорометокси-[1,1′,4′,1″,4″,1‴-тетрафенилу] (M-BLUE) нерезонансним поляризованим світлом під час осадження суттєво зменшує імовірність утворення агрегованих кластерів (рис. 16, ліворуч). На основі вимірювання спектрів поляризованої ФЛ, показаних на рис. 16, праворуч, одержано ступені поляризації для мономолекулярної області (24%) та для агрегованої області (35%) таких плівок.

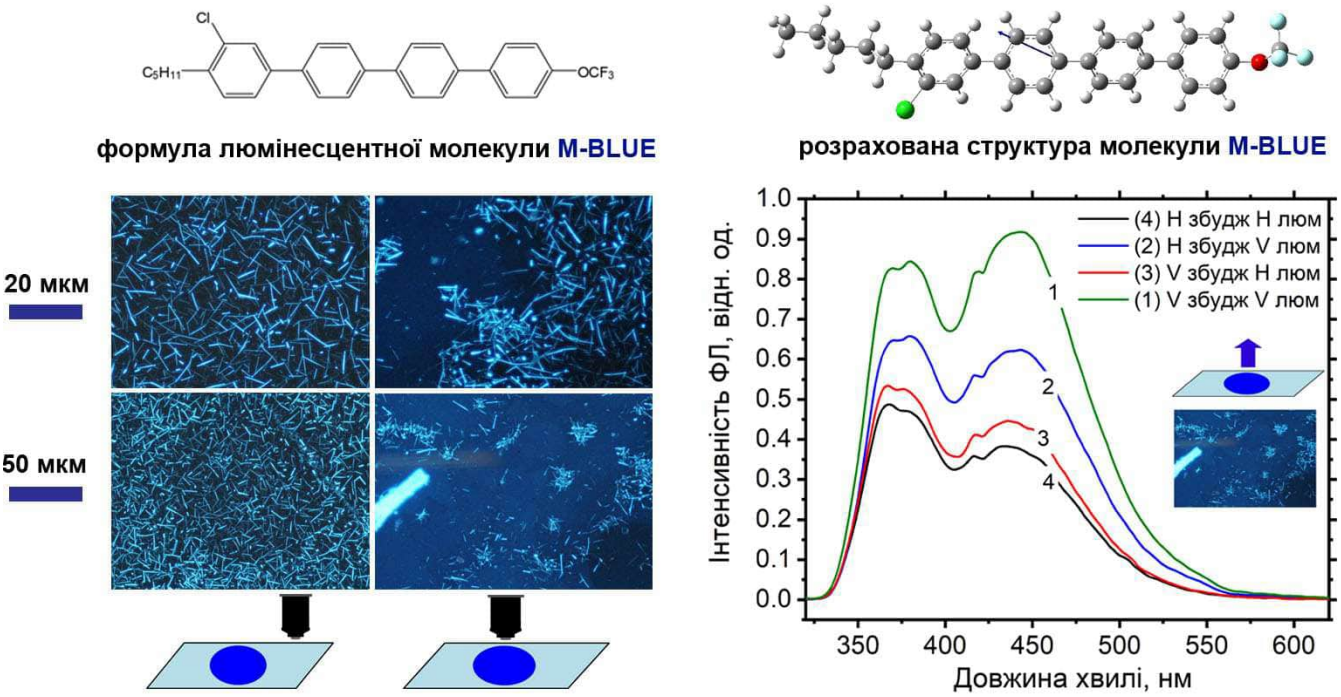

Рис. 16. Формування агрегатів органічних молекул на діелектричній підкладці за відсутності зовнішнього впливу та під дією лазерного випромінювання, а також спектри ФЛ сформованих структур. Ліворуч: зображення, одержане з використанням флуоресцентного мікроскопа. Праворуч: спектри лінійно поляризованої люмінесценції для опроміненої ділянки наноструктурованої гібридної плівки.

Запропоновано методику формування наноструктурованих гібридних плівок з лінійно поляризованою ФЛ за допомогою осадження у вакуумі флуоресцентних рідкокристалічних диполярних молекул на модифіковану полімером підкладку. Вивчено оптичні, люмінесцентні та морфологічні властивості цих плівок. На основі вимірювань поляризованої ФЛ доведено, що ступінь лінійної поляризації для тонкої плівки на основі M-BLUE становить 29%, а для інших молекул із специфічною структурою може досягати 78%. Для усіх сформованих гібридних наструкструктур ФЛ характеристики є відтворюваними упродовж декількох тижнів, що свідчить про їхню часову стабільність.

У **п'ятому розділі** представлено результати досліджень гібридних функціональних нанокомпозитів, сформованих додаванням нанорозмірних елементів наповнення у діелектричну матрицю.

Запропонована система чисельного моделювання нанотрубок у діелектричному середовищі, яка дозволяє параметризацію властивостей та візуалізацію результатів з використанням різних формалізмів опису електропровідності. При такому описі композит на основі нанотрубок може бути представлений як тривимірний паралелепіпед, заповнений хаотично розміщеними електропровідними нанотрубками, об'єми яких не перекриваються (рис. 17, ліворуч).

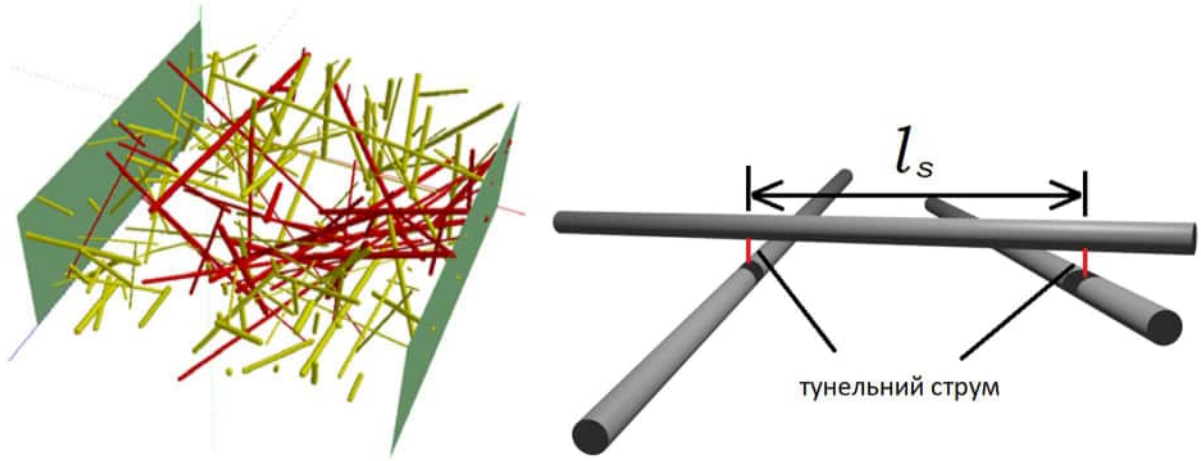

Рис. 17. Модель системи нанотрубок у діелектричному середовищі з виділеним провідним шляхом (ліворуч) та схематичне пояснення ефекту тунелювання носіїв заряду між окремими трубками (праворуч): випадок, коли струм проходить через сегмент нанотрубки довжиною l_s та два тунельних контакти.

Перенесення заряду у такій моделі забезпечується завдяки ефектові тунельної провідності, який відіграє важливу роль у електричних взаємодіях між нанорозмірними об'єктами. Якщо найкоротша відстань між трубками становить $d_{\text{кр}}$, і $d_{\text{кр}}$ є менше ніж деяке граничне значення $d_{\text{гр}}$, тоді опір контакту виражається формулами:

$$R_{\text{контакт}} = \frac{h}{2e^2}\frac{1}{Np},$$

$$p = \begin{cases} exp(-\dfrac{d_{\text{ВдВ}}}{d_{\text{тун}}}), 0 \le d_{\text{кр}} \le d + d_{\text{ВдВ}} \\ exp(-\dfrac{d_{\text{кр}} - d}{d_{\text{тун}}}), d + d_{\text{ВдВ}} \le d_{\text{кр}} \le d + d_{\text{гр}} \end{cases},$$

$$d_{\text{тун}} = \frac{h}{2\pi}\frac{1}{\sqrt{2m_e\Delta E}},$$

де h – стала Планка, p – імовірність тунелювання електрона, N – кількість провідних каналів, яка пов'язана із діаметром нанотрубки, e – заряд електрона; $d_{\text{ВдВ}}$ – довжина Ван дер Ваальса, яка обмежує мінімально можливу відстань між нанотрубками, $d_{\text{тун}}$– характеристична тунельна відстань; m_e – маса електрона; ΔE – висота енергетичного бар'єру. Електричний опір частини нанотрубки між двома точками на її осі довжиною l_s (рис. 17, праворуч) обчислюється відповідно до формули:

$$R_{власн} = \frac{4l_s}{\pi\sigma_{CNT}d^2},$$

де σ_{CNT} – питома провідність нанотрубок і d – діаметр нанотубки.

На основі інформації про «точки перетину» між трубками і провідності цих з'єднань та самих трубок формується мережа резисторів. Розрахована еквівалентна провідність такої мережі дає оцінку загальної електропровідності системи нанотрубок.

У рамках моделі було проведено чисельні розрахунки електропровідності для систем з параметрами, вказаними у таблиці 1, та порівняно результати комп'ютерних симуляцій із відомими експериментальними вимірюваннями провідності нанокомпозитів на основі вуглецевих нанотрубок.

Таблиця 1. Параметри модельованої системи

Параметр	**Значення**
Розмір елемента об'єму	1 мкм, 1 мкм, 100 нм
Довжина нанотрубки	200 нм
Діаметр нанотрубки	2 нм
Відношення довжини трубки до її діаметра	100
Власна провідність нанотрубки	10^4 См/м
Максимальна відстань тунельного ефекту	1.9 нм

На рис. 18 наведено графіки розрахованих залежностей питомої електричної провідності системи із зазначеними у таблиці 1 параметрами від об'ємної концентрації нанотрубок для різних співвідношень довжини трубки і її діаметра. Ці результати якісно і кількісно узгоджуються з експериментальними вимірюваннями різних дослідницьких груп.

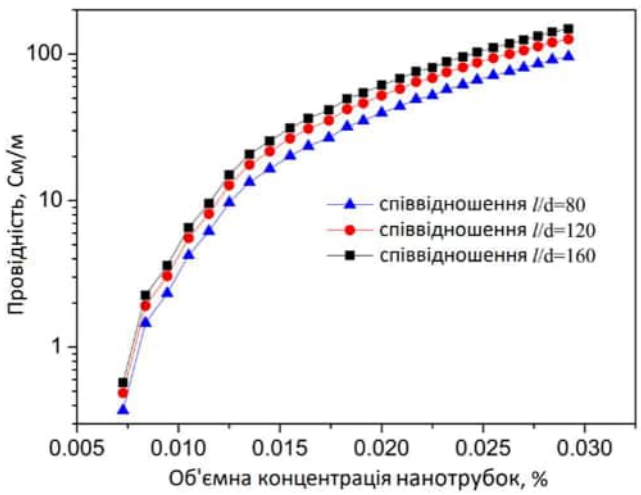

Рис. 18. Результати числельного моделювання провідності нанокомпозиту для різних співвідношень довжини нанотрубок до їхнього діаметру.

Результати дослідження впливу максимально можливої відстані тунельного ефекту на загальну провідність системи нанотрубок показали, що зміна максимальної відстані на якій можливий тунельний ефект не змінює характер електропровідності системи, проте суттєво впливає на величину загальної електричної провідності модельованого нано-композиту.

Комп'ютерні симуляції системи з урахуванням обмежуючих кутів показали, що ймовірність формування провідного шляху суттєво залежить від орієнтації нанотрубок, а для значних концентрацій орієнтованих нанотрубок максимальний поріг перколяції спостерігається для елементів довжиною 2-3 мкм. Симуляції

доводять можливість контролю над орієнтацією нанотрубок у гібридних композитах за допомогою зовнішніх полів, таким чином, вказуючи на можливість динамічного керування їхніми електричними властивостями.

Шляхом розрахунків для моделі, у якій передбачено можливість вигину нанотрубки, а відношення довжини до діаметру становить 120, показано, що об'ємна частка нанотрубок, при якій існує провідний шлях, становить 0,31%.

Для експериментів та оцінки можливостей практичного застосування формувалися композитні плівкові гібридні наноструктури «полімер – вуглецеві нанотрубки». Використовувалися два типи нанонаповнювачів: одностінкові вуглецеві нанотрубки (ОВНТ) з середнім діаметром біля 1 нм і багатостінкові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) з середнім зовнішнім діаметром 65 нм та середнім внутрішнім діаметром біля 10 нм. Гібридні шари на діелектричній підкладці одержували з водної суспензії (1%) полі-3,4, етилдіоксітіофену, стабілізованого поверхнево активною аніонною речовиною, змішуваного з полімерним розчином PEDOT:PSS із додаванням ОВНТ чи БВНТ. Товщина одержаних шарів становила близько 20 мкм. Змінюючи концентраційне співвідношення між розчином PEDOT:PSS та масовою часткою нанотрубок, одержували плівки з різною концентрацією нанонаповнювача на склі. Електричні контакти наносилися на поверхню одержаної структури з допомогою струмопровідного клею «Контактол» із протилежних боків зразка (копланарна геометрія), відстань між контактами становила 3 мм.

Входження нанотрубок до одержаних структур було підтверджене за допомогою високороздільної скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Підбір режиму та енергії електронів дозволив одержати чіткі зображення індивідуальних нанотрубок (рис. 19).

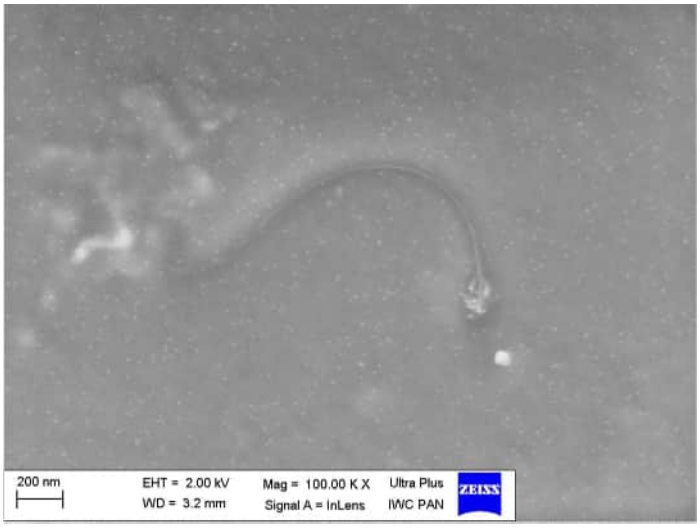

Рис. 19. Зображення окремої ОВНТ усередині нанокомпозиту, отримане методикою СЕМ.

Дослідження на СЕМ також показали, що агрегація нанотрубок усередині полімеру більше властива композитам на основі БВНТ.

З метою з'ясування механізмів провідності було виміряно імпеданс зразків нанокомпозитних плівок PEDOT:PSS / ОВНТ та PEDOT:PSS / БВНТ в інтервалі температур від 40 до 300 К. Спостережено зниження поверхневого опору при зростанні концентрації ВНТ у полімері. Для нанокомпозитних плівок з БВНТ загалом характерний нижчий поверхневий опір у порівнянні з композитами на основі ОВНТ.

При дослідженні впливу іонізуючого бета-і гамма-випромінювання на гібридні наносистеми PEDOT:PSS / ВНТ (див. рис. 20) як джерело використовувався ізотоп ^{226}Ra з активністю 0,1 мКі. Розпад ^{226}Ra з імовірністю 3.28 % приводить до випромінювання γ-променів із середньою енергією ~ 0.19 МеВ. Одержане β-випромінювання має середню енергію ~ 0.17 МеВ. Зразок розташовували на відстані

0,6 м від джерела випромінювання, а дозу радіації оцінювали з урахуванням часу експозиції.

Залежність електричного опору еталонного зразка PEDOT:PSS (без нанонаповнювача) від частоти для різних доз поглинутого випромінювання зображено на рис. 21 (ліворуч). Неопромінений зразок має опір біля 28 кОм на ділянці частот від постійного струму до 100 кГц. Опір падає до 25 кОм при збільшенні частоти до 1 МГц. Після 30-хвилинного опромінення опір в низькочастотному діапазоні збільшується приблизно на 2 кОм, а після наступних 30-ти хвилин – подвоюється. Беручи до уваги, що нижче 100 кГц провідність PEDOT:PSS майже не залежить від частоти, можна змоделювати досліджувану систему як активний опір R_{poly}.

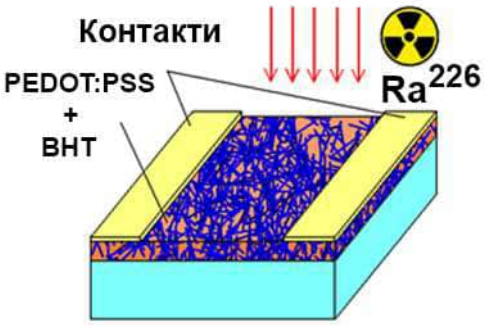

Рис. 20. Схема експерименту з опромінення гібридних нанокомпозитних зразків γ-квантами.

Залежності опору від частоти для композитів PEDOT:PSS з нанотрубками мають відмінності від залежностей еталонних зразків. Найпомітніший ефект полягає у тому, що значення низькочастотного опору падає до 4,7 кОм для неопроміненого зразка.

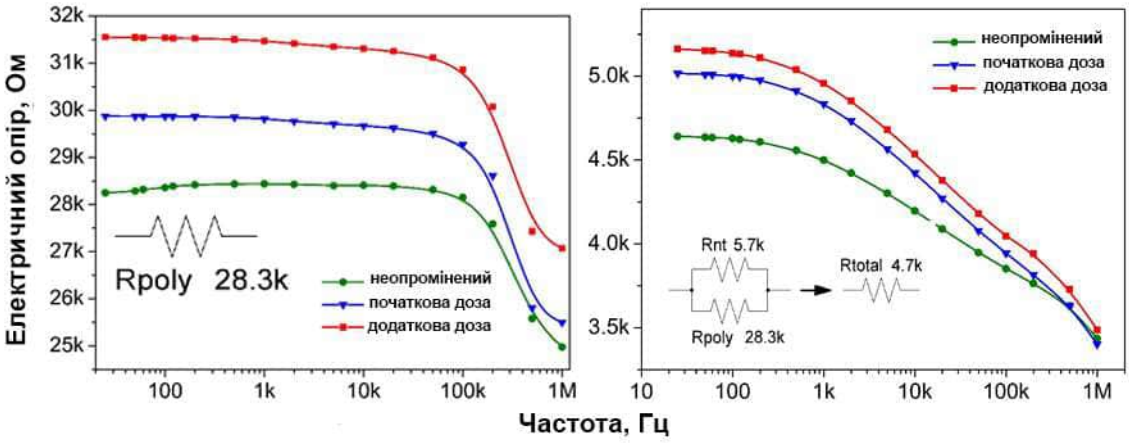

Рис. 21. Залежність опору шару PEDOT:PSS (ліворуч) та гібридних структур PEDOT:PSS – BHT від частоти для різних доз опромінення.

У припущенні, що нанотрубки створюють паралельний провідний шлях до того, який утворюється полімерною структурою, запропоновано змоделювати загальний низькочастотний опір композиту PEDOT:PSS – BHT як паралельне з'єднання опору R_{poly} та опору, пов'язаного з нанотрубками R_{nt}. На основі експериментально визначеного низькочастотного опору (4,7 кОм) та обчислень для двох паралельних резисторів, одержано значення 5,7 кОм для R_{nt}. Результати свідчать, що одночасний вплив β- та γ-випромінювання з джерела ^{226}Ra збільшує опір композиту PEDOT:PSS – BHT. Такі трансформації зумовлені одночасними змінами в R_{nt} та R_{poly}. Якщо б, після поглинання початкової дози, опір R_{nt} залишився б незмінним (5,7 кОм, як зазначено вище), то його паралельне з’єднання з R_{poly} (30 кОм, як можна визначити з синьої

кривої на рис. 21 зліва) давало б загальний опір 4,8 кОм, що є нижчим від експериментально одержаного значення (5 кОм). Таким чином, необхідно враховувати радіаційно-індуковані зміни як у підсистемі ВНТ так і у підсистемі полімерної матриці.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

Сукупність одержаних результатів вирішує важливу наукову проблему – встановлення механізмів формування нанофаз у кристалічних та гібридних матеріалах функціональної електроніки, що відкриває нові шляхи для практичного застосування таких матеріалів.

Методами атомно-силової мікроскопії виявлено нанорозмірні структури, сформовані на ВдВ-поверхнях CdI_2: сходинки складної конфігурації, нанопори, нанокластери, нанострічки. Встановлено механізм формування наноструктур під час витримування кристалів в атмосфері повітря. Виявлено, що агрегування між нанокластерами зумовлює формування нанострічок.

Методами фотолюмінесцентної спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіяння світла та інфрачервоної спектроскопії встановлено, що до складу нанокластерів входить гідроксид ($Cd(OH)_2$) та оксид кадмію (CdO). Запропоновано механізм виникнення цих нанофаз, у формуванні яких беруть участь як катіонна, так і аніонна підсистеми кристалу. Показано, що швидкість формування наноструктур зростає у ряді $PbI_2 \rightarrow CdI_2 \rightarrow CdBr_2$.

У кристалах CdI_2-Cd_i встановлено граничну концентрацію $c_{гр.} = 0{,}1$ мол.% надстехіометричних атомів кадмію, за якої змінюється морфологія наноструктур, сформованих в об'ємі кристалів. У випадку $c > c_{гр.}$ на поверхні свіжосколотих кристалів CdI_2-Cd виявлено нанокластери з латеральними розмірами близько 70 нм та нанострічки, ширина яких становить біля 80 нм, а довжина досягає 2 мкм. Висота цих наноструктур не перевищує 1 нм.

Кристали CdI_2-Cd ($c < 0{,}1$ мол.%) володіють додатковою люмінесценцією з максимумом при 670 нм. Вона пов'язується з центрами свічення, які формують надстехіометричні атоми кадмію, локалізуючись в октаедричних порожнинах ВдВ-щілин кристалів йодистого кадмію. Показано, що це свічення є чутливим до дії зона-зонного опромінення. Запропоновано емпіричну модель та схему електронних процесів для пояснення часової залежності інтенсивності свічення.

Методами атомно-силової мікроскопії, растрової електронної мікроскопії та оптико-люмінесцентної спектроскопії виявлено:

– пори різної дисперсії, сформовані у кристалах CdI_2-BiI_3. Механізм формування пор пов'язаний із коагуляцією вакансій кадмію, які виникають під час заміщення йоном Bi^{3+} іона Cd^{2+} у регулярних вузлах кристалічної ґратки для компенсації надлишкового заряду;

– порожнисті мікротрубки прямокутної форми, сформовані на стінках мікропор в об'ємі кристалів CdI_2-BiI_3. Довжина мікротрубок досягає 100 мкм за поперечних розмірів 1 мкм, а товщина стінок становить близько 100 нм. Формування трубкових структур пов'язане із нестійкістю шарів I-Cd-I з домішкою Bi відносно деформації згину. Ріст мікротрубок відбувається за механізмом «пора – кристал»;

– домішкові мікрофази BiI_3, сформовані в кристалах CdI_2-BiI_3. Вони зумовлюють люмінесценцію кристалів в ділянці при 1,25 еВ, а їхнє формування пов'язується із взаємодією іонів Bi^{3+}, локалізованих на дислокаціях CdI_2, з аніонною підсистемою кристалу.

– виявлено бімолекулярні нанокластери, сформовані в кристалах CdI_2-BiI_3. Вони зумовлюють поглинання кристалів в ділянці при 2,6 еВ та свічення з максимумом при 1,75 еВ. Запропоновано структурну модель бімолекулярного нанокластера, яка містить два іони Bi^{3+} та катіонну вакансію кадмію для компенсації надлишкового заряду. Оцінено, що радіус бімолекулярних нанокластерів становить приблизно 3 *a*-параметри ґратки CdI_2, а їхня висота дорівнює товщині двох структурних "сендвічів" I-Cd-I.

Продемонстровано, що поєднання специфічних матеріалів підкладки з різними органічними флуоресцентними молекулами дозволяє спостерігати одночасну емісію світла з різними довжинами хвиль, що відкриває шлях до створення структур, які випромінюють біле світло. Показано можливість впливу на параметри багатоколірної люмінесценції одержаних структур шляхом зміни енергії збудження.

За допомогою контрольованого термічно-вакуумного осадження люмінесцентних рідкокристалічних органічних молекул одержано нові органічні плівки товщиною 100 – 150 нм на різних підкладках. Вивчено вплив зовнішнього електричного поля на впорядкування люмінесцентних рідкокристалічних молекул у процесі термічного вакуумного напилення. Підтверджено орієнтацію молекул на поверхні та сформовано наноструктури з лінійно поляризованою люмінесценцією, для яких визначено відповідні ступені поляризації.

Досліджено процес формування наноструктурованої флуоресцентної тонкої плівки при термічному вакуумному осадженні диполярних молекул у присутності поляризованого лазерного випромінювання з поза діапазону поглинання. Показано, що опромінення молекул нерезонансним поляризованим світлом під час осадження суттєво зменшує імовірність утворення агрегованих молекул. Досягнуто лінійно поляризованої люмінесценції (ступінь поляризаціі більше 60%) у наноструктурованих плівках, сформованих осадженням у вакуумі флуоресцентних рідкокристалічних диполярних молекул на модифіковану полімером підкладку.

Проаналізовано процеси формування з'єднань між нанотрубками у хаотичних мережах нанотрубок. Розроблено модель провідності системи із врахуванням власної провідності нанотрубок та тунельної провідності між сусідніми трубками.

Застосовано модель випадкових резисторів для обчислення загальної електропровідності стохастичної мережі нанотрубок у діелектричній матриці. Розроблене програмне забезпечення для проведення комп'ютерних експериментів у рамках запропонованої моделі. Наведено результати комп'ютерних експериментів з моделювання електропровідності гібридних систем «нанотрубки – діелектрична матриця». Показані залежності електричної провідності таких систем від геометричних параметрів нанотрубок і тунельної провідності між трубками. На рівні комп'ютерних експериментів продемонстровано можливість впливу зовнішніми полями на орієнтування нанотрубок усередині матриці.

Синтезовано нанокомпозитні структури «полімерна матриця – одностінкові вуглецеві нанотрубки» та «полімерна матриця – багатостінкові вуглецеві

нанотрубки». Проведено комплексне дослідження змін електричного опору цих структур від температури, частоти прикладеної змінної напруги та дози поглинутого бета- та гамма-випромінювання.

Показано, що додавання нанотрубок до полімеру підвищує електропровідність та покращує чутливість до радіаційного впливу. Виявлено ефект зміни опору обох підсистем нанокомпозиту під дією бета- та гамма-випромінювання.

НАУКОВІ ПРАЦІ, У ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Formation of oriented luminescent organic thin films on modified polymer substrate / **I. Karbovnyk**, B. Sadovyi, B. Turko, M. Sarzynski, A. Luchechko, I.N. Kukhta, H. Klym, A. Lugovskii, A.V. Kukhta // Applied Nanoscience. – 2019. – P. 1-6. DOI: 10.1007/s13204-019-00969-8
2. Effect of non-resonant polarized laser irradiation on the formation of nanostructured organic thin films / **I. Karbovnyk**, I.N. Kukhta, A. Lugovskii, M. Taoubi, B. Turko, B. Sadovyi, M. Sarzynski, A. Luchechko, H. Klym, A.V. Kukhta // Applied Nanoscience. – 2019. – Vol. 9. – P. 809-814. DOI: 10.1007/s13204-018-0702-3
3. Morphology and optical properties of nanostructures formed in non-stoichiometric CdI_2 crystals / I. Bolesta, I. Rovetskii, S. Velgosh, S. Rykhlyuk, **I. Karbovnyk**, N. Gloskovskaya // Ukr. J. Phys. – 2018. – Vol. 63, No 9. – P. 816-823. DOI: 10.15407/ujpe63.9.816
4. Electric field oriented nanostructured organic thin films with polarized luminescence / **I. Karbovnyk**, I. Olenych, I.N. Kukhta, A. Lugovskii, G. Sasnouski, T. Chutora, A. Luchechko, I. Khalakhan, A.V. Kukhta // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol. 12. – P. 166.1-166.6. DOI: 10.1186/s11671-017-1936-9
5. Effect of radiation on the electrical properties of PEDOT-based nanocomposites / **I. Karbovnyk**, I. Olenych, O. Aksimentyeva, H. Klym, O. Dzendzelyuk, Yu. Olenych, O. Hrushetska // Nanoscale Research Letters. – 2016. – Vol. 11. – P. 84.1-84.5. DOI: 10.1186/s11671-016-1293-0
6. Multicolor photon emission from organic thin films on different substrates / **I. Karbovnyk**, I. Olenych, A. Kukhta, A. Lugovskii, G. Sasnouski, Yu. Olenych, A. Luchechko, A.I. Popov, L. Yarytska // Radiation Measurements. – 2016. – Vol. 90. – P. 38-42. DOI: 10.1016/j.radmeas.2015.12.022
7. Impedance characterization of Cr^{3+}, Y^{3+} and Zr^{4+} activated forsterite nanoceramics synthesized by sol-gel method / **I. Karbovnyk**, I. Borshchyshyn, Y. Vakhula, I. Lutsyshyn, H. Klym, I. Bolesta // Ceramics International. – 2016. – Vol. 42. – P. 8501-8504. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.075
8. Cathodoluminescence characterization of polystyrene-$BaZrO_3$ hybrid composites / V. Savchyn, A.I. Popov, O. Aksimentyeva, H. Klym, Yu. Horbenko, V. Serga, A. Moskina, **I. Karbovnyk** // Low Temperature Physics. – 2016. – Vol. 42. – P. 597-600. DOI: doi.org/10.1063/1.4959020
9. Long-term evolution of luminescent properties in CdI_2 crystals / **I. Karbovnyk**, I. Bolesta, I. Rovetskii, V. Lesivtsiv, Ya. Shmygelsky, S. Velgosh // Low Temperature Physics. – 2016. – Vol. 42. – P. 756-759. DOI: 10.1063/1.4959019

10. Influence of CsCl addition on the nanostructured voids and optical properties of $80GeS_2$-$20Ga_2S_3$ glasses / H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, **I. Karbovnyk** // Optical Materials. – 2016. – Vol. 59. – P. 39-42. DOI: 10.1016/j.optmat.2016.03.004
11. Random nanostructured metallic films for environmental monitoring and optical sensing: experimental and computational studies / **I. Karbovnyk**, J. Collins, I. Bolesta, A. Stelmashchuk, A. Kolkevych, S. Velupillai, H. Klym, O. Fedyshyn, S. Tymoshuk, I. Kolych // Nanoscale Research Letters. – 2015. – Vol. 10. – P. 151.1-151.5. DOI: 10.1186/s11671-015-0855-x
12. Formation and optical properties of CdI_2 nanostructures / I. Bolesta, I. Rovetskii, **I. Karbovnyk**, S. Rykhlyuk, M. Partyka, N. Gloskovskaya // Journal of Applied Spectroscopy. – 2015. – Vol. 82, Issue 1. – P. 84-90. DOI: 10.1007/s10812-015-0068-1
13. On the mechanism of nanostructure growth on the surface of CdI_2 crystals / I. Bolesta, I. Rovetskii, Z. Yaremko, **I. Karbovnyk**, S. Velgosh, M. Partyka, N. Gloskovska, V. Lesivtsiv // Ukr. J. Phys. – 2015. – Vol. 60, No 11. – P. 1143-1149. DOI: 10.15407/ujpe60.11.1143
14. Studies of CdI_2–Bi_3 microstructures with optical methods, atomic force microscopy and positron annihilation spectroscopy / **I. Karbovnyk**, I. Bolesta, I. Rovetskii, S. Velgosh, H. Klym // Materials Science–Poland. – 2014. – Vol. 32, Issue 3. – P. 391-395. DOI: 10.2478/s13536-014-0215-z
15. Local fields in nanostructured silver films / I. Bolesta, I. Kolych, A. Kushnir, **I. Karbovnyk**, J. Collins, R. Gamernyk, A. Luchechko, S. Rykhlyuk // Journal of Nanophotonics. – 2014. – Vol. 8. – P. 083087.1-083087.8. DOI: 10.1117/1.JNP.8.083087
16. Time dependence of the luminescence intensity in $CdBr_2$: AgCl,$PbBr_2$ crystals under N_2-laser excitation at room temperature / I. Bolesta, B. Kalivoshka, **I. Karbovnyk**, V. Lesivtsiv, I. Novosad, S. Novosad, I. Rovetskii, S. Velgosh // Materials Science-Poland. – 2014. – Vol. 32, Issue 4. – P. 604-609. DOI: 10.2478/s13536-014-0232-y
17. Formation of microtubes in CdI_2 crystals doped with BiI_3 / I. Bolesta, I. Rovetskii, **I. Karbovnyk**, M. Partyka // Technical Physics Letters. – 2013.– Vol. 39, No 5. – P. 463-465. DOI: 10.1134/S1063785013050180
18. BiI_3 nanoclusters in melt-grown CdI_2 crystals studied by optical absorption spectroscopy / **I. Karbovnyk**, V. Lesivtsiv, I. Bolesta, S. Velgosh, I. Rovetsky, V. Pankratov, C. Balasubramanian, A.I. Popov // Physica B: Condenced Matter. – 2013. – Vol. 413. – P. 12-14. DOI: 10.1016/j.physb.2012.10.044
19. Formation of nanostructures on the VdW-surface of CdI_2 crystals / I. Bolesta, I. Rovetskyj, M. Partyka, **I. Karbovnyk**, B. Kulyk, I. Bolesta // Ukr. J. Phys. – 2013. – Vol. 58, No 5. – P. 490-496. DOI: 10.15407/ujpe58.05.0490
20. Time dependence of the luminescence intensity in CdI_2–Cd and CdI_2–Ag crystals / I. Bolesta, S. Velgosh, **I. Karbovnyk**, V. Lesivciv, I. Rovetskii // Physics of the Solid State. – 2012. – Vol. 54, No. 10. – P. 2061–2065. DOI: 10.1134/S1063783412100083
21. Influence of silver clusters on the light absorption in $CdBr_2$-Ag crystals / S. Bellucci, I. Bolesta, **I. Karbovnyk**, I. Kolych, S. Martyniv, S. Velgosh // Journal of Nanophotonics. – 2010. – Vol. 4. – P. 049503.1-049503.6. DOI: 10.1117/1.3364061
22. $CsPbCl_3$ nanocrystals dispersed in the $Rb_{0.8}Cs_{0.2}Cl$ matrix studied by far-infrared spectroscopy / A. Voloshynovskii, P. Savchyn, **I. Karbovnyk**, S. Myagkota, M. Cestelli

Guidi, M. Piccinini, A.I. Popov // Solid State Communications. – 2009. – Vol. 149. – P. 593–597. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.01.032
23. Combustion formation of novel nanomaterials: synthesis and cathodoluminescence of silicon carbide nanowires / V. Savchyn, **I. Karbovnyk**, A.I. Popov, A. Huczko // Acta Physica Polonica A. – 2009. – Vol. 116. – P. S142-S145. DOI: 10.12693/APhysPolA.116.S-142
24. Silicon carbide nanowires: synthesis and cathodoluminescence / A. Huczko, A. Dambrowska, V. Savchyn, A.I. Popov, **I. Karbovnyk** // Physica Status Solidi (b). – 2009. – Vol. 246. – P. 2806-2808. DOI: 10.1002/pssb.200982321
25. Far IR spectra of Ag_2CdI_4 at temperature range 10–420 K: complementary experimental and first-principle theoretical study / **I. Karbovnyk**, S. Piskunov, I. Bolesta, S. Bellucci, M. Cestelli Guidi, M. Piccinini, E. Spohr, A.I. Popov // European Physical Journal B. – 2009. – Vol. 70. – P. 443-447. DOI: 10.1140/epjb/e2009-00242-0
26. Microstructure of Ag_2BI_4 (B = Ag, Cd) superionics studied by SEM, impedance spectroscopy and fractal dimension analysis / S. Bellucci, I. Bolesta, I. **Karbovnyk**, R. Hrytskiv, G. Fafilek, A.I. Popov // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 474211.1-474211.5. DOI: 10.1088/0953-8984/20/47/474211
27. Modeling of percolation phenomena in 3D nanotube system / Yu. Olenych, **I. Karbovnyk**, Ya. Shmygelsky, H. Klym // Electronics and information technologies. – 2018. – Vol. 9. – P. 40-47.
28. Modeling And quantitative analysis of connectivity and conductivity in random networks of nanotubes / A. Stelmashchuk, **I. Karbovnyk**, H. Klym, O. Berezko, Yu. Kostiv, R. Lys // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 5, Issue 12. – P. 4-12.
29. Люмінесцентні дослідження чистих та легованих домішками In, Sb, Sn кристалів йодистого кадмію / С. Вельгош, **І. Карбовник**, І. Кітик, А. Попов, І. Ровецький // Електроніка та інформаційні технології. – 2011. – Вип. 01. – С. 36-43.
30. Спектри поглинання $CdBr_2$–Ag / І. Болеста, С. Вельгош, Р. Гамерник, **І. Карбовник**, І. Колич, С. Мартинів // Вісник Львівського університету [Серія фізична]. – 2010. – Вип. 45. – С. 31-40.
31. Пат. № 94609 Україна. МПК G01N 21/64 Спосіб візуалізації локальних полів у метал-діелектричних нанокомпозитних матеріалах / Болеста І.М., Гамерник Р.В., **Карбовник І.Д.**, Ковальчук М.Г., Кушнір О.О.; заявник і власник патенту Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України. – № u 2014 04744; заявл. 5.05.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
32. Пат. № 92956 Україна. МПК C03C 3/064 Спосіб виготовлення нанокомпозитного матеріалу / Адамів В.Т., Болеста І.М., Бурак Я.В., Гамерник Р.В., **Карбовник І.Д.**, Ковальчук М.Г., Кушнір О.О., Теслюк І.М.; Заявник і власник патенту Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України. – № u 2014 03900; заявл. 14.04.2014; опубл. 10.09.2014, Бюл. №17.
33. Simulation of tunneling conductivity and controlled percolation in 3D nanotube-insulator composite system / **I. Karbovnyk**, Yu. Olenych, D. Chalyy, D. Lukashevych, H. Klym, A. Stelmashchuk // Springer Proceedings in Physics "Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications". – 2019. – Chapter 21. – Vol. 221. – P. 307-322.

34. SEM and electrical studies of carbon nanotube reinforced PEDOT:PSS layers / **I. Karbovnyk**, Yu. Olenych, H. Klym, D. Lukashevych, D. Chalyy, I. Zhydenko, I. Bolesta // IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2019), 16-18 April 2019, Kyiv, Ukraine: Proceedings. – P. 344-347.
35. Olenych Yu. Computer simulation of field-controlled percolation in 3D system of straight nanotubes / Yu. Olenych, **I. Karbovnyk**, H. Klym // XIVth International Conference "Perspective technologies and methods in MEMS design" (MEMSTECH'2018), 18-22 April 2018, Polyana, Ukraine: Proceedings. – P. 48-51.
36. Simulation of the tunneling conductivity in nanotube/dielectric composite / A. Stelmashchuk, **I. Karbovnyk**, H. Klym, D. Lukashevych, D. Chalyy // IEEE 37th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2017), 18-20 April 2017, Kyiv, Ukraine: Proceedings. – P. 209-212.
37. Parametric modeling of conductivity in percolating nanotube network / A. Stelmashchuk, **I. Karbovnyk**, D. Chalyy, D. Lukashevych, H. Klym // IEEE First Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering (UKRCON), May 29 – June 2, 2017, Kyiv, Ukraine: Proceedings. – P. 740-743.
38. Modeling the conductivity of nanotube networks / A. Stelmashchuk, **I. Karbovnyk**, R. Lazurak, R. Kochan // IEEE 9th International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computer Systems: Technology and Applications (IDAACS), 21-23 September, 2017, Bucharest, Romania: Proceedings. – P. 740-743.
39. Stelmashchuk A. Computer simulations of nanotube networks in dielectric matrix / A. Stelmashchuk, **I. Karbovnyk**, H. Klym // 13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET 2016), 23-26 February, 2016, Lviv-Slavsko, Ukraine: Proceedings. – P. 415-417.
40. **Karbovnyk I.** Random nanocomposites: fundamental properties and application for harmful agents detection / **I. Karbovnyk** // NATO Advanced Study Institute on Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications, 4-19 July, 2015, Erice, Sicily, Italy: Proceedings. – P. 455-457.
41. **Karbovnyk I.** Experimental observation of self-organized nanostructures in layered crystals / **I. Karbovnyk**, I. Bolesta, I. Rovetskii // NATO Advanced Study Institute on Nano-Structures for Optics and Photonics: Optical Strategies for Enhancing Sensing, Imaging, Communication, and Energy Conversion, 4-19 July 2013, Erice, Sicily, Italy: Proceedings. – P. 455-457.
42. Stelmashchuk A. Percolation in a random network of conducting nanotubes: a computer simulation study / A. Stelmashchuk, **I. Karbovnyk**, I. Bolesta // 11th International Conference "Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science" (TCSET 2012), 21-24 February, 2012, Lviv-Slavske, Ukraine: Proceedings. – P. 377.
43. Structural and electrical investigations of PEDOT:PSS polymer matrices reinforced with carbon nanotubes / **I. Karbovnyk**, D. Chalyy, H. Klym, D. Lukashevych // Third International Conference "Actual Problems of Fundamental Science", 1-5 June, 2019, Lutsk – Lake Svityaz', Ukraine: Proceedings. – P. 57.
44. Electrical properties of PEDOT:PSS/CNTs nanocomposites at low temperatures / **I. Karbovnyk**, I. Olenych, D. Chalyy, H. Klym // 5th International Conference

"Nanotechnologies" (Nano – 2018), 19-22 November, 2018, Tbilisi, Georgia: Abstracts. – P. 89.
45. Simulation of the conductive network formation in nanotubes composites / **I. Karbovnyk**, D. Chalyy, D. Lukashevych, A. Stelmashchuk, H. Klym // VIII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-8), 2-4 October, 2018, Uzhhorod, Ukraine: Abstracts. – P. 331-332.
46. Low temperature electrical behavior of CNT-based nanocomposites / **I. Karbovnyk**, Yu. Olenych, D. Lukashevych, D. Chalyy, I. Girnyk, M. Rudko, H. Klym // IEEE 8th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2018), 9-14 September, 2018, Zatoka, Ukraine: Proceedings. – P. 01SPN80-1-4.
47. Electrical Properties at low temperatures of PEDOT:PSS/CNTs composites / **I. Karbovnyk**, D. Chalyy, I. Olenych, D. Lykashevych, H. Klym // 20th International Conference-School "Advanced Materials and Technologies", 27-31 August, 2018, Palanga, Lithuania: Abstracts. – P. 127.
48. Formation of oriented luminescent organic thin films on modified polymer substrate / **I. Karbovnyk**, B. Turko, B. Sadovyi, H. Klym, A. Luchechko, A. Kukhta // International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2018) dedicated to the 100th Anniversary of the National Academy of Science of Ukraine, 27-30 August, 2018, Kyiv, Ukraine: Abstracts. – P. 596.
49. Low temperature AC electrical study of single/multi-walled carbon nanotubes-based composites / **I. Karbovnyk**, D. Lukashevych, D. Chalyy, I. Olenych, H. Klym // International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2018) dedicated to the 100th Anniversary of the National Academy of Science of Ukraine, 27-30 August 2018, Kyiv, Ukraine: Abstracts. – P. 425.
50. Electrical properties of single-and multi-walled carbon nanotubes composites at low temperatures / **I. Karbovnyk**, D. Lukahsevych, D. Chalyy, H. Klym // 7th International Youth Science Forum LITTERIS ET ARTIBUS 2017: Computer Science & Engineering (CSE-2017), 23-25 November, 2017, Lviv, Ukraine: Proceedings. – P. 428-429.
51. Systematic study of polarized luminescence in nanostructured organic films / **I. Karbovnyk**, I. Olenych, R. Lys, A. Luchechko, H. Klym, A. Kukhta // V International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2017), 23-26 August, 2017, Chernivtsi, Ukraine: Abstracts. – P. 62.
52. **Karbovnyk I.** Uptake of ^{266}Ra radiation by micro- and nanocomposites: effect on optical and dielectric properties / **I. Karbovnyk**, H. Klym, A. Popov // 19th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-2017), 2-7 July, 2017, Versailles, France: Abstracts. – P. 210.
53. Морфологія наноструктур сформованих у нестехіометричних кристалах CdI_2 / І. Болеста, С. Вельгош, **І. Карбовник**, В. Лесівців, С. Рихлюк, І. Ровецький // VIII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2016), 27-30 серпня 2016, Львів-Чинадієво: Матеріали доповідей. – С. 211-213.
54. Стельмащук А. Чисельні дослідження електропровідності композитів на основі нанотрубок / А. Стельмащук, **І. Карбовник** // VIII Українсько-польська науково-

практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2016), 27-30 серпня 2016, Львів-Чинадієво: Матеріали доповідей. – С. 266.

55. Nanostructured oriented layers of organic molecules for multicolor emitting devices / **I. Karbovnyk**, I. Olenych, A. Kukhta, T. Chutora, I. Khalakhan // International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials – 2016" (NANO-2016), 26-29 August, 2016, Lviv, Ukraine: Abstracts. – P. 321.
56. Multicolor emission from organic thin films on different substrates / **I. Karbovnyk**, I. Olenych, A. Kukhta, L. Yarytska, Yu. Olenych, A. Luchechko // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), 20-25 September, 2015, Tartu, Estonia: Abstracts. – P. Tu-P-35.
57. Effect of manganese on radiative and photochemical processes in copper-doped cadmium iodide crystals / I. Novosad, S. Novosad, I. Bolesta, A. Voitsekhovska-Shtablava, **I. Karbovnyk**, S. Velgosh, M. Panasyuk, M. Rudko // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), 20-25 September, 2015, Tartu, Estonia: Abstracts. – P. Tu-P-35.
58. Optical characterization of defect-related nanostructures in pure and doped CdI_2 crystals / I. Bolesta, **I. Karbovnyk**, I. Rovetskii, S. Velgosh, A.I. Popov // 9th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2015), 20-25 September, 2015, Tartu, Estonia: Abstracts. – P. We-P-8.
59. Динаміка росту нанокластерів на поверхні кристалів CdI_2 / І. Болеста, І. Ровецький, **І. Карбовник**, С. Вельгош // VII Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2015), 27-30 серпня 2015, Львів-Чинадієво: Матеріали доповідей. – С. 185–186.
60. Effect of radiation on the electrical and optical properties of nanocomposites / **I. Karbovnyk**, I. Olenych, O. Aksimentyeva, H. Klym, O. Dzendzelyuk, Yu. Olenych, O. Hrushetska // International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials – 2015" (NANO-2015), 26-29 August, 2015, Lviv, Ukraine: Abstracts. – P. 86.
61. Microscopy, luminescence and raman studies of the nanostructures formed on Van der Waals surfaces in CdI_2 crystals / **I. Karbovnyk**, S. Velgosh, N. Gloskovska, V. Lesivtsiv, S. Rykhlyuk, Yu. Furgala // 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL-2014), 13-18 July, 2014, Wroclaw, Poland: Abstracts. – P. P-129.
62. Morphology dependent optical characteristics of nanostructured Ag films / **I. Karbovnyk**, J. Collins, I. Bolesta, A. Luchechko, K. Dauphinais, S. Velupillai, O. Kushnir, I. Kolych // 17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL-2014), 13-18 July, 2014, Wroclaw, Poland: Abstracts. – P. P-137.
63. Preparation and properties of hybrid poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–carbon nanotubes composites / I. Olenych, O. Aksimentyeva, **I. Karbovnyk**, Yu. Olenych, L. Yarytska // International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2014), 27-30 September, Lviv, Ukraine: Proceedings. – P. 02NNSA13-1-3.
64. Effects of long term annealing on the nanostructures formed in CdI_2 crystals / I. Bolesta, **I. Karbovnyk**, I. Rovetsky, S. Velgosh, I. Kityk, A.I. Popov // Joint 12th Symposium on Ferroelectricity and 9th International Conference Functional Materials and Nanotechnologies, 29 September – 2 October, 2014, Riga, Latvia: Abstracts. – P. R-19.

65. Computer simulations of the local field enhancement effect in nanostructured metallic films / **I. Karbovnyk**, I. Bolesta, A. Stelmashchuk, A. Kolkevych, S. Velgosh // Conference "Nanoscience & Nanotechnology 2014", Frascati National Laboratories INFN, 6-7 October, 2014, Frascati, Italy: Abstracts. – P. 64-65.
66. Електричні властивості композитів полі-3,4-етилендиоксітіофен – вуглецеві нанотрубки / І. Оленич, О. Аксіментьєва, **І. Карбовник**, Ю. Оленич, Ю. Горбенко // VI Українсько-польська науково-практична конференція «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2014), 28-31 серпня 2014, Львів-Чинадієво: Матеріали доповідей. – С. 163-164.
67. Формування наноструктур на поверхні кристалів $CdBr_2$ / І. Болеста, І. Ровецький, М. Партика, **І. Карбовник**, С. Вельгош, Н. Глосковська, В Лесівців // VI Українсько-польська науково-практична конференця «Електроніка та інформаційні технології» (ЕлІТ-2014), 28-31 серпня 2014, Львів-Чинадієво: Матеріали доповідей. – С. 167-169.
68. **Karbovnyk I.** Study of microstructures formed in layered crystals using optical and atomic force microscopy techniques / **I. Karbovnyk** // XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, 12-15 June, 2013, Czestochowa, Poland: Abstracts. – P. 32.
69. Nanostructures formed in CdI_2 crystals intercalated by overstoichiometric cadmium / I. Bolesta, I. Rovetskyy, **I. Karbovnyk**, M. Partyka, S. Rykhlyuk, N. Gloskovskaya // XIX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials, 12-15 June, 2013, Czestochowa, Poland: Abstracts. – P. 66.
70. Percolating array of bent nanotubes studied by computer simulations / **I. Karbovnyk**, A. Stelmashchuk, I. Bolesta, H. Klym // 6th International Conference "Advanced Computer Systems and Networks: Design and Application" (ACSN-2013), 16-18 September, 2013, Lviv, Ukraine: Proceedings. – P. 108-109.
71. Infrared characterization of pure and doped cadmium iodide crystals / **I. Karbovnyk**, I. Bolesta, V. Savchyn, M. Cestelli Guidi, A.I. Popov // The First Baltic School on Application of Neutron and Synchrotron Radiation, 1-4, October, 2012, Riga, Latvia: Abstracts. – P. 37.
72. Optical and AFM characterization of bismuth nano-clusters embedded in CdI_2 crystals / I. Bolesta, **I. Karbovnyk**, S. Velgosh, I. Rovetsky, V. Pankratov, A.I. Popov // 8th International Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, 10-14 September, 2012, Halle, Germany: Abstracts. – P. P-TUE-54.
73. Characterization of surface defects in CdI_2 at nanoscale / I. Bolesta, **I. Karbovnyk**, I. Rovetskyy, S. Velgosh // XVIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 12-15 September, 2012, Lviv, Ukraine: Abstracts. – P. 101.
74. Люмінесцентні властивості сцинтиляторів CdI_2-Me (Me=In, Sb, Sn) для біомедичної електроніки / І. Болеста, С. Вельгош, **І. Карбовник**, А. Попов, І. Ровецький, Т. Булана // 3-я Міжнародна конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині», 9-12 вересня 2010, Львів-Шацьк, Україна: Матеріали доповідей. – С. 104-105.
75. Localized plasmons in ultrathin films of silver / I. Bolesta, A. Borodchuk, **I. Karbovnyk**, O. Kushnir, I. Kolych, I. Syvorotka // XVI International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 6-9 June, 2010, Lviv, Ukraine: Abstracts. – P. 31.

76. Люмінесцентні властивості активованих металами кристалів йодистого кадмію / І. Болеста, С. Вельгош, **І. Карбовник**, А. Попов, І. Ровецький // 5th International Seminar "Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes; Materials – Growth and Optical Properties" (RNAOPM – 2010), 1-5 June, 2010, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine: Abstracts. – P. 100-101.
77. Шаруваті кристали $CdBr_2$ як сенсори УФ-випромінювання / І. Болеста, С. Вельгош, **І. Карбовник**, І. Колич // 2-а Міжнародна конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині», 2-6 вересня 2009, Львів-Ворохта, Україна: Матеріали доповідей. – С. 62.
78. **Karbovnyk I.** Optical and vibrational characterization of nanostructured semiconductor materials / **I. Karbovnyk** // NATO Advanced Study Institute on Bio-Photonics: Spectroscopy, Imaging, Sensing, and Manipulation, 2-17 July, 2009, Erice, Sicily, Italy: Proceedings. – P. 369.
79. Optical and luminescent properties of $CdBr_2$-Ag crystals / I. Bolesta, **I. Karbovnyk**, S. Velgosh, S. Martyniv, I. Kolych // 7th International Conference on Luminescence Detectors and Transformers of Ionizing Radiation, 12-17 July, 2009, Krakow, Poland: Abstracts. – P. 173.
80. Оптико-люмінесцентні та електронно-мікроскопічні дослідження кластерів BiI_3 в шаруватих кристалах CdI_2 / І. Болеста, С. Вельгош, **І. Карбовник**, І. Колич // Міжнародна наукова конференція «Фізичні методи в екології, біології та медицині», 3-7 вересня 2008, Львів-Ворохта, Україна: Матеріали доповідей. – С. 60.

АНОТАЦІЯ

Карбовник І.Д. Механізми формування нанофаз та електронні процеси в шаруватих кристалічних та гібридних функціональних матеріалах. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2019.

У роботі досліджується актуальна проблема сучасної фізики напівпровідників і діелектриків, пов'язана із з'ясуванням механізмів формування кристалічних, композитних і гібридних наноструктур та встановленням особливостей перебігу електронних процесів у таких структурах. Вивчається зв'язок електронних процесів з оптичними та електричними властивостями кристалічних і гібридних наноструктур за умов впливу фізичних полів.

Встановлено механізми формування нанорозмірних фаз на поверхні та в об'ємі шаруватих кристалах CdI_2 і оцінено вплив нестехіометрії, домішок та роль аніонної/катіонної підсистем на процеси, які визначають властивості цих фаз. З'ясована структура локальних центрів, які формуються за участі нестехіометричних атомів Cd, та запропонована модель, що описує параметри таких центрів.

Представлено модель формування домішковими атомами та вакансією кадмію бімолекулярного кластера.

За допомогою контрольованого термічно-вакуумного осадження люмінесцентних рідкокристалічних органічних молекул на діелектричні підкладки одержано нові наноструктуровані гібридні плівки. Продемонстровано, що поєднання матеріалів підкладки з конкретними молекулами дозволяє одержати структури, які випромінюють біле світло. Вивчено вплив зовнішнього електричного поля та поляризованого лазерного випромінювання з поза діапазону поглинання на впорядкування люмінесцентних молекул у процесі формування плівкових структур. Одержано наноструктури з лінійно поляризованою люмінесценцією та визначено відповідні ступені поляризації. Досягнуто лінійно поляризованої люмінесценції у наноструктурованих плівках, сформованих осадженням диполярних молекул на модифіковану полімером підкладку.

Запропоновано систему чисельного моделювання електропровідності нанотрубок у діелектричному середовищі, яка враховує власну провідність наноелементів та тунелювання електронів між сусідніми трубками. Синтезовано нанокомпозитні структури «полімерна матриця – одностінкові вуглецеві нанотрубки» та «полімерна матриця – багатостінкові вуглецеві нанотрубки» і вивчено зміни електричного опору цих систем під зовнішнім впливом.

Ключові слова: наноструктури, атомарно-гладкі поверхні, кластери, гібридні нанокомпозити, фотолюмінесценція, поляризована люмінесценція, електропровідність

АННОТАЦИЯ

Карбовник И.Д. Механизмы формирования нанофаз и электронные процессы в слоистых кристаллических и гибридных функциональных материалах. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Министерство образования и науки Украины, Львов, 2019.

В работе исследуется актуальная проблема современной физики полупроводников и диэлектриков, связанная с выяснением механизмов формирования кристаллических, композитных и гибридных наноструктур и установлением особенностей протекания электронных процессов в таких структурах. Изучается связь электронных процессов с оптическими и электрическими свойствами кристаллических и гибридных наноструктур при воздействии физических полей.

Установлены механизмы формирования наноразмерных фаз на поверхности и в объеме слоистых кристаллов CdI_2 и оценено влияние нестехиометрии, примесей и роль анионной/катионной подсистем на процессы, которые определяют свойства этих фаз. Выяснена структура локальных центров, которые формируются при участии нестехиометрических атомов Cd, и предложена модель, описывающая параметры

таких центров. Представлена модель формирования примесными атомами и вакансией кадмия бимолекулярного кластера.

При помощи контролируемого вакуумного термического осаждения люминесцентных жидкокристаллических органических молекул на диэлектрические подложки получены новые наноструктурированные гибридные пленки. Продемонстрировано, что сочетание материалов подложки с конкретными молекулами позволяет получить структуры, которые излучают белый свет. Изучено влияние внешнего электрического поля и поляризованного лазерного излучения не из диапазона поглощения на упорядочение люминесцентных молекул в процессе формирования пленочных структур. Получены наноструктуры с линейно поляризованной люминесценцией и определены соответствующие степени поляризации. Достигнута линейно поляризованная люминесценция в наноструктурированных пленках, сформированных осаждением диполярных молекул на модифицированную полимером подложку.

Предложена система численного моделирования электропроводности нанотрубок в диэлектрической среде, которая учитывает собственную проводимость наноэлементов и туннелирование электронов между соседними трубками. Синтезированы нанокомпозитные структуры «полимерная матрица – одностеночные углеродные нанотрубки» и «полимерная матрица – многостеночные углеродные нанотрубки» и изучены изменения электрического сопротивления этих систем под внешним воздействием.

Ключевые слова: наноструктуры, атомарно-гладкие поверхности, кластеры, гибридные нанокомпозиты, фотолюминесценция, поляризованная люминесценция, электропроводимость

ABSTRACT

Karbovnyk I.D. Mechanisms of nanophases formation and electronic processes in layered crystalline and hybrid functional materials. – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics, Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2019.

The dissertation deals with an important problem of modern physics of semiconductors and dielectrics which is related to the understanding of mechanisms of formation of crystalline, composite and hybrid nanostructures and peculiarities of electronic processes in such structures. The relation between electronic processes and optical and electrical properties of crystalline and hybrid nanostructures under the influence of physical fields is thoroughly studied.

Mechanisms of nanophases formation on the surface and in the bulk of CdI_2 crystals are described. The growth kinetics of cone-shaped nanoclusters is described by a diffusion model based on the interdiffusion approximation for the individual components. The growth rate of nanoclusters is shown to depend on the time evolution of the concentration gradient of Cd^{2+} ions in the near-reaction zone. The influence of non-stoichiometry, impurities and

the role of anion/cation sublattices on the processes that determine the properties of these phases are evaluated. The structure of local centers formed by non-stoichiometric Cd atoms is explained and the model describing the parameters of such centers is proposed. The formation of microtubes with rectangular cross section in the volume of CdI_2 layered crystals doped with Bi^{3+} trivalent impurity ions has been observed. The formation of microtubes is related to the rolling of I–Cd–I triple layers containing impurity ions, which takes place as a result of the presence of uncompensated charges at the edges of these layers. A model explaining the formation of a bimolecular cluster by impurity atoms and a cadmium vacancy is presented.

Novel thin organic films were fabricated by thermal vacuum deposition of luminescent liquid crystalline organic molecules on different substrates. It is demonstrated that combining specific substrate material with various organic molecules allows to observe multicolor emission, ultimately opening the way to designing a white light emitting structure. The possibility of tuning the multicolor light emission by changing the excitation energy is shown. The influence of external electric field and polarized laser radiation from outside the absorption range on the ordering of luminescent molecules in the process of deposition has been studied. Clear signs of specific molecular aggregation for the films deposited with electric field applied perpendicularly to the substrate were observed by atomic force microscopy. It was shown that irradiation of molecules by non-resonant polarized laser beam during deposition strongly decreases the formation of aggregated molecules. Nanostructured films obtained under influence of electric field and external irradiation show linearly polarized luminescence. The corresponding degrees of polarization were determined. Linearly polarized luminescence was achieved in nanostructured films formed by deposition of dipolar molecules on a polymer pre-modified substrate. Emission properties of nanostructured films with linearly polarized luminescence, including the distribution of luminescence intensities, were proven to remain stable over time.

The framework for computational studies of nanotube-insulator model composites has been developed. Within this framework, simulations of electrical conductivity considering a large number of interconnected nanotubes across the boundary edges of the representative volume element can be performed. The framework accounts for the intrinsic conductivity of nanoelements as well as for electron tunneling between adjacent tubes. The algorithm of total conductivity calculations using element-wise conductivity matrices was implemented. Performed calculations indicated dependence of the conductivity percolation threshold in the nanotubes network on the concentration of nanotubes in the simulated volume and on the nanotube aspect ratio. The increase of the nanotube-based composite electrical conductivity with the tunneling cut-off distance was demonstrated.

The nanocomposite structures based on PEDOT:PSS polymer matrix were synthesized. Two types of nanofillers were used to reinforce base matrix: single-walled carbon nanotubes and multiwalled carbon nanotubes. Systematic evaluation of the influence of radiation on the electrical response of such hybrid nanocomposites is presented. Variations of resistance and conductivity of nanocomposites depending on the volume fraction of nanotubes in the matrix, ionizing radiation dosage and temperature are analyzed.

Key words: nanostructures, atomic-flat surfaces, clusters, hybrid nanocomposites, photoluminescence, polarized luminescence, electric conductivity